



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Spécialité: Chimie.

Option : chimie du solide

Etude DFT de la Structure Electronique de quelques Composés Organométalliques

Réalisé par : BOUKRAA ISMAIL

Membres de jury :

M'Allouche Fatima

Présidents

Dr. Benyza Nabil

Rapporteur

M' Guerrab Fahima

Examineur

Présenté le : 30/06/2019

Remerciements

Avant toute chose, je remercie d'Allah, le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience.

C'est avec un grand plaisir que je réserve cette page en signe de gratitude et de profonde reconnaissance à tous ceux qui ont bien voulu apporter l'assistance nécessaire au bon déroulement de ce travail.

*Au final, je remercie sincèrement l'encadreur **Dr. benYaza Nabil** à l'université de **Khenchela**, pour ces efforts dans l'encadrement de ce mémoire, afin de me permettre de défier les entraves rencontrées et de travailler avec volonté, J'espère être à la hauteur de sa confiance. Et qu'il trouve dans ce travail le fruit de ses efforts et l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je voudrais également exprimer mon profond respect et mes sincères remerciements au professeur respecté **Allouche Fatima** Pour sa gentillesse, ses frères et son soutien continu, ce qui m'a donné le courage de développer ces mémos.*

Je remercie également tous les membres du jury qui m'ont honoré de leur présence pour juger de mon travail.

Je remercie tous les enseignants du département de chimie pour leurs efforts et la qualité de la formation qui nous a fourni tout au long de notre voyage scientifique.

Dédicace

Grâce à l'aide d'Allah, j'ai réussi à terminer cet humble travail.

Pour consacrer ce travail à mes chers parents et à ma grand-mère, que Dieu les garde et garde ceux qui m'accompagnent constamment de leurs prières et de leurs recommandations, et qui ont pris soin de moi et m'ont encouragé à terminer le cours de l'étude et ceux qui attendaient avec impatience ce jour.

Et à mon grand-père, que Allah ait pitié de lui, et j'y habiterai.

Et mes frères Djamal, Khaled, Rachid, Oussama et les deux perles: Mariam et Marwa, je leur souhaite du succès dans leurs vies scientifiques et professionnelles.

Et aux meilleurs amis Khaula qui m'ont soutenu dans des moments de doute et d'incertitude, et quiconque me voulait du succès de loin et bientôt.

Je dédie cet humble travail à la famille de Boukraa, notre grande et plus jeune, ainsi qu'à mes amis de l'université, et leur souhaite plein succès dans leurs vies scientifiques et pratiques.

Et dans cette dernière procédure conciliation et remboursement d'Allah, je demande à aller Tout-Puissant de se réconcilier et de payer le jour de la décision.



Résumé

RESUME DE LA THESE

ملخص الأطروحة

THESIS SUMMARY

RESUME

Résumé :

Ce travail présenté dans ce mémoire concerne, l'étude théorique d'un complexe organométallique de formule générale $[\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{X}]$ a base de cuivre et des ligands halogènes (X:F,Cl,Br,I) , Les calculs d'optimisation de la géométrie ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, l'étude théorique à du programme Gaussian 09 a été faite pour une meilleure explication et une comparaison .

Nos calculs montrés et confirmés l'existence d'un très bon accord entre l'étude expérimentales et l'étude théorique. Particulièrement les paramètres géométriques et les diagrammes des orbitales moléculaires montrent la stabilisation de ces complexes. Et concernant l'étude vibrationnelle on a constaté que les complexes étudiés sont des états stationnaires ceci due aux valeurs des fréquences théoriques de vibration, qui sont toutes réelles.

Mots clés : DFT, les paramètres géométriques, les diagrammes des orbitales moléculaires, fréquences théoriques de vibration.

ملخص الأطروحة

ملخص:

يتناول هذا العمل المقدم في هذه المذكرة الدراسة النظرية لمركب معدني عضوي من الصيغة العامة $[CuC_{16}H_{30}N_2O_3X]$ ذو قاعدة النحاس والروابط الهالوجينية (F: X، Cl، Br، I)، وقد أجريت حسابات تحسين الهندسة عن طريق نظرية الكثافة الوظيفية للـ DFT، تم إجراء الدراسة النظرية باستخدام برنامج Gaussian 09 من أجل تفسير ومقارنة أفضل. أظهرت حساباتنا وأكدت وجود اتفاق جيد للغاية بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية. لا سيما المعطيات الهندسية والمخططات المدارية الجزيئية تظهر استقرار هذه المجمعات. وفيما يتعلق بالدراسة الاهتزازية، وجد أن المجمعات المدروسة هي حالات ثابتة وهذا بسبب قيم الترددات النظرية للاهتزاز، وكلها حقيقية.

الكلمات المفتاحية: DFT، المعطيات الهندسية، والمخططات المدارية الجزيئية، الترددات النظرية للاهتزاز.

SUMMARY

Abstract

this work presented in this thesis deals with the theoretical study of an organometallic complex of general formula $[\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{X}]$ type and halogenated ligands (X: F, Cl, Br, I). The geometry optimization calculations were carried out by means of the theory of the functional density of DFT, the theoretical study in the Gaussian program 09 was made for a better explanation and a comparison. Our calculations showed and confirmed the existence of a very good agreement between the experimental study and the theoretical study. Particularly the geometrical parameters and the molecular orbital diagrams show the stabilization of these complexes. And concerning the vibrational study it was found that the studied complexes are stationary states this due to the values of the theoretical frequencies of vibration, which are all real.

Keywords: DFT, geometrical parameters, molecular orbital diagrams, theoretical frequencies of vibration.



Table de matière

Table de Matière


 *Remerciements*

 *Dédicaces*

 *Résumé*

 *Sommaire*

 *Abréviations*

 *Liste des figures*

 *Liste des tableaux*

Introduction Générale

Bibliographies

Chapitre I : Généralités sur les méthodes de calculs quantique

I. Les méthodes de calculs quantiques	04
I.1. Introduction.....	04
I.2. Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques	05
I.2.1. Approximation relativiste	05
I.2.2. Approximation de Born –Oppenheimer.....	05
I.2.3. Approximation orbitalaire	06
I.3. La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF.....	07
I.4. Bases de fonctions atomiques utilisées.....	10
I.4.1. Lesfonctions de Slater.....	10
I.4.2. Les fonctions gaussiennes	10
I.4.3. Les fonctions de polarisation	11
I.4.4. Les fonctions diffuses	12
I.4.5. La méthode post Hartree Fock	13
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15

Table de matière

I.5.1. Introduction.....	15
I.5.2. Les équations de Kohn-Sham (KS)	15
I.6. Générations des fonctionnelles	17
I.6.1. L'approximation de densité locale (LDA et LSD)	17
I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides	17
I.7. Succès et limites de la DFT	18
I.8. Méthode de Huckel étendue	18
I.9. Les Méthodes semi-empirique	19
Bibliographies.....	20
Chapitre II : Généralité de complexe organométallique	
II. Les complexes organométalliques.....	22
II.1. Introduction	22
II.2 Définition.....	22
II.3 Nomenclature	23
II.4. Les différents types de complexes	23
II.5. Classification Des complexes organométalliques	24
II.6. Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques.....	26
II.6.1. Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV	26
II.6.2. Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL	27
II.6.3. Le Degré d'Oxydation, DO	27
II.6.4. La Coordinence, C	27
II.6.5. Les règles de comptage électronique	28
II.6.5.1. La règle de l'octet	28
II.6.5.2. La règle des 18 électrons	28

Table de matière

II.7. Les ligands	30
II.7.1. Classification des ligands	30
II.7.2. Les différents types de ligands	31
II.8. Applications des complexes organométalliques.....	33
Bibliographies.....	34
Chapitre III : Etude théorique des complexes à base cuivre.	
I. Introduction.....	35
II. Etude de la structure électronique du complexe organométallique à base du cuivre	35
II.1. Optimisation de géométrie	35
II.2. Etude vibrationnelle	38
II.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR	39
II.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires	40
III. Etude le complexe de ligand X(F)	41
III.1. Optimisation de géométrie	41
III.2. Etude vibrationnelle	44
III.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR	44
III.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires	45
IV. Etude le complexe de ligand X(Br)	46
IV.1. Optimisation de géométrie	46
IV.2. Etude vibrationnelle.....	49.
IV.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR	49
IV.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires	50
V. Etude le complexe de ligand X(I)	51
V.1. Optimisation de géométrie	51

Table de matière

V.2. Etude vibrationnelle	54
V.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR	54
V.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires	55
Bibliographies.....	56
<i>Conclusion générale</i>	58



Abréviations

ABBREVIATIONS

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



*Liste des tableaux
et des figures*

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
II.1	préfixes des complexes	23
II.2	les différents types de ligands et le nombre d'électrons apportent au métal.	32
1	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Cl) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.	36
2	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.	36
3	Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl).	37
4	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm-1) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl).	39
5	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(F) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.	41
6	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(F) obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.	42
7	Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(F).	42
8	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm-1) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(F).	44
9	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Br) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.	46
10	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Br) obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.	46
11	Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Br).	47
12	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm-1) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Br)	49
13	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(I) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.	51
14	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(I) obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.	51
15	Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(I).	52
16	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm-1) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(I).	54

Liste des figures

N°	Titre	Page
II.1	Exemple de quelques complexes polyatomique	24
II.2	Classification des complexes organométalliques selon l'emplacement de l'ion métallique central.	25
II.3	Diagramme des (OM) pour un complexe ML_n à 18 électrons	29
1	structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl)	37
2	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.	38
3	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ).	39
4	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(Cl).	40
5	structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(F)	43
6	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.	43
7	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(F) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ).	44
8	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(F).	45
9	structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Br)	48
10	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe	48
11	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Br) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ).	49
12	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(Br).	50
13	structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(I)	53
14	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe	53
15	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(I) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ).	54
16	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(I).	55



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La chimie assistée par ordinateur est le domaine de la Chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structure 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.

Le nombre d'étude théorique a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les vingt dernières années, des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de niveaux de théorie de plus en plus poussés. La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur (solvant).

Ce mémoire est présenté en trois chapitres, le premier chapitre concerne des généralités sur les différentes méthodes de calculs théoriques, commençant par la méthode Hartree-Fock et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est actuellement le choix naturel pour les calculs de la structure électronique de nombreux systèmes chimiques telle que les complexes de métaux de transition [01,02]

Le deuxième chapitre regroupe des généralités sur la chimie organométallique et les métaux de transition. Car cette dernière est une discipline qui se développe d'une façon vertigineuse à cause de leurs domaines applications vaste. Cette chimie est issue de la coordinance d'un métal de transition à un ligand qui satisfait le besoin électronique du métal [03]. La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques semblables à celles des composés organiques plutôt qu'à celles des composés inorganiques. Leurs propriétés chimiques varient beaucoup, leur stabilité thermique par exemple dépend nettement de leur composition chimique.

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural.

La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés sont donc indispensables à la compréhension de cette chimie. Les chercheurs s'intéressant à cette chimie font alors appel à des règles empiriques et des outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structure, voire de prédire la structure de nouveaux édifices. Les composés chimiques décrits dans ce mémoire appartiennent à la chimie organométallique où l'aspect covalent est très important. Cette chimie des complexes des métaux de transition est largement dominée par la règle dite « des 18 électrons » [04, 05].

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique des complexes organométalliques de formule générale $[\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{X}]$ (X : F, Cl, Br, I). Lors de la réalisation de ce travail nous avons utilisé le logiciel de calcul : Gaussian 09, Gaussview 5.08 pour la visualisation des résultats et Origin 6.0 pour les spectres.

Bibliographie

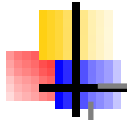
[01] :F.de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics*. 24 (2005) 4558-4572.

[02] : H. Jiao, K. Costuas, J. A Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, J.

[03] :L. Mansouri ; « Etude structurale et détermination des propriétés électroniques des matières organiques (colorants) : Etude en méthode DFT » ; THESE ; Université Oum El Bouaghi ; (2016).

[04]:F. de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics*.24. **2005**, 4558-4572.

[05]: H. Jiao, K. Costuas, J. A Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C.



Chapitre I

GENERALITES SUR LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES

I Les méthodes de calculs quantiques

I.1 Introduction

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

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

Où :

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

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

E : l'énergie de l'état stationnaire

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

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

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

Longueurs et angles de liaison, conformations.

