

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



N°d'ordre:

N° de série:

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de:

DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

Naima BOUCHAKRI épouse ASSABAA

Mention : chimie

Option : Chimie Théorique

*Etude des propriétés électroniques et catalytiques de
complexes poly-métalliques*

Soutenue le 17/09/2014, Devant le Jury d'Examen :

Mr S.E Bouaoud	Professeur	Université d'Oum el-Bouaghi	Président
Mr J-F. Halet	Directeur de recherche-CNRS	Université de Rennes 1	Examinateur
Mr H. Merazig	Professeur	Université de Constantine 1	Examinateur
Mr L. Belkhiri	Professeur	Université de Constantine 1	Examinateur
Melle K. Deramchi	Maitre conférence A	Ecole National polytechnique-Alger	Examinatrice
Mr B. Zouchoune	Professeur	Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

Dédicaces

- *À la mémoire de ma MÈRE, que Dieu lui accorde sa sainte et immense miséricorde et l'accueil en son vaste paradis.*

- *Une pensée spéciale va à mon FRÈRE NOUREDDINE, qui aurait été très fier s'il était encore de ce monde, Que son âme repose en paix,*

- *À mon très cher PÈRE, le pilier de ma vie, pour son soutien moral, son affection, son amour et les efforts incommensurables qu'il a fournis pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit des sacrifices qu'il a consentis pour ma formation et ma progression.*

- *À ma seconde maman qui m'a beaucoup soutenue et encouragée pour aller de l'avant.*

- *À mes frères, leurs épouses et leurs enfants.*

- *À mon mari*

- *À ma belle famille*

- *À mes amies Samira et Yamina*

- *À tous Mes collègues de laboratoire*

À tous ceux que je viens de citer

À tous ceux que j'ai omis de citer...

...Je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale –URCHEMS-, université de Constantine 1, dirigé par Monsieur le Professeur BOUAOUD S.E., au sein du groupe de Chimie Théorique et Modélisation (responsable : Professeur Bachir ZOUCOUNE)

Avant tout, je bénis Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Bachir ZOUCOUNE, mon directeur de thèse, qui m'a guidée et suivie tout le long de la réalisation de ce travail. Son assistance précieuse dont il a fait preuve durant ces années de doctorat, ses conseils, ses compétences et la confiance qu'il m'a constamment témoignée, ont été pour moi très motivants.

Ma profonde gratitude et ma reconnaissance distinguée vont à Monsieur le professeur BOUAOUD Salah Eddine. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs et sincères remerciements pour avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Je remercie vivement les Professeurs J.F HALET, L. BELKHIRI, H. MERAZIG et le docteur K. DERAMCHI d'avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier tous les membres de l'équipe de chimie théorique ainsi que toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier ma famille pour son soutien irremplaçable, ainsi que mes amies et collègues pour leurs encouragements permanents. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

Chapitre I :

Partie A Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité	
1. Introduction	4
2. Rappels. L'équation de Schrödinger	5
3. Les méthodes hartree-Fock et post-Hartree-Fock.	7
4. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité.	10
4.1 Les bases modernes de DFT	12
4.2 La méthode de Kohn-Sham	13
4.3 Trou d'échange-corrélation	16
5. Approximations	18
a- LDA ou approximation de la densité locale	19
b- GGA ou approximation du gradient généralisé	20
c- Fonctionnelle hybride	21
6. Analyse Natural Bond Orbital (NBO)	22
7. Les succès et limites de la DFT	24
Références	25

Partie B Décompte électronique dans les complexes et théorie d'état de transition

1. Introduction	28
2. Le principe de la couche fermée (en anglais :« closed-shell requirement principle »)	28
3. La règle des 18 électrons	29
4. La théorie de l'état de transition	32
5. Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction	32
6. Etat de transition	33
Références	34

Chapitre II

Le ligand benzoquinoleine dans les complexe mono-nucléaire de métaux de transition

1. Introduction	36
2. Le ligand Benzoquinoleine	37
3. Le formalisme du comptage des électrons	41
4. Les Complexes de type $[L_3M(BQ)]$ et $[CpM(BQ)]$: ($L_3 = (CO)_3$), $M = Ti, Cr, V, Mn, Co, Fe$ et Ni)	43
5. Les complexes $(CO)_3Ti(BQ)$ et $CpV(BQ)$	43
6. Les modèles $(CO)_3Cr(BQ)$ et $CpMn(BQ)$	51
7. Les modèles $(CO)_3Fe(BQ)$ et $CpCo(BQ)$	55
8. Les modèles $(CO)_3Ni(BQ)$	62
9. Conclusion	67
Référence	68

Chapitre III

Chimie de coordination du ligand benzoquinoleine dans les complexes binucléaires de métaux transition

1. Introduction	71
2. Détails de calculs	71
3. Types de liaison et groupes de symétrie	72
4. Les complexes $(CpM)_2(BQ)$ et $[(L_3M)_2(BQ)] L_3=(CO)_3$ (M=Ti, V, Cr, Mn, Co, Fe et Ni)	74
5. Les complexes $[(CO)_3Ti]_2(BQ)$ et $(CpV)_2(BQ)$	76
6. Les complexes $[CpMn]_2(BQ)$ et $[(CO)_3Cr]_2(BQ)$	92
7. Les complexes $[CpCo]_2(BQ)$ et $[(CO)_3Fe]_2(BQ)$	97
8. Les complexes $[(CO)_3Ni]_2(BQ)$	104
9. Conclusion	108
Référence	109

Chapitre VI

Etude théorique de la formation des complexes organométalliques

1. Introduction	112
2. Méthodologie des calculs	112

3. Première partie

3.1 Synthèse	115
3.1.1 Préparation du $PtOs(CO)_4(SnPh_3)(PBU^t_3)[\mu-HC_2(H)Ph]$	115
3.1.2 Préparation du $PtOs(CO)_4(SnPh_3)(PBut_3)[\mu-H]$	117
3.2 Description géométrique des composés synthétisés	118
3.4 Résultats et discussion	120

3.3.1 Optimisation des géométries	121
3.3.2 Description orbitalaire du problème	123
3.3.3 Calcul des gaps HOMO/LUMO	124
3.3.4 Analyse des fragments et prédiction du mécanisme réactionnel	124
3.3.5 Analyse structurale des états de transition	130
3.3.6 Calcul de fragments	133
4. Deuxième partie	
4.1 Synthèse	138
4.1.1 Préparation du $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4](\text{R}'=\text{CH}_3)$	
4.2 Description géométrique du composé synthétisé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$	139
4.3 Résultats et discussion	140
4.3.1 Optimisation des géométries	140
4.3.2 Calcul des gaps HOMO/LUMO	143
4.3.3 Prédiction du mécanisme réactionnel	143
4.3.4 Effet du solvant sur la formation du composé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$	148
4.3.5 Calcul de fragments	151
5. Conclusion	155
Référence	156
CONCLUSION GENERALE	159
ANNEXE	162

Liste des abréviations :

ADF	Amsterdam Density Functional
DFT	Density Functional Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular orbital
OA	Orbital Atomique
OM	Orbital Moléculaire
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
OF	Orbitale Frontière
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree Fock
LSDA	Local Spin Density approximation
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
BQ	Benzoquinoleine
Cp-	Cyclopentadiényle
EVM	Electron de Valence du Métal
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr
NBO	Natural Bond Orbitals
ZORA	Zeroth Order Regular Approximation
TS	Transition state
TSS	Transition state search
LT	Linear transit
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
TST	Transition state theory

« Nous ne sommes peut être pas loin du temps où nous serons capables de soumettre la majeure partie des phénomènes chimiques aux calculs »

- Gay-Lussac -

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La compréhension des processus chimiques nécessite souvent des simulations effectuées à différents niveaux de la théorie. Les calculs de chimie quantique représentent aujourd'hui un outil puissant capable de répondre aux nombreuses questions liées à différentes propriétés moléculaires. Par exemple, les approches de chimie quantique sont utilisées pour déterminer le mécanisme d'une réaction donnée, les états de transition moléculaires impliqués, l'affectation et l'interprétation des caractéristiques subtiles d'un spectre particulier. Pour une réponse appropriée, le niveau de la modélisation doit être suffisamment fiable pour reproduire fidèlement la réalité chimique. Mais, au-delà des difficultés de la modélisation, les théoriciens ont à jeter un nouvel éclairage pour expliquer et rationaliser les données expérimentales.

Aujourd'hui, dans les domaines de la chimie computationnelle de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, de façon univoque, par sa densité électronique.

La chimie organométallique se définit comme la chimie des composés à liaisons métal-carbone. Plus généralement, elle concerne les transformations des composés organiques à l'aide des métaux de transition. L'activation d'un squelette carboné par ces métaux tels que le chrome, le fer et le manganèse ... etc. permet d'effectuer des molécules nouvelles donnant lieu, à de nombreuses applications : comme réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, en médecine et en biologie.

La connaissance des orbitales moléculaires d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des orbitales moléculaires est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres molécules.

Dans le cas idéal, connaître le mécanisme d'une réaction signifie connaître les positions exactes de tous les atomes, de toutes les molécules impliquées, du début à la fin de la réaction. L'étude du mécanisme réactionnel défini est extrêmement complexe, et il n'y a que quelques réactions très simples dont on puisse dire que le mécanisme est connu.

Pour commencer, une partie théorique rappellera les fondements théoriques de la chimie quantique et donnera une description des principales méthodes et approximations utilisées dans nos travaux. une deuxième partie fera appel au décompte électronique dans les complexes de métaux de transition.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand benzoquinoleine à $(\text{CO})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$ et Ni) et CpM ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}$ et Co). Nous évaluons la capacité d'électro-donation ou acceptation de ce ligand organique et analysons, également, la nature de la liaison métal-ligand, dans les espèces neutres en fonction du nombre des électrons de valence et ce pour donner un aperçu de la situation actuelle dans ce domaine de recherche.

Dans Le troisième chapitre, nous discutons les résultats de nos recherches théoriques effectués sur la structure électronique des complexes des métaux de transition bi-nucléaires de la benzoquinoleine de type $(\text{L}_3\text{M})_2(\text{BQ})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$ et Ni , $\text{L}_3 = (\text{CO})_3$) et $(\text{CpM})(\text{BQ})$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Co}$ et Mn). La benzoquinoleine (BQ) avec 14 électrons π agit comme un donneur d'électrons. Nous avons analysé au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tous les isomères possibles résultant de la complexation de trois cycles du ligand benzoquinoleine par deux fragments de type L_3M et CpM , et ce, dans le but d'évaluer les capacités de donneur ou d'accepteur d'électrons de ce ligand, ainsi que l'analyse de sa stabilité. De même, la nature des liaisons métal-ligand et métal-métal des espèces neutres sera analysée en fonction de la nature du métal et des capacités donneur ou accepteur du ligand auxiliaire lié à l'atome métallique.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous aborderons, dans deux parties, la formation des complexes $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ (première partie) et $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4](\text{R}'=\text{CH}_3)$ (deuxième partie), à partir de l'insertion respective d'un alcyne et un alcène. Suite à la compréhension du mode de formation de ces deux espèces, nous étudierons les effets de variations structurales sur ces complexes mais aussi les mécanismes réactionnels de la formation de ces complexes.

