



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

## Mémoire de fin d'études

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

**Spécialité:** Chimie.

**Option:** Chimie et physique de la matière condensée.

# *Etude de la structure électronique des composés organométalliques (Dérivés ferrocénique).*

*Réalisé par: MESSARA Chahinaze*

*Dirigé par : Dr. BENYZA Nabil*

*Membres des jurys :*

*Dr. ALLOUCH Fatima.*

*Dr. BENYZA Nabil.*

*Dr. AICHI Mohamed.*

*Examineur*

*Rapporteur*

*Président jury*

**Année universitaire : 2019/2020**

# *Remerciements*

*Au nom d'Allah le clément, le miséricordieux.*

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

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

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

*-Mes plus vifs remerciements vont aussi aux membres  
de jury ALLOUCH Fatima et AICHI  
Mohamed d'avoir accepté d'examiner  
Ce modeste travail.*

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

*-Comme je tiens à remercier tous les enseignants*

*Au niveau du département*

*De sciences de matières*

*Comme savoirs*

*J'adresse également mes remerciements à tous les  
membres de ma famille envers lesquels je suis redevable*

*Pour leur encouragement, leur soutien,*

*Leur compréhension*

*Et leur patience.*

*A tous les amies et proches pour toutes leurs attentions.*

# *Dédicace*

*A celui dont je suis fière d'être la fille, mon Papa*

*À celle qui illumine ma vie, ma Maman*

*À la personne qui m'a accompagnée et aidée tout au long  
de ma carrière universitaire.*

*À ceux qui savent m'entourer, mes frères L'arbi, Chahine  
et Sadjed et ma sœur Ranim, je leur souhaite du succès*

*Dans leurs vies scientifiques.*

*À mes grands -mères que dieu les protèges,*

*et mon oncle Saïd*

*À ma copine intime ; ma sœur d'une autre  
mère HAMMAMI Wiam qui j'ai trouvée  
dans Les moments difficiles*

*Ce travail est aussi dédié à toute la famille et les belles  
rencontres que j'ai faites tout au long de cette aventure.*

# *RESUME*

---

**Résumé :**

Ce travail est présenté dans ce mémoire concerne l'étude théorique d'un complexe organométallique (les dérivés ferrocéniques). Les calculs d'optimisation de la géométrie ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, au moyen du programme Gaussien 09 .

Nos calculs justifient et confirment l'existence d'un très bon accord entre l'étude expérimentale et l'étude théorique .Particulièrement les paramètres géométriques les diagrammes des orbitales moléculaires montrent la stabilité de ce type de composés .Et étude vibrationnelle a été effectuée sur les complexes étudiés pour confirmer que ces complexes correspondent à des états stationnaires ceci dû aux valeurs des fréquences théoriques de vibration .qui sont toutes réelles.

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

---

### ملخص :

يتناول هذا العمل المقدم في هذه المذكرة الدراسة النظرية لمركب معدني عضوي (مشتقات فيروسين) وقد أجريت حسابات تحسين الهندسة عن طريق نظرية الكثافة الوظيفية للـ DFT , تم إجراء الدراسة النظرية باستخدام برنامج Gaussian 09 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.**

---

# *Table des matières*

---

## Table des matières :

✚	Remerciements
✚	Dédicace
✚	Résumé
✚	Sommaire
✚	Abréviations
✚	Liste des tableaux
✚	Liste des figures

### Introduction générale

## CHAPITRE I: Généralités sur les méthodes de calculs quantique.

1. Les méthodes de calculs quantiques	
I.1. Introduction .....	04
I.2. Principes et approximation des méthodes de calculs quantiques.....	05
I.2.2. 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 poste HF.....	07
I.4. Bases de fonctions atomiques utilisées.....	08
I.4.1. Les fonctions de Slater.....	10
I.4.2. Les fonctions de gaussiennes.....	10
I.4.3. Les fonctions de polarisation.....	11
I.4.4. Les fonctions diffuses.....	12
I.4.5. Les méthodes Post Hartree-Fock.....	13
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
I.5.1. Introduction.....	15
I.5.2. Les équations de Kahin-Sham.....	15
I.6. Générations des fonctionnelles.....	17
I.6.1. L’approximation de la densité locale (LDA et LSD).....	17

I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides.....	18
I.7. Succès et limites de la DFT.....	18
I.8. Méthode de Huckel étendue.....	19
I.9. Les méthodes semi empirique.....	19

## **CHAPITRE II** Généralités sur les ferrocènes

I. Introduction.....	21
II. Brève histoire de la chimie organométallique.....	21
III. Définition.....	22
IV. Les propriétés du ferrocènes.....	23
IV.1. Propriétés chimiques.....	23
IV.2. Propriétés physique.....	23
IV.3.1. Propriétés spectrales.....	24
IV.3.1. Infrarouge.....	24
IV.3.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN 1H) .....	24
IV.3.3. Structure cristalline.....	26
IV.3.4. Liaisons et structures électroniques du ferrocène.....	26
V. Synthèse du ferrocène.....	27
VI. Applications du ferrocène.....	30
VII. Importance du ferrocène.....	31

## **CHAPITRE III** : Etude théorique des complexes à base de ferrocène

I. Introduction.....	34
II. optimisation de géométrie.....	35
II.1. Etude de complexe de ligand M400.....	35
II.2. Etude vibrationnelle.....	41
II.3. Spectre théorique de fréquences de vibration.....	41
II.4. Localisation et diagramme des orbitales moléculaires.....	42
III. Etude de complexe M200.....	44
III.1. Optimisation géométrie.....	44
III.2. Etude vibrationnelle.....	48
III.3. Spectre théorique de fréquences de vibration IR du complexe M200.....	48
III.4. Localisation et diagramme des orbitales moléculaires.....	49

---

<b>IV</b>	. Etude du complexe M300.....	51
<b>IV.1.</b>	Optimisation de géométrie.....	51
<b>IV.2.</b>	Etude vibrationnelle.....	57
<b>IV.3.</b>	Spectre théorique de fréquences de vibrations IR du complexe M300.....	58
<b>IV.4.</b>	Localisation et diagramme des orbitales moléculaires.....	58

*Liste des tableaux*  
*Et*  
*Des figures*

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
01	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand M400 obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau 6-31 Gdp et LanL2DZ.	29
02	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau 6-31 Gdp et LanL2DZ.	30
03	Les angles de torsion dans le complexe M400	31
04	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm <sup>-1</sup> ) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (6-31G et LANL2DZ) du complexe M400	35
05	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau 6-31G (d,p) et LanL2DZ pour l'isomère méta symétrie CS et l'isomère sans symétrie C1	38
06	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe M200 obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau au niveau 6-31G (d,p) et LanL2DZ pour l'isomère méta symétrie CS et l'isomère sans symétrie C1.	39
07	Les angles de torsion dans le complexe M200	40
08	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm <sup>-1</sup> ) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (6-31G et LANL2DZ) du complexe M200	42
09	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe M300 obtenu en méthode	45

<b>10</b>	DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe M300 obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G(dp) et LANL2DZ	<b>46</b>
<b>11</b>	Les angles de torsion dans le complexe M300	<b>47</b>
<b>12</b>	Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (6-31G etLANL2DZ) du complexe M300	<b>51</b>

---

## Liste des figures

N°	Titre	Page
01	Deux structures de résonance du ferrocène proposées par Kéaly et Pauson en 1951	16
02	Structure de la molécule de ferrocène Fe (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	17
03	Spectre IR de ferrocène	19
04	Spectre RMN H de ferrocène	20
05	Spectre RMN <sup>13</sup> C de ferrocène	20
06	Structure cristalline de ferrocène	21
07	Structure sandwich du ferrocène	22
08	Synthèse du ferrocène	23
09	Les cinq orbitales d d'un atome de métal	24
10	Interaction entre les orbitales d de l'atome de métal et les orbitales des cycles pentadiényle	24
11	structure moléculaire optimisée du complexe	31
12	Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.	34
13	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).	36
14	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe M400	37
15	Structure moléculaire optimisée du complexe M200	40
16	Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.	41
17	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe M200 obtenues à l'aide du DFT 6-	43

	31Gdp	
<b>18</b>	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe	44
<b>19</b>	Structure moléculaire optimisée du complexe M300	48
<b>20</b>	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe	51
<b>21</b>	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Br) en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).	52
<b>22</b>	Diagramme énergétique des orbitales moléculaire du complexe M300	53

---

## *Abréviations*

**HF:** Hartree-Fock.

**DFT:** Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité).

: Produit de Hartree.

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Haute Occupée).

**LUMO :** Lowest Unoccupied Moléculaire Orbital (Orbital la Plus Basse Vacante).

**OM:** Orbitale Moléculaire.

**DO:** le Degré d'oxydation.

**LDA:** Local Density Approximation.

**LSDA:** Local Spin Density Approximation.

**GGA:** Approximation Du Gradient Généralisé.



*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## **INTRODUCTION GENERALE :**

Les termes de Mécanique Quantique, Physique quantique et Chimie quantique sont des termes qui effraient souvent le lecteur. S'il est vrai que le développement des théories requiert des notions de mathématiques relativement avancées et parfois une certaine nécessité d'abstraction, il n'en demeure pas moins que les développements récents des logiciels rendent désormais accessibles une grande partie de leur domaine d'application.

La chimie théorique est une discipline neuve, apparue vers 1930. Se développant lentement jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, puis plus rapidement dans les années cinquante, elle a connu un essor important depuis 1960 grâce au progrès des ordinateurs. Ainsi, dans de nombreuses universités scientifiques françaises et étrangères, cette discipline a acquis droit de cité au même titre que celles beaucoup plus anciennes et traditionnelles de la chimie : chimie physique, chimie minérale, chimie organique.

A quoi sert un calcul de Chimie quantique ? Qui peut avoir utilité d'un calcul de Chimie quantique ?

Un calcul de Chimie quantique, appliqué à un système moléculaire permet d'obtenir des données importantes concernant ce système. Elles peuvent être d'ordre structural, énergétique, électronique... Ces propriétés, dès lors qu'elles sont bien analysées, vérifiées et interprétées deviennent alors un complément précieux pour comprendre, et même anticiper la réactivité du système considéré.

Quelles informations peut-on tirer d'un calcul de Chimie quantique ?

Si l'on applique un calcul sur une molécule :

- une structure optimisée
- une énergie globale pour la molécule
- une répartition des charges atomiques
- un diagramme d'énergie des orbitales moléculaires
- un spectre simulé

Dans le cadre de l'application de plusieurs calculs :

---

- une échelle de stabilité pour différentes conformations moléculaires

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 l'équation de Schrodinger, puis la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post- Hartree-Fock pour les calculs de la structure électronique de nombreux systèmes chimique telle que les complexes de métaux de transition

Le deuxième chapitre regroupe des généralités sur les ferrocènes. La détermination de structure des composés organométalliques est cruciale pour comprendre la réactivité d'une molécule donnée. Différents modèles et techniques aux scientifiques d'élucider des composés en question [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.

L'application de la mécanique quantique à chacune des modifications tout juste mentionnées conduit à l'observation qu'une molécule ne peut absorber n'importe quelle quantité d'énergie. En fait, elle ne peut se mouvoir, tourner sur elle-même, vibrer que dans des niveaux d'énergie bien précis, tout comme les électrons ne peuvent se trouver que dans des régions bien précises de l'espace (les orbitales). Chacun de ces mouvements est donc quantifié [05, 06].

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique des complexes organométalliques (dérivé ferrocénique). Lors de la réalisation de ce travail nous avons utilisé le logiciel de calcul : Gaussian 09, Gaussview 5.08 pour la visualisation des résultats.

---

# *CHAPITRE I :*

*Généralités sur les méthodes 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,

**$\Psi$**  : 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 :

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

Ou

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

$\Psi_{el}$  : La fonction d'onde

$\mathbf{E}_{el}$  : L'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux,  $R$  l'hamiltonien défini dans l'équation (I.3) est pour une molécule contenant  $n$  électrons, ayant une

masse  $m_e$  et  $N$  noyaux avec les indices  $i$  et  $\alpha$  respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

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

Energie cinétique
Attraction électrons
Répulsion électrons  
Electrons
noyaux
électrons

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

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

### I.2.3 Approximation orbitale

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

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

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

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

Le facteur de normalisation pour la fonction est :  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ , 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  $\Phi$ .

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  $\varepsilon_i$  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.

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

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

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

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 intérogro-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  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Ce qui veut dire que pour déterminer  $F_i(1)$  dans (I.8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales  $\Phi_i$ . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (I.7) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autocohérent en anglais (SCF= Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électrons (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (I.7) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par Roothaan et Hall.

Hall et indépendamment Roothaan ont démontrés qu'en introduisant un Jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégral-différentielle peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires,  $\Psi(r)$  seront exprimées comme une combinaison linéaire de  $N$  fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de  $m$  fonctions atomiques appelées  $f$  « les fonctions de bases ».

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

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

Ici  $c_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base  $\Phi$ . 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  $\Psi_i$ . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO: linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (I.14) dans l'équation. (I.7), en multipliant de chaque coté par  $\Phi_v$  en intégrant on obtient les équations de Hall –Roothan.

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

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

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

$S$  est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

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

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et  $\varepsilon$  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  $\zeta$  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.  $r_A, \theta_A, \varphi_A$  sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et  $Y^m(\theta, \varphi)$  représente une harmonique sphérique.

En coordonnées cartésiennes.

### I.4.2 Les fonctions gaussiennes :

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

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

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

- La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

- Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes données 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 une 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].

### 1.4.3 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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.

#### **1.4.4 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.

#### **1.4.5 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 u.a = 27,21 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. ( $\sim 26$  Kcal mol<sup>-1</sup>). Bien que cette énergie de corrélation ne représente au maximum que quelques pourcents de l'énergie totale d'un système, sa prise en compte est nécessaire pour l'étude des réactions chimiques et d'autres phénomènes physicochimiques. En effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Par exemple, pour la réaction de dissociation du diazote  $N_2 \rightarrow 2 N$ , la variation de l'énergie de corrélation est de 0,1660 ua = 4,62 eV, alors que l'enthalpie de la réaction vaut 9,8 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  $\Psi$  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  $\Psi$  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  $\Psi$  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  $\phi_k$ , 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 :

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

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  $\phi_k$  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 :

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

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 -  $\sum K_l$ .

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  $\phi_k$  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  $\rho$ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de  $\rho$ , 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:

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

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

## I.6 Générations des fonctionnelles :

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

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

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

son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de nom de LSD en anglais (local spin density). la fonctionnelle d'échange -corrélacion distingue les densité  $\alpha$  et  $\beta$  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 type de systèmes chimiques, cela par la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de quelque défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [20-21].