Spectres UV-visible, IR et micro-onde

Moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyperpolarisabilités

Déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN

La réactivité chimique.etc.

La résolution de l'équation (I.1) s'effectue soit dans le cadre dit de la théorie de Hartree-Fock (HF) basé sur un modèle à particules indépendantes [2], soit de manière plus précise en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons (calculs post-HF notamment). Dans ce cadre, on se heurte souvent à des problèmes d'ordre technique, le temps de calcul pouvant être prohibitif.

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

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

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

I.2.1 Approximation relativiste

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

I.2.2 Approximation de Born –Oppenheimer

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

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

Ou

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

Ψ_{el} : La fonction d'onde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où

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

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

Hall et indépendamment Roothaan ont démontrés qu'en introduisant un Jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégro- différentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(r)$ seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions

mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées Φ_μ « les fonctions de bases ».

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

Avec $M = \sum_{i=1}^N m_i$ si il y a N atomes

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

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

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

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

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

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

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (I.15) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

I.4 Bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases:

I.4.1 Les fonctions de Slater [6]:

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

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

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

I.4.2 Les fonctions gaussiennes :

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

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

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

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

qui sont composés des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

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

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

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

I.4.3 Les fonctions de polarisation :

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

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

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

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

I.4.4 Les fonctions diffuses :

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

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

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

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

I.4.5 La méthode post Hartree Fock :

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

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

Dans la théorie de HF on ne tient pas compte des répulsions instantanées existant entre les électrons, du fait que leurs mouvements des électrons sont corrélés, dans leurs déplacements ils s'évitent. Considérons l'exemple simple de l'atome d'hélium. L'énergie, à la limite HF, de ce système à deux électrons est de $-2,86168$ u.a ($1 \text{ u.a} = 27,21 \text{ eV}$) alors que l'énergie exacte est de $-2,90372$ u.a. L'énergie de corrélation, différence de ces deux énergies, est égale à $0,04204$ u.a. ($\sim 26 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Bien que cette énergie de corrélation ne représente au maximum que quelques pourcents de l'énergie totale d'un système, sa prise en compte est nécessaire pour l'étude des réactions chimiques et d'autres phénomènes physicochimiques. En effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Par exemple, pour la réaction de dissociation du diazote $\text{N}_2 \rightarrow 2 \text{ N}$, la variation de l'énergie de corrélation est de $0,1660 \text{ ua} = 4,62 \text{ eV}$, alors que l'enthalpie de la réaction vaut $9,8 \text{ eV}$. La théorie de HF ne peut donc être appliquée pour étudier ce type de processus. Il est clair de plus que l'énergie de corrélation sera de plus en plus importante à mesure que la taille des systèmes étudiés croît.

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

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

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

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

- La méthode Multi-Configuration SCF (**MCSCF**) qui consiste aussi à décrire le système par une fonction analogue à celle utilisée dans le cas d'une interaction de configuration. Cependant, dans ce type de méthode, on optimise non seulement les coefficients apparaissant dans le développement de la fonction Ψ mais aussi les orbitales moléculaires elles-mêmes.
- La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode **CASSCF** (Complete Active Space SCF) dans laquelle les OM entrant dans l'écriture des déterminants de Slater sont séparées en deux catégories: les OM inactives qui restent doublement occupées ou vacantes dans toutes les configurations, les autres OM définissant l'espace actif. La fonction est alors une C.L de tous les déterminants des configurations obtenues en excitant les électrons appartenant à l'espace actif de toutes les manières possibles ; on effectue donc une IC complète dans cet espace. Les OM constituant l'espace actif proviennent généralement des combinaisons des orbitales atomiques de valence des atomes constituant le système étudié. Pour des molécules de grande taille, le nombre de configurations considérées est très élevé; un tel calcul devient rapidement prohibitif.
- La méthode Many Body Perturbation Theory (**MBPT**) basée sur la théorie des perturbations utilisant le formalisme de Moller-Plesset [14], généralement noté **MP n** , n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres.

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

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

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

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

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

I.5.1 Introduction :

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

- Le premier s'énonce comme suit : Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.
- Le deuxième théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\vec{r})$ tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Soit :

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

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

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

L'énergie du système polyélectronique (I.24 - I.25) est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de

plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment E_{xc} , sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est donc définie de la façon suivante:

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

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

I.6 Générations des fonctionnelles :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.7 Succès et limites de la DFT :

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

I.8 Méthode de Huckel étendue

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

En part de l'équation de Schrödinger et on lui applique les approximations suivantes :

L'approximation Born-Oppenheimer, l'approximation du champ moyen, l'approximation LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques), Cela conduit au jeu d'équations de Hückel

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

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

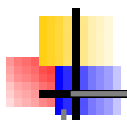
I.9 Les Méthodes semi-empirique

Les méthode semi-empirique [23] sont des méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles Des produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (AM1,PM3,NDDO.....).

Bibliographies

- [1] Schrödinger, E., the non relativistic equation of the de Broglie waves, *Ann. Physik.* 1926, 79, 361.
- [2] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, 1990, 1-43.
- [4] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* 1970, 19, 553.
- [5]
- [6] (a) Slater. J. C. *Phys. Rev*, 1930, 36, 57; (b) *Ibid*, 1930, 42, 33.
- [7] Slater, J. C., Atomic shielding constants, *Physical Review*, 1930, 36, 57, *Analytic Atomic Wave Functions*, *Phys. Rev.* 1932, 42, 33.
- [8] Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. [London]*, 1950, 200, 542
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.*, **1963**, 85, 1202
- [10] Lischka, H.; Dyczmons, V. *Chem. Phys. Letters.* 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* 1974, 27, 209.
- [11] Hariharan , P. C.; Pople, J. A. 1973, 28, 213.; Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *Chem. Phys.* 1982, 77, 3654.
- [12] Raffanetti, R. C.J. *Chem. Phys.* 1973, 58, 4452.
- [13] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, *Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial*, 1994, 65-169.
- [14] Moller, C.; Plesset, M. S., Note on the approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133.
- [17] Steven., Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*, 1994, 171-227.
- [18] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev*, 1988, A38, 3098; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, 1997, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1998, 108 9624.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev*, 1988, B37, 785.

- [20] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, 2000.
- [21] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, 2003.
- [22] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, 1999, 132- 182.



Chapitre II

GENERALITES SUR LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

II. Les complexes organométalliques

II.1. Introduction :

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

Les complexes organométalliques, renferment habituellement une ou plusieurs liaisons métal-carbone dans leur structure. Certaines entités jouent des rôles clés dans les transformations organiques utilisant des métaux avec des liaisons métal-hydrogène (hydrures), métal-oxygène (oxo) et métal-azote (imido). L'importance des complexes organométalliques se justifie, par ailleurs, par la grande diversité de ses domaines d'application, allant de la chimie organique, à la métallurgie, la chimie bio-inorganique, la physique, etc... [1–2].

Les complexes organométalliques des métaux de transition constituent les systèmes les plus étudiés et les plus largement appliqués [3–4].

II.2. Définition :

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

$[MX_xL_l]^z$ ou

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

II.3. Nomenclature:

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

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [5] Pour nommer un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H₂O : aqua ; NH₃: amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal. Les ligands pontants sont indiqués par le symbole μ - . On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Tab.I.1: : préfixes des complexes.

le nombre des ligands	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	\
2	di	Bis
3	tri	Tris
4	tétra	Tétrakis
5	penta	\
6	hexa	Hexakis

Nous présentons quelques complexes comme exemple.

[CoCl₂(NH₃)₄] Cl : chlorure de tétra ammine dichloro cobalt(III)

[CuBr₂{O=C(NH₂)₂}₂]:di bromo bis(urée)cuivre(II)

II.4. Les différents types de complexes :

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

La figure (II.1) représente quelques exemples des complexes polyatomiques.

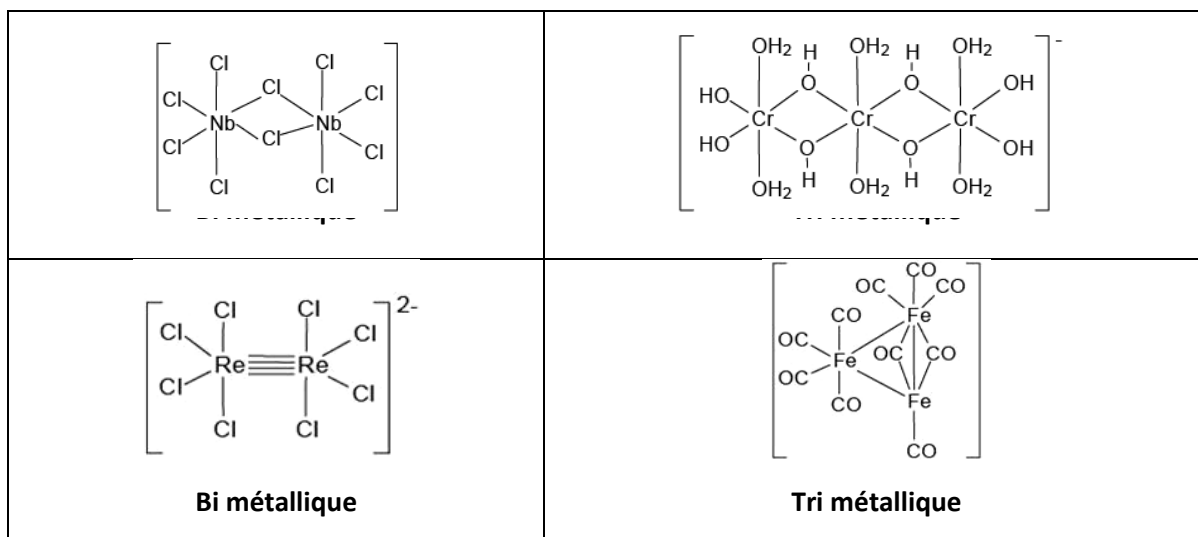


Fig.II.1: Exemple de quelques complexes polyatomique.

II.5. Classification Des complexes organométalliques

La classification des complexes organométalliques fondée sur la nature de la liaison métal-carbone qu'ils contiennent. En effet, l'atome de carbone possède une électronégativité moyenne, ce qui justifier la possibilité de former des liaisons ioniques qu'avec les éléments les plus électropositifs, tels les métaux de transition, 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 [5]. 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) [6]. 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 (I.12) [7].

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															

1	2	3	4
---	---	---	---

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

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

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

dans d'autres classes de composés chimiques et caractéristiques des complexes organométalliques, a enfin beaucoup contribué à la compréhension de la nature des liaisons dans ces derniers.

II.6. Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques

Les métaux de transition pouvant se définir comme des éléments à couche d incomplète et leur dernière couche p est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront, plus ou moins, compléter ces sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare suivant l'élément de transition dans la même période [8].

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

II.6.1. 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.

$$\text{NEV} = n_M + 2n_L + n_X - q$$

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.6.2. 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 ($n = \text{NENL}$).

$$\text{NENL} = nM - nX - q = nM - \text{DO}$$

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.6.3. Le Degré d'Oxydation, DO

Celui-ci devient évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou L_n , puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 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 FeL_3X_3^+ , $\text{DO} = 3 + 1 = 4$.

II.6.4. La Coordinence, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L_2 ou LX occupe deux sites, un ligand L_3 ou L_2X occupe trois sites. Quand on a mis le complexe sous la forme ML_nX_p^q , la coordinence est $C = nL + pX$ (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X_2 ou X_3). Par exemple, pour $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$, on a FeL_4X^- , c'est-à-dire : $C = 4 + 1 = 5$.

II.6.5. Les règles de comptage électronique

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

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

II.6.5.1. La règle de l'octet

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

Limitation :

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

II.6.5.2. La règle des 18 électrons

En 1927 Sidgwick a étendu la théorie de l'octet aux composés de coordination. La règle des 18 électrons est principalement utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et

prévoir la stabilité des complexes métalliques. Le nombre d'électrons de valence est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. C'est le cas, par exemple, des métaux carbonyles, des complexes sandwichs dans lesquels les deux ligands cycliques parallèles comprennent 3 à 8 carbones, des composés contenant à la fois des ligands carbonyles et des hydrocarbures insaturés, quelle que soit leur nature (oléfines, aromatiques, carbènes, etc...) [9–10]. Les 18 électrons correspondent au remplissage des 9 orbitales moléculaires (un doublet d'électrons chacune) provenant des 9 orbitales atomiques du métal de transition (5 orbitales (n-1)d, 1 orbitale ns et 3 orbitales np). Ces 9 orbitales moléculaires sont, pour certaines liantes et pour d'autres, non liantes ou antiliantes. L'interaction des orbitales atomiques avec les orbitales de même symétrie des ligands donne aussi naissance à des orbitales liantes habituellement occupées et antiliantes habituellement inoccupées voire figure(I.13) [11].