Chapitre I.

Partie A

Introduction à la théorie de

la fonctionnelle de la densité

1-Introduction

La modélisation moléculaire permet de fournir des informations qui sont inaccessibles par l'expérience ; ainsi pour connaître par exemple la structure d'un état de transition d'une réaction donnée, qui est impossible par voie expérimentale, on a recours aux méthodes d'analyses théoriques. Celles-ci reposent essentiellement sur la chimie assistée par ordinateur, qui regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Le nombre des études théoriques a augmenté ces dernières années grâce aux procédures très poussées de calculs et au développement des outils informatiques de plus en plus puissants.

L'utilisation de multiples codes de calcul disponibles n'est plus réservée aux chimistes et physiciens théoriciens, mais intéresse maintenant un large public de scientifiques, y compris les expérimentateurs.

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

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

2. Rappels. L'équation de Schrödinger.

La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de tenter, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger [1] :

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

qui permet d'accéder avec plus ou moins de précision aux distributions électroniques et aux informations associées. Pour des raisons pratiques, dans le cas où l'énergie E peut être exprimée directement en fonction de ψ , la résolution de l'équation (1) est avantageusement remplacée par la minimisation de $E|\psi\rangle$ connue sous le nom du principe variationnel, [2,3] conduisant à l'énergie de l'état fondamental E^0 :

$$E^0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (2)$$

Dans le cas d'un système moléculaire constitué de m noyaux et de n électrons, l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H} de l'équation (1) dans l'approximation des noyaux fixes de Born Oppenheimer [4] est de la forme (en unité atomique) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^0 + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

C'est-à-dire que \hat{H} est la somme d'opérateurs correspondants à l'énergie cinétique des électrons (T), l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau (V_{Ne}) et l'énergie potentielle de répulsion électron-électron (V_{ee}). L'équation (1) doit être résolue en respectant les conditions aux limites. Pour un système à n électrons de coordonnées spatiales r_i et de spin s_i , la fonction d'onde ψ doit être définie correctement en tout point et tendre vers zéro à l'infini. Elle doit aussi satisfaire le principe d'indiscernabilité des particules. Les électrons étant des fermions (particules de spin non entier), ψ doit également respecter le principe d'exclusion de Pauli [5], c'est-à-dire être antisymétrique (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons).

Soit ψ normée à l'unité :

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

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

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

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

Sa somme sur tout l'espace donne le nombre d'électrons n du système :

$$n = \int \rho(r) dr \quad (7)$$

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des *électrons indépendants* [5]. Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques effectifs $\hat{h}^{\text{eff}}(r_i)$. Les termes de répulsion électronique en $1/r_{ij}$ présents dans l'hamiltonien total du système (voir équation (3)) ne sont donc pas traités explicitement. La distribution spatiale de l'électron i est décrite alors par la spin orbitale ϕ_i telle que :

$$\hat{h}^{\text{eff}}(r_i) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (8)$$

L'énergie électronique totale du système (E) est alors égale à la somme des énergies monoélectroniques ε_i des spin-orbitales occupées :

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

Certaines méthodes semi-empiriques comme la méthode de Hückel étendue par exemple [6], font souvent appel à cette approximation qui, à cause de sa sévérité, conduit à des résultats qualitatifs plutôt que quantitatifs. Toutefois, en raison de leur simplicité d'utilisation, l'emploi à bon escient de ces méthodes reste d'actualité, notamment comme point de départ d'études plus quantitatives.

Des résultats de meilleure qualité peuvent être obtenus à l'aide de méthodes qui s'appuient sur l'approximation orbitalaire qui consiste à poser qu'une solution approchée de la fonction d'onde est un produit de fonctions monoélectroniques : les spins-orbitales.

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

$$\psi(x^n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

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

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

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

Les intégrales J_{ij} dites *coulombiennes* représentent les termes classiques (électrostatiques) de répulsion électronique entre les électrons i et j , tandis que les intégrales K_{ij} dites *d'échange* sont la conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde ψ . Celles-ci n'ont pas d'interprétation en terme de concept de physique classique.

Le modèle HF est résolu à l'aide du principe variationnel de l'équation (2) : E^{HF} est minimisé sous la contrainte de la conservation de l'orthogonalité des orbitales $\tilde{\phi}_i$ ($\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij} = 0$) qui est introduite à l'aide de la technique des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) [4,9] :

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

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

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

où \hat{F} , opérateur de Fock, a pour expression :

$$\hat{F} = \hat{h}^0(x_1) + \sum_i (J_i(x_1) - K_i(x_1)) \quad (i = 1, n) \quad (14)$$

Les opérateurs \hat{h}^0 , J_i et K_i sont respectivement les opérateurs monoélectroniques définis dans l'équation (3) et les opérateurs coulombien et d'échange (défini par son action sur une spin-orbitale $\tilde{\phi}_{i,j}(x_1)$) tel que le stipulent les équations suivantes:

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

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

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

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

Ces équations ne permettent pas a priori de trouver la solution exacte ψ^{HF} . En effet, l'opérateur \hat{F} contient les opérateurs \hat{J}_i et \hat{K}_i qui sont déterminés seulement si les solutions de l'équation (16) sont connues. En pratique, ce problème est résolu par voie itérative selon la méthode du champ autocohérent (SCF) et aboutit aux fonctions φ_i qui sont les spin-orbitales canoniques HF.

La méthode HF n'est pas une méthode à électrons indépendants. Par conséquent l'énergie électronique totale du système E^{HF} n'est pas égale à la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales occupées. En effet, une énergie ε_i fait intervenir l'interaction entre l'électron i et les $n-1$ autres électrons. Si l'on considère l'interaction de l'électron i avec un autre électron j , la somme $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ contient deux fois la répulsion électronique $i-j$. En étendant cette remarque à l'ensemble des électrons il vient que :

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

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

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

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons de spin opposé. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater ψ^{HF} comme

fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même endroit de l'espace, il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèle. Ceci introduit une erreur sur la fonction d'onde ψ^{HF} qui se répercute sur l'énergie électronique totale E^{HF} . Cette erreur dans l'énergie appelée énergie de *corrélacion* électronique E_c , [11] est souvent définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

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

La méthode de Hartree-Fock sous-estimant les énergies, l'énergie de corrélacion E_c est toujours définie négativement, c'est-à-dire qu'elle contribue comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

Toutefois, comparée aux énergies d'interaction coulombienne J et d'échange K , l'énergie E_c reste généralement très faible, à titre d'exemple, elle est de moins d'un demi eV dans la molécule d'eau, alors que les énergies coulombienne et d'échange sont respectivement de l'ordre de 500 et -10 eV [10]. La corrélacion électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes : la corrélacion dynamique qui concerne les paires d'électrons localisées autour d'un même noyau (et dont le traitement est l'un des points forts des méthodes DFT)[11c].

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

L'absence de corrélacion dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode HF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux noyaux comme cela devrait être le cas [10]. En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande comparée à la probabilité de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de *quasi-dégénérescence*, conséquence directe de l'impossibilité des fonctions ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

L'erreur de corrélacion peut être corrigée par la méthode d'interaction de configurations CI (Configuration Interaction) [11b], qui consiste à exprimer la fonction d'onde ψ non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

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

où ψ^0 est la solution exacte des équations de Hartree-Fock (état fondamental) et ψ un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction ψ^0 sont promus dans des spin-orbitales vacantes (états excités).

Les coefficients c_s sont déterminés selon le principe variationnel de l'équation (2). Cette méthode a comme conséquence de créer une distribution électronique totale moins "compacte" que celle fournie par l'approximation mono-configurationnelle c'est-à-dire de transférer une partie de la charge électronique attachée aux spin-orbitales occupées, vers des spin-orbitales vacantes. Lorsque l'espace ψ^{CI} est complet (c'est-à-dire lorsqu'une infinité de déterminants ψ^S est utilisée), ψ^{CI} s'identifie à la fonction d'onde exacte ψ^{ex} du système.

Bien qu'en pratique l'interaction de configuration soit tronquée à un certain nombre de déterminants judicieusement choisis, la convergence du processus SCF en fonction du nombre de configurations est très lente, et plusieurs centaines de milliers de configurations sont souvent nécessaires pour obtenir la majeure partie de l'énergie de corrélation. A titre d'exemple, le calcul de l'énergie de la molécule N_2 à 1 Kcal/mol près nécessite d'utiliser une expansion de 10^8 déterminant [12]. Des méthodes comme MCSCF (Multiconfiguration Self Consistent Field) ou CASSCF (Comple Active Space Self Consistent Field), souvent plus rapides que la méthode CI, sont utilisées lorsque les orbitales ϕ_i^{HF} sont mal adaptées à la description du système [11]. Ces méthodes autocohérentes qui ont recours à une fonction d'onde multiconfigurationnelle dès la première étape du calcul, s'appuient elles aussi sur le principe de minimisation de l'équation (2), mais à l'inverse des méthodes CI, les coefficients c_s et les déterminants ψ^S sont simultanément optimisés. Une alternative à l'interaction de configurations consiste à introduire une partie de l'énergie de corrélation à l'aide de la technique des perturbations [11]. Ces méthodes appelées Moller-Plesset (MPn), sont moins coûteuses mais aussi généralement moins performantes.

4. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité.

Une fonctionnelle $F(f)$ est une fonction qui a pour variable de base la fonction f , c'est-à-dire qu'une fonctionnelle fait correspondre un scalaire à une fonction. Un exemple de fonctionnelle est donné par $E^{HF}[\psi^{HF}]$ dans l'équation (17) qui donne l'expression de l'énergie E^{HF} à partir de la fonction d'onde ψ^{HF} . Une fonctionnelle est dite *locale* si elle dépend

exclusivement de f et *non locale* si elle dépend en plus de f d'autres grandeurs telles que le gradient (∇) ou le laplacien (Δ) de f .