## I.8 Méthode de Huckel étendue

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

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

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

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

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

## I.9 Les Méthodes semi-empirique

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

# *CHAPITRE II :*

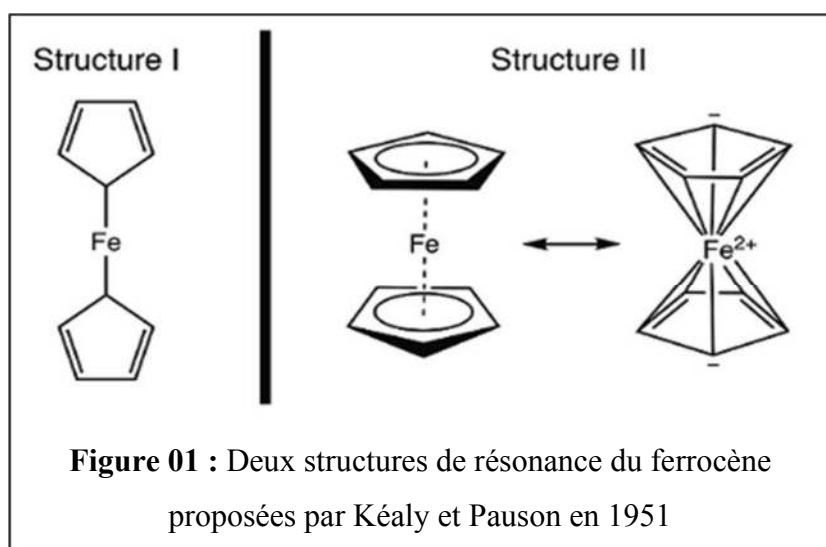
## *Généralités sur les ferrocènes*

## I. INTRODUCTION

Détermination de structure des composés organométalliques est cruciale pour comprendre la réactivité d'une molécule donnée. Différents modèles et techniques aux scientifiques d'élucider des composés en question, en ce qui concerne l'exemple de ferrocène.

## II. BRÈVE HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

En 1951, Kealy et Pauson ( de l'université de Duquesnes) a la première fois ont signalé à la Nature , la synthèse d'un nouveau ferrocène composé organométallique, dans leur rapport initial. Ils ont proposé une structure composée d'un atome de fer avec deux liaisons simples (liaisons sigma) à deux atomes de carbone de chaque ligand cyclopentadiène ce rapport initial conduit à intérêt largement répandu dans la structure du ferrocène, et beaucoup d'éminents scientifiques ont participé à l'élucidation de la structure de cette nouvelle molécule intéressante .mais la structure "en sandwich" ne fut pas découverte à cet instant.

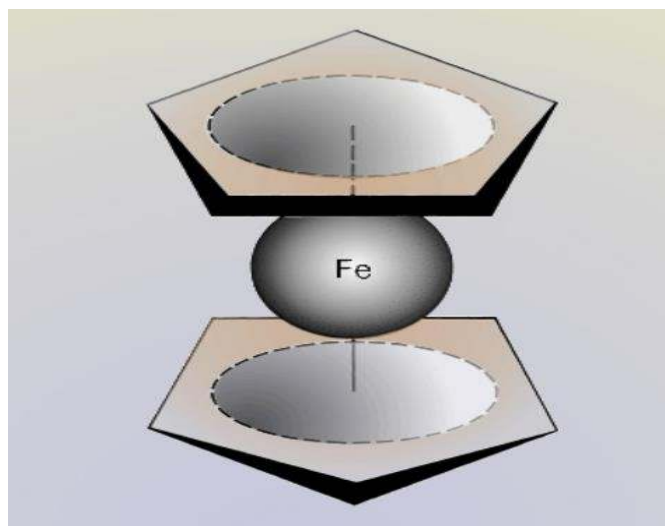


Ce sont Robert Burns Woodward et Geoffrey Wilkinson qui découvrirent cette assemblage particulier en se basant sur sa réactivité. Indépendamment, Ernst Otto Fischer arriva à la même conclusion et commença à synthétiser d'autres métallocènes, comme le nickelocène et le cobaltocène. La structure des ferrocènes fut ensuite confirmée par spectroscopie RMN et cristallographie Rayons X . En 1973 Fischer du Ludwig-Maximilians-Universität München et Wilkinson de l'Imperial College London partagèrent un Prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur les métallocènes et autres aspects sur la chimie organométallique.

le ferrocène a trouvé de nombreuses applications en tant que sonde rédox, en catalyse, en science des matériaux ou en chimie médicinale. Élément clé de ces développements,

la propriété inhérente de chiralité planaire des ferrocènes lorsque deux substituants différents sont portés par un même cycle.

En outre, nous étudierons l'électrochimie du ferrocène en recueillant un voltamogramme cyclique. Au cours de cette expérience, nous introduire la règle des **18** électrons et discuter des électrons de valence, comptant pour les complexes de métaux de transition.

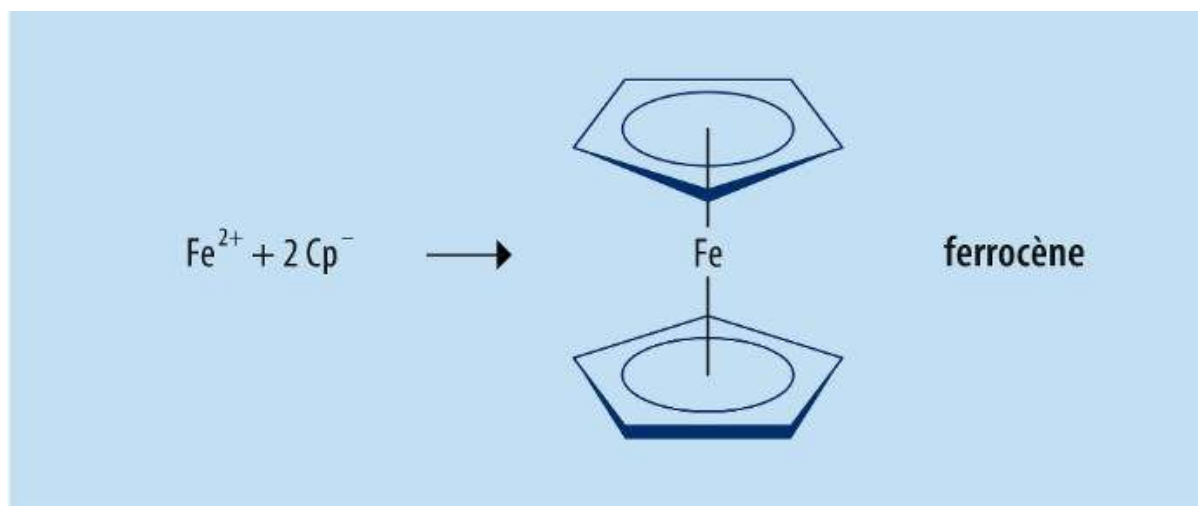


**Figure 02** : Structure de la molécule de ferrocène  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

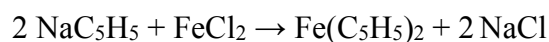
### III. DEFINITION

Le ferrocène est un composé organométallique de formule  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . il appartient à la famille des métallocènes composé de deux cycles aromatiques(cycles pentadiényles) entourent un métal de transition. D'une grande stabilité thermique et chimique et peu onéreux. Ils sont aussi appelés composés sandwich (anglais sandwich compounds)

La croissance rapide de chimie organométallique est souvent attribué à l'excitation résultant de la découverte du ferrocène et de ses nombreux analogues.



Les ferrocènes sont facilement obtenus par réaction du cyclopentadiényle de sodium sur le chlorure de fer anhydre, en milieu étheré.



#### IV. LES PROPRIÉTÉS DU FERROCÈNE

##### IV.1. Propriétés chimiques

Formule brute :  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Masse molaire :  $186.031 \pm 0.011 \text{g/mol}$

##### IV.2. Propriétés physiques

Le ferrocène est un solide cristallin orange, de masse molaire  $186,04 \text{ g.mole}^{-1}$ , stable à l'air son point d'ébullition  $249^\circ\text{C}$  et son point de fusion  $173-174^\circ\text{C}$ . le ferrocène est soluble dans la plupart des solvants organiques, sa solubilité dans l'eau est d'environ  $0,1 \text{ mg/ml}$  à  $21^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mg/ml}$  dans le DMSO à  $19.5^\circ\text{C}$ . Il est stable à haute température, jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  [14].

A température ambiante, le ferrocène est le plus stable des métallocènes, d'une odeur de camphre. Les études ont montré qu'il est sensible à l'exposition prolongée à l'air et à la lumière. Le ferrocène forme avec l'acide nitrique dilué et l'acide sulfurique concentré des solutions rouges foncées avec une fluorescence bleue.

T° fusion	173°C
T° ébullition	249°C Point de sublimation : au dessus 100°C
Solubilité	Dans l'eau : nulle soluble dans la plupart des solvants organiques
Masse volumique	2.69g.cm <sup>3</sup> (20°C)

### IV.3. Propriétés spectrales

**IV.3.2. Infrarouge :** La spectroscopie infrarouge du ferrocène est relativement simple à cause de sa structure symétrique. Il présente une bande d'absorption à 3075 cm<sup>-1</sup> équivalente à l'élongation de la liaison C-H aromatique. Il existe uniquement quatre bandes apparentes : deux à 811 et 1002 cm<sup>-1</sup> sont équivalentes à la vibration de flexion de C-H, et une à 1108 cm<sup>-1</sup> équivalente à la vibration antisymétrique du cycle de pentadiényle. La bande d'absorption à 1411 cm<sup>-1</sup> est équivalente à la vibration d'éloignement antisymétrique de C-C du cyclopentadiényle non substitué.

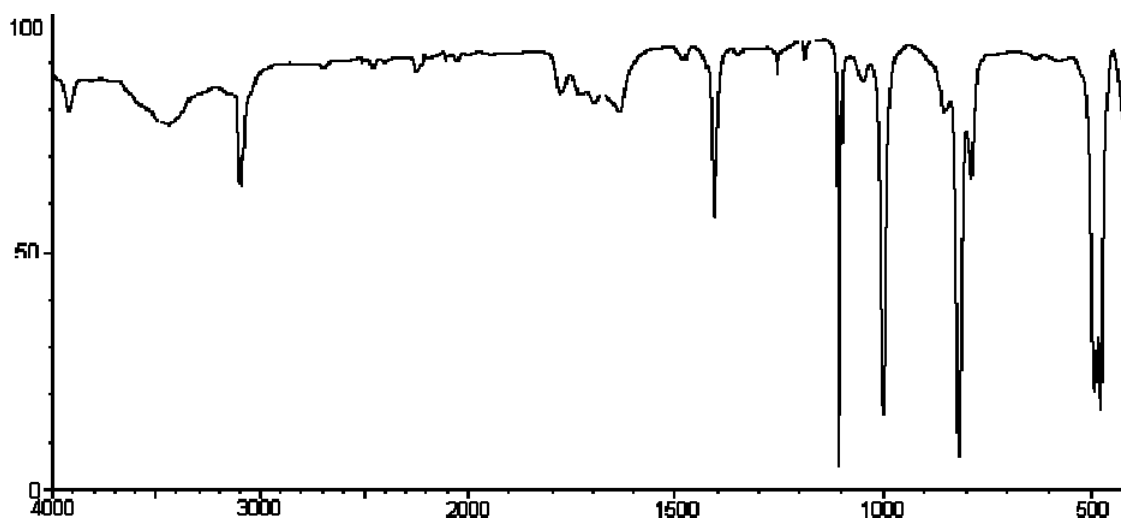


Figure 03 : Spectre IR de ferrocène

**V.3.2. Résonance magnétique nucléaire RMN 1H :** Le spectrale RMN 1H de la molécule de ferrocène est très simple, il présente un seul pic correspond aux dix protons de deux cycles de cyclopentadiényles à 4.15 ppm. Figure I.2. RMN 13C De même le spectrale.

RMN  $^{13}\text{C}$  de la ferrocène présente un seul pic à 68 ppm correspond aux dix atomes de carbone de deux cycles de cyclopentadiényles. Figure

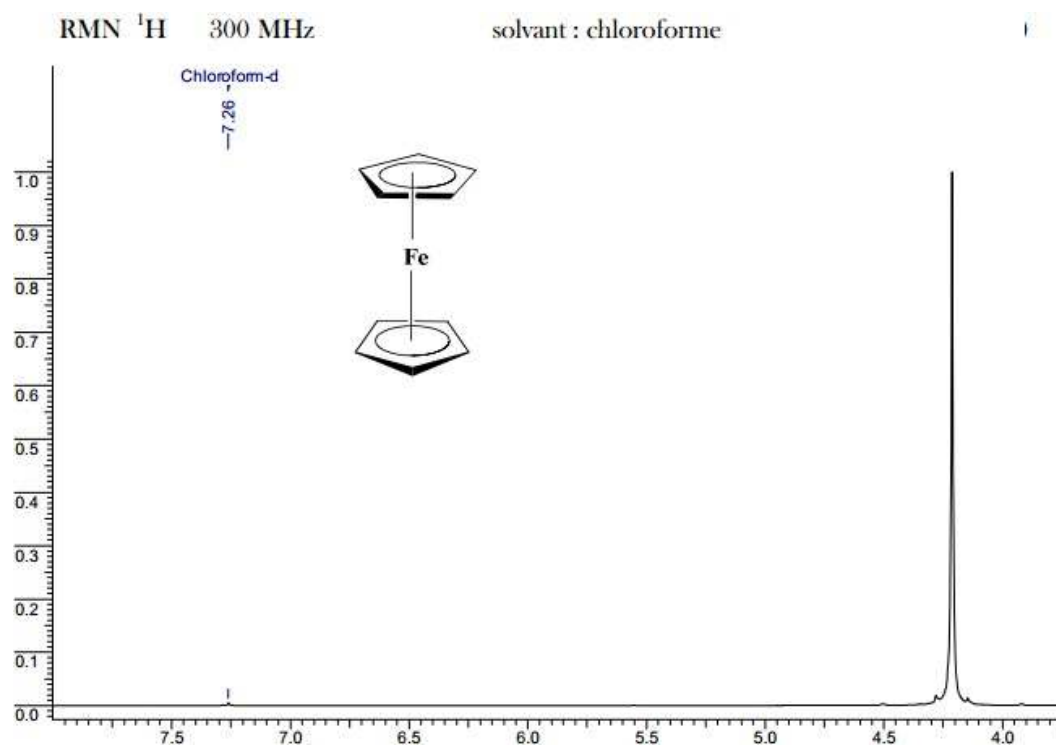


Figure 04 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de ferrocène

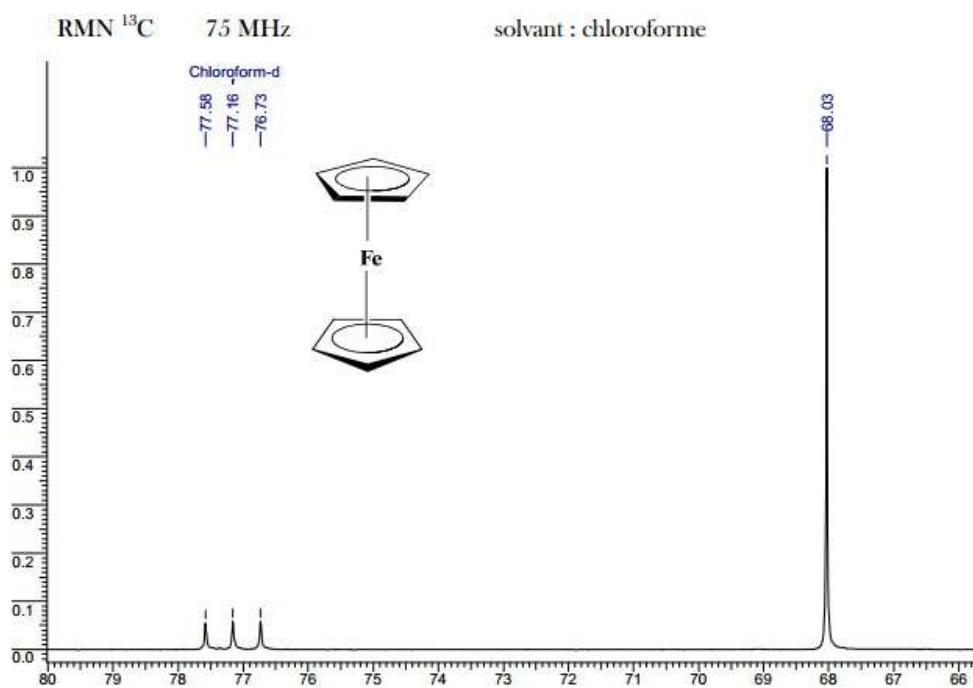
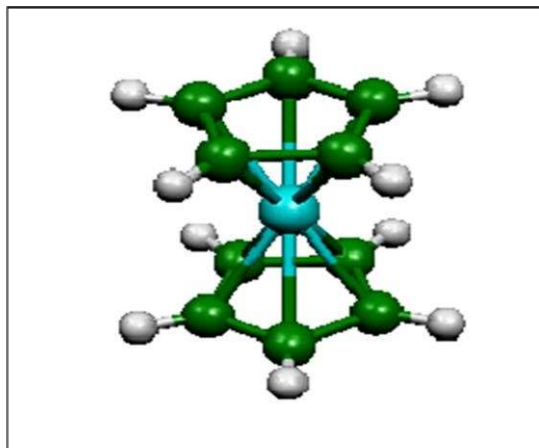


Figure 05 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de ferrocène

### IV.3.3. Structure cristalline :

La structure cristalline de ferrocène a été étudiée par Wilkinson et al. par diffraction des RX. C'est grâce à ces analyses que les longueurs des liaisons C-C, C-Fe, et C-H ont été déterminés exactement.