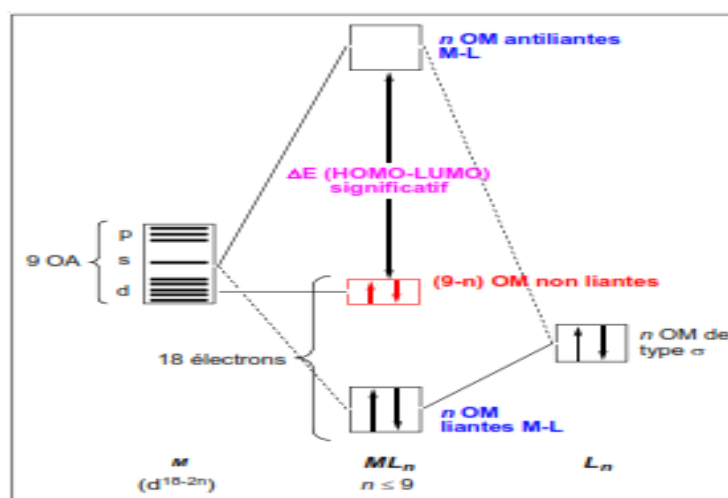


Fig.II.3: Diagramme des (OM) pour un complexe ML_n à 18 électrons.

II.7. Les ligands

II.7.1. Classification des ligands :

Il existe plusieurs méthodes pour classer les ligands par exemple :

- Le nombre d'électrons donné pour le métal.
- Selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

Dans le cas des liaisons formées avec l'ion métallique, nous distinguons plusieurs formes de ligands :

- les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH₃))
- les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. ou ces derniers sont trouvés en plusieurs catégories [12] :
 - a. les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
 - b. les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
 - c. les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
 - d. les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
 - e. les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
 - f. les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique
- Les ligands chélatants a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal.
- Les complexes possédant des ligands chélatants et qui sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants.
- Les ligands pontants Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations.
- Les ligands ambidentés 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.

II.7.2. Les différents types de ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Les ligands qui sont 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).
- 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.

Les ligands dans les complexes organométalliques de transition peuvent être généralement différenciés par le nombre d'électrons fournis au centre métallique, le tableau (I.3) résume les différents types de ligands :

Tab.I.2: les différents types de ligands et le nombre d'électrons apportent au métal

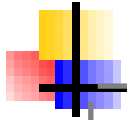
Ligands	Type	Nomenclature /condition	Nombre d'électrons apportés
H, CH, Ph	X	hydrure, alkyle, aryle	1
NO	X	liaison MNO coudée	1
	LX	liaison MNO linéaire	3
F, Cl, Br, I, OH, OR, NH ₂ , NR ₂ , PR ₂ , AsR ₂	X ou LX	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire. LX lorsque le ligand est en pont entre deux métaux.	1 Ou 3
=CH ₂ , =CR ₂ , =C=CR ₂ , =O, =NR, =PR	X ₂	carbène nucléophile oxo, nitrène, phosphinidène	2
=O, =NR, =PR	X ₂ ou LX ₂	oxo, nitrène, phosphinidène. X ₂ ou LX ₂ selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire. LX ₂ lorsque le ligand est pontant.	2 ou 4
H ₂ O, ROH, R ₂ O, NH ₃ , NR ₃ , PR ₃ , AsR ₃ ... , CO, C ₂ H ₄ , O ₂ , N ₂ , H ₂ , ←CR ₂	L	carbène électrophile	2
RC≡CR	L ou L ₂	L ou L ₂ selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire. L ₂ lorsque le ligand est pontant.	2 ou 4
η -allyle η ³ -cyclopropényle acac, R ₂ NCS ₂ RCO ₂	LX	π-allyle π-ényle acétylacetonato, dithiocarbamato carboxylato bidente ou pontant	3
dioléfine, diphosphine, diamine	L ₂		4
η -C ₅ H ₅ , η -C ₆ H ₇ RB(C ₃ H ₃ N ₂) ₃		diényle tris(pyrazoly-1-yl)borato	5
trioléfines, arène, trisulfures, triamines, triphosphines	L ₃ Ou L ₂ X ₂	tétra-azotés : porphyrines et phtalocyanines.	6
η ⁷ -C ₇ H ₇	L ₃ X	Cycloheptatriényle	7
η ⁸ -C ₈ H ₈	L ₄	cyclooctatétrène (COT)	8
	L ₄ L ₅ L ₆	Inorganiques macrocycliques et cages donnant respectivement :8, 10 et 12 électrons avec les hétéroatomes O (éther), N (amine), S(sulfure) et P (phosphines).	8 10 12
BH ₃ , AlMe ₃	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	

II.8. Applications des complexes organométalliques

L'importance de la chimie des complexes organométalliques est justifiée 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,... [14–15]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs. Il existe plusieurs exemples tel que Le procédé Monsanto permet 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 [16–17]. 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.

Bibliographies

- [1] (a) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1251, (b) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1257, 1912 : Victor Grignard Et Paul Sabatier - Réactifs de Grignard -Hydrogénation des composés organiques avec des poudres métalliques.
- [2] A. F. HILL, "Organotransition Metal Chemistry", Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-622-4, 2, 2002.
- [3] G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell et K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co Ltd, London, 2, 1968.
- [4] R. Hoffmann, "Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [5] I. Haiduc et J. J. Zuckerman, "basic organometallic chemistry", Walter de Gruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11-007184-3, 1985.
- [6] P. R. Mitchell et R. V. Parish, "the 18 electron rule", *J. Chem. Ed.*, 46, 811, 1969.
- [7] R. H. Crabtree, "transition metal complexes of s bonds", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 789, 1993.
- [8] R. Hoffmann, "building bridges between inorganic and organic chemistry", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [9] K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, (Ed), John Wiley & Sons, Inc: New York, 1981, 193.
- [10] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1985, 299.
- [11] M. Enamullah, A. K. M. Royhan Uddin, G. Hogarth et C. Janiak *Inorganica Chimica Acta*, 387, 173-180, 2012.
- [12] 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.
- [13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil et H. Martin, *Angew. Chem.*, 67 (16), 426, 1955.
Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [14] K. Ziegler, *Brennstoff-Chemie*, 33, 193, 1952.
- [15] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [16] D. C. Langreth; J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 1977, 15, 2884.
- [17] A. D. J. Becke. *Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.



Chapitre III

ETUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DES COMPLEXES DE TYPE [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ X] /

I. Introduction :

- Depuis longtemps les complexes organométalliques sont l'objet des recherches scientifique cela justifiée par la grande diversité de leurs différents domaines d'application, dans tous les domaines de la chimie, la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. La synthèse organique (molécules bioactives, nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, cristaux liquides. [1-2-3]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, dans l'industrie. Dans le domaine de la luminescence, ils sont aujourd'hui omniprésents : de l'éclairage aux écrans de télévisions ou d'ordinateurs, du domaine médicale à celui des télécommunications [4-5].

II. Etude de la structure électronique du complexe organométallique à base du cuivre.

Le complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ Cl] a été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avancés (ISMA) de l'université de Khenchela. La structure de ce complexe a été réalisée par des méthodes directes avec l'utilisation du programme SIR2004 [6]. L'affinement de la structure du complexe motionné faite par la technique des moindres carrés de matrice complète sur F₂, y compris toutes les réflexions avec le programme SHELXL-1997 [7]. Les deux programmes utilisée sont disponible dans le package de WinGX [8]. Par la suite la visualisation de la structure du complexe a été réalisée à l'aide des programmes ORTEP 3 [9] et MERCURY [10]. Les analyses ont été réalisées par le programme PLATON [11]. Enfin une étude théorique a été effectuée à l'aide des calculs quantique avec l'utilisation du programme Gaussian 09 [12] au moyen des ressources fournies par GridChem Science Gateway [13]. GaussView 5.08 [14] a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionné on utilise la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d, p) et LanL2dz. Les calculs sont effectués à l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode [15-16]. A été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultants expérimentaux.

II.1. Optimisation de géométrie :

Un calcul d'optimisation de géométrie a été effectué sur le complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ Cl] au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Les Tableaux (01) et (02) et (03) résumet les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström (Å) et angles en degré(°)) du complexe.

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
[CuC₁₆H₃₀N₂O₃ X] / X= Cl, F, Br, I

Tableau (01) : Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe du complexe de ligand X(Cl) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ:

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
Cu-Cl	2.2313(17)	2.28215	C1-C2	1.480 (21)	1.51675
Cu-O1	1.879 (18)	1.90205	C2-C3	1.385 (20)	1.40127
Cu-O2	1.915 (18)	1.90745	C3-C4	1.414 (22)	1.42496
Cu-N1	1.931 (18)	1.94735	C4-C5	1.501 (20)	1.52777
O1-C2	1.291 (19)	1.31713	C6-C7	1.510 (22)	1.53747
O2-C7	1.297 (19)	1.34861	C6-C8	1.550 (20)	1.57608
O3-C7	1.252 (19)	1.25429	C8-C9	1.534 (20)	1.54504
N7-C4	1.313 (19)	1.33589	C8-C10	1.493 (22)	1.54477
N1-C6	1.451 (19)	1.48006	C11-C12	1.487 (23)	1.53900
N2-C15	1.504 (20)	1.46225	C13-C14	1.493 (24)	1.53796
N2-C11	1.490 (20)	1.47131	C15-C16	1.489 (25)	1.55617
N2-C13	1.486 (19)	1.47237			

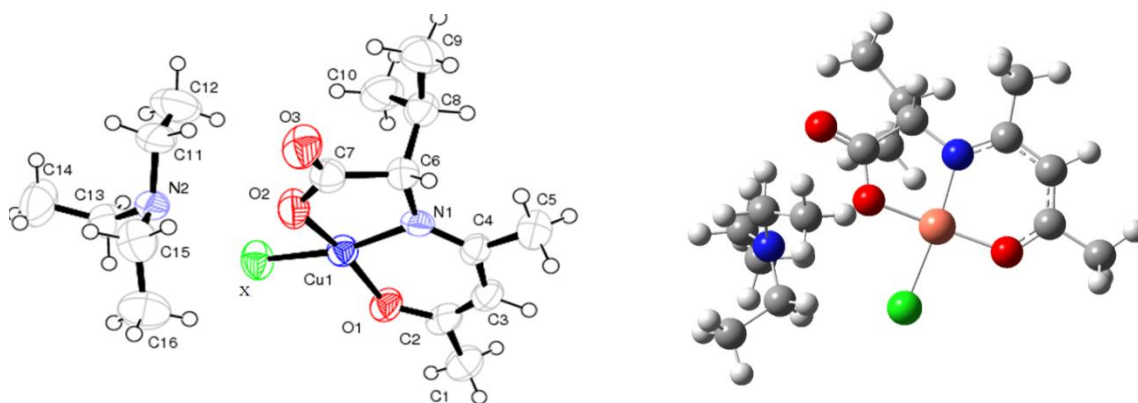
Tableau (02) : Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
Cl-Cu-O1	92.44(23)	90.871	O1-C2-C3	124.3 (32)	125.284
F-Cu-O2	90.76 (26)	90.354	C1-C2-C3	120.1 (32)	121.016
Cl-Cu-N1	167.38 (23)	171.677	C2-C3-C4	127.4 (32)	125.233
O1-Cu-O2	165.9 (27)	171.635	C3-C4-C5	116.6 (32)	116.635
O2-Cu-N1	95.8 (28)	84.939	N1-C4-C3	122.3 (32)	123.394
Cu-O1-C2	125.4 (29)	125.560	N1-C6-C7	108.5 (30)	107.679
Cu-O2-C7	116.4 (29)	115.662	N1-C6-C8	112.2 (30)	111.867
Cu-N1-C4	124.2 (29)	124.538	C7-C6-C8	109.8 (30)	110.720
Cu-N1-C6	112.6 (30)	112.407	O3-C7-C6	120.8 (32)	122.173
C4-N1-C6	122.6 (31)	122.897	O2-C7-C3	123.6 (32)	122.220
C11-N2-C15	109.0 (32)	120.389	O2-C7-C6	115.6 (30)	115.581