L'idée centrale de la fonctionnelle de la densité électronique est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction $\psi(x^n)$ ($4n$ variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique $r(x)$ (4 variables) [13]. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

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

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

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

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

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

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

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

et $E_{xc}[r]$ est la fonctionnelle *d'échange et de corrélation* qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange ($E_x[r]$) et d'une fonctionnelle de corrélation ($E_c[r]$)

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

Les premiers travaux sur la DFT datent d'avant les années 1930, avec Thomas et Fermi (1927) qui eurent l'idée de traiter les électrons du système par un gaz homogène d'électrons libres *non interagissant*, conduisant à une forme analytique de l'énergie [14]. Dans leur modèle, l'interaction électronique V_{ee} est limitée à la seule répulsion coulombienne classique $J[r]$. Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac y ajoute, quelques années plus tard (1930), une fonctionnelle d'échange, elle aussi calculée analytiquement [15]. Le problème majeur de ces modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche des atomes et à traiter la liaison chimique [16]. En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes [16]. En 1935, Von Weisacker a l'intuition qu'il est important de prendre en compte

l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule [17]. En s'appuyant sur des travaux de Wigner (1932) [18], il propose d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique. Il est en effet important de calculer le plus précisément l'énergie cinétique T , puisque celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système, toute approximation de T ayant des répercussions dramatiques sur l'énergie totale. Si elle autorise la liaison chimique, cette nouvelle fonctionnelle de Von Weisacker, présente pourtant encore de grosses carences parmi lesquelles, l'impossibilité d'avoir des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation [13]. Un peu plus tard (1951), Slater introduit la méthode X_a , faisant intervenir les équations obtenues à l'époque par approximation des équations de Hartree-Fock dans lesquelles le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité identique à un scalaire proche de celui donné précédemment par Dirac [19].

4.1 Les bases modernes de la DFT

En 1964, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie d'un système ne dépend que de sa densité électronique [20]. Ce premier théorème établit la correspondance univoque entre le potentiel externe $v(r)$ de l'équation (22) et la densité $r(r)$. Puisque la densité électronique $r(r)$ détermine n au travers l'équation (7), elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^0 et les propriétés électroniques associées. Ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr = F^{HK}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (25)$$

où F^{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, définie indépendamment du potentiel externe $v(r)$, c'est-à-dire pour n'importe quel type de champ externe (pas nécessairement coulombien).

Le second théorème proposé par Hohenberg et Kohn justifie l'utilisation du principe variationnel dans l'espace des densités électroniques $r(r)$ [20], il s'écrit de la même manière que celui de l'équation (2) qui opère dans l'espace des fonctions d'onde :

$$E^0 = E_v[\rho^0] = \min_{\rho} E_v[\rho] = \min_{\rho} F^{HK}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (26)$$

L'indice v dans E_v est là pour souligner que le principe variationnel exprimé dans l'équation (26) s'applique exclusivement à des densités v -représentables, c'est-à-dire à des densités qui correspondent bien à un potentiel externe $v(r)$ au travers du premier théorème de Hohenberg et Kohn. Malheureusement, les conditions pour qu'une densité soit v -représentable sont inconnues [13].

Par conséquent, l'utilisation telle quelle du principe de minimisation de l'équation (26) est impossible, puisqu'il peut conduire sans contrainte de v-représentabilité à des densités qui ne sont plus v-représentables, c'est à dire dépourvues de sens physique.

La difficulté peut être contournée si la densité r^0 est seulement n-représentable, c'est-à-dire positive ou nulle en tout point de l'espace et obtenue à partir d'une fonction d'onde antisymétrique Ψ^0 [13, 21].

Levy [22] a montré en 1979 que parmi l'infinité de fonctions d'onde Ψ qui s'intègrent en r^0 , la fonction d'onde Ψ^0 de l'état fondamental est celle qui minimise la quantité $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ telle que:

$$F[\rho^0] = F^{HK}[\rho^0] = \langle \Psi^0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (27)$$

où le potentiel externe n'intervient pas. L'équation de minimisation de l'énergie (27) peut alors se réécrire en faisant disparaître la contrainte de v-représentabilité au profit de la seule contrainte de n-représentabilité de la façon suivante :

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

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

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

Conduisant aux équations d'Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

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

4.2 La méthode de Kohn-Sham

Si la densité électronique d'un système est définie à partir de spin-orbitales f_i d'occupation n_i ($0 \leq n_i \leq 1$), elle s'exprime de la façon suivante :

$$\rho(r) = \sum_i n_i \sum_s |\phi_i(r,s)|^2 \quad (0 \leq n_i \leq 1) \quad (31)$$

Les spin-orbitales f_i sont les fonctions propres de l'hamiltonien contenant le terme V_{ee} défini dans l'équation (3). Dans ce cas, l'énergie cinétique du système est :

$$T = \sum_i n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \phi_i \right\rangle \quad (0 \leq n_i \leq 1) \quad (32)$$

En 1965, Kohn et Sham [23] proposent de calculer l'énergie cinétique T à partir de spin-orbitales f_i représentant un système d'électrons sans interaction, ayant la même densité ρ que le système étudié telle que :

$$\rho(r) = \sum_i \sum_s |\phi_i(r,s)|^2 \quad n_i = 0, 1 \quad (33)$$

Pour un tel système dont l'hamiltonien \hat{h}_s ne contient plus de terme V_{ee} ,

$$\hat{h}_s = \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_i v_s(r_i) \right] \quad (34)$$

La fonction d'onde Y^s de l'état fondamental est alors un simple déterminant de Slater du même type que celui de l'équation (10). Les spins-orbitales f_i sont les n plus basses orbitales de l'hamiltonien monoélectronique \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_i v_s(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (35)$$

Pour un tel système, l'énergie cinétique T_s est de la forme :

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (36)$$

Cette définition de l'énergie cinétique T_s fait malheureusement réapparaître la contrainte de n v-représentabilité de la densité puisque celle-ci s'appuie sur les spin-orbitales f_i obtenues à partir de l'équation (34), dans laquelle figure le potentiel externe $v(r)$. La contrainte de v-représentabilité de la densité peut être supprimée de façon analogue à celle développée par Levy dans le cadre de l'approximation de Hohenberg et Kohn.

Selon le modèle de Kohn et Sham, la fonctionnelle énergie du système s'écrit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (37)$$

L'énergie cinétique T_s ne s'identifiant pas à la véritable énergie cinétique T du système (les équations (21) et (37) sont différentes), la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (38)$$

Les équations d'Euler-Lagrange précédemment établies pour le cas général dans l'équation (32), peuvent maintenant s'écrire :

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

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

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

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

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

par une méthode autocohérente. En pratique, on procède comme pour le modèle HF en partant de spin-orbitales d'essai $\tilde{\phi}_i$. L'écriture du principe variationnel sous la contrainte d'orthogonalité des $\tilde{\phi}_i$ conduit aux équations couplées de Kohn-Sham :

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

La diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) par une transformation unitaire assure le passage entre fonctions d'essai non orthogonales $\tilde{\phi}_i$ aux fonctions orthogonales $\tilde{\phi}_i$. Ces équations sont résolues par technique SCF conduisant à des spin-orbitales f_i qui sont les spin-orbitales canoniques de Kohn-Sham définies dans l'équation (41).

Du fait que le modèle de Kohn-Sham ne soit pas un modèle à électrons indépendants à l'instar du modèle HF, l'énergie électronique totale du système E^{KS} n'est pas la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales $\tilde{\phi}_i$ occupées. En fait :

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

Même si les équations de Kohn-Sham (42) ont la même forme que les équations HF (16), en ce sens qu'elles mettent en jeu des opérateurs monoélectroniques dont les fonctions propres sont des spin-orbitales, elles sont en réalité sans véritable point commun ; En effet, la théorie KS est par principe exacte puisque l'échange et la corrélation sont

intégralement pris en compte au travers du potentiel v_{xc} , tandis que la corrélation est absente de la théorie HF.

Cependant, le véritable défi dans l'utilisation de la méthode KS (ou des méthodes DFT en générale) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle E_{xc} qui, bien qu'universelle, est inconnue ; On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange corrélation » $r_{xc}(r_1, r_2)$.

4.3 Trou d'échange-corrélation

Dans le modèle KS, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit incorporer tous les effets non classiques des interactions électron-électron et la partie non classique de l'énergie cinétique $T[r]$, c'est-à-dire la partie corrélation contenue dans $T[r]$.

Une approche possible consiste à définir et à calculer l'échange et la corrélation électronique à partir de l'interaction de l'électron de référence avec son trou d'échange et de corrélation $r_{ex}(r_1, r_2)$. Ce dernier qui est homogène à une densité électronique, n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron, pour les électrons de même spin (échange électronique), et de la répulsion pour les électrons de spin opposé (corrélation électronique) qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit [24].

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

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

avec comme notation des termes diagonaux :

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

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

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

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

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

Si l'on écrit :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_1(r_1) [\rho_2(r_1) + \rho_{xc}(r_1, r_2)] \quad (48)$$

il vient pour l'expression de V_{ee}

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

C'est-à-dire une somme dont le premier terme traite exclusivement de la répulsion électron-électron classique et dont le second contient tous les effets non classiques. La densité $\rho_2(r_1, r_2)$ représente la probabilité de trouver les électrons 1 et 2 respectivement en r_1 et r_2 . Il est intéressant de remarquer qu'elle s'écrit dans l'équation (48) comme la probabilité inconditionnelle ($\rho_1(r_1)\rho_1(r_2)$) de trouver l'électron 1 en r_1 quand l'électron 2 est en r_2 quels que soient r_1 et r_2 , corrigée par une probabilité conditionnelle $\rho_1(r_1)\rho_{xc}(r_1, r_2)$ qui dépend explicitement des positions des électrons 1 et 2. Il s'en suit d'après l'équation (49) que la probabilité conditionnelle est un terme correctif toujours négatif, c'est-à-dire que le trou d'échange-corrélation est homogène à une densité de charge de signe opposée à la densité électronique. On peut montrer que son intégration sur tout l'espace est:

$$\int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (50)$$

C'est-à-dire que le trou d'échange et de corrélation contient une charge de signe opposée à celle de l'électron. Il est souvent exprimé comme la somme de deux trous distincts : le trou d'échange (dit trou de Fermi) E_x et le trou de corrélation (dit trou de Coulomb) E_c , qui s'intègrent respectivement en -1 et 0. En d'autres termes, si l'on décompose la fonctionnelle d'échange-corrélation comme une somme d'une fonctionnelle d'échange E_x et d'une fonctionnelle de corrélation E_c , on peut écrire :

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_x(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ E_c[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_c(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (51)$$

Les énergies d'échange et de corrélation sont donc respectivement décrites par des interactions électrostatiques classiques entre la distribution de charge r_1 du système, et les distributions de charges r_x et r_c .

L'équation (51) montre que l'énergie d'échange est directement liée à la topologie du trou de Fermi; Plus la densité r_x est localisée autour de l'électron situé en r_1 , plus l'interaction coulombienne ($\rho_1(r_1)\rho_x(r_1, r_2)dr/r_{12}$) devient forte. Dans l'approximation HF, le trou de Fermi est trop diffus et trop délocalisée, tandis que dans l'approximation locale LDA (Local Density Approximation) de la DFT, il est au contraire trop localisé et trop compact [25, 26]. Cette surestimation dans le modèle LDA et cette sous-estimation dans le modèle HF

expliquent pourquoi ces deux méthodes surestiment et sous-estiment respectivement les énergies d'échange et par voie de conséquence l'énergie électronique totale.