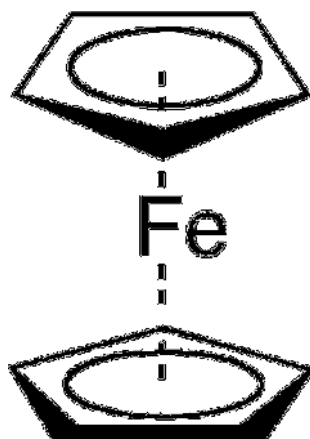
**Figure 06 :** Structure cristalline de ferrocène

La longueur moyenne de la liaison C-C dans les deux cycles pentadiényle du ferrocène est de 1.389Å, une valeur qui est très proche de celle du benzène (1.395Å). La longueur Fe-C est égale à 2.03Å. Les liaisons C-H ont une longueur moyenne de 1.389Å. Le ferrocène est de loin le plus stable des métallocènes. Chaque ligand C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> – étant un donneur de six électrons, ainsi que les six électrons de Fe (II), on réalise alors une configuration de 18 électrons.

### IV.3.4. Liaisons et structures électroniques du ferrocène

L'atome de fer dans le ferrocène est à l'état d'oxydation +2. Chaque cycle pentadiényle est donc chargé une fois négativement, amenant le nombre d'électrons  $\pi$  à six sur chaque cycles. Ils sont donc aromatiques. Ces douze électrons - six pour chaque cycle - forment des liaisons covalentes avec le métal. Ajoutés aux six électrons de la couche d du fer, le complexe à la règle des 18 électrons. La distance des liaisons carbone-carbone des cycles est de 1,40 Å. Les liaisons Fer - carbone font 2,04 Å.

La diffraction par rayons X et la diffraction électronique en phase gazeuse [16] indiquent que la conformation la plus stable est celle dans laquelle les deux cycles sont pratiquement éclipsés.



**Figure 07 :** Structure sandwich du ferrocène.

La structure du ferrocène a aussi attiré l'attention des spécialistes de la chimie théorique, qui ont essayé d'expliquer la nature des liaisons entre les cycles de pentadiényle et l'atome de fer

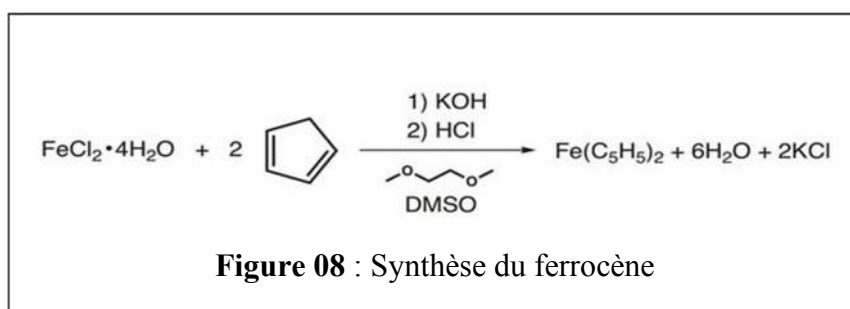
#### V. synthèse du ferrocène

Dans un ballon de Schlenk 100mL, ajouter une barre de remuer et 15 g de finement moulu KOH.

ATTENTION : KOH est très corrosive et hygroscopique ! Le KOH doit être au sol sous une hotte ventilée et servir immédiatement après la préparation.

1. Ajouter 30 mL de 1, 2-diméthoxyéthane au ballon tout en remuant.
2. Raccorder le ballon à l'azote et placez un septum en caoutchouc sur le col du matras.
3. Tout en agitant sous atmosphère d'azote, ajouter 2,75mL du cyclopentadiène par seringue. Permettre à ceci de remuer pendant au moins 10 min avant l'addition du fer.
4. Alors que la réaction est en remuant, ajouter une barre de remuer, 3,25 g de sol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et 12,5mL DMSO dans un ballon de Schlenk 50mL séparé. Placer une cloison sur le cou et remuer sous atmosphère d'azote, jusqu'à ce que tout le fer a dissout.
5. Canule de transférer la solution de fer à la solution de cyclopentadiényle sous atmosphère d'azote goutte à goutte au cours de 30 min. Une procédure plus détaillée, veuillez consulter la vidéo de « Synthèse d'un TI métallocène utilisant Schlenk ligne Technique » dans cette série de Chimie inorganique .

6. Une fois l'addition terminée, remuez pendant un 30 min supplémentaire.
7. Pendant ce temps, dans un becher de refroidir 45 mL de HCl de 6 M en ajoutant de la glace pilée (50 g) directement à la solution.
8. Une fois que la réaction est terminée, versez le mélange sur la pâte et remuez pendant quelques minutes. Cristaux orange devrait former.
9. Recueillir les cristaux sur un entonnoir Büchner (équipé de papier filtre) et laver le précipité avec de l'eau.
10. Laissez les solides à sécher à l'air



- purification du ferrocène. Purifier le produit par sublimation (pour une procédure plus détaillée, voir la vidéo de « Purification du ferrocène par Sublimation »).
- caractérisation du ferrocène .
- Préparer et recueillir un spectre de RMN H <sup>1</sup> du ferrocène .
- Recueillir un spectre IR du ferrocène .

## Théorie du champ cristallin et structure des composés inorganiques

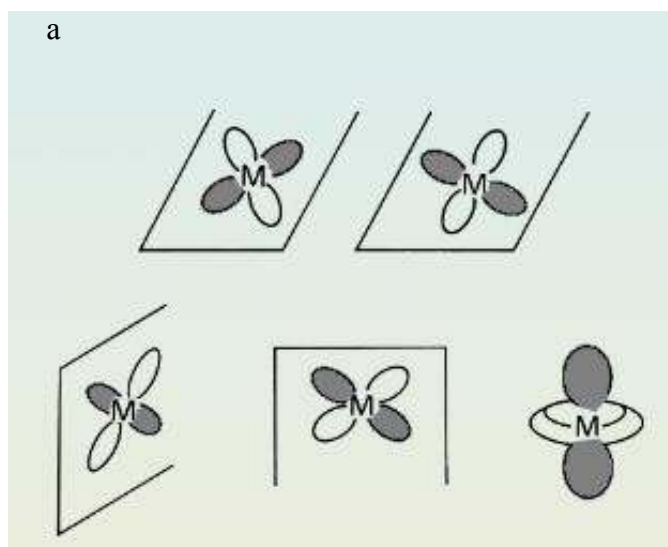


Figure 09 : Les cinq orbitales d d'un atome de métal

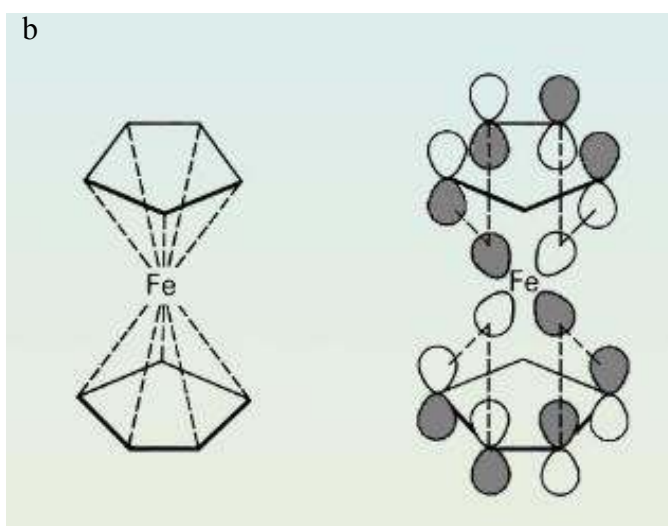


Figure 10 : Interaction entre les orbitales d de l'atome de métal

Et les orbitales des cycles pentadiényle

## VI. APPLICATIONS DU FERROCÈNE

Les applications du ferrocène dans la chimie sont en effet vastes.

De nouveaux catalyseurs complexes utilisant des dérivés ferrocéniques sont produits chaque jour.

Des polymères aux catalyseurs, aux composés chiraux, le ferrocène a attiré l'intérêt de nombreux chimistes. Les possibilités d'employer ce composé sont illimitées; ainsi il y a beaucoup de domaines de recherche sur le ferrocène qui n'ont pas encore été explorés.

Le ferrocène s'est avéré être l'un des composés les plus utiles et les plus intrigants dans les composés organométalliques et a apporté un grand changement à la communauté chimique.

### **Et voici quelques utilisations du ferrocène et ses dérivés :**

- Le ferrocène est utilisé, comme matière à ajouter au carburant, des puissants réacteurs puisque elle permet aux propriétés d'oxydation, d'augmenter l'énergie de la réaction, thermique ce qui donne au réacteurs une énergie supplémentaire de propulsion équivalent à 40% ,Comme, il peut être (le ferrocène) associé dans différents types de combustion, étant donné qu'il joue un rôle important dans la réduction de la fumée, le contrôle de la pollution et l'allongement de la durée de vie des réacteurs de propulsion .

Il peut être utilisé comme un facteur de protection dans le polyéthylène .

- Quelques dérivés du ferrocène peuvent être utilisés dans la protection des fines couches des pôles photoélectrochimiques .
- L'ajout du ferrocène fixe la polymérisation de la matière cellulosique et lui donne une certaine rigidité, contre la chaleur et l'air .
- Certains dérivés du ferrocène sont utilisés comme insecticides .
- Le ferrocène est utilisé dans l'amélioration de la stabilité thermique, du plastique et du caoutchouc.
- l'application biologique et pharmaceutique (fabrication des médicaments telle que : La pénicilline, céphalosporine, et réfamycines).
- La lutte contre certaines bactéries.

## VII. IMPORTANCE DU FERROCÈNE

Le ferrocène possède plusieurs atouts qui expliquent ses multiples applications. L'un de ses avantages, qui en fait un réactif de choix, de son prix qu'est peu élevé (autour de 175 €/kg +99 %). Le squelette ferrocénique possède une géométrie et un encombrement stérique, ce qui lui permet au sein d'un ligand d'éventuellement créer un environnement chiral approprié. Ainsi, une chiralité planaire peut être introduite si deux substituants différents sont greffés sur le même cyclopentadiène. Il peut être aussi utilisé comme un groupement possédant un encombrement stérique très important. Du point de vue de la réactivité, le ferrocène est facilement fonctionnalisé. Le ferrocène est un composé aromatique riche en électron et peut être engagé dans des réactions de substitution électrophile aromatique (3.106 fois plus rapide que pour le benzène). De plus, les réactions de lithiation et de dilithiation sont aussi possibles pour introduire de nombreux autres groupements. Le squelette ferrocénique est stable vis-à-vis de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène.

## CONCLUSION

L'absence de synthèse générale de ces composés, ainsi que les purifications de plus en plus compliquées lors de l'ajout des substituants, expliquent cette absence de développement. De plus, le faible nombre de ces dérivés actuellement connus, tout comme l'absence d'une base de données spécifique au ferrocène ne permet pas la prédiction de leurs propriétés.

L'objectif du projet Ferrodance est de combler ces vides par le développement d'une approche synthétique originale vers ces composés. Pour cela, nous allons développer des réactions de fonctionnalisation de liaisons C-H à l'aide de bases fortes pour introduire un atome d'halogène sur une position éloignée, particulièrement de façon énantiosélective. Des réactions de post-fonctionnalisation permettront ensuite l'accès à toute une gamme de ferrocènes polysubstitués comportant jusqu'à cinq fonctions chimiques différentes sur un même cycle. L'étude électrochimique des différents composés préparés nous permettra également de développer une méthode de purification facilement accessible à tout laboratoire et qui permettra de résoudre un problème de longue date : la difficile purification de ferrocènes présentant des propriétés physiques proches. Finalement, nous profiterons de la diversité structurale accessible à travers Ferrodance pour engager le développement de la toute première base de données dédiée aux ferrocènes. Son exploration permettra à terme la prédiction de relations structure-activité et guidera le choix rationnel d'un dérivé ferrocénique pour une applicationspécifique

\*La découverte d'un tel composé et de ses analogues a précipité la croissance dans le domaine de la chimie organométallique donnant suite à un prix Nobel.

# *CHAPITRE III :*

*Etude théorique des complexes  
à base de ferrocène.*

## I. INTRODUCTION

Dans ces dernières années, la conception de nouveaux dérivés ferrocéniques avait un intérêt considérable et attiré l'attention de nombreux groupes de chercheurs, en raison de leur utilité dans la synthèse organique, la chimie médicinale et dans des études électrochimiques.

### **Etude de la structure électronique du complexe organométallique à base du fer:**

Le ferrocène 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 mentionné faite par la technique des moindres carrés de matrice complète sur F<sub>2</sub>, y compris toutes les réflexions avec le programme SHELXL-1997 [7]. Les deux programmes utilisés sont disponibles 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 quantiques 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 résultats expérimentaux.

### **Optimisation de géométrie :**

Les calculs d'optimisation des géométries ont été effectués sur les ferrocènes au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G\* et LanL2DZ.