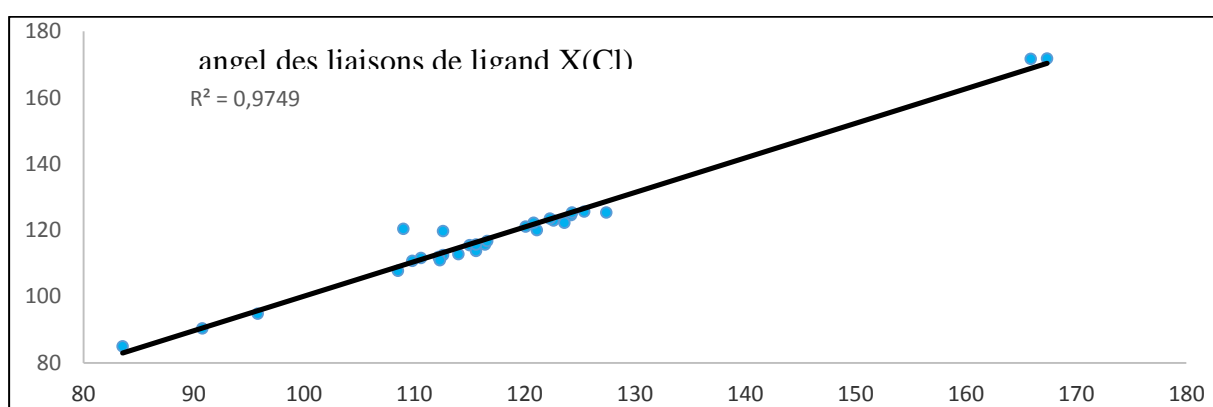
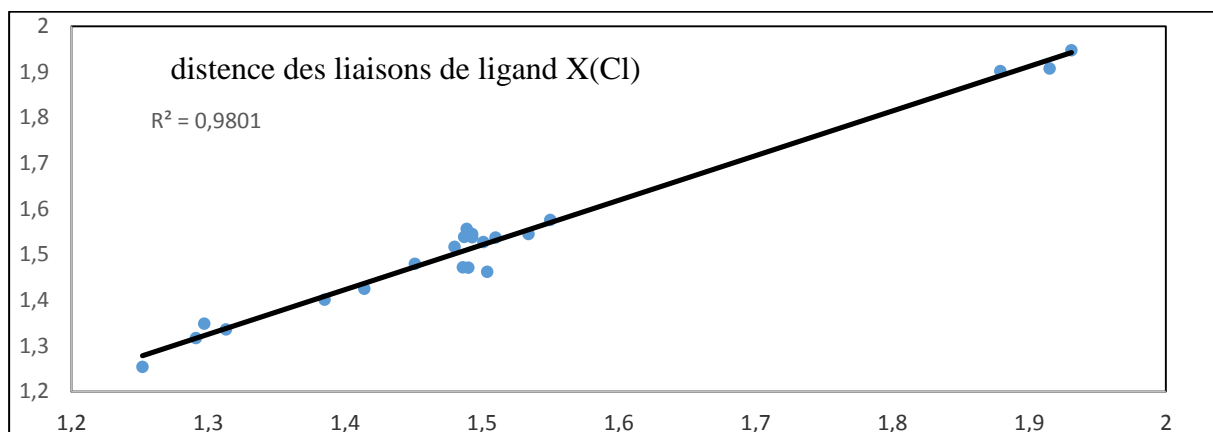
Tableau (03) : Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) :

Angle	théorique	Angle	théorique
Cl-Cu-O1-C2	-177.41705	N1-C6-C7-C8	-122.58319
Cl-Cu-N1-C4	-144.58872	N1-C6-C8-C10	68.76851
Cl-Cu-N1-O1	-132.61764	N1-C6-C8-C9	-165.28217
Cl-Cu-N1-O3	53.98422	N1-C3-C4-C5	179.26992
O1-C2-C1-C3	179.89509	O1-O2-C6-C7	-172.05994
O1-C2-C3-C4	-4.54622	O3-C7-O2-CU	-177.65046
Cu-O1-C2-C3	-2.38451	Cl-Cu-O2-C7	-166.54681
Cu-N1-C4-C5	-170.08658	N2-C11-C15-C13	155.07138
Cu-N1-C4-C6	-175.11056	C12-C11-N2-C14	45.76674
Cu-F-O1-O2	5.37944	C12-C11-N2-C14	-141.76437
C1-C2-C3-C4	175.33611	C16-C15-N2-C13	-69.80833
C2-C3-C4-C5	179.98703	C15-N2-C13-C14	-39.92511

Les Tableaux (03) et (04) et (05) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. 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 théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (01) et (02) respectivement :



Fig(01) : structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl)



Fig(02) : Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (02) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante de corrélation (R^2) qui est égal (0.9801.) pour les distances interatomiques et (0.9749) pour les angles respectivement.

II.2. Etude vibrationnelle:

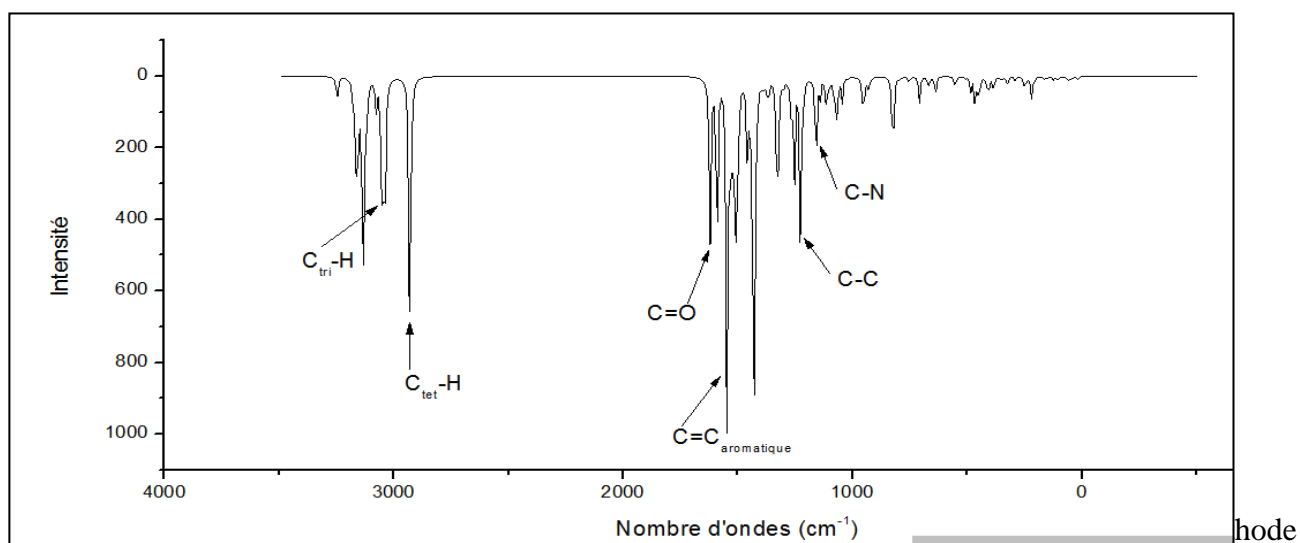
Dans le Tableau (04), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

Tableau(04) : Fréquences des modes de vibration les plus intense (ν_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl).

Liaisons	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Type de vibration	Intensité
C-N (Amine)	1158.94	Elongation	Moyenne
C-C	1226.24 – 1253.64	Elongation	Forte
Ctet -H	1430.32 – 1434.05 – 1443.19 – 1504.57	Déformation	Forte
C=C (aromatique)	1546.60 –	Elongation	Variable
C=O (amide primaire)	1621.42	Elongation	Forte
Ctet -H	2919.42 – 2929.61 -	Elongation	Forte
Ctri -H	3039.22 – 3042.12 – 3049.91	Elongation	Moyenne

II.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

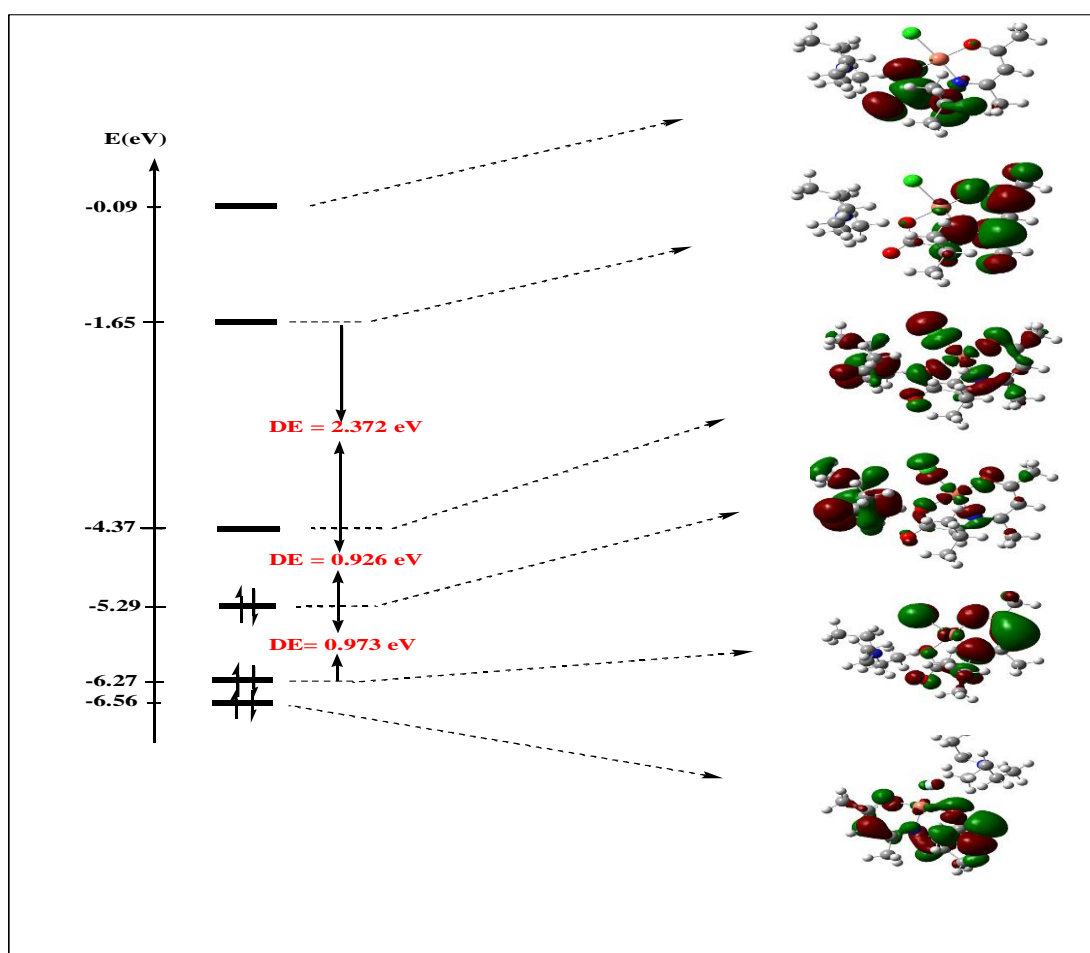
La figure (03) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



DFT/B3LYP/(LANL2DZ).

II.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

- L'examen de la figure (04) qui porte le diagramme des orbitales moléculaire du complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ Cl] montre que le complexe a base du cuivre est stable, cette stabilité justifier par l'écart énergétiques (HOMO-LUMO) significatif. Concernant les énergies des OM nous remarquons une déstabilisation très importante du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO₊₁) ce qui augmente l'écart énergétique (LUMO-LUMO₊₁) qui est de l'ordre de 2.37 eV, ceci indique que le gain de deux électrons conduit a la stabilisation du complexe. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, parailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. En plus une contribution notable des OA de l'azote et les deux oxygènes liés au métal (cuivre) dans les OM occupés ceci confirme l'existence des liaisons covalentes métal-azote Le Diagramme des orbitales moléculaires du complexe motionné obtenu en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ est présenté sur la figure (III.20).



Fig(04) : Diagramme énergétique des orbitales moléculaire du complexe de ligand X(Cl).

III. Etude du complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ F] :

III.1. Optimisation de géométrie :

Les Tableaux (05) et (06) et (07) résument les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström (Å) et angles en degré(°)) du complexe.