A titre d'exemple, les trous d'échange, de corrélation et total (échange + corrélation) de l'hydrogène calculés dans le cadre HF, sont présentés sur la Figure 1 pour un électron de référence 1 placé au voisinage d'un des deux noyaux [10]. Les deux électrons 1 et 2 étant de spin opposé, les interactions d'échange ne favorisent aucune localisation particulière de l'électron 2. Le trou de Fermi est par conséquent équitablement réparti sur les deux noyaux. Ceci n'est pas physiquement acceptable puisque l'électron 1 étant au voisinage d'un des noyaux, l'électron 2 devrait se trouver au voisinage de l'autre noyau, et explique pourquoi le modèle HF n'est pas satisfaisant pour décrire les phénomènes de dissociation. La corrélation prend en compte des interactions entre électrons de spin opposé et permet de corriger ce défaut en introduisant une corrélation dite *gauche-droite* (voir Figure 1), qui est parfaitement mise en évidence par la dissymétrie de la densité E_c obtenue ici par un calcul CI. La somme E_{xc} est donc très majoritairement localisée autour du noyau où est placé l'électron 1.

En pratique, les trous de Fermi et de Coulomb sont rarement utilisés tels quels. On leur préfère leur moyenne sphérique (notée $\bar{\rho}_{xc}$) qui est souvent plus simple à manipuler et qui s'accorde davantage aux trous vrais [13, 25]. La fonctionnelle E_{xc} prend alors la forme d'une somme:

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

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

5. Approximations

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

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

a- LDA ou approximation de la densité locale

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

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

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

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

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

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [28] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

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

où α et β expriment les spins *haut* et *bas*.

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

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

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

b- GGA ou approximation du gradient généralisé

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

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

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

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

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

c- Fonctionnelle hybride

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

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs

auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

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

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

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

6. Analyse Natural Bond Orbital (NBO)

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

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

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

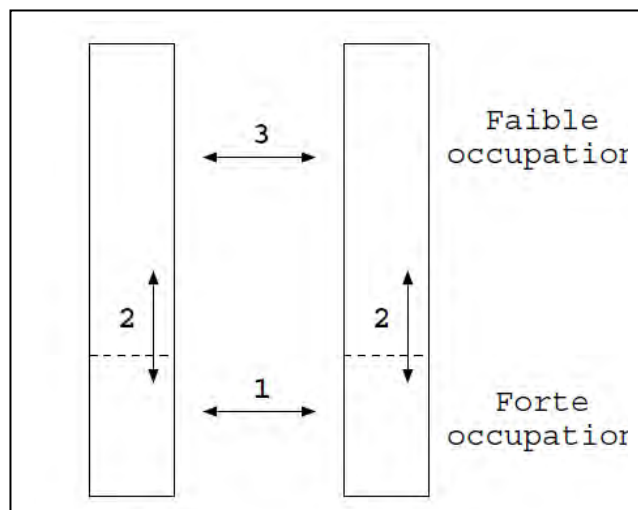


Figure 1: Illustration de l'ordre d'orthogonalisation des pré-NAO

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

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

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

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

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

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

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

-Les NAO qui, pour un bloc atomique de la matrice densité, ont des nombres d'occupations élevés (par exemple, la convention peut être : nombres d'occupations > 1.90)

sont identifiées comme des paires-libres. Leurs contributions à la matrice densité sont éliminées.

- Chaque paire d'atomes est alors considérée, les sous-blocs correspondant sont diagonalisés. Les orbitales naturelles de liaison NBO sont les vecteurs propres qui ont d'importants nombres d'occupation (> 1.90).

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

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

7. Les succès et limites de la DFT

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

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

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

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

Références

- [1] Voir par exemple : (a) N. C. Handy, dans *Lectures Notes in Quantum Chemistry II, European Summer School in Quantum Chemistry* ; O. B. Roos., éd., Springer-Verlag : Berlin, 1994, p. 91. (b) W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 12974. (c) E. J. Baerends, O. V. Gritsenko. *J. Chem. Phys.* **1997**, *A101*, 5384.
- [2] E. Shrödinger. *Ann. Physik*, **1926**, *79*, 361 ; **1926**, *79*, 489.
- [3] T. Epstein. *The variation method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, **1974**.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, **1927**, *84*, 457.
- [5] J. L. Rivail. *Eléments de chimie quantiques à l'usage des chimistes* ; Inter Editions/Editions du CNRS : Paris **1989**.
- [6] R. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [7] J. C. Slater. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [8] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89. (b) V. Z. Fock. *Physik.* **1930**, *24*, 89.
- [9] M. B. Einhorn R. Blankenbecler. *Ann. Physik*, **1971**, *67*, 480.
- [10] M. A. Buisje. *Thèse*, Université Libre d'Amsterdam. 1991.
- [11] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner. *Three Approaches to Electron Correlation in Atoms*; New Haven, Conn; Yale-University Press **1970**.
- [12] H. J. Werner, P. Knowles. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1264.
- [13] R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and Molecules* ; Oxford University Press : Oxford, **1982**.
- [14] (a) E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei* **1927**, *6*, 602. (b) L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542. (c) N. H. March. *Self-Consistent Field in Atoms* ; Pergamon : Oxford, **1975**.
- [15] P. A. M. Dirac. . *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376.
- [16] E. H. Lieb. *Rev. Mod. Phys.* **1981**, *53*, 603.
- [17] C. F. Z. von Weisacker. **1935**, *96*, 431.
- [18] E. Wigner. *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 749.
- [19] (a) J. C. Slater. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385. (b) J. C. Slater. *Quantum Theory of atoms and Molecules; McGraw-Hill: New-York*. Vol 4, **1974**. (c) H. Chermette. *New. J. Chem.* **1992**, *16*, 1081.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

- [21] (a) T. L. Gilbert. *Phys. Rev.* **1975**, *12*, B2111. (b) E. H. Lieb. *J. Quantum. Chem.* **1983**, *24*, 243.
- [22] (a) M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1975**, *12*. B2111 (b) M. Levy. *Phys. Rev.* **1982**, *A26*, 625. (c) M. Levy. dans *Density Functional Theory, Lectures Notes in Physics*, J. Keller, J. L. Gasquez. éd. Springer-Verlag: Berlin, **1983**, *vol 187*, p.9.
- [23] W. Kohn, L. Sham. *J. Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1113.
- [24] Voir par exemple : (a) H. Chermette. *L'Actualité Chim.* **1996**, *7*, 10. (b) M. A. Buisje, E. J. Baerends, *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1991**, p1.
- [25] T. Ziegler. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [26] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200.
- [27] Richard L. Martin, *op. cit.*, 120
- [28] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390.
- [29] D. Ceperley, *Phys. Rev. B*, **1978**, *18*, 3126-3138.
- [30] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Rev. Lett.*, **1980**, *45*, 566-569
- [31] R.L. Martin, *op. cit.* 479
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **1981**, *23*, 5048-5079
- [33] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys*, **1980**, *58*, 1200-1211
- [34] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098
- [35] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 16533-16539.
- [36] C. Adamo et V. Barone *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 664
- [37] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098-3100.
- [38] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8800-8802
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865-3868
- [40] Richard L. Martin *op. cit.* 154-155
- [41] A.D. Becke *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 1040
- [42] Reed, A.E. ; Curtiss, L.A. ; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [43] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 902.
- [44] A. Ipatov, A. Fouqueau, C. Perez del Valle, F. Cordova, M. E. Casida, A. M. Köster, Vela, C. Jödicke Jamorski, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **2006**, *762*, 179.

Chapitre I.

Partie B

Décompte électronique dans les complexes

et théorie de l'état de transition

1. Introduction

La chimie organométallique [1] concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique [2]. Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire, qui permet de contrôler la réactivité subtile des groupements organiques mobiles. La prédiction de la stabilité des complexes organométalliques repose sur des règles et des principes de comptage électronique.

2. Le principe de la couche fermée (closed-shell requirement principle)

Toutes les règles de décomptage électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1, se comprend aisément dans la mesure où occuper des OM antiliantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable.

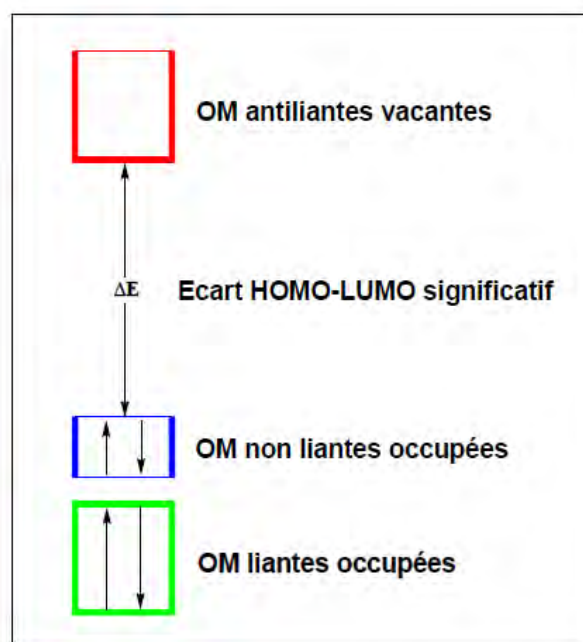


Figure 1: Diagramme général des OM d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».

Occuper ou non des OM non liantes peut paraître à priori thermodynamiquement neutre. Cependant une non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO et donc à une instabilité de type Jahn-Teller. Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second ordre (ou pseudo Jahn-Teller) si l'écart est faible. L'instabilité Jahn-Teller étant d'ordre thermodynamique, un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité thermodynamique de la molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM non liantes sont occupées.

La stabilité cinétique (réactivité minimale) est aussi généralement atteinte dans la situation décrite par la Figure 1. Ainsi l'occupation d'OM antiliantes rend la molécule réductrice (les OM en question sont alors des orbitales frontières très donneuses). A l'inverse, la non occupation d'OM non liantes rend la plupart du temps la molécule oxydante (les OM en question sont alors généralement des orbitales frontières à caractère très accepteur).

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

Bien entendu, les choses ne sont pas aussi simples et il existe des exceptions à cette règle de stabilité. Elle n'en est pas moins très générale, et comme nous l'avons dit ci-dessus, elle est à la base de toutes les règles de décompte électronique qui relient la structure d'une molécule stable à son nombre d'électrons de valence.

3. La règle des 18 électrons

Soit un complexe ML_n ($n \leq 9$) où L est un ligand à 2 électrons, c'est-à-dire qu'il possède une orbitale frontière (OF) occupée de type σ , c'est-à-dire de symétrie de révolution par rapport à l'axe M-L. Dans un premier temps on ne considérera que les interactions M-L de type σ , les effets π étant négligés. Le diagramme d'OM du complexe ML_n est représenté sur la Figure 2. L'atome de métal possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. Le fragment $(L)_n$, polyèdre ou polygone constitué des n ligands, possède donc n OF occupées, combinaisons linéaires des OF de chaque ligand.