## II. Optimisation de géométrie

Les distances en (Å) , les angles en degré et les angles de torsion en degré pour l'isomère **para** complexe

### II.1. Etude de complexe de ligand M400 :

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

**Tableau 01** : Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å)

Bonds lengths	Exp	M 400 C <sub>s</sub> symmetry		M 400 C <sub>1</sub> symmetry	
		Calc 6- 31 g	Lan12dz	Calc 6- 31 g	Lan12dz
C1-C2	1.414(4)	1.43362	1.44688	1.43399	1.44687
C1-C5	1.419(4)	1.43362	1.44688	1.43330	1.44687
C2-C3	1.403(4)	1.42576	1.44096	1.42584	1.44107
C3-C4	1.411(4)	1.42795	1.44318	1.42795	1.44319
C4-C5	1.411(4)	1.42576	1.44096	1.42560	1.44107
C10-C9	1.398(5)	1.42737	1.44319	1.42748	1.44314
C9-C8	1.391(5)	1.42712	1.44291	1.42713	1.44289
C8-C7	1.389(5)	1.42752	1.44292	1.42729	1.44288
C7-C6	1.389(5)	1.42712	1.44291	1.42712	1.44289
C6-C10	1.396(5)	1.42737	1.44319	1.42757	1.44314
C1-C11	1.497(4)	1.50089	1.50440	1.50084	1.50438
C11-N1	1.452(3)	1.45930	1.47564	1.45964	1.47571
N1-C12	1.362(3)	1.36523	1.37736	1.36653	1.37733
C12-C13	1.400(4)	1.41813	1.42692	1.41534	1.42693
C13-C14	1.368(4)	1.38090	1.39561	1.38636	1.39561
C14-C15	1.373(3)	1.39989	1.40900	1.39548	1.40899
C15-C16	1.387(4)	1.39561	1.41315	1.39986	1.41314
C16-C17	1.364(4)	1.38611	1.39132	1.38098	1.39132
C17-C12	1.402(3)	1.41573	1.42895	1.41790	1.42895
C15-N2	1.437(3)	1.45213	1.45506	1.45240	1.45507
N2-O1	1.229(3)	1.23562	1.28613	1.23558	1.28612
N2-O2	1.232(3)	1.23566	1.28614	1.23559	1.28613
Fe-C1	2.019(2)	2.04012	2.11512	2.04001	2.11514
Fe-C2	2.032(3)	2.04808	2.11379	2.04760	2.11369
Fe-C3	2.044(3)	2.05397	2.11983	2.05330	2.11967
Fe-C4	2.036(3)	2.05397	2.11983	2.05372	2.11968
Fe-C5	2.029(3)	2.04808	2.11379	2.04815	2.11371

<b>Fe-CP1</b>	<b>2.032</b>	<b>2.0488</b>	<b>2.1164</b>	<b>2.04885</b>	<b>2.11637</b>
Fe-C6	2.040(3)	2.05466	2.12105	2.05463	2.12133
Fe-C7	2.029(3)	2.05355	2.11853	2.05352	2.11875
Fe-C8	2.020(3)	2.05355	2.11853	2.05387	2.11877
Fe-C9	2.019(3)	2.05466	2.12105	2.05529	2.12136
Fe-C10	2.028(3)	2.05421	2.12171	2.05459	2.12215
<b>Fe-CP2</b>	<b>2.0272</b>	<b>2.0541</b>	<b>2.12017</b>	<b>2.05438</b>	<b>2.12023</b>

**Tableau 02 :** Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/

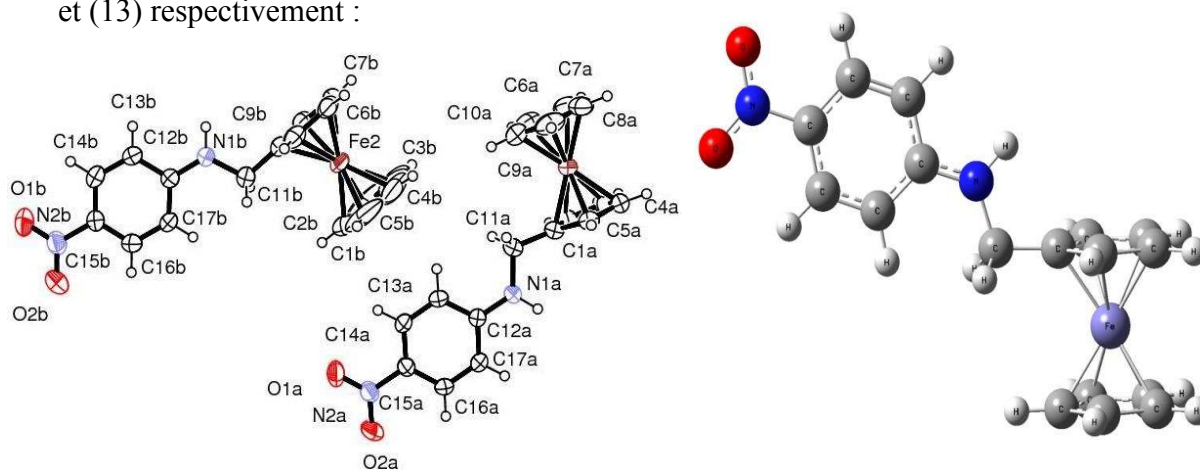
Bonds angles	Exp	M 400 C <sub>s</sub> symmetry		M 400 C <sub>1</sub> symmetry	
		Calc 6- 31 g	Lanl2dz	Calc 6- 31 g	Lanl2dz
C1-C11-N1	110.9	110.16569	110.44998	110.14956	110.45050
Fe-C1-C11	123.75	129.27224	126.78794	129.20628	126.77226
C5-C1-C11	126.9	126.23149	126.22035	126.29949	126.22142
C11-N1-C12	122.7	124.97766	124.48890	124.76665	124.48891
N1-C12-C13	121.9	121.80356	121.68372	121.88177	121.68384
N1-C12-C17	119.7	119.81330	119.81274	119.72207	119.81336
C13-C12-C17	118.4	118.38314	118.50353	118.39352	118.50280
C12-C13-C14	120.3	120.50860	120.53374	120.49139	120.53403
C13-C14-C15	120.1	119.88314	119.77246	119.88711	119.77236
C14-C15-C16	120.9	120.74634	120.82766	120.76021	120.82805
C15-C16-C17	119.3	119.53246	119.40838	119.49671	119.40827
C16-C17-C12	121.0	120.94632	120.95423	120.97096	120.95450
<b>C14-C15-N2</b>	119.7	119.66210	119.62980	119.64783	119.62968
<b>C16-C15-N2</b>	119.4	119.59156	119.54254	119.59192	119.54227
<b>C15-N2-O1</b>	119.0	117.95261	118.44874	117.94825	118.44778
<b>C15-N2-O2</b>	119.1	118.03429	118.52783	118.03346	118.52755
O1-N2-O2	121.9	124.01310	123.02344	124.01829	123.02467
C10-Fe-C1	106.61	107.46770	109.92337	107.62772	109.94183
C9-Fe-C5	106.84	107.56186	109.44011	107.66567	109.45143
C10-Fe-C2	122.79	123.18437	124.80349	123.73432	124.81590
C1-Fe-C4	68.77	68.94762	67.07037	68.94884	67.07552
C8-Fe-C4	108.60	107.11730	108.47147	107.02016	108.46625
C7-Fe-C2	124.61	122.59076	123.75195	122.05829	123.74605
C6-Fe-C3	123.78	122.70909	123.87330	123.07175	123.87241
C3-C4-C5	108.3	108.28115	108.00969	108.03978	108.00817
C4-C5-C1	108.0	108.02772	108.22175	108.29589	108.22275
Fe-C1-C5	69.85	69.76984	69.94329	69.78106	69.93954
Fe-C6-C10	69.46	69.65518	70.13826	69.66989	70.14842

C9-Fe-C7	67.63	68.41616	66.83392	68.40159	66.82263
C10-Fe-C7	67.32	68.39838	66.81630	68.39816	66.80311
C8-Fe-C6	67.37	68.41616	66.83392	68.40673	66.82292
C10-Fe-C6	40.13	40.65533	39.77237	40.65741	39.76410
C7-Fe-C4	123.86	122.40959	123.27642	122.71725	123.26984
C1-C11-H	109.5	109.91799	110.05604	109.84822	110.05801
C11-N1-H	119.2	116.73897	116.74332	116.36054	116.73956
Fe-C4-H	126.2	125.85570	125.29923	125.94138	125.42847
C9-C8-Fe	69.82	69.71454	70.19665	69.73079	70.20209

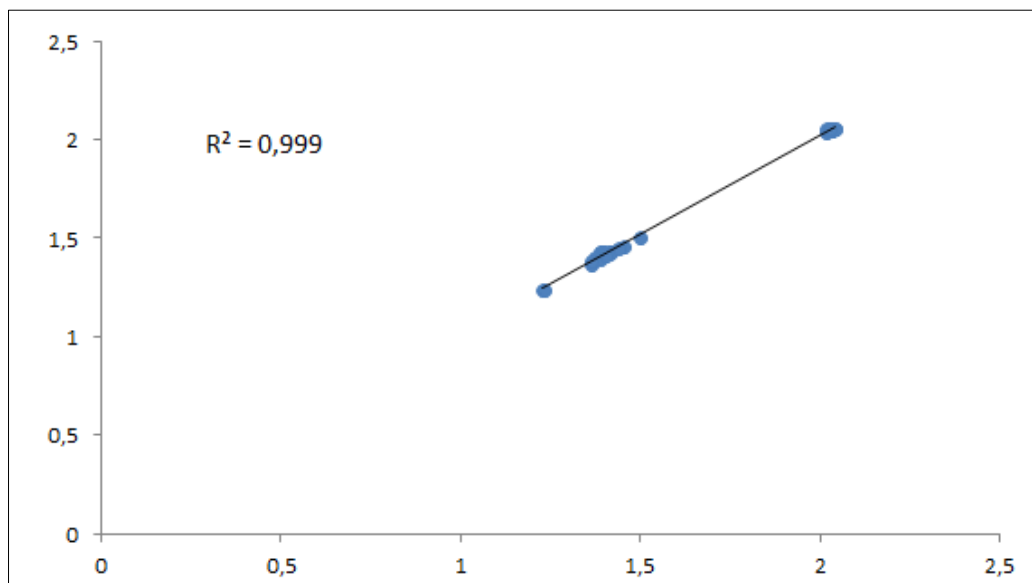
**Tableau 03** : Les angles de torsion dans le complexe :

ANGELS TORSION	Exp	M 400 C <sub>s</sub> symmetry		M 400 C <sub>1</sub> symmetry	
		Calc 6- 31 g	Lan12dz	Calc 6- 31 g	Lan12dz
C1-C11-N1-C12	-166.4	-180.00000	-180.00000	-177.68934	-179.98730
N1-C12-C13-C14	178.7	180.00000	180.00000	179.28403	179.99852
C13-C14-C15-N2	-177.3	-180.00000	-180.00000	-179.89297	-179.99958
C14-C15-N2-O2	179.8	180.00000	180.00000	179.92112	180.00000
C14-C15-N2-O1	-178.6	-180.00000	-180.00000	-179.92112	-179.99955
C14-C15-C16-C17	-1.5	0	0	-0.02016	0
N1-C11-C1-C5	-90.5	-87.39831	89.03256	-86.59463	-89.03007
C15-C16-C17-C12	-0.1	0	0	-0.00141	-0.00035
C1-C2-C3-C4	0.8	0.48589	0.06734	0.51150	0.07054
C10-C9-C8-C7	-0.3	-0.02881	-0.03481	-0.03789	-0.03001

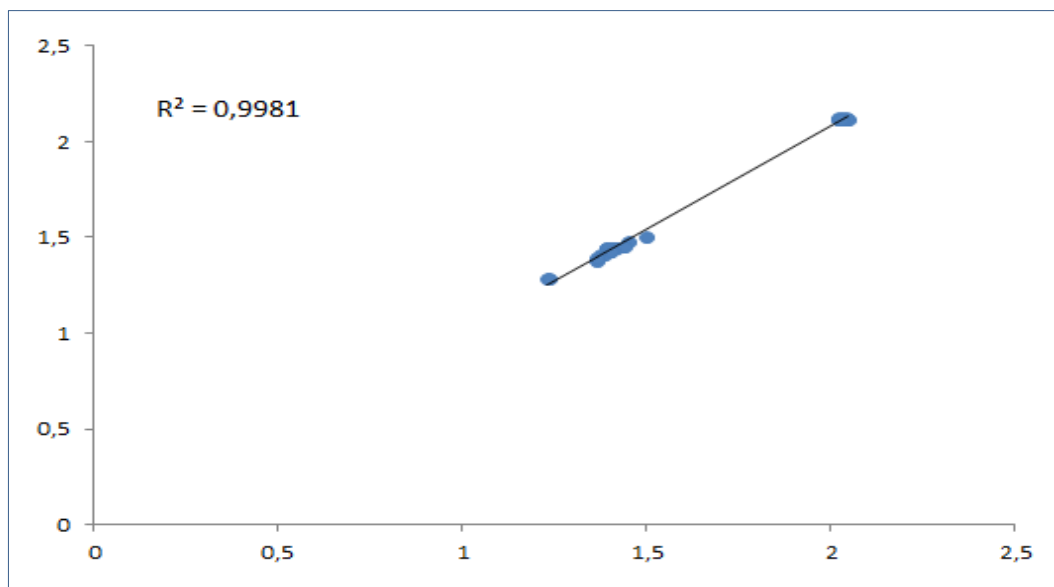
Les Tableaux (01) et (02) et (03) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théoriques. La structure moléculaire optimisée et 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 (12) et (13) respectivement :