Tableau (05) : Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(F) obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
Cu-F		1.84696	C1-C2	1.480 (21)	1.51658
Cu-O1	1.879 (18)	1.89612	C2-C3	1.385 (20)	1.39945
Cu-O2	1.915 (18)	1.89936	C3-C4	1.414 (22)	1.42724
Cu-N1	1.931 (18)	1.93618	C4-C5	1.501 (20)	1.52700
O1-C2	1.291 (19)	1.31933	C6-C7	1.510 (22)	1.54202
O2-C7	1.297 (19)	1.34529	C6-C8	1.550 (20)	1.57524
O3-C7	1.252 (19)	1.24972	C8-C9	1.534 (20)	1.54522
N7-C4	1.313 (19)	1.33478	C8-C10	1.493 (22)	1.54507
N1-C6	1.451 (19)	1.48190	C11-C12	1.487 (23)	1.55425
N2-C15	1.504 (20)	1.45425	C13-C14	1.493 (24)	1.54416
N2-C11	1.490 (20)	1.47266	C15-C16	1.489 (25)	1.53621
N2-C13	1.486 (19)	1.48084			

Tableau (06) : Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(F) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
F-Cu-O1		89.767	O1-C2-C3	124.3 (32)	125.175
F-Cu-O2	90.76 (26)	90.175	C1-C2-C3	120.1 (32)	121.098
F-Cu-N1	167.38 (23)	174.155	C2-C3-C4	127.4 (32)	125.197
O1-Cu-O2	165.9 (27)	173.831	C3-C4-C5	116.6 (32)	116.685
O1-Cu-N1	95.8 (28)	95.089	N1-C4-C5	122.3 (32)	120.011
O2-Cu-N1	125.4 (29)	85.344	N1-C4-C3	108.5 (30)	123.299
Cu-O1-C2	116.4 (29)	125.308	N1-C6-C7	112.2 (30)	107.894
Cu-O2-C7	124.2 (29)	116.037	N1-C6-C8	109.8 (30)	111.759
Cu-N1-C4	112.6 (30)	124.501	C7-C6-C8	120.8 (32)	110.544
Cu-N1-C6	122.6 (31)	112.249	O3-C7-C6	123.6 (32)	122.394

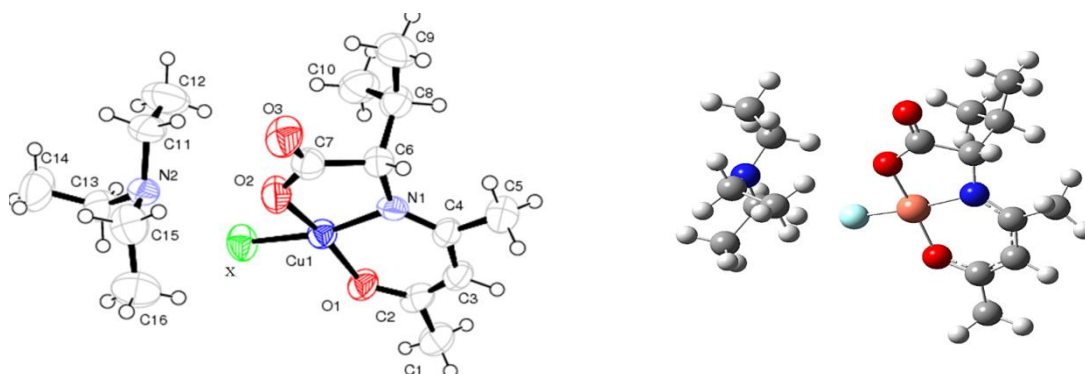
CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
[CuC₁₆H₃₀N₂O₃ X] / X= Cl, F, Br, I

C4-N1-C6	109.0 (32)	123.102	O2-C7-C3	115.6 (30)	122.696
C11-N2-C15	112.6 (32)	119.542	O2-C7-C6	112.3 (32)	114.880
C13-N2-C15	90.76 (26)	115.278	C6-C8-C9	124.3 (32)	110.776
C11-N2-C13	115.0 (5)	117.110	C6-C8-C10	114.0 (6)	112.619
O1-C2-C1	115.6 (6)	113.725	C9-C8-C10	110.6 (7)	111.491

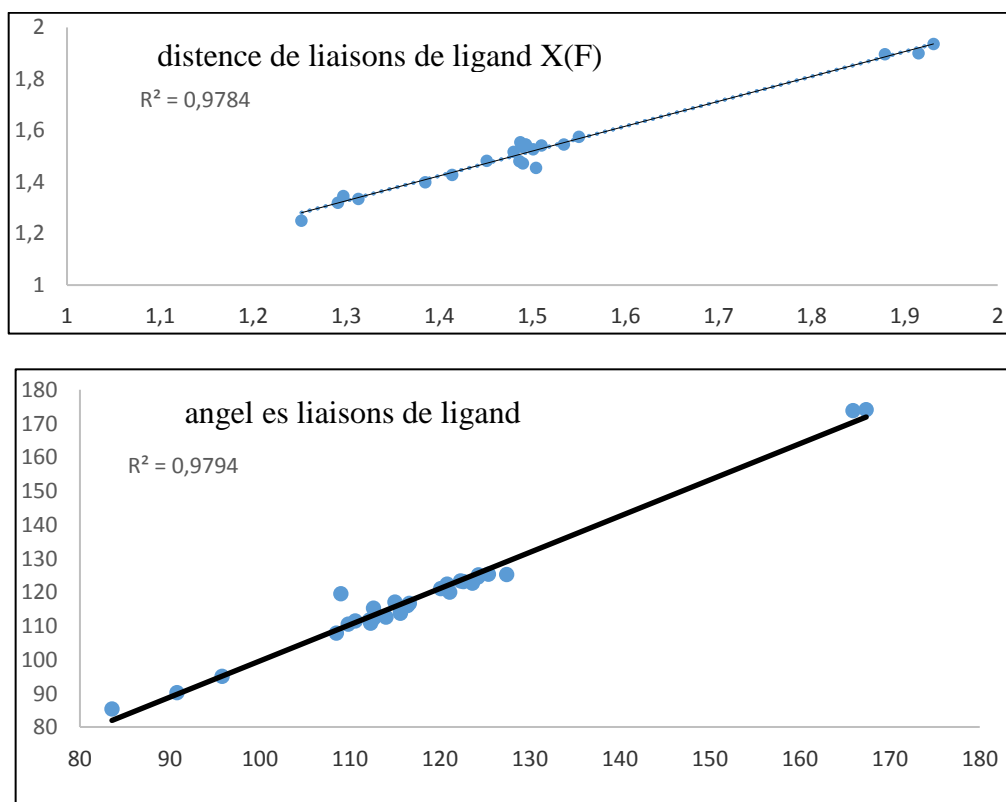
Tableau (07) : Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(F) :

Angle	théorique	Angle	théorique
F-Cu-O1-C2	-173.058	N1-C6-C7-C8	-122.481
F-Cu-N1-C4	-158.981	N1-C6-C8-C10	68.862
F-Cu-N1-O1	-146.110	N1-C6-C8-C9	-165.505
F-Cu-N1-O3	39.456	N1-C3-C4-C5	179.289
O1-C2-C1-C3	179.850	O1-O2-C6-C7	-171.475
O1-C2-C3-C4	-4.447	O3-C7-O2-CU	-175.846
Cu-O1-C2-C3	-3.692	F-Cu-O2-C7	171.406
Cu-N1-C4-C5	-170.057	N2-C11-C15-C13	19.283
Cu-N1-C4-C6	-175.246	C12-C11-N2-C14	69.731
Cu-F-O1-O2	4.412	C12-C11-N2-C14	-114.305
C1-C2-C3-C4	175.385	C16-C15-N2-C13	-168.757
C2-C3-C4-C5	-1.794	C15-N2-C13-C14	79.272

Les Tableaux (05) et (06) et (07) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. 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 théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (05) et (06) respectivement :



Fig(05) : Structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(F).



Fig(06) : Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (06) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante de corrélation (R^2) qui est égal (0.9784) pour les distances interatomiques et (0.9794) pour les angles respectivement.

III.2. Etude vibrationnelle:

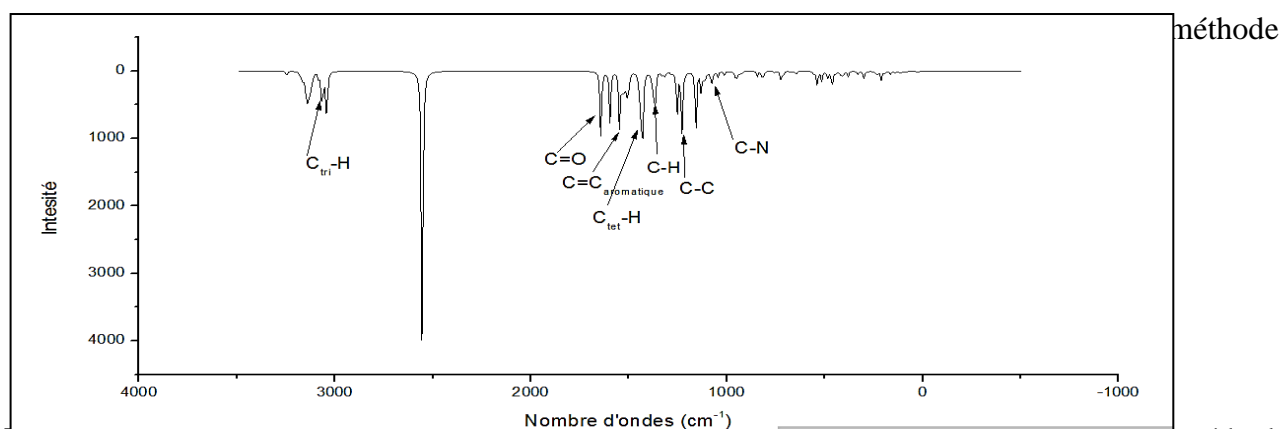
Dans le Tableau (08), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire

Tableau(08) : Fréquences des modes de vibration les plus intense (ν_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(F).

Liaisons	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Type de vibration	Intensité
C-N (Amine)	1113.45 – 1157.61	Elongation	Moyenne
C-C	1166.10 – 1214.86 – 1228.91	Elongation	Forte
Ctet-H (CH_3)	1366.45 – 1369.84 – 1376.02	Déformation	Forte
Ctet -H	1430.32 – 1434.05 – 1443.19	Déformation	Forte
C=C (aromatique)	1546.70 – 1596.19	Elongation	Variable
C=O (amide primaire)	1642.46	Elongation	Forte
Ctri -H	3035.26 – 3043.47 – 3062.93	Elongation	Moyenne