On fait alors l'hypothèse d'un mode de liaison « localisé », c'est-à-dire que les liaisons sont toutes à 2 centres et 2 électrons, en d'autres termes le complexe peut être décrit par un simple schéma de Lewis. Cette description implique que chaque centre atomique fournit une orbitale par liaison localisée. Ceci justifie que n ne soit pas supérieur à 9, nombre total d'OA métalliques. Dans ce cas les n orbitales du fragment $(L)_n$ interagissent avec le même nombre n d'orbitales atomiques (ou des combinaisons linéaires) du métal, pour former n combinaisons liantes et n combinaisons antiliantes. L'atome de métal possédant 9 OA, il reste $(9-n)$ OA métalliques qui n'interagissent pas avec les ligands et demeurent donc non liantes.

Selon le principe de la couche fermée, le compte électronique qui confère à un édifice moléculaire sa plus grande stabilité est celui pour lequel les OM liantes et non liantes sont occupées et les OM antiliantes sont vacantes. Il y a n OM liantes et $(9-n)$ OM non liantes, soit donc un total de 9 orbitales moléculaires occupées, ce qui conduit par conséquent à un compte favorable de 18 électrons occupant des orbitales ayant une localisation significative sur l'atome de métal.

On peut noter que la règle de l'octet se démontre de la même façon, par exemple à partir d'une molécule de formule AH_n , où A est un élément principal possédant donc 4 OA de valence. On est alors conduit à occuper n OM liantes et $(4-n)$ OM non liantes, soit un compte de 8 électrons.

Si de plus on considère maintenant que le complexe ML_n comporte des ligands accepteurs π comme c'est souvent le cas en chimie organométallique, les combinaisons de leurs OF π vacantes vont avoir pour principal effet de stabiliser les orbitales non liantes métalliques, augmentant l'écart HOMO-LUMO et la stabilité thermodynamique du complexe pour un compte favorable à 18 électrons. En principe, ajouter deux électrons supplémentaires à un système ML_n qui en possède 18, a pour conséquence la décoordination de l'un des ligands L , de telle sorte que l'entité stable ML_{n-1} résultante respecte elle aussi la règle des 18 électrons. Le nombre de coordination dépend donc du nombre total d'électrons.

A première vue, on comprend donc mal l'existence de complexes organométalliques à 19 (voire 20) électrons [3] pour lesquels l'occupation d'une orbitale significativement antiliante devrait signifier instabilité. Pour ce qui est des espèces à moins de 18 électrons, le diagramme de la Figure 1 laisse suggérer une instabilité de type Jahn-Teller en raison du faible écart énergétique généralement attendu entre les orbitales métalliques non liantes. Il y a cependant des exceptions bien connues de complexes diamagnétiques thermodynamiquement stables à moins de 18 électrons, comme par exemple les complexes plans à 16 électrons qui présentent un écart HOMO-LUMO significatif [1, 2]. Ces systèmes respectent, en fait, le principe de la

couche fermée bien que certaines OM non liantes soient vacantes. Pour des raisons particulières, ces dernières sont placées à haute énergie et l'écart HOMO-LUMO du complexe est significatif.

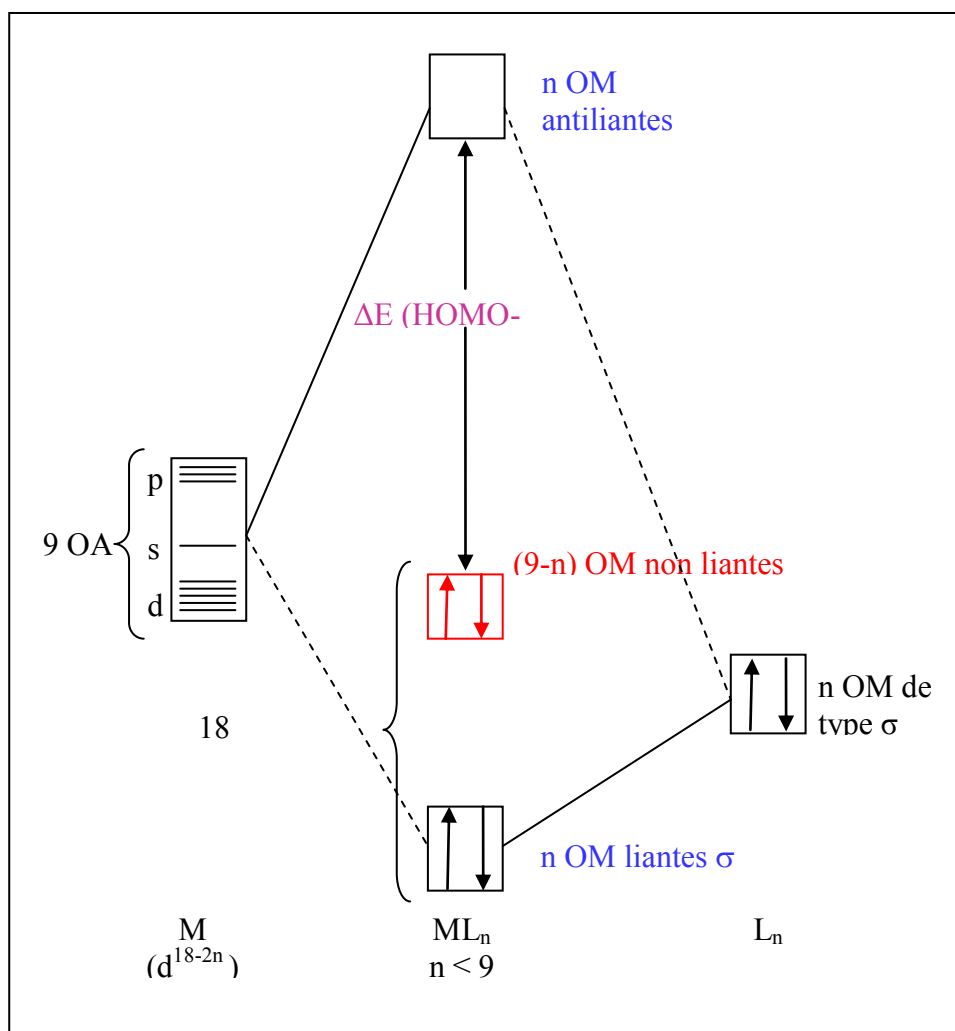


Figure2 : Diagramme général d'interaction d'un complexe ML_n à 18é

Plus récemment, une chimie de complexes à moins de 18 électrons et à couche ouverte ou faible écart HOMO-LUMO s'est développée [4], ce qui montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules. C'est ce que nous nous efforçons à faire dans ce manuscrit.

4. La théorie de l'état de transition

Parmi les théories qui permettent de comprendre la dynamique d'une réaction chimique [5], la théorie de l'état de transition est la plus importante et la plus efficiente. Pour les chimistes, elle est connue sous l'abréviation de TST (transition state theory) ; d'autres noms ont été proposés pour cette théorie, comme la théorie du complexe activé, la théorie de vitesse absolue et TST classique [6,7].

La réaction avance via une « coordonnée de réaction », généralement considérée négative à l'état initial (réactif), nulle à l'état de transition (TS) et positive à l'état final (produit) [8]. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, passant par l'état TS où l'énergie est au maximum. Dans le cas multidimensionnel, c'est donc un premier point selle sur la surface de l'énergie potentielle (un maximum dans la direction de la coordonnée de réaction et un minimum le long de toutes les autres coordonnées) Figure 3.

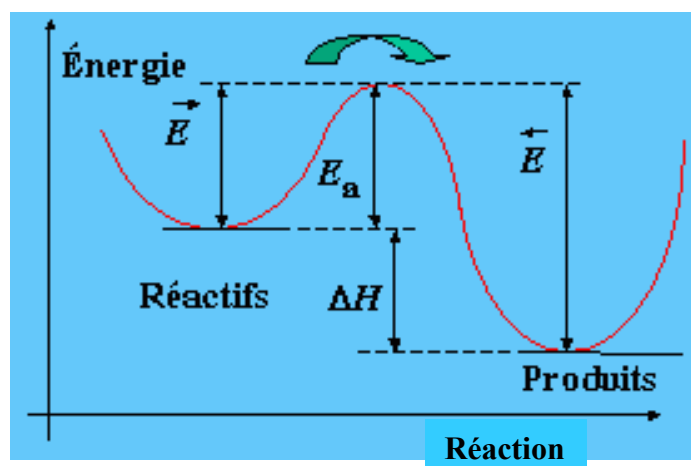


Figure 3: Illustration schématique du chemin de la réaction

5. Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactif(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés « chemins de réaction » et leurs abscisses curvilignes correspondent à autant de « coordonnées de réaction ». Selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de

réactifs se transformant en produits ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les « chemins d'énergie minimum », définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction.

Si la plus haute barrière d'énergie d'un chemin d'énergie minimum est en accord avec l'énergie d'activation déterminée expérimentalement, la coordonnée de réaction associée permet de proposer un mécanisme réactionnel acceptable pour la réaction chimique étudiée.

6. Etat de transition

Les maxima d'énergie potentielle selon les chemins d'énergie minimum correspondent en réalité à des points de selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à un maximum d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction, et à un minimum d'énergie selon les $3N-7$ autres coordonnées. On les appelle « états de transition ». Ils jouent un rôle particulier au regard d'une théorie qui sera développée plus tard.

Les surfaces d'énergie potentielle peuvent être construites par les méthodes de chimie quantique. On comprend aisément que si l'on est capable de construire complètement la surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique, il sera possible de déterminer le mécanisme réactionnel le plus probable. C'est en quelque sorte ce que proposent les méthodes dites de « dynamique ab initio ». Cependant, ce sont des méthodes très coûteuses en temps de calculs, et dans certains cas, il est possible d'obtenir des informations sur la vitesse d'un mécanisme réactionnel en ne calculant que certains points bien particuliers de la surface d'énergie potentielle. On parle alors de méthodes statiques. Ces dernières sont basées sur la théorie de l'état de transition développée au début du XXème siècle de façon simultanée par H. Eyring et par M. G. Evans et M. Polanyi [5, 6, 7].

Références

- [1] N. V. Sidwick, *The Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, **1927**.
- [2] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, **1985**.
- [3] D. Astruc, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1189.
- [4] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2135.
- [5] H. Eyring, “The Activated Complex in Chemical Reactions”, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [6] M. G. Evans et M. Polanyi, “Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution”, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875.
- [7] H. Eyring, “The Activated Complex and the Absolute Rate Of Chemical Reactions” *Chem. Rev.* **1935**, 17, 65-77.
- [8] (a) F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry, first Edition*, Wiley, **1999**;
(b) F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry, Second Edition*, Wiley, **20**

Chapitre II.

**Le ligand benzoquinoleine
dans les complexes mono-nucleaires
des métaux de transition**

1. Introduction

La Benzoquinoléine (BQ) est une molécule aromatique à 14 électrons π , elle se compose de deux cycles de benzéniques C_6 et d'un cycle de pyridine C_5N . Ce ligand compte parmi les composés hydrocarbures aromatiques polycycliques les plus utilisés en science des matériaux et ce, à cause de leurs géométries et de leurs propriétés liées à la délocalisation du système π [1,2].