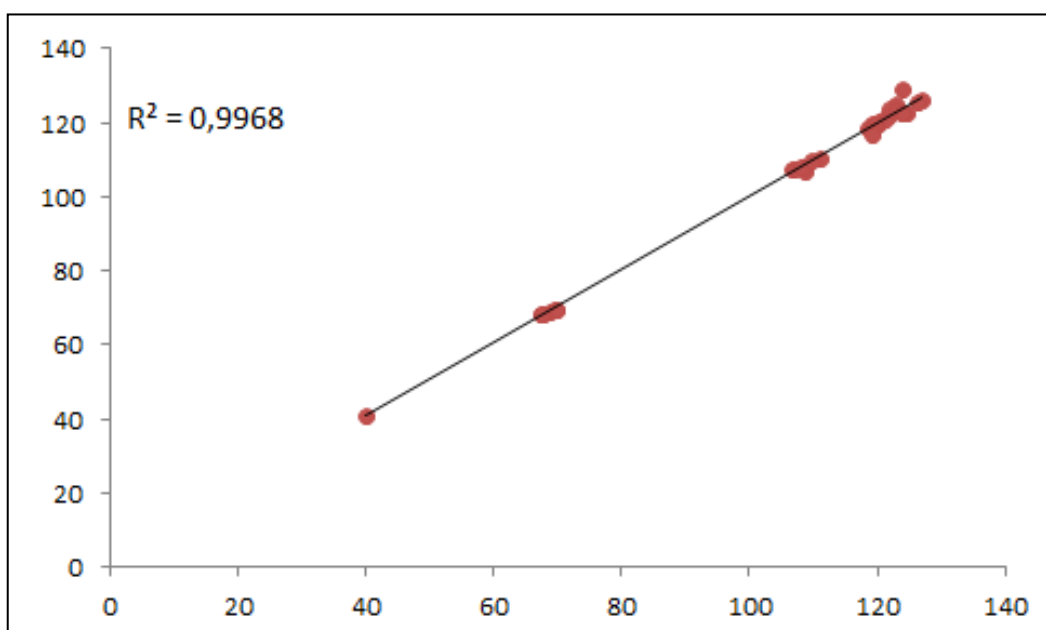
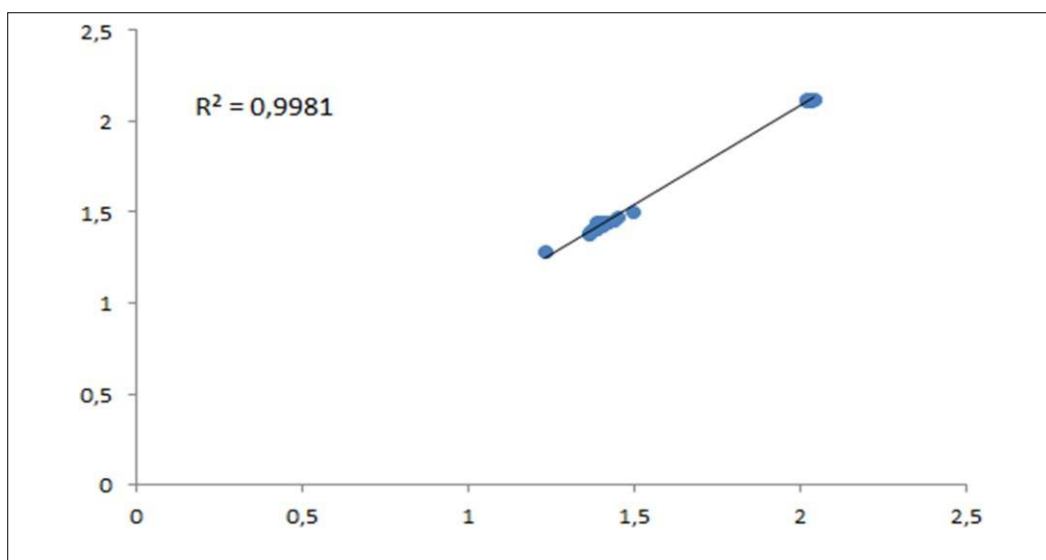
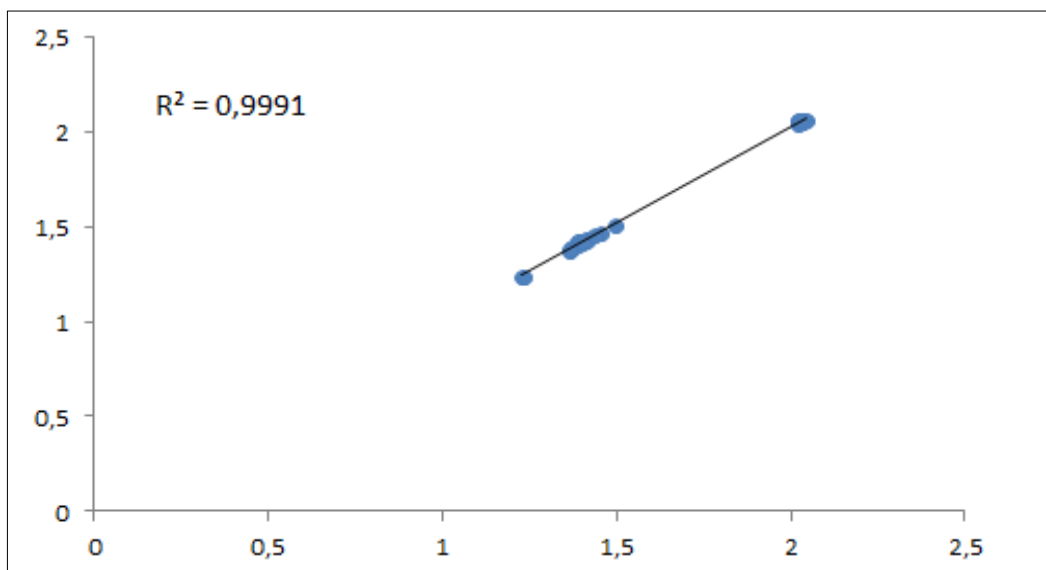
**Figure 11** : structure moléculaire optimisée du complexe.

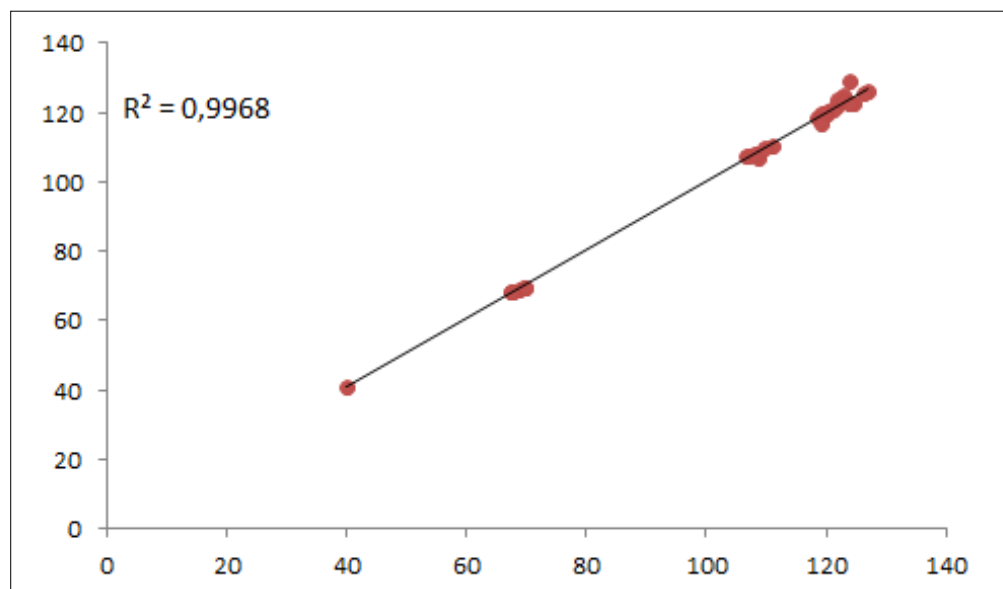
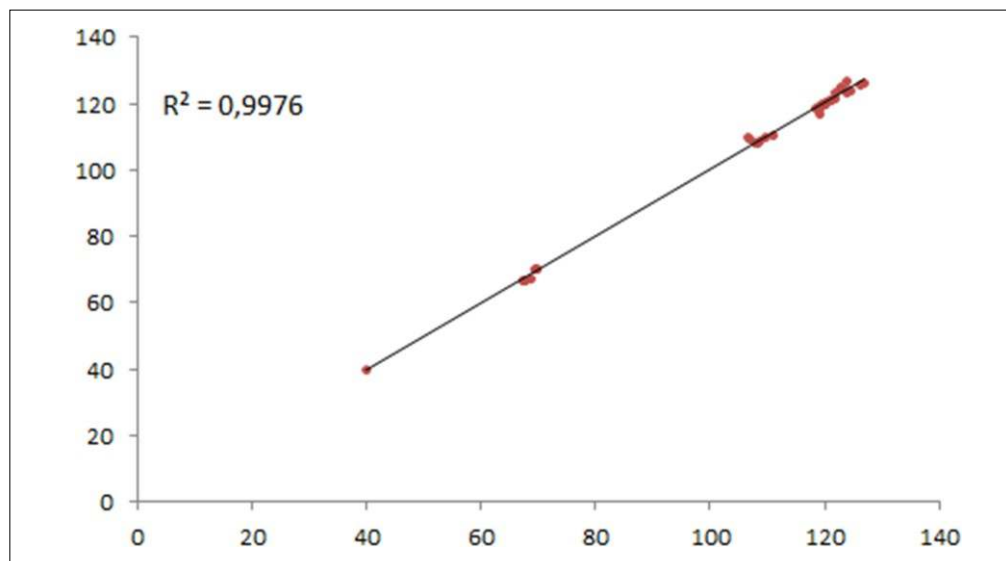


Graphe obtenu a l'aide d'un calcul DFT / B3LYP/6 au niveau 6-31G (d.p) pour l'isomère para symétrie Cs



Graphe obtenu a l'aide d'un calcul DFT / B3LYP/6 au niveau Lanl2dz pour l'isomère para symétrie Cs





**Figure 12** : Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (12) 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 (0,998575) pour les distances interatomiques et (0,997) 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

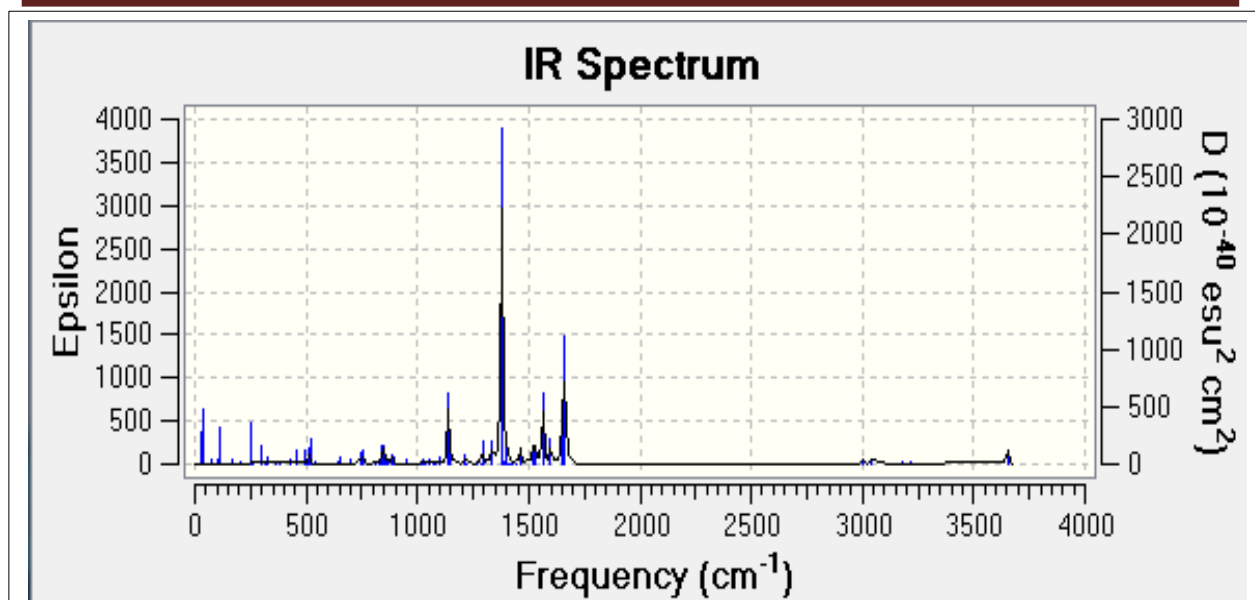
que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

**Tableau 04** : Fréquences des modes de vibration les plus intenses ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (6-31G et LANL2DZ) du complexe M400 .

Liaisons	Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration	Intensité
C-N (Amine)	1280.18	Elongation	Forte
C-C	1180	Elongation	Faible
Ctet -H	806.71- 1558.38	Déformation	Moyenne
C=C (aromatique)	1660.00	Déformation	Forte
C=O(amide primaire)	1423.72	Elongation	Forte
Ctet -H	1214.98	-Elongation	forte
Ctri -H	1387.981+	Déformation	moyenne

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

La figure 13 présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ. :



**Figure13** : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

## II. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

A partir du diagramme orbitélaire 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 :

$$\text{Le gap énergétique (LUMO} - \text{HOMO)} = 3.9337 \text{ eV}$$

$$\text{Le gap énergétique (LUMO+1} - \text{LUMO)} = 1.91 \text{ eV}$$

$$\text{Le gap énergétique (HOMO} - \text{HOMO-1)} = 0.019 \text{ eV}$$

Pour la localisation des orbitales moléculaire de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure 14 :

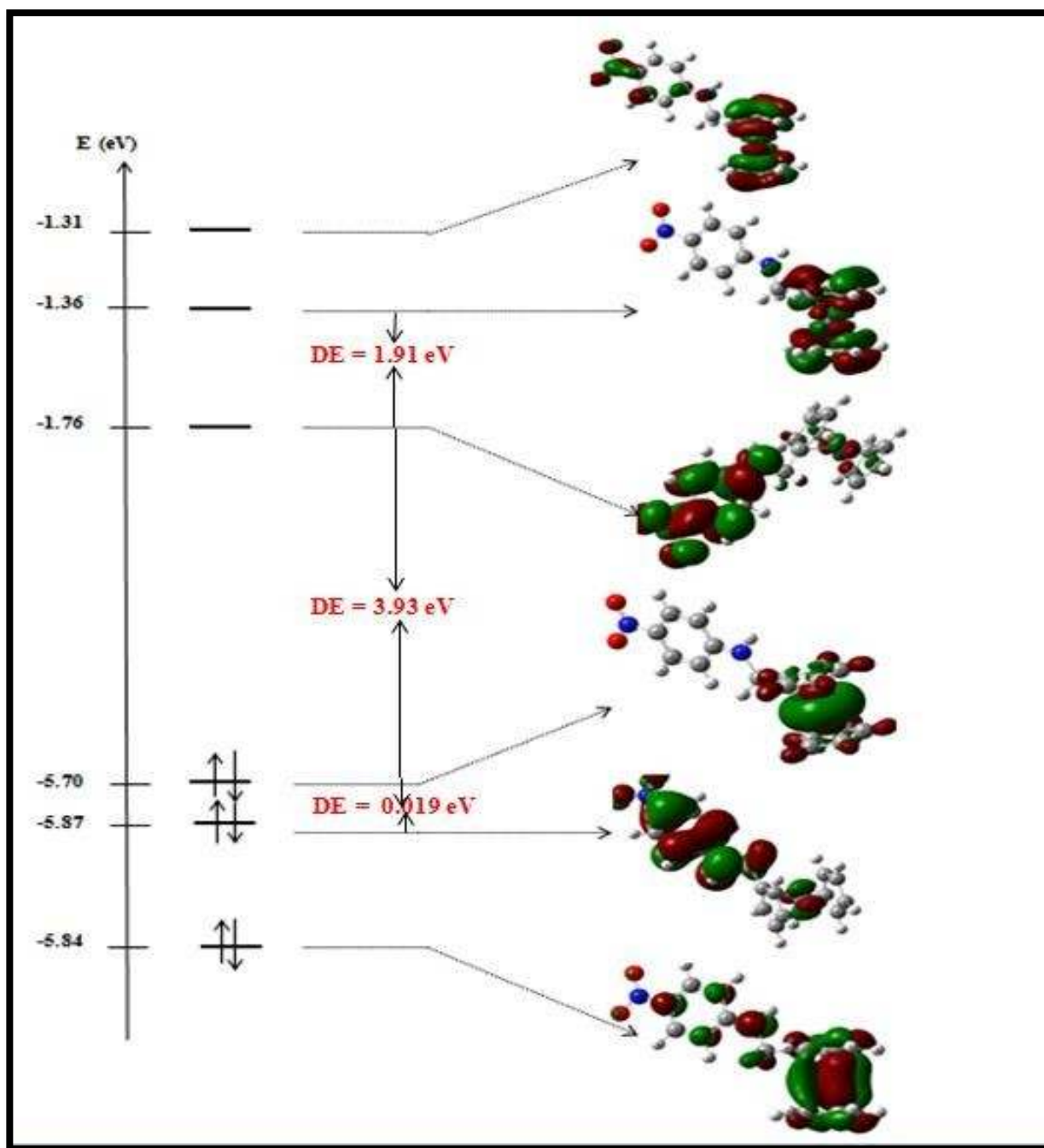


Figure14 : Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe M400

### III. Etude du complexe M200:

#### III.1. Optimisation de géométrie :

Les Tableaux (05) ,(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 obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau 6-31G (d,p) et LanL2DZ pour l'isomère méta symétrie CS et l'isomère sans symétrie C1

Bonds lengths	Exp	M200 C1 symmetry	
		Calc 6- 31 g	Lanl2dz
C1-C2	1.422	1.43265	1.44532
C1-C5	1.431	1.43260	1.44555
C2-C3	1.409	1.42621	1.44158
C3-C4	1.414	1.42694	1.44240
C4-C5	1.417	1.42552	1.44065
C10-C9	1.3852	1.42765	1.44312
C9-C8	1.424	1.42719	1.44303
C8-C7	1.392	1.42743	1.44299
C7-C6	1.355	1.42719	1.44277
C6-C10	1.351	1.42797	1.44366
C1-C11	1.496	1.50920	1.51319
C11-N1	1.464	1.45901	1.47381
N1-C12	1.355	1.35822	1.36950
C12-C13	1.417	1.43253	1.44227
C13-C14	1.392	1.40473	1.41793
C14-C15	1.361	1.38038	1.39045
C15-C16	1.383	1.40458	1.41923
C16-C17	1.368	1.38146	1.39126
C17-C12	1.407	1.42145	1.43239
C13-N2	1.439	1.44772	1.44857
N2-O1	1.218	1.23241	1.28282
N2-O2	1.226	1.24948	1.30237
Fe-C1	2.0338	2.04626	2.12018
Fe-C2	2.0336	2.04836	2.11242
Fe-C3	2.0407	2.05312	2.11670
Fe-C4	2.0399	2.05398	2.11943
Fe-C5	2.0369	2.04725	2.11361
<b>Fe-CP1</b>	<b>2.03698</b>	<b>2.04979</b>	
Fe-C6	2.037	2.05414	2.12095
Fe-C7	2.040	2.05385	2.11984

Fe-C8	2.022	2.05365	2.11957
Fe-C9	2.0079	2.05407	2.12160
Fe-C10	2.0228	2.05363	2.12187
<b>Fe-CP2</b>	<b>2.02594</b>	<b>2.05386</b>	

**Tableau 06 :** Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe M200 obtenus au moyen de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau au niveau 6-31G (d,p) et LanL2DZ pour l'isomère méta symétrie CS et l'isomère sans symétrie C1.