III.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

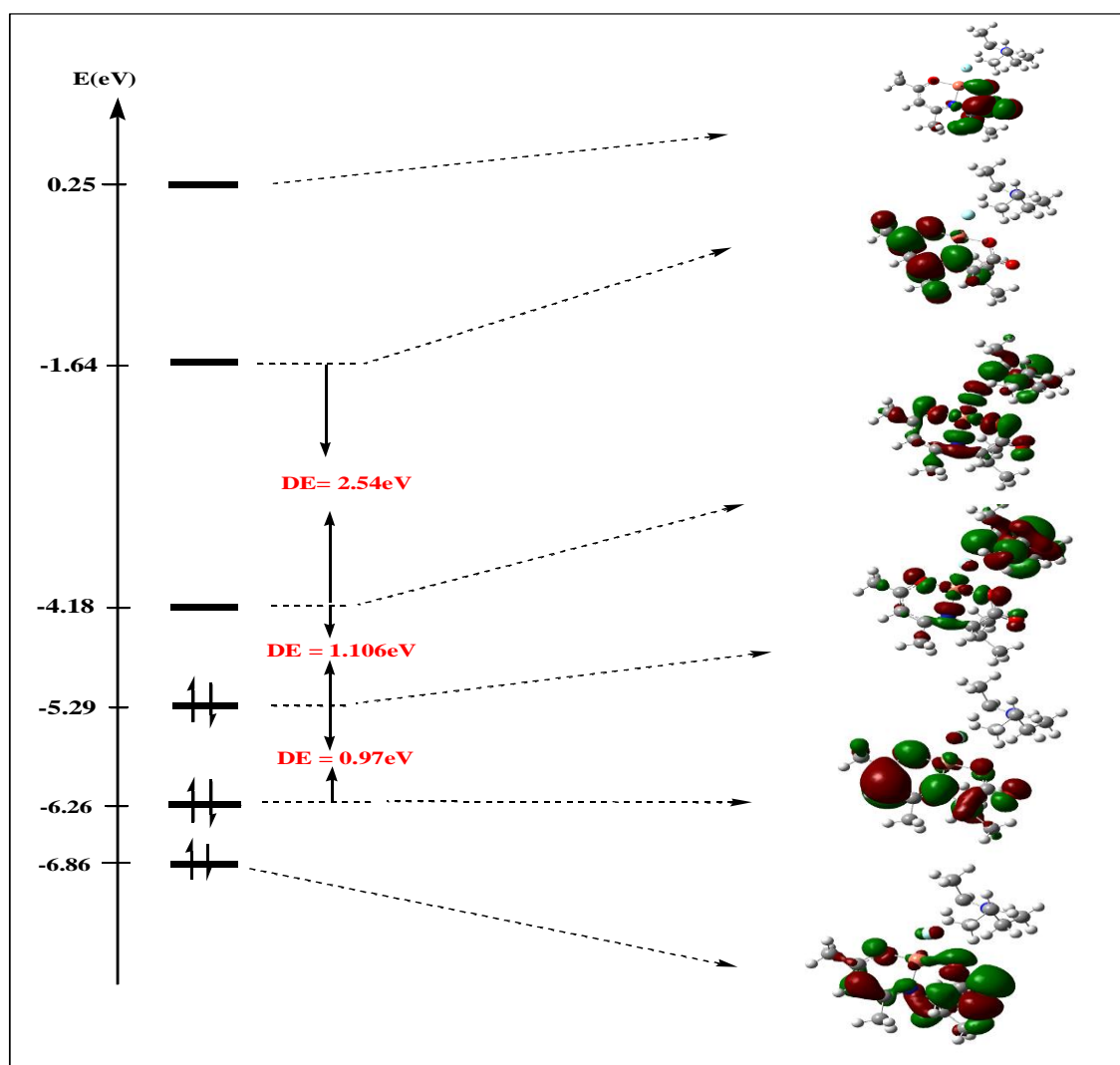
La figure (07) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig(07) : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

III.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO⁻² vers la LUMO⁺²), l'écart énergétique HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (08). L'analyse de cette dernière montre que le complexe à base du cuivre est stable. Cette stabilité est justifiée par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est de l'ordre de 1.016 eV. Une déstabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire LUMO₊₁ ce qui conduit à une augmentation de l'écart énergétique (LUMO- LUMO₊₁) qui est de l'ordre de 2.54 eV. Ceci suggère que le gain de deux électrons par le complexe conduit à une stabilisation meilleure. Pour la localisation des orbitales moléculaires de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (20). Tandis que le diagramme des orbitales moléculaires du complexe mentionné est obtenu en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig(08) : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe de ligand X(F).

IV. Étude du complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ Br] :

- Le complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ Br] est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les différents paramètres géométriques, la stabilité et par la suite l'effet de la substitution du ligand Cl par le ligand Br sur toutes les propriétés étudiées pour le complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃Br].

IV.1. Optimisation de géométrie :

- Les calculs effectués sur le complexe [CuC₁₆H₃₀N₂O₃ Br] à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Les tableaux (09, 10) résument les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe motionné.

Tableau (09) : Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Br) obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
Cu-Br	//	2.45097	C1-C2	1.480 (21)	1.51657
Cu-O1	1.879 (18)	1.89468	C2-C3	1.385 (20)	1.40033
Cu-O2	1.915 (18)	1.89588	C3-C4	1.414 (22)	1.42638
Cu-N1	1.931 (18)	1.95582	C4-C5	1.501 (20)	1.52761
O1-C2	1.291 (19)	1.31905	C6-C7	1.510 (22)	1.53895
O2-C7	1.297 (19)	1.34750	C6-C8	1.550 (20)	1.57582
O3-C7	1.252 (19)	1.25392	C8-C9	1.534 (20)	1.54530
N7-C4	1.313 (19)	1.33451	C8-C10	1.493 (22)	1.54478
N1-C6	1.451 (19)	1.47889	C11-C12	1.487 (23)	1.53969
N2-C15	1.504 (20)	1.46260	C13-C14	1.493 (24)	1.53868
N2-C11	1.490 (20)	1.47121	C15-C16	1.489 (25)	1.55622

Tableau (10) : Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Br) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
Br-Cu-O1	//	90.578	O1-C2-C3	124.3 (32)	125.433
Br-Cu-O2	90.76 (26)	90.064	C1-C2-C3	120.1 (32)	121.041
Br-Cu-N1	167.38 (23)	172.388	C2-C3-C4	127.4 (32)	125.356
O1-Cu-O2	165.9 (27)	172.627	C3-C4-C5	116.6 (32)	116.687
O1-Cu-N1	95.8 (28)	93.933	N1-C4-C5	122.3 (32)	120.087

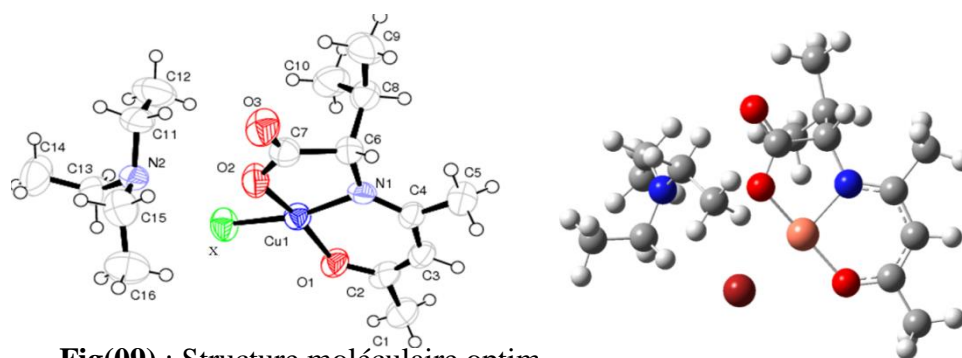
CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
 $[\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 \text{X}] / \text{X} = \text{Cl, F, Br, I}$

O2-Cu-N1	125.4 (29)	85.142	N1-C4-C3	108.5 (30)	123.221
Cu-O1-C2	116.4 (29)	125.440	N1-C6-C7	112.2 (30)	107.585
Cu-O2-C7	124.2 (29)	115.844	N1-C6-C8	109.8 (30)	111.898
Cu-N1-C4	112.6 (30)	124.339	C7-C6-C8	120.8 (32)	110.721
Cu-N1-C6	122.6 (31)	112.208	O3-C7-C6	123.6 (32)	122.312
C4-N1-C6	109.0 (32)	123.250	O2-C7-C3	115.6 (30)	121.975
C11-N2-C15	112.6 (32)	120.042	O2-C7-C6	112.3 (32)	115.691
C13-N2-C15	90.76 (26)	119.480	C6-C8-C9	124.3 (32)	110.862
C11-N2-C13	167.38 (23)	115.766	C6-C8-C10	120.1 (32)	112.744
O1-C2-C1	165.9 (27)	113.524	C9-C8-C10	127.4 (32)	111.551

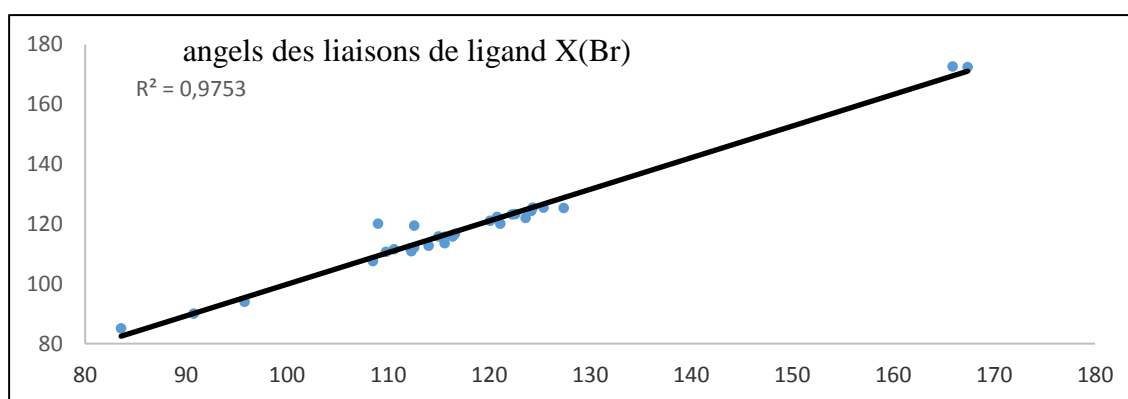
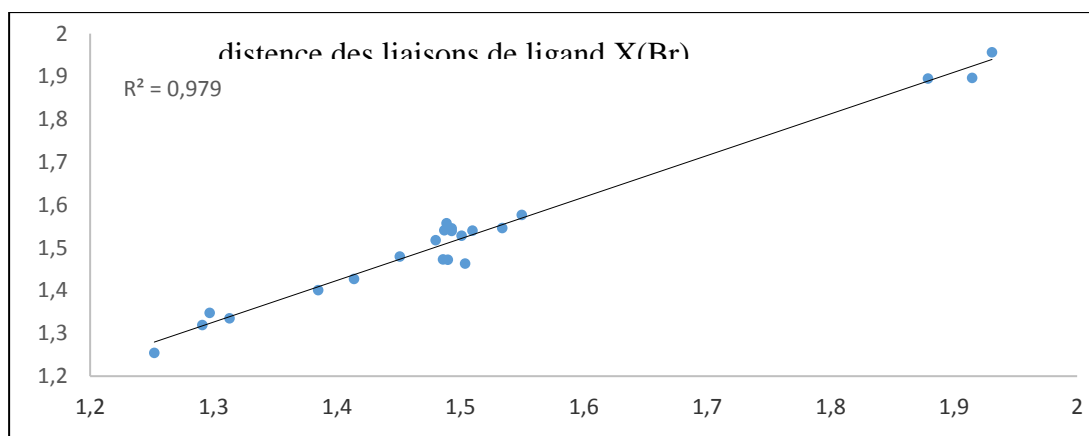
Tableau (11) : Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Br) :

Angle	théorique	Angle	théorique
Br-Cu-O1-C2	-176.478	N1-C6-C7-C8	-122.560
Br-Cu-N1-C4	-148.594	N1-C6-C8-C10	68.500
Br-Cu-N1-O1	-136.251	N1-C6-C8-C9	-165.623
Br-Cu-N1-O3	50.554	N1-C3-C4-C5	179.384
O1-C2-C1-C3	179.926	O1-O2-C6-C7	-170.995
O1-C2-C3-C4	-4.727	O3-C7-O2-CU	-175.747
Cu-O1-C2-C3	-2.246	Br-Cu-O2-C7	-169.176
Cu-N1-C4-C5	-169.812	N2-C11-C15-C13	-14.648
Cu-N1-C4-C6	-174.429	C12-C11-N2-C14	46.949
Cu-Br -O1-O2	4.642	C12-C11-N2-C14	-137.818

Les Tableaux (09) et (10) et (11) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. 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 théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation Entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (09) et (10) respectivement.



Fig(09) : Structure moléculaire optim



Fig(10) : Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (10) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante de corrélation (R^2) qui est égal (0.979) pour les distances interatomiques et (0.9753) pour les angles respectivement.

IV.2. Etude vibrationnelle:

Dans le Tableau (09), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

Tableau(12) : Fréquences des modes de vibration les plus intense (ν_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Br).