La Benzoquinoléine appartient au groupe des hétéropolycycles contenant un atome d'azote, qui est plus électronégatif que le carbone ; ceci lui permet d'attirer les électrons du reste de la molécule, causant ainsi un effet inductif.

L'étude du caractère aromatique des dérivés aza des hydrocarbures a montré que la présence de l'azote dans le cycle aromatique augmente son aromaticité [3,4].

Des exemples expérimentaux de complexes de métaux de transition à ligand benzoquinoléine riches en électrons sont connus [5,6]. Dans ces complexes, le ligand benzoquinoléine est lié au métal par une liaison sigma et différents modes de coordination y sont observés.

En revanche, les arènes polycycliques présentent actuellement un intérêt crucial permettant l'introduction de deux ou plusieurs métaux de transition dans les cycles aromatiques [7].

La diversité des organométalliques rend plus difficile le classement systématique de ces composés. Généralement, les composés organométalliques sont classés selon la nature du ligand organique et le nombre des atomes de carbone et hétéroatomes, impliqués dans l'interaction métal-ligand. Ceci en accord avec le nombre d'électrons et la nature du métal.

Dans ce travail, nous nous sommes attelés à mener une étude hypothétique sur les complexes de métaux de transition avec le ligand benzoquinoléine. Nous rapportons les résultats des calculs au moyen de la méthode (DFT) sur la coordination du ligand benzoquinoléine aux fragments $(CO)_3M$ ($M = Ti, Cr, Fe$ et Ni) et C_pM ($M = V, Mn$ et Co). Généralement, la complexation du fragment métallique a lieu sur le cycle qui possède la plus haute densité électronique, modifiant considérablement sa réactivité.

Les formules de Lewis représentées sur le schéma 1, montrent la variété et la flexibilité du système π de la benzoquinoléine.

Nous fournissons une rationalisation aussi complète que possible sur la chimie de coordination structurale du ligand benzoquinoléine par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sur une série d'espèces mononucléaires de différents comptes électroniques.

La première partie de ce chapitre consiste en la description du ligand benzoquinoléine (BQ) ($C_{13}H_9N$:7.8-benzoquinoléine) et ses différentes orbitales moléculaires. Dans la deuxième partie nous nous intéresserons à l'étude de la complexation de ce ligand par différents métaux de transitions de la première rangée.

Les calculs ont été effectués à l'aide du programme de calcul ADF utilisant la méthode DFT avec comme fonctionnelle non locale BP86 (voir annexe).

2. Le ligand Benzoquinoléine:

La benzoquinoléine libre est optimisée dans sa structure plane de symétrie C_s . Les distances optimisées des liaisons interatomiques sont données dans la figure 1 et le tableau 1. Les longueurs de liaison C-C des cycles C_6 et C_5N varient de 1,373 à 1,413 et de 1,371 à 1,415 Å, respectivement (valeurs en accord avec un système délocalisé ayant un ordre de liaison formel de 1,5). Les distances des liaisons C-C du cycle central C_6 présentent une alternance entre longues et courtes distances. Les distances calculées pour C_2-C_3 et C_3-C_4 sont respectivement de 1,436 et 1,355 Å. Par contre, dans le même cycle les distances obtenues sont plus longues que celles obtenues dans le cycle C_6 externe, en accord avec la localisation de la densité d'électrons.

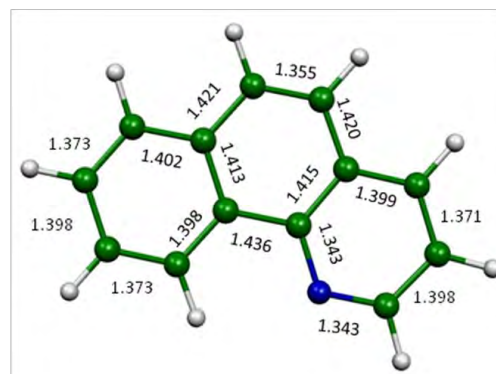
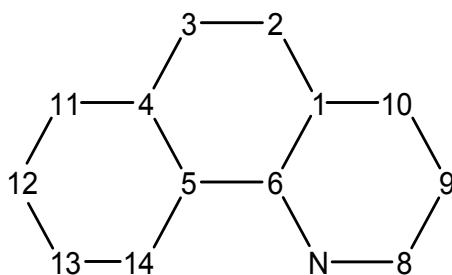


Figure 1 : Distances optimisées de la benzoquinoléine libre en symétrie C_s

La structure électronique de la benzoquinoléine en symétrie C_s est représentée par le diagramme des orbitales moléculaires (Figure 2).

L'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire hautement occupée (HOMO) et la basse inoccupée (LUMO) est de 3.23eV, ce qui confère à la molécule une bonne stabilité.

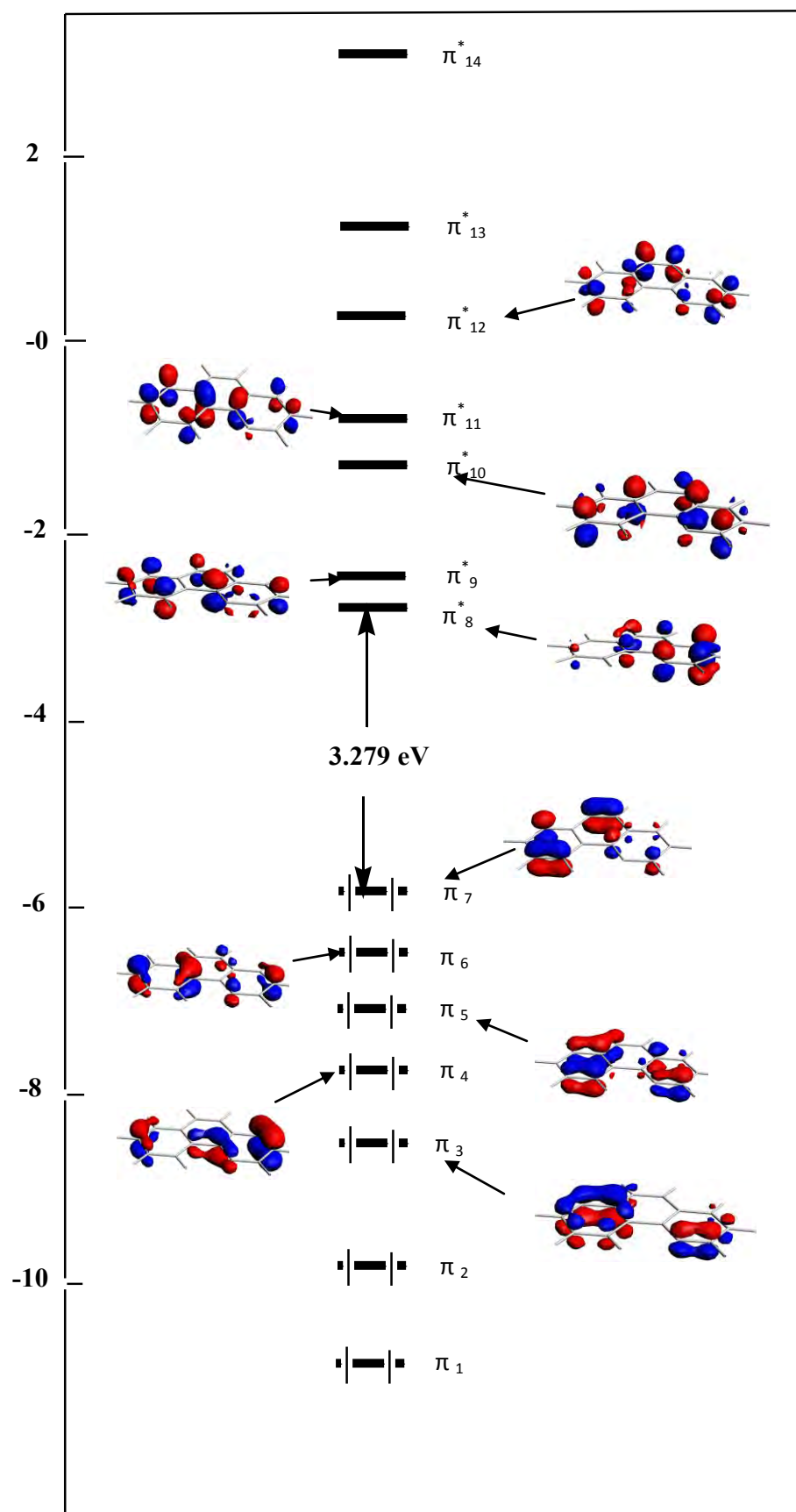


Figure 2 : Diagramme des orbitales moléculaires de la benzoquinoléine libre

Les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 sont localisées sur le cycle externe C_6 , mais elles s'étendent dans une certaine mesure au cycle central C_6 et au cycle C_5N .

La LUMO, quand à elle, est principalement localisée sur le cycle C_5N avec une faible participation dans le cycle central C_6 (Figure 3).

Cette situation rend le cycle externe C_6 comme un bon donneur et le cycle C_5N comme un bon accepteur.