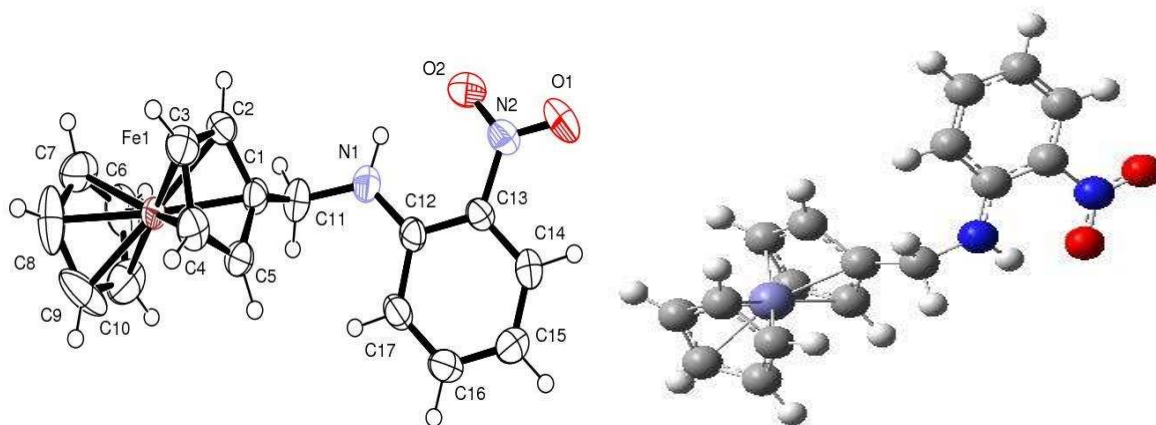
Bonds angles	Exp	M200 C1 symmetry	
		Calc 6- 31 g	Lanl2dz
C1-C11-N1	113.37	114.08550	114.27422
Fe-C1-C11	125.35	128.47074	126.07907
C5-C1-C11	127.70	125.34979	125.46168
C11-N1-C12	124.85	126.43910	126.03275
N1-C12-C13	123.36	122.61617	122.58545
N1-C12-C17	121.56	121.61818	121.39641
C13-C12-C17	115.08	115.75191	116.01427
C12-C13-C14	121.97	121.41278	121.48664
C13-C14-C15	120.60	121.00434	120.66329
C14-C15-C16	118.9	118.61248	118.86696
C15-C16-C17	121.4	121.29862	121.24068
C16-C17-C12	122.09	121.91710	121.72445
<b>C14-C13-N2</b>	115.82	116.26655	116.51055
<b>C12-C13-N2</b>	122.21	122.32052	122.00266
<b>C13-N2-O1</b>	119.25	118.81038	119.39004
<b>C13-N2-O2</b>	119.55	119.23512	119.43275
O1-N2-O2	121.20	121.95450	121.17721
C10-Fe-C1	112.61	107.55746	109.87739
C9-Fe-C5	113.12	107.48645	109.33243
C1-Fe-C4	68.97	68.88084	67.00513
C8-Fe-C4	115.45	107.02668	108.50377
C3-C4-C5	108.17	107.95477	107.97410
C4-C5-C1	108.14	108.45280	108.35002
Fe-C1-C5	69.54	69.55176	69.79143
Fe-C6-C10	70.00	69.63866	70.14142
C9-Fe-C7	67.64	68.42639	66.80914
C10-Fe-C7	65.98	68.42906	66.80038
C8-Fe-C6	66.66	68.42269	66.81442

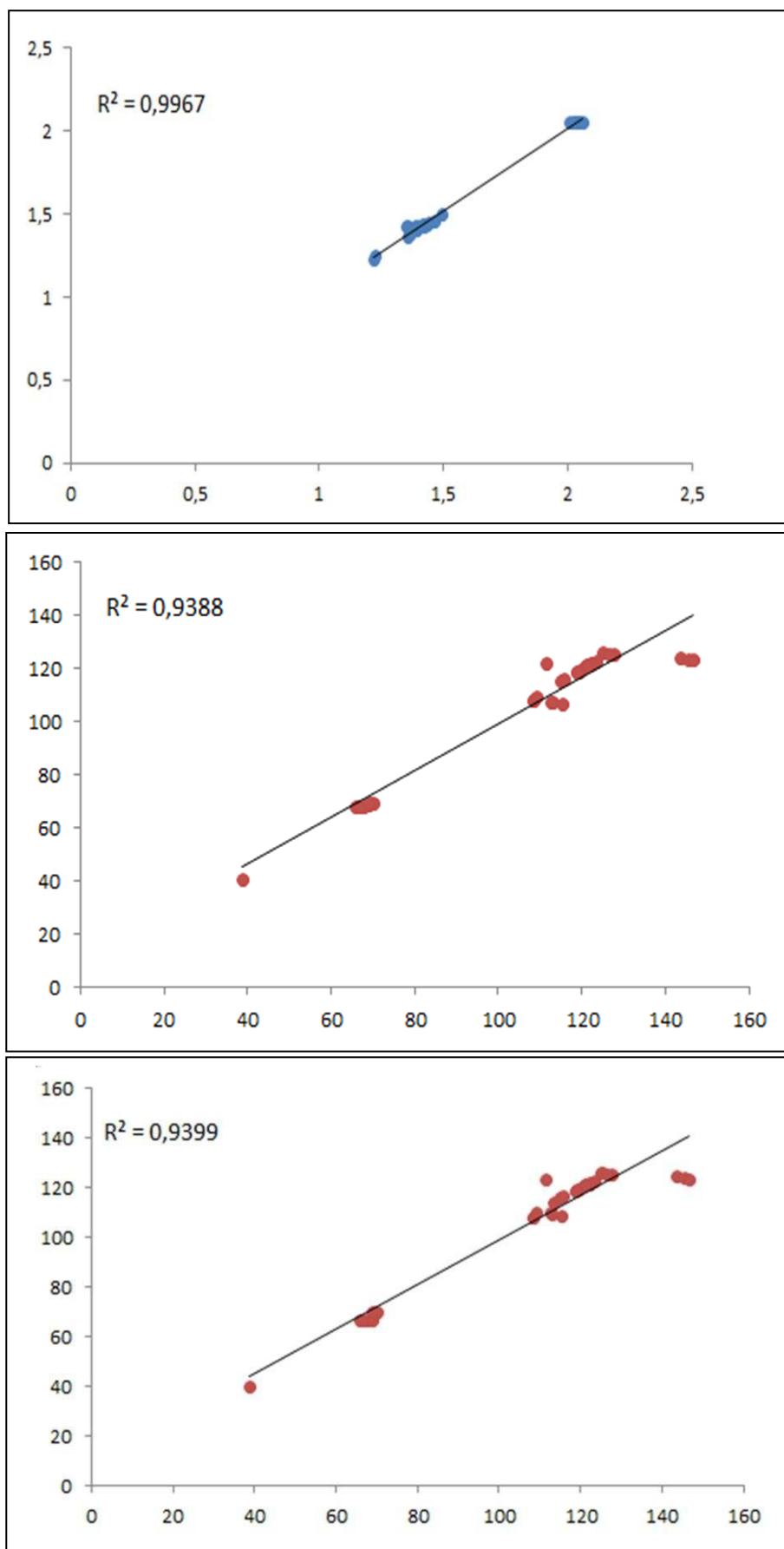
C10-Fe-C6	38.86	40.68443	39.78523
C1-C11-H	108.9	109.36438	110.26468
C11-N1-H	118.59	118.69906	118.87879
Fe-C4-H	126.4	125.80815	125.26985
C9-C8-Fe	68.78	69.68467	70.18431

**Tableau 07 :** Les angles de torsion dans le complexe M200

ANGLES TORSION	Exp	M200 C1 symmetry	
		Calc 6- 31 g	Lanl2dz
C1C11N1C12	82.3	83.23645	81.65787
N1C12C13C14	-180.0	-178.21082	178.8047
C15C14C13N2	-178.1	-179.79546	179.8689
C14-C13N2O2	170.6	179.97081	179.7416
C14-C13N2O1	-8.8	0.02217	-0.23866
C14C15C16C17	-0.1	-0.01810	-0.02653
N1-C11-C1-C5	-91.0	-81.65832	74.72472
C15C16C17C12	1.4	0.41181	0.49286
C1-C2-C3-C4	0.5	0.37886	0.06428
C10-C9-C8-C7	-0.15	-0.02592	-0.04761

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 (16) et (17) respectivement .

**Figure 15 :** Structure moléculaire optimisée du complexe M200



**Figure 16 :** Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (16) 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 (0.9967) pour les distances interatomiques et (0.93935) pour les angles respectivement et (0.99765) pour les angles de torsion

### III.2. Etude vibrationnelle :

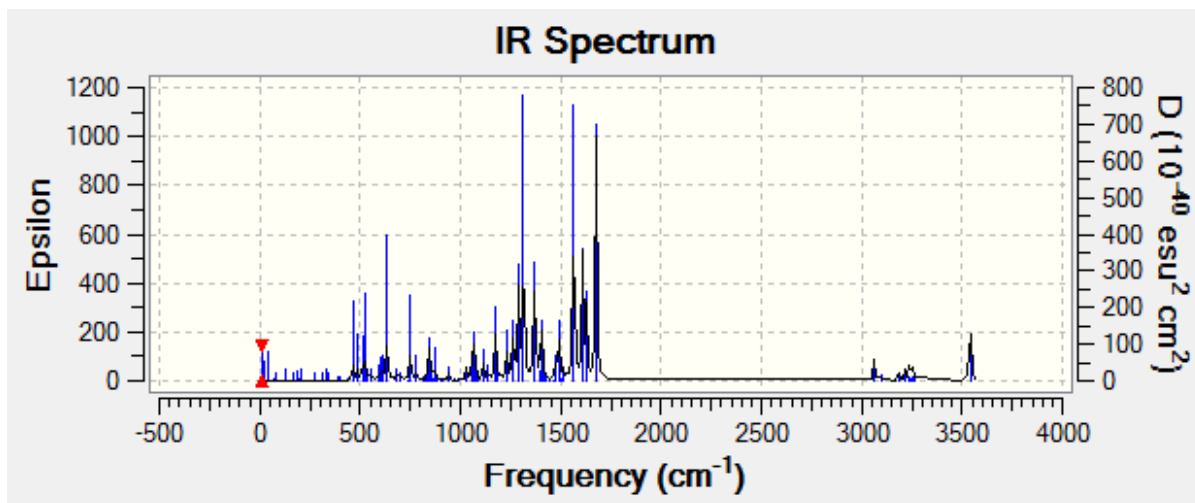
Dans le Tableau (08), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

**Tableau 08 :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (6-31G et LANL2DZ) du complexe M200 /

Liaisons	Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration	Intensité
C-N (Amine)	1565.34	Elongation	Moyenne
C-C	1371.77	Déformation	Moyenne
Ctet -H	1314.50	Déformation	Faible
C=C (aromatique)	1665.94	Elongation	Forte
C=O (amide primaire)	1609.68	Elongation	Forte
Ctet -H	1676.88	Déformation	Forte
Ctri -H	1625.91	déformation	moyenne

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

La figure (17) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



**Figure 17** : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe M200 obtenues à l'aide du DFT 6-31Gdp

#### III.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

A partir du diagramme orbitélaire 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) = 3.364 eV.

Le gap énergétique (LUMO+1 – LUMO) = 1.952 eV.

Le gap énergétique (HOMO – HOMO-1) = 0.012 eV.