Liaisons	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Type de vibration	Intensité
C-N	1158.18 -	Elongation	Moyenne
C=C (aromatique)	1554.31 – 1593.78	Elongation	Moyenne
C=O (amide primaire)	1622.25	Elongation	Forte
Ctet -H	2927.12	Elongation	Forte
Ctri -H	3038.58 – 3048.13	Elongation	Moyenne
Cdi -H	3247.30	Elongation	Forte

IV.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

La figure (11) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

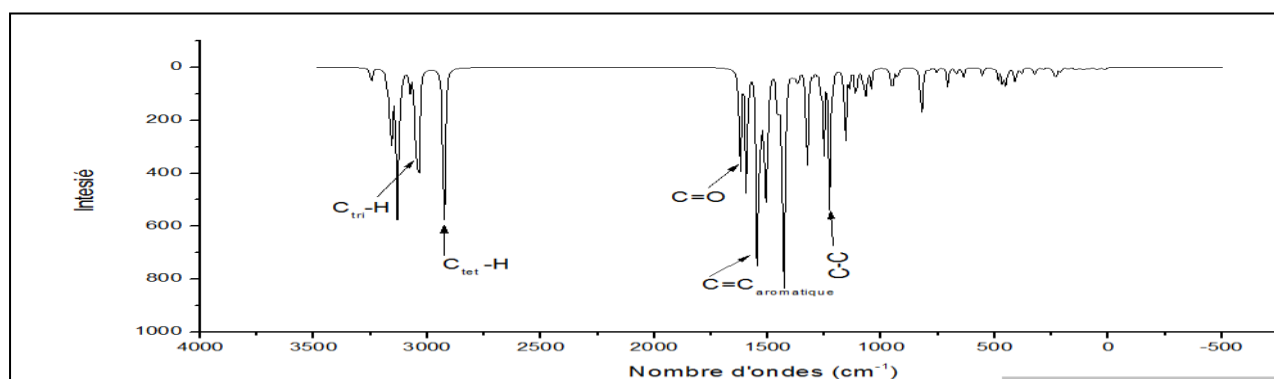
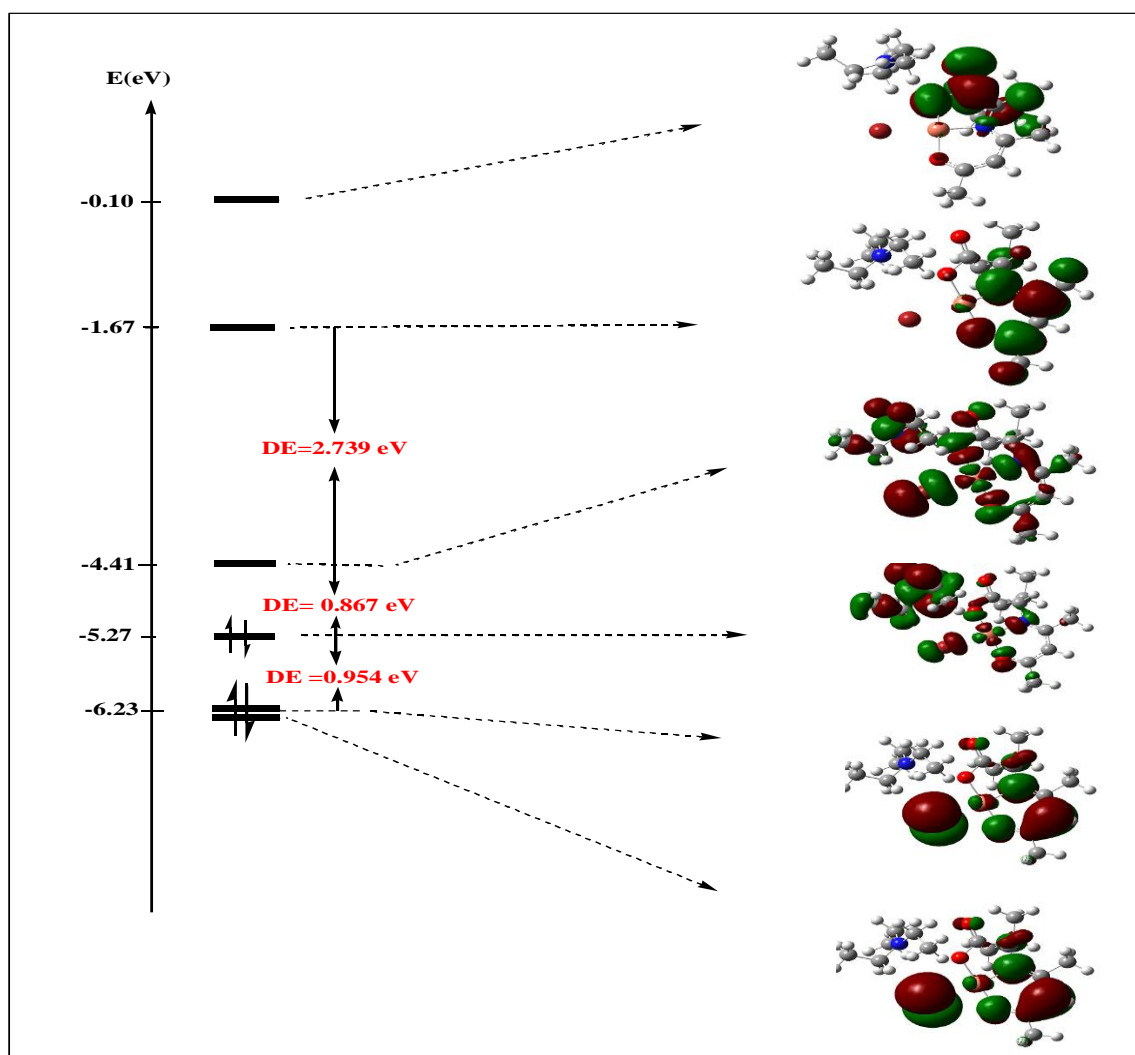


Fig.(11) : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Br) en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

IV.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO⁻² vers la LUMO + ²), l'écart énergétique HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (III.21) L'analyse de cette dernière montre que le complexe à base du cuivre de ligand Br présente une stabilité moins importante cela justifier par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est égal 0.86 eV. Une déstabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire LUMO₊₁ ce qui conduit à une augmentation de l'écart énergétique (LUMO- LUMO₊₁) qui est de l'ordre de 2.73 eV ceci suggère que le gain de deux électrons par le complexe conduit à une stabilisation meilleure. Parailleurs la perte de deux électrons stabilise la structure du complexe Pour la localisation des orbitales moléculaire de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (21).



Fig(12) : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe de ligand X(Br)

V. Etude le complexe de ligand X(I) :

• **V.1. Optimisation de géométrie :**

- Les calculs effectués sur le complexe $[\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 \text{Br}]$ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Les tableaux (10,11) résument les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe motionné.

Tableau (13) : Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(I) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
Cu- I	//	2.45097	C1-C2	1.480 (21)	1.51657
Cu-O1	1.879 (18)	1.89468	C2-C3	1.385 (20)	1.40033
Cu-O2	1.915 (18)	1.89588	C3-C4	1.414 (22)	1.42638
Cu-N1	1.931 (18)	1.95582	C4-C5	1.501 (20)	1.52761
O1-C2	1.291 (19)	1.31905	C6-C7	1.510 (22)	1.53895
O2-C7	1.297 (19)	1.34756	C6-C8	1.550 (20)	1.57582
O3-C7	1.252 (19)	1.25392	C8-C9	1.534 (20)	1.54530
N7-C4	1.313 (19)	1.33451	C8-C10	1.493 (22)	1.54478
N1-C6	1.451 (19)	1.47889	C11-C12	1.487 (23)	1.53969
N2-C15	1.504 (20)	1.46260	C13-C14	1.493 (24)	1.53868
N2-C11	1.490 (20)	1.47121	C15-C16	1.489 (25)	1.55622
N2-C13	1.486 (19)	1.47198			

Tableau (14) : Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(I) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
I-Cu-O1	//	90.578	O1-C2-C3	124.3 (16)	125.433
I-Cu-O2	90.76 (24)	90.064	C1-C2-C3	120.1 (16)	121.041
I-Cu-N1	167.38 (25)	172.388	C2-C3-C4	127.4 (16)	125.356
O1-Cu-O2	165.9 (12)	172.627	C3-C4-C5	116.6 (16)	116.687
O1-Cu-N1	95.8 (12)	94.933	N1-C4-C5	121.1 (16)	120.087
O2-Cu-N1	83.56 (26)	85.142	N1-C4-C3	122.3 (16)	123.221

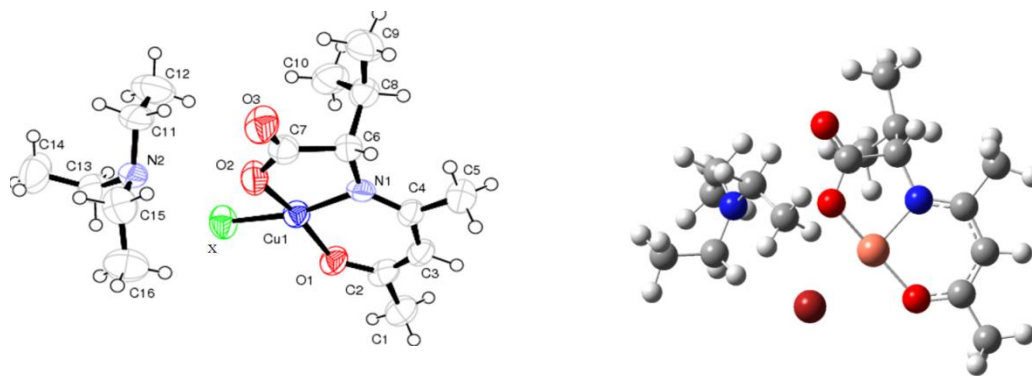
CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
 $[\text{CuC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 \text{X}] / \text{X} = \text{Cl, F, Br, I}$

Cu-O1-C2	125.4 (14)	125.440	N1-C6-C7	108.5 (15)	107.585
Cu-O2-C7	116.4 (14)	115.844	N1-C6-C8	112.2 (15)	111.898
Cu-N1-C4	124.2 (14)	124.339	C7-C6-C8	109.8 (15)	110.721
Cu-N1-C6	112.6 (15)	112.208	O3-C7-C6	120.8 (16)	122.312
C4-N1-C6	122.6 (13)	123.250	O2-C7-C3	123.6 (16)	121.975
C11-N2-C15	109.0 (16)	120.042	O2-C7-C6	115.6 (15)	115.691
C13-N2-C15	112.6 (16)	119.480	C6-C8-C9	112.3 (16)	110.862
C11-N2-C13	115.0 (15)	115.766	C6-C8-C10	114.0 (16)	112.744
O1-C2-C1	115.6 (16)	111.524	C9-C8-C10	110.6 (17)	111.551

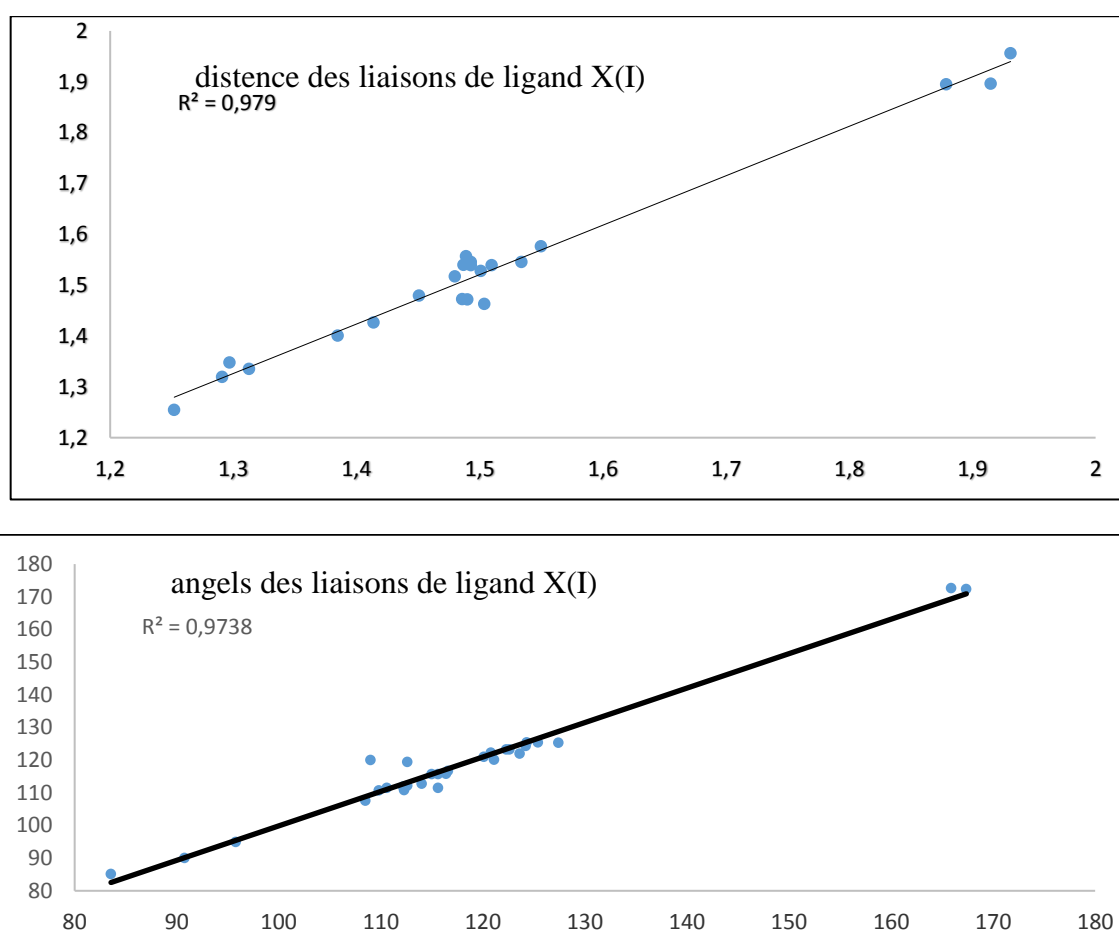
Tableau (15) : Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(I):