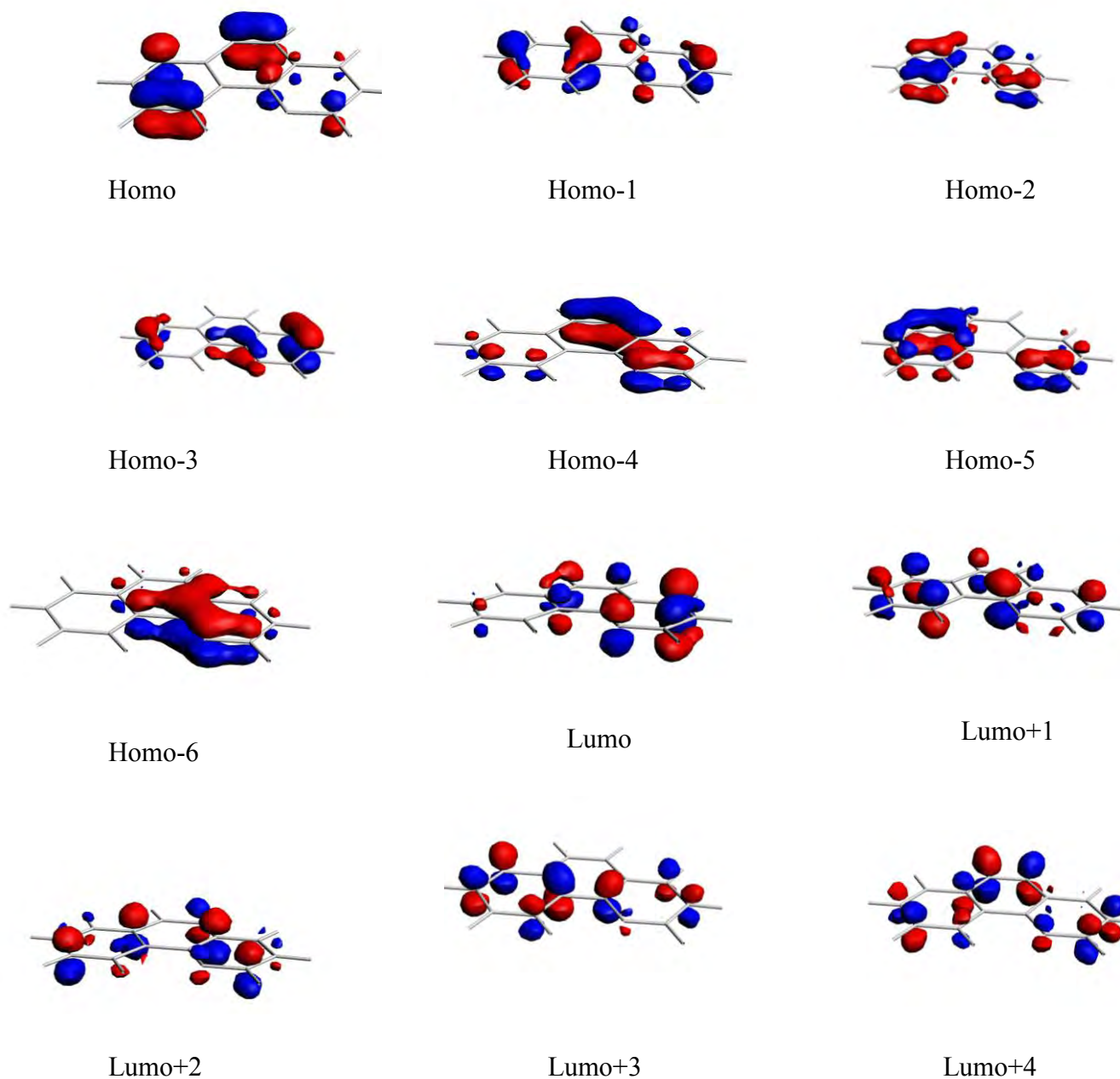


Figure 3 : Représentation des orbitales moléculaires de la benzoquinoléine libre

Les formules de Lewis représentées sur le schéma 1 prévoient la richesse de ce ligand dans la chimie organométallique et son adaptation aux différents modes de coordination.

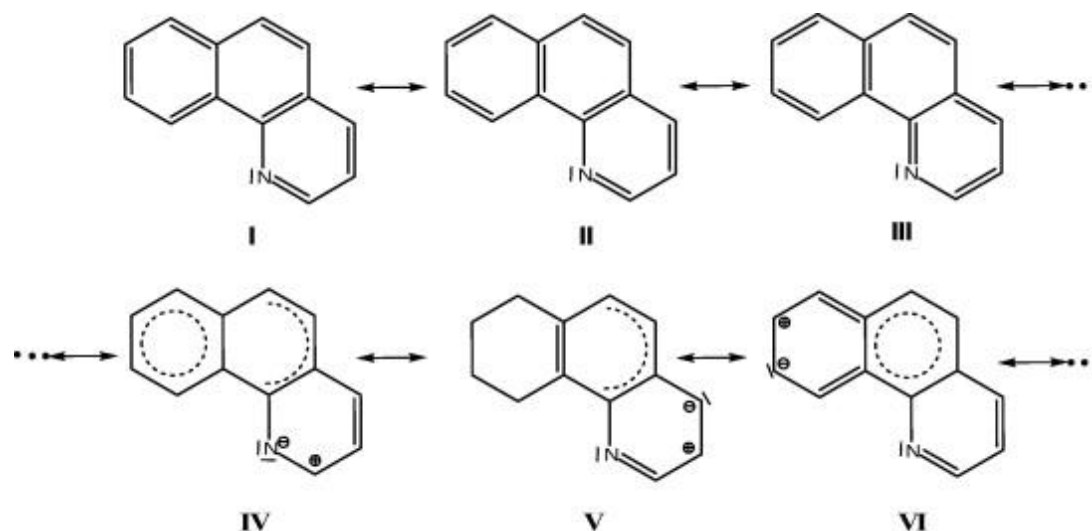


Schéma 1: Les structures de Lewis de la benzoquinoléine

3. Le formalisme du comptage des électrons

Le ligand benzoquinoléine est un donneur potentiel de 14 électrons, mais le nombre d'électrons réellement donné au métal dépend de l'haptacité du métal et par conséquent, il peut être inférieur à 14. Ainsi, nous utiliserons dans ce qui suit deux différents comptes d'électrons pour les composés étudiés:

- le nombre total d'électrons (NTE) est la somme de tous les électrons : les électrons qui peuvent être potentiellement donnés par le ligand benzoquinoléine, les électrons de valence du métal dans son état d'oxydation réelle, et les électrons donnés par les autres ligands. Le NTE est indicatif de la richesse en électrons de la molécule.

A titre d'exemple, dans le cas de $(CO)_3M(BQ)$ (BQ=benzoquinoléine). Le NTE est $(3 \times 2) + n + 14$, où n est le nombre d'électrons de valence du métal $M(0)$.

- le nombre d'électrons de valence métalliques (EVM), correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique ; ce nombre dépend de l'haptacité de la benzoquinoléine.

Par exemple, dans le cas de $(CO)_3M(\eta^6\text{-BQ})$ où tous les atomes de carbone du cycle C_6 sont liés à M , la benzoquinoléine se comporte comme donneur de 6 électrons, d'où $EVM = (3 \times 2) + n + 6$, ce qui indique la richesse en électrons métalliques. L'EVM est souvent égal ou proche de 18 et toujours inférieur ou égal au NTE.

Tableau 1: Principales données calculées pour le ligand benzoquinoléine libre en symétrie C_s

	Benzoquinoléine (S=0) NTE=14
Symétrie et état de spin	$C_s(S=0)$
HOMO/LUMO (eV)	3.27
E_{Total} (eV)	-169.304
Net Charge N	-0.307
$C_8\text{-N}$ (Å)	1.343
$C_8\text{-C}_9$	1.398
$C_9\text{-C}_{10}$	1.371
$C_{10}\text{-C}_1$	1.399
$C_1\text{-C}_6$	1.415
$C_6\text{-C}_5$	1.436
$C_5\text{-C}_4$	1.413
$C_4\text{-C}_3$	1.421
$C_3\text{-C}_2$	1.355
$C_5\text{-C}_{14}$	1.398
$C_{14}\text{-C}_{13}$	1.373
$C_{13}\text{-C}_{12}$	1.398
$C_{12}\text{-C}_{11}$	1.373
$C_6\text{-N}$	1.343
$C_2\text{-C}_1$	1.420
$C_{11}\text{-C}_4$	1.402
$C_8\text{-N-C}_6$	118.4
$C_5\text{-C}_6\text{-N}$	118.6

4. Les Complexes de type $[L_3M(BQ)]$ et $[CpM(BQ)]$: ($L_3 = (CO)_3$, $M = Ti, Cr, V, Mn, Co, Fe$ et Ni)

Les complexes $(CO)_3M$ ($M = Ti, Cr, Fe$ et Ni) et CpM ($M = V, Mn$ et Co) existent sous trois formes qui se différencient par les positions relatives du métal dans le complexe.

La différence entre les trois cycles à six chaînons nous a conduit à tenir compte de trois structures différentes (a), (b) et (c) de formule générale $L_nM(BQ)$ ($L_n = Cp, (CO)_3$), comme représenté sur la figure 4. La structure de type (a) correspond à la coordination du cycle externe C_6 , la structure de type (b) correspond à la coordination du cycle central C_6 alors que la structure de type (c) correspond la coordination du deuxième cycle externe C_5N . Nous avons étudié la coordination entre le ligand benzoquinoléine et les groupements $(CO)_3M$ et CpM pour les différents comptes électroniques, en fonction de la nature de l'atome métallique. Les géométries des complexes $(CO)_3M$ ($M = Ti, Cr, Fe$ et Ni) et CpM ($M = V, Mn$ et Co) sont optimisées dans les états qui correspondent aux minimums de l'énergie obtenus sans contraintes de symétrie.

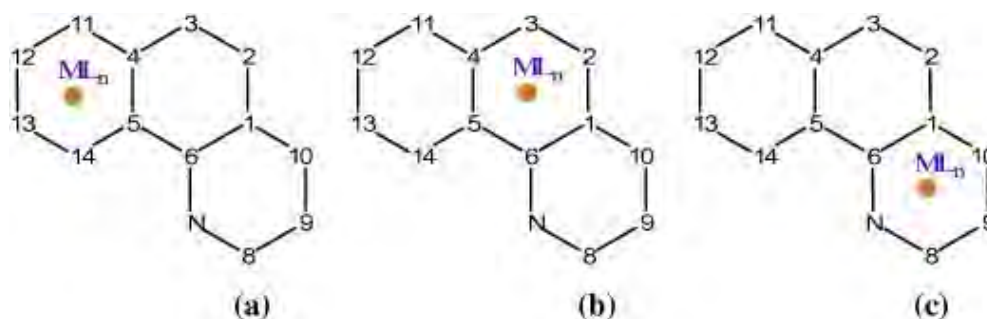


Figure 4: Projection des structures $ML_n(BQ)$ ($L_n=(CO)_3, Cp$) de type (a), (b) et (c)

5. Les complexes $(CO)_3Ti(BQ)$ et $CpV(BQ)$:

Nous nous sommes concentré sur l'analyse des modes de coordinations et des énergies des liaisons des structures isoélectroniques $(CO)_3Ti(BQ)$ et $CpV(BQ)$. Les structures moléculaires de ces complexes, optimisées sans contraintes de symétrie sont représentées sur les figures 5 et 6.

Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans les tableaux 2 et 3.