Pour la localisation des orbitales moléculaire de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (18) :

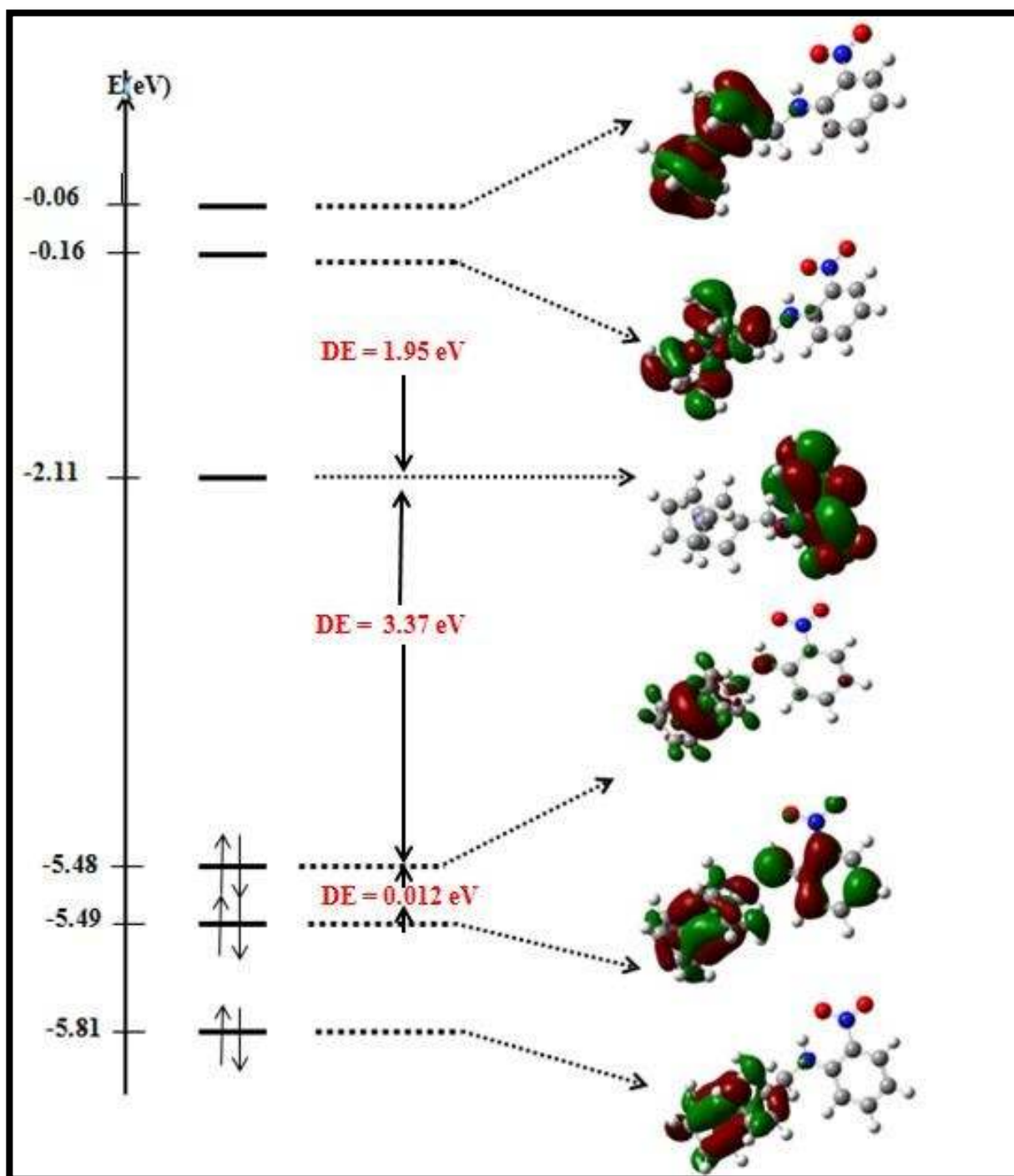


Figure 18 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe M200

**IV. Etude du complexe M300:****IV.1. Optimisation de géométrie :**

Les Tableaux (09) et (10) et (11) résument les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström (Å) et angles en degré (°) du complexe.

**Tableau 09 :** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe M300 obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau 6-31G(dp) etLanL2DZ

Bonds lengths	Exp	M 300 Cs symmetry		M 300 C1 symmetry	
		Calc 6-31 g	Lanl2dz	Calc 6-31 g	Lanl2dz
Fel-C1	2.016	2.04282	2.11835	2.04332	2.04332
Fel-C2	2.035	2.04868	2.11669	2.04912	2.04912
Fel-C3	2.031	2.05436	2.12288	2.05478	2.05478
Fel-C4	2.061	2.05436	2.12288	2.05414	2.05414
Fel-C5	2.024	2.04868	2.11669	2.04877	2.04877
Fel-C6	2.000	2.05724	2.12290	2.05714	2.05714
Fel-C7	1.995	2.05615	2.12329	2.05626	2.05626
Fel-C8	1.998	2.05420	2.12471	2.05395	2.05395
Fel-C9	2.007	2.05420	2.12471	2.05392	2.05392
Fel-C10	2.041	2.05615	2.12329	2.05555	2.05555
N2-O1	1.221	1.23098	1.27978	1.23090	1.23090
N2-O2	1.214	1.23210	1.28119	1.23199	1.23199
N2-C14	1.478	1.47461	1.47917	1.47455	1.47455
C1-C5	1.435	1.43303	1.44650	1.43338	1.43338
C1-C11	1.496	1.50077	1.50443	1.50064	1.50064
C2-C1	1.402	1.43303	1.44650	1.43237	1.43237
C2-C3	1.440	1.42555	1.44096	1.42537	1.42537
C3-C4	1.406	1.42762	1.44299	1.42756	1.42756
C5-C4	1.378	1.42555	1.44096	1.42574	1.42574
C6-C7	1.522	1.42662	1.44263	1.42659	1.42659
C6-C10	1.154	1.42662	1.44263	1.42664	1.42664
C8-C7	1.438	1.42692	1.44260	1.42699	1.42699
C9-C6	2.038	2.30864	2.33432	2.30868	2.30868
C9-C8	1.326	1.42766	1.44320	1.42764	1.42764
C9-C10	1.280	1.42692	1.44260	1.42688	1.42688
C1- C13	1.396	1.40759	1.41764	1.40603	1.40603
C12-C17	1.390	1.41505	1.42605	1.41386	1.41386
C13-C14	1.375	1.39203	1.40350	1.39246	1.39246
C16-C15	1.390	1.39669	1.40785	1.39246	1.39652
C16-C17	1.375	1.38879	1.40023	1.38911	1.38911
C2-H2	0.9300	1.08220	1.08164	1.08202	1.08202

C3-H3	0.9300	1.08151	1.08080	1.08154	1.08154
C4-H4	0.9300	1.08151	1.08080	1.08151	1.08151
C5-H5	0.9300	1.08220	1.08164	1.08240	1.08240
C6-H6	0.9300	1.08157	1.08107	1.08159	1.08159
C7-H7	0.9300	1.08153	1.08105	1.08156	1.08156
C8-H8	0.9300	1.08163	1.08117	1.08161	1.08161
C9-H9	0.9300	1.08163	1.08117	1.08165	1.08165
C10-H10	0.9300	1.08153	1.08105	1.08154	1.08154
C11-H11A	0.9700	1.09975	1.10120	1.09684	1.09684
C11-H11B	0.9700	1.09975	1.10120	1.10180	1.10180
N1-C11	1.442	1.45640	1.47315	1.46115	1.46115
N1-HN1	0.9422	1.00730	1.01188	1.00989	1.00989
C12-N1	1.366	1.37157	1.38459	1.38007	1.38007
C13-H13	0.9300	1.08061	1.08213	1.08054	1.08054
C14-C15	1.369	1.39064	1.40345	1.39041	1.39041
C15-H15	0.9300	1.08110	1.08284	1.08121	1.08121
C16H16	0.9300	1.08565	1.08682	1.08560	1.08560

**Tableau 10** : Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe M300 obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G(dp) et LANL2DZ

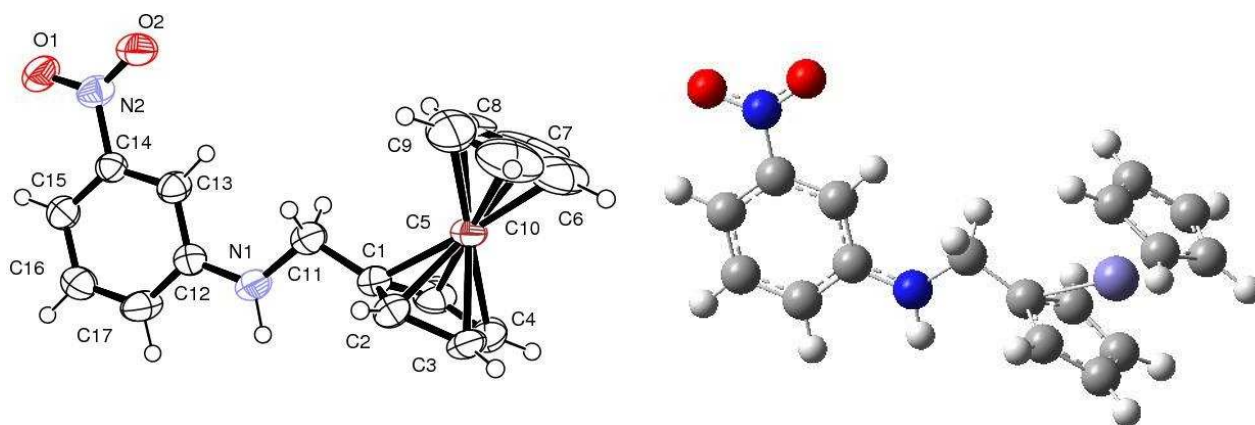
Bonds angles	Exp	M 300 Sc symmetry		M 300 C1 symmetry	
		Calc 6-31 g	Lanl2dz	Calc 6-31g	Lanl2dz
C1-C11-N1	111.66	110.33199	110.64096	110.32433	110.52280
Fe-C1-C11	123.07	128.22933	126.02670	128.20900	126.55116
C5-C1-C11	125.0	126.29159	126.24774	126.16656	126.24192
C11-N1-C12	122.70	117.10870	123.82609	122.50256	123.89920
N1-C12-C13	121.7	121.63269	121.48380	121.85845	121.50447
N1-C12-C17	120.0	120.28178	120.25878	120.00398	20.23762
C13-C12-C17	118.3	118.08553	118.25742	118.12051	118.25791
C12-C13-C14	118.3	119.02843	118.95341	119.05170	118.95185
C13-C14-C15	124.4	123.49364	123.48110	123.42463	123.48161
C14-C15-C16	116.8	117.08923	117.07009	117.14708	117.07084
C15-C16-C17	120.5	121.18028	121.19898	121.09545	121.19628
C16-C17-C12	121.6	121.12290	121.03900	121.15911	121.04151
C15-C14-N2	118.3	118.62120	118.65082	118.64742	118.64979
C13-C14-N2	117.34	117.88516	117.86809	117.92708	117.86860
C14-N2-O1	118.54	117.80593	118.35871	117.78778	118.36090

C14-N2-O2	118.55	117.93320	118.37779	117.91649	118.37639
O1-N2-O2	122.8	124.26088	123.26349	124.29573	123.26271
C10-Fe-C1	140.4	139.28663	140.40799	140.11439	124.48480
C9-Fe1-C5	143.4	139.63283	140.72325	140.54878	124.64651
C10-Fe-C2	113.9	111.54547	113.20971	111.86489	109.38918
C1-Fe1-C4	68.6	68.88608	66.96669	68.90045	67.08399
C8-Fe1-C4	144.2	139.33207	140.27344	140.29488	123.91692
C7-Fe1-C2	175.4	179.67997	179.54044	179.28311	158.85868
C6-Fe1-C3	113.4	111.34652	112.79394	111.74690	108.62507
C3-C4-C5	108.0	108.00691	107.98936	107.96099	107.98458
C4-C5-C1	109.5	108.31982	108.26082	108.33009	108.26208
Fe-C1-C5	69.5	69.71706	69.96643	69.69974	69.90376
Fe-C6-E10	75.4	69.66579	70.15299	69.64280	70.17463
C9-Fe-C7	66.3	68.35879	66.67281	68.36603	66.81306
C10-Fe-C7	65.8	68.30689	66.69064	68.31678	66.83388
C8-Fe-C6	68.9	68.32114	66.67383	68.32597	66.83467
C10-Fe-C6	33.2	40.58622	39.72286	40.59422	39.79468
C7-Fe1-C4	114.9	111.43682	112.98675	111.88752	108.62045
C1-C11-H11A	109.1	109.74672	109.91558	109.78144	109.93084
C11-N1-HN1	118.01	117.10870	117.15355	114.73664	117.11248
Fe1-C4-H4	127.6	125.46336	125.14512	125.43813	125.26859
C9-C8-Fe1	71.0	69.66564	70.14611	69.66238	70.13591

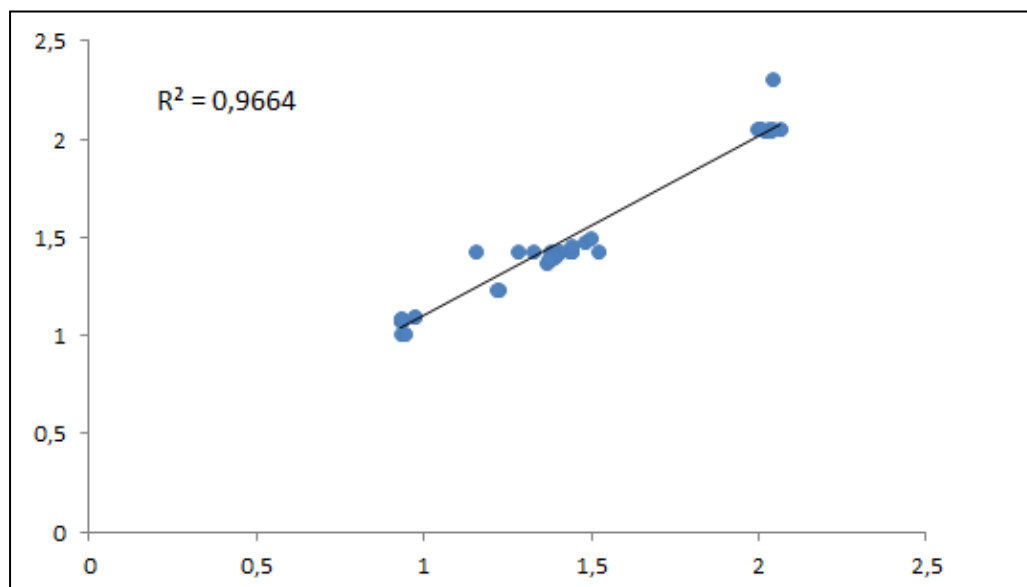
**Tableau 11** : Les angles de torsion dans le complexe de ligand M300 :

Angles torsion	Exp	M 300 Cs symmetry		M 300 C1 symmetry	
		Calc 6-31 g	Lanl2dz	Calc 6-31 g	Lanl2dz
C1-C11-N1-C12	178.0	180.00000	180.00000	-174.39138	179.99232
N1-C12-C13-C14	179.2	180.00000	180.00000	-178.04292	179.99858
C12-C13-C14-N2	179.3	180.00000	180.00000	179.96173	-180.00000
C13-C14-N2-O2	-1.9	0.00000	0.00000	-0.11483	-0.00221
C13-C14-N2-O1	-178.5	180.00000	180.00000	179.87926	179.99836
C13-C14-C15-C16	-1	0.00000	0.00000	0.07023	-0.00098
N1-C11-C1-C5	91.7	88.22476	89.54348	93.75976	89.26779
C15-C16-C17-C12	4	0.00000	0.00000	-0.07126	0.00073
C1-C2-C3-C4	-2.3	-0.41527	0.05706	-0.35326	0.07441
C10-C9-C8-C7	-0.2	0.00000	0.00000	-0.02736	0.03189