Angle	théorique	Angle	théorique
I-Cu-O9-C20	-176.478	N6-C11-C7-C21	-122.560
I-Cu-N6-C13	-148.594	N6-C11-C21-C27	68.500
I-Cu-N6-O9	-136.261	N6-C11-C21-C23	-165.623
I-Cu-N6-O10	50.554	N6-C14-C13-C16	179.384
O9-C20-C1-C14	179.926	O9-O8-C11-C7	-170.995
O9-C20-C14-C13	-4.727	O10-C7-O8-Cu	-175.747
Cu-O9-C20-C14	-2.246	I-Cu-O8-C7	-169.176
Cu-N6-C13-C16	-169.812	N39-C46-C43-C40	-14.648
Cu-N6-C13-C11	-174.429	C31-C46-N39-C43	46.949
Cu-I-O9-O8	4.642	C31-C46-N39-C35	-137.818
C1-C20-C14-C13	175.189	C49-C43-N39-C40	-71.272
C20-C14-C13-C16	179.943	C43-N39-C40-C35	-43.904

Les Tableaux (13) et (14) et (15) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. 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 théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation Entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (13) et (14) respectivement.



Fig(13) : structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(I).



Fig(14) : Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (14) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante de corrélation (R^2) qui est égal (0.979) pour les distances interatomiques et (0.9738) pour les angles respectivement.

V.2. Etude vibrationnelle:

Dans le Tableau (18), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

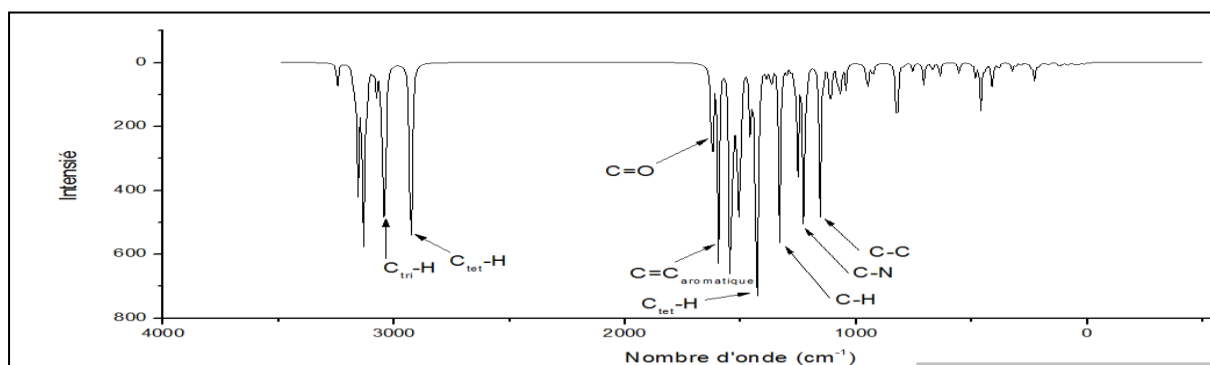
Tableau(16) : Fréquences des modes de vibration les plus intense (ν_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(I).

Liaisons	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Type de vibration	Intensité
C -C	1158.45	Elongation	Forte
C -N	1226.42	Elongation	Moyenne
Ctet -H	1331.75 – 1367.36	Déformation	faible
Ctet -H	1434.19 – 1439.35 – 1459.52	Déformation	Forte
C=C (aromatique)	1544.83 – 1596.68	Elongation	Variable
C=O (amide primaire)	1623.71	Elongation	Forte
Ctet -H	2927.58	Elongation	Forte
Ctri -H	3039.71 – 3046.07 – 3129.47	Elongation	Moyenne
Cdi -H	3245.70	Elongation	Forte

V.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

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

Fig(15) : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(I) en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).



V.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

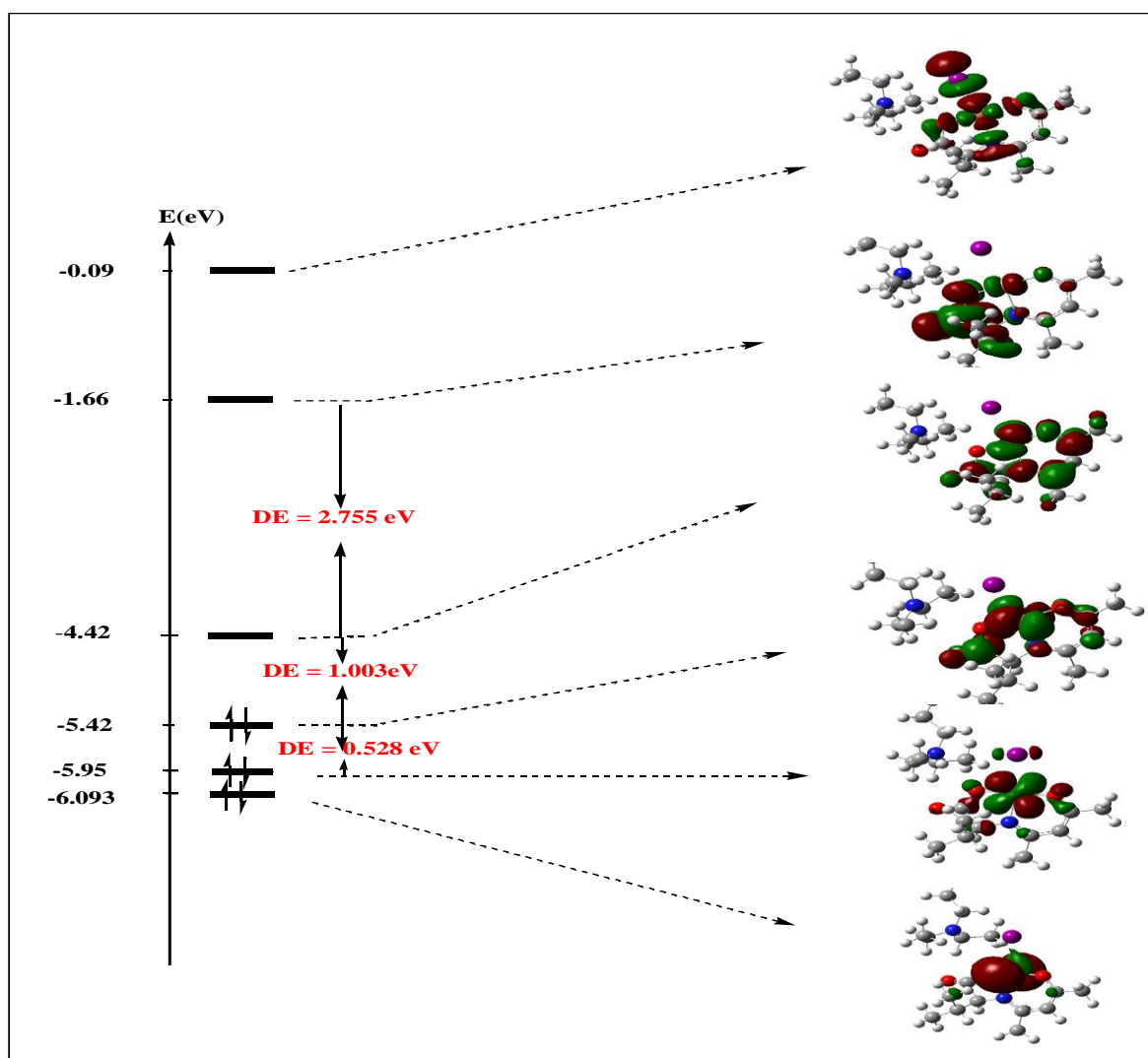
A partir du diagramme orbitalaire nous remarquons que les valeurs énergétiques des écarts HOMO/HOMO-1 et LUMO+1/LUMO sont plus importantes que la valeur de l'écart énergétique LUMO-HOMO ayants les valeurs suivantes :

Le gap énergétique (LUMO – HOMO) = 1.003 eV.

Le gap énergétique (LUMO+1 – LUMO) = 2.755 eV.

Le gap énergétique (HOMO – HOMO-1) = 0.528 eV.

Pour la localisation des orbitales moléculaire de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (16) :



Fig(16) : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe de ligand X(I).

Bibliographies

- [1] Salih Al-Juaid, Yurii K. Gun'ko, -Journal of Organometallic Chemistry 582 1999 143–152
- [2] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [3] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [4] Aline Nonat, Christelle Gateau, Pascal H. Fries and Marinella Mazzanti, *Chemistry, European Journal*, **2006**, 12, 7133-7150
- [5] Gateau, C ; Mazzanti, M ; Pécaut, J ; Dunand, F A ; Helm, L ; *Dalton Trans.*, **2003**, 12, 2428-2433.
- [6] Burla MC, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G, Spagna R. *J. Appl. Crystallogr.* 2005, 38(2), 381–388, doi: 10.1107/S002188980403225X
- [7] Sheldrick GM (1997) SHELXL97. University of Go'ttingen, Germany
- [8] Farrugia L J. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32(4), 837–838, doi:10.1107/S0021889899006020
- [9] Farrugia LJ . *J. Appl. Crystallogr.* 1997, 30(5), 565, doi: 10.1107/S0021889897003117
- [10] Bruno IJ, Cole J C, Edgington P R, Kessler . Macrae C F, McCabe P, Pearson J, Taylor R. *Acta Cryst.* 2002, B58(3), 389–397, doi: 10.1107/S0108768102003324
- [11] Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36(1), 7-13, doi: 10.1107/S0021889802022112.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji M. Caricato, X. Li, H.
- [13] R. Dooley, K. Milfeld, C. Guiang, S. Pamidighantam, G. Allen. From Proposal to Production: Lessons Learned Developing the Computational Chemistry Grid Cyberinfrastructure. *J. Grid. Comput.* 2006, 4(2), 195–208.
- [14] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc, 2008.
- [15] K. Sayin, D. Karakaş. Structural, spectral, NLO and MEP analysis of the [MgO₂Ti₂(OPri)₆], [MgO₂Ti₂(OPri)₂(acac)₄] and [MgO₂Ti₂(OPri)₂(bzac)₄] by DFT method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2015, 144, 176–182.
- [16] 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.
- [17] Chatterton, N ; Gateau, C ; Mazzanti, M ; Pécaut, J ; Borel, A ; Merbach, A ; *Dalton Trans.*, **2005**, 1129-1135
- [18] A. Hamdaoui. Synthèse et caractérisation par DRX des composés organométalliques. thèse de doctorat université de Khenchela 2018.
- [19] A. Hamdaoui. Synthèse et caractérisation par DRX des composés organométalliques. thèse de doctorat université de Khenchela 2018.
- [20] A. Hamdaoui, N. Benyza, A. Messai, K. Sayin. *journal of fundamental and applied science*

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
[CuC₁₆H₃₀N₂O₃ X] / X= Cl, F, Br, I

[21] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting et R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 74, 2125, (1952).



Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a trait à une étude de la structure électronique de complexe organométallique a base du cuivre dans les ligands halogènes (X:F, Cl, Br, I). L'étude des différentes propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et LANL2DZ, a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation de la géométrie du complexe ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux.
- Les fréquences de vibration sont toutes réelles pour le complexe ce qui implique qu'ils présentent un état stationnaire.
- Le diagramme orbitélaire obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau 6-31G* montré que l'écart énergétique HOMO/ LUMO est moins important que l'écart énergétique HOMO-1/ HOMO et LUMO/ LUMO+1 ce qui justifier la bonne réactivité chimique.