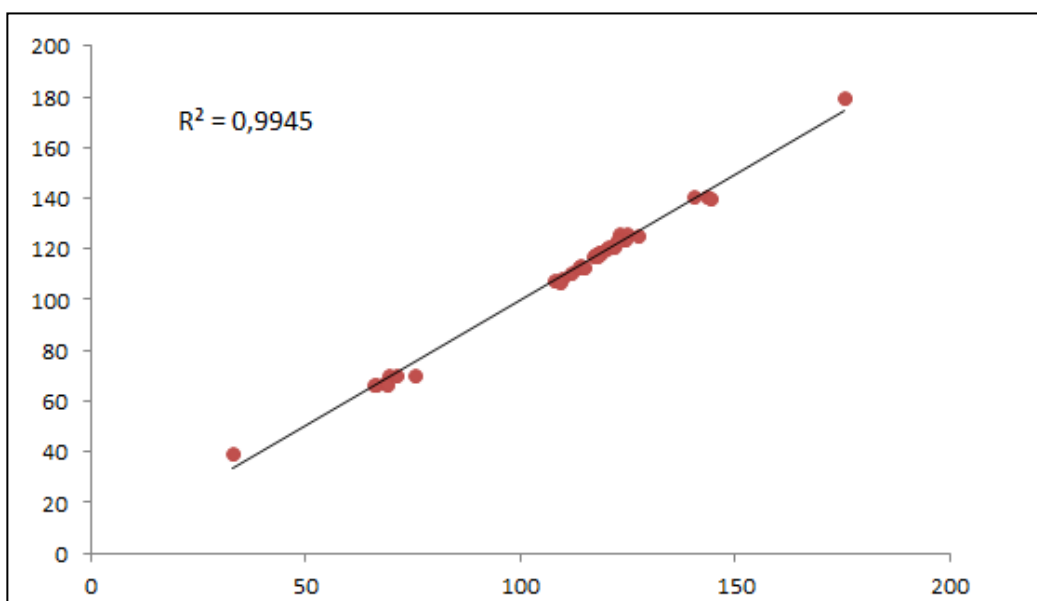
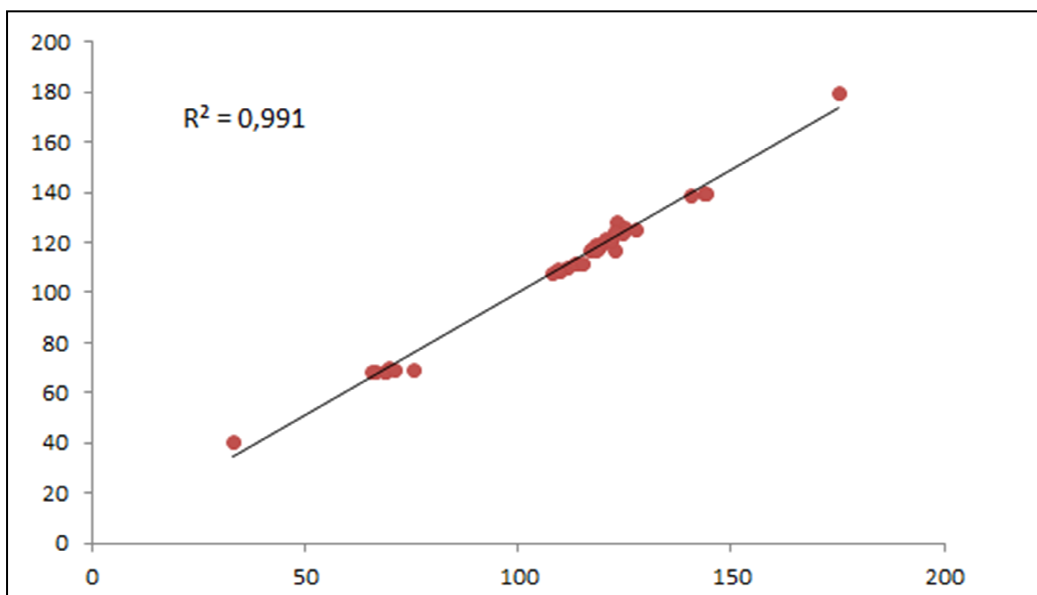
Les Tableaux (09) et (10) et (11) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théoriques. La structure moléculaire optimisée et 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 (20) et (21) respectivement

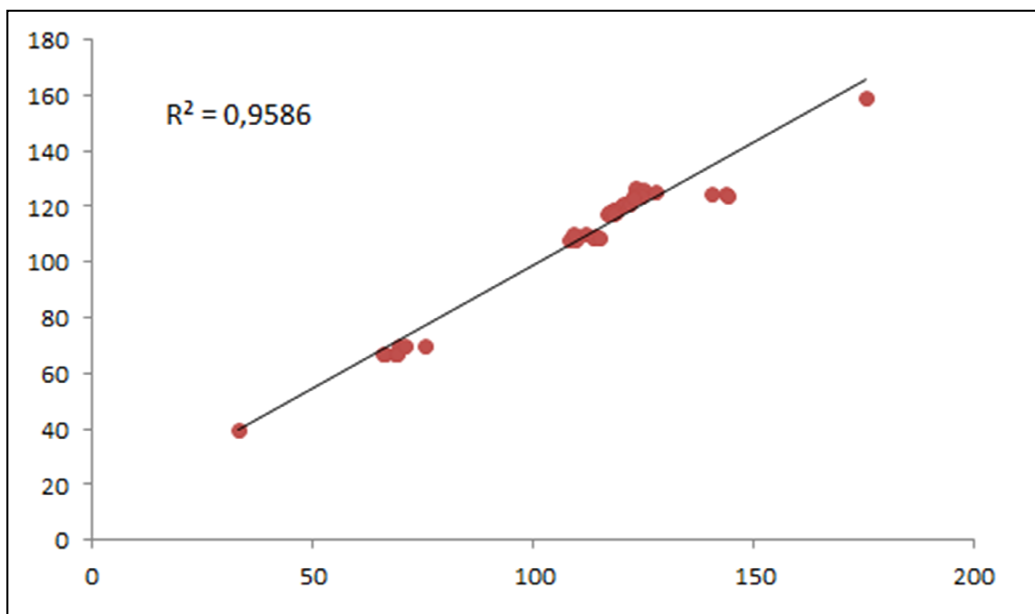


**Figure19** : structure moléculaire optimisée du complexe M300.









**Figure 20** : Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe

L'analyse des résultats de la figure (20) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constant de corrélation ( $R^2$ ) qui est égal (0.9577) pour les distances interatomiques et (0.981) pour les angles respectivement.

#### IV.2. Etude vibrationnelle:

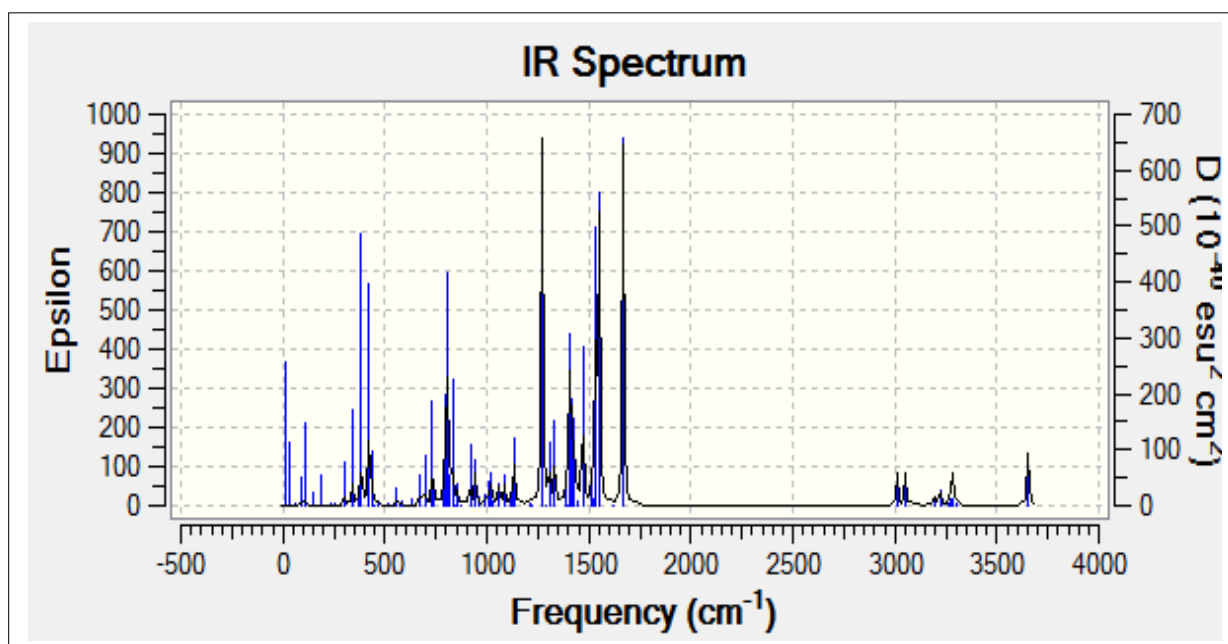
Dans le Tableau (12), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

**Tableau12** : Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $W_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/UB3LYP (6-31G etLANL2DZ) du complexe M300 :

Liaisons	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration	Intensité
C-N	1550.62	Elongation	Faible
C=C (aromatique)	1469.87	Elongation	Faible
C=O (amide primaire)	1271.60	Elongation	Forte
Ctet -H	1668.50	Déformation	Forte
Ctri -H	1403.69	Déformation	Moyenne
Cdi -H	1535.74	Déformation	Forte

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

La figure (21) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



**Figure 21** : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe M300 en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

#### IV.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

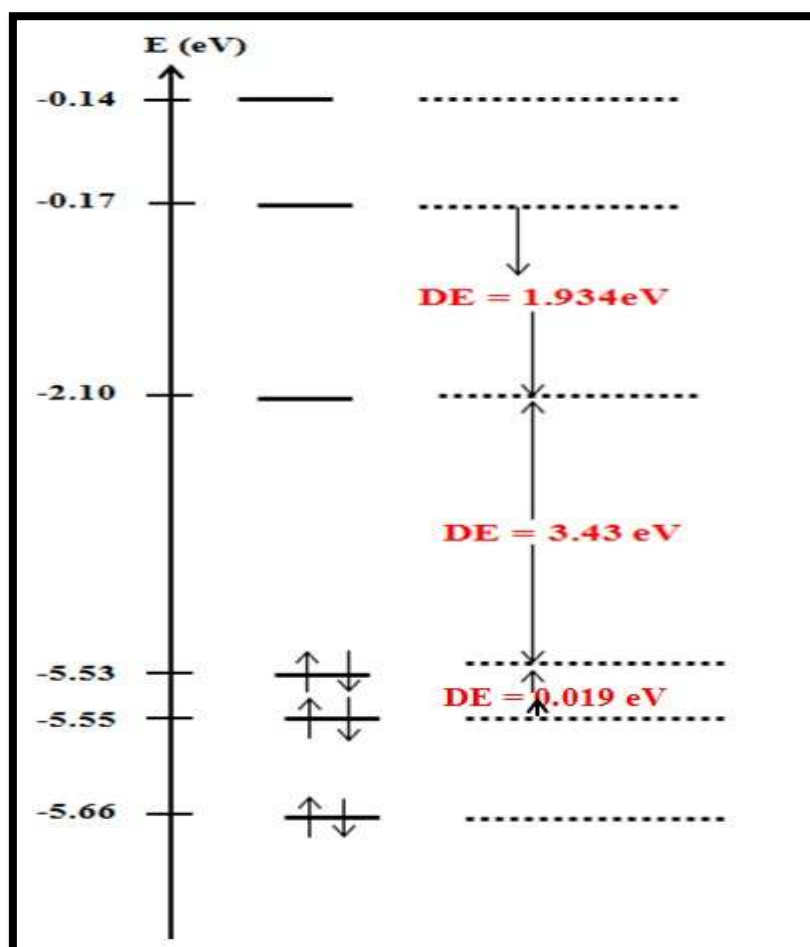
A partir du diagramme orbitélaire nous remarquons que les valeurs énergétiques des écarts HOMO/HOMO-1 et LUMO+1/LUMO sont plus importantes que la valeur de l'écart énergétique LUMO-HOMO ayants les valeurs suivantes :

Le gap énergétique (LOMO – HOMO) = 30.431 eV.

Le gap énergétique (LUMO+1 – LUMO) = 1.934eV.

Le gap énergétique (HOMO – HOMO-1) = 0.019 eV.

Pour la localisation des orbitales moléculaire de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (22) :



**Figure 22** : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe M300

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

### **Conclusion générale :**

Ce travail concerne une étude de la structure électronique des complexes (dérivé ferrocénique). 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 et B3LYP aux niveaux 6-31G\* et LANL2DZ, a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des complexes ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement (au moyen des calculs quantique ) et les résultats expérimentaux.
- Les modes des fréquences de vibration sont toutes réelles pour les complexes étudiés ce qui implique qu'ils présentent des états stationnaire.
- Les diagrammes orbitélaire obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP aux niveaux 6- 31G\* et LANL2DZ ont montrés que les écarts énergétiques HOMO/ LUMO sont moins important que tout les écarts énergétique HOMO-1/ HOMO et LUMO/ LUMO+1 ce qui justifier la stabilité de ce type de composé

## *Références bibliographiques*

## Bibliographies

- [1] Schrödinger, E., the non relativistic equation of the de Broglie waves, *Ann. Physik.* 1926, 79, 361.
- [2] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, 1990, 1-43.
- [4] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* 1970, 19, 553.
- [5]
- [6] (a) Slater. J. C. *Phys. Rev*, 1930, 36, 57; (b) *Ibid*, 1930, 42, 33.
- [7] Slater, J. C., Atomic shielding constants, *Physical Review*, 1930, 36, 57, *Analytic Atomic Wave Functions*, *Phys. Rev.* 1932, 42, 33.
- [8] Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. [London]*, 1950, 200, 542
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.*, **1963**, 85, 1202
- [10] Lischka, H.; Dyczmons, V. *Chem. Phys. Letters.* 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* 1974, 27, 209.
- [11] Hariharan , P. C.; Pople, J. A. 1973, 28, 213.; Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *Chem. Phys.* 1982, 77, 3654.
- [12] Raffanetti, R. C.J. *Chem. Phys.* 1973, 58, 4452.
- [13] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, *Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial*, 1994, 65-169.
- [14] Moller, C.; Plesset, M. S., Note on the approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133.
- [17] Steven., Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*, 1994, 171-227.
- [18] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev*, 1988, A38, 3098; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, 1997, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1998, 108 9624.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev*, 1988, B37, 785.
- [20] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, 2000.
- [21] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, 2003.

- [22] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, 1999, 132- 182
- [23] J. P. James, Stewart, Semi- empirical Molecular Orbital Methods, 1990, 45-81.
- [24] A .KHELEF «Synthèse et étude du comportement anodique de quelques
- [25] N-ferrocenyl-N- phenylalkanamides et N'-ferrocenyl-N'-phenylalkanehydrazides et étude structurale de leurs phases cristallines »,Thèse su Doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra, 30/10/2014
- [26] Melle M. Meriem « Etude des structures moléculaires et propriétés électroniques des complexes organométalliques sandwiches de métaux de transition »,thèse du doctorat, UNI ERSI E D'OU M EL BOUAGHI, 04 /12 /2016
- [27] R.Ahmedi « Estimation de logP de quelques dérivés ferrocéniques basée sur le concept de contributions des fragmentations du soluté LogP estimation of some ferrocene derivatives based on the concept of the contributions of fragmentations of solute » ,thèse du Doctorat en sciences, Université Mohamed Khider – Biskra, 18 /12/2013
- [28] Tamara M. Powers, département de chimie, Texas A & M University
- [29] R.l Durand, « Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques , Université Rennes 1, 2018. Français.
- [30] R.Ghallab, « Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferrocéniques et leur complexation avec le palladium », Diplôme de magister , Université de Constantine I
- [31] Encyclopedia Univesalis France
- [32] MELKEMI. N « Etude des corrélations entre les paramètres structuraux et les propriétés bioactives de quelques composés organiques », DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, Devant la commission d'examen
- [33] [http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/M1/MC402/CoursMC402\\_2007.pdf](http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/M1/MC402/CoursMC402_2007.pdf) .