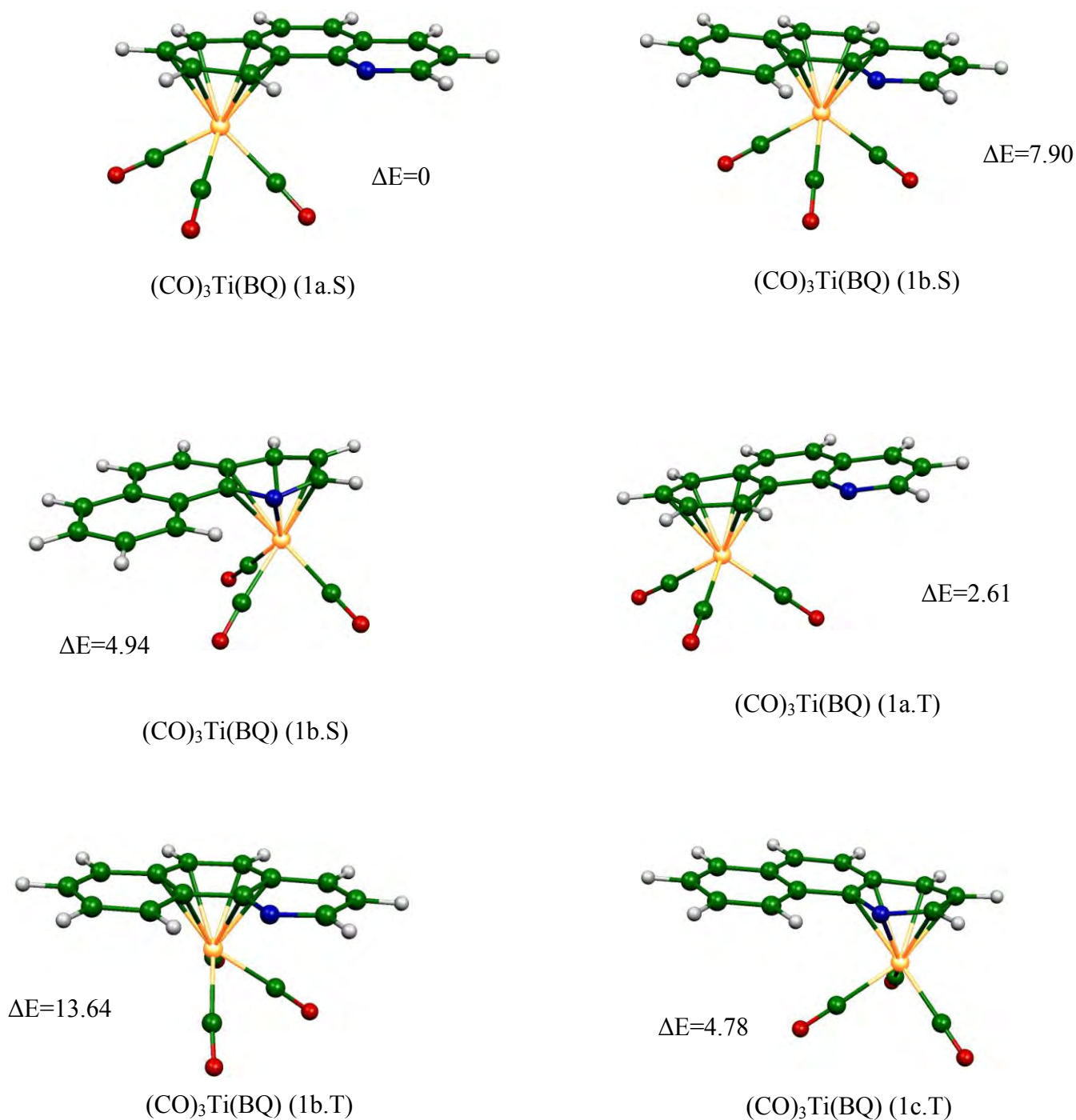


Figure 5 : Géométries optimisées de (CO)₃Ti(η⁶-BQ) (singulets et triplets),
(les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol)

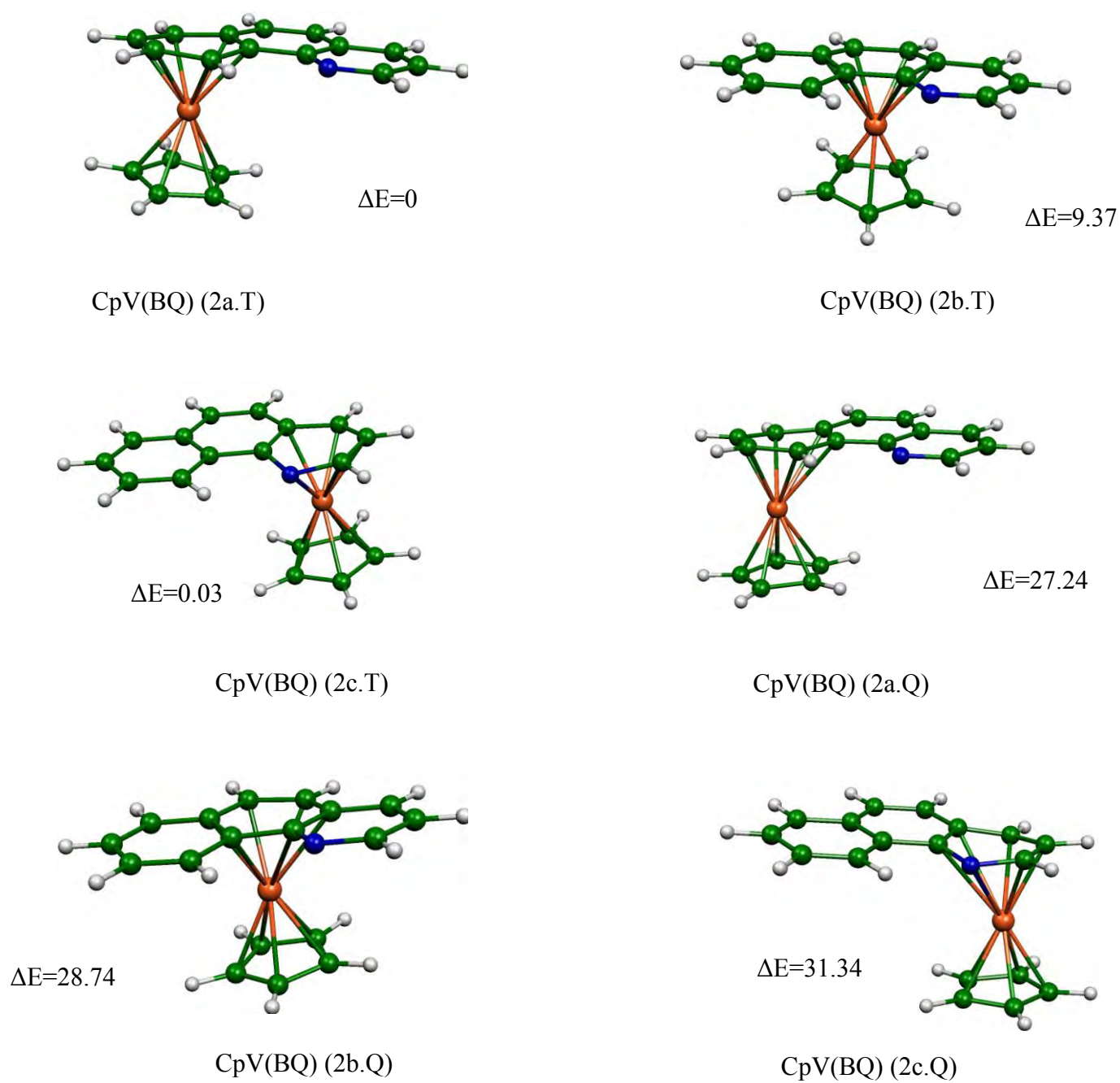


Figure 6 : Géométries optimisées de CpV(η^6 -BQ) (triplets et quintuplets),
les énergies relatives entre les isomères sont données en Kcal/mol

Tableau 2 : Principales données calculées pour les complexes $(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-BQ})$
(singulets et triplets) à NTE= 24 sans restriction de symétrie.

Etat de spin des isomères	Benzoquinoléine (Ti) (S=0)			Benzoquinoéline (Ti) (S=1)		
	C ₁ (S=0) (1a.S)	C ₁ (S=0) (1b.S)	C ₁ (S=0) (1c.S)	C ₁ (S=1) (1a.T)	C ₁ (S=1) (1b.T)	C ₁ (S=1) (1c.T)
HOMO/LUMO (eV)	0.483	0.519	0.450			
ΔE (kcal/mol)	0	7.903	4.939	2.608	13.641	4.778
Net Charge M	-0.005	0.032	0.038	-0.0485	-0.0038	-0.0076
Net Charge N	-0.305	-0.283	-0.358	-0.312	-0.285	-0.365
M-C ₁ (Å)	-	2.431	2.390	-	2.377	2.342
M-C ₂	-	2.334	-	-	2.332	-
M-C ₃	-	2.325	-	-	2.291	-
M-C ₄	2.354	2.440	-	2.374	2.409	-
M-C ₅	2.208	2.379	-	2.355	2.417	-
M-C ₆	-	2.387	2.352	-	2.413	2.227
M-N	-	-	2.253	-		2.275
M-C ₈	-	-	2.323	-		2.337
M-C ₉	-	-	2.377	-		2.283
M-C ₁₀	-	-	2.299	-		2.398
M-C ₁₁	2.406	-	-	2.303		-
M-C ₁₂	2.342	-	-	2.343		-
M-C ₁₃	2.314	-	-	2.347	-	-
M-C ₁₄	2.224	-	-	2.282	-	-
C-N	1.315	1.311	1.358	1.319	1.308	1.357
C ₈ -C ₉	1.401	1.404	1.391	1.396	1.410	1.398
C ₉ -C ₁₀	1.370	1.366	1.405	1.374	1.361	1.404
C ₁₀ -C ₁	1.400	1.410	1.433	1.398	1.417	1.434
C ₁ -C ₆	1.416	1.423	1.416	1.415	1.430	1.418
C ₆ -C ₅	1.432	1.453	1.433	1.439	1.450	1.431
C ₅ -C ₄	1.416	1.423	1.415	1.425	1.428	1.415
C ₄ -C ₃	1.421	1.425	1.416	1.420	1.426	1.418
C ₃ -C ₂	1.360	1.400	1.359	1.358	1.402	1.359
C ₅ -C ₁₄	1.421	1.405	1.398	1.420	1.408	1.398
C ₁₄ -C ₁₃	1.406	1.372	1.373	1.407	1.368	1.374
C ₁₃ -C ₁₂	1.388	1.399	1.400	1.395	1.404	1.399
C ₁₂ -C ₁₁	1.404	1.373	1.372	1.412	1.371	1.373
C ₆ -N	1.343	1.349	1.375	1.339	1.349	1.379
C ₁ -C ₂	1.415	1.418	1.415	1.421	1.417	1.418
C ₄ -C ₁₁	1.431	1.405	1.404	1.424	1.409	1.403
C ₈ -N-C ₆	118.0	118.4	117.3	118.1	118.7	118.0
C ₅ -C ₆ -N	118.0	118.1	117.9	118.0	118.2	118.5

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes CpV(η^6 -BQ) (triplets et quintuplets) à NTE= 24 sans restriction de symétrie.

Etat de spin des isomères	Benzoquinoléine (V) (S=1)			Benzoquinoléine (V) (S=2)		
	C ₁ (S=1) a	C ₁ (S=1) b	C ₁ (S=1) c	C ₁ (S=2) a	C ₁ (S=2) b	C ₁ (S=2) c
HOMO/LUMO (eV)						
ΔE (kcal/mol)	0	9.366	0.03	27.236	28.736	31.344
Net Charge M ₁	0.173	0.166	0.219	0.192	0.238	0.235
Net Charge N	-0.318	-0.294	-0.411	-0.320	-0.334	-0.373
M-C ₁ (Å)	-	2.281	2.246	-	2.585	2.318
M-C ₂	-	2.277	-	-	2.644	-
M-C ₃	-	2.149	-	-	2.404	-
M-C ₄	2.253	2.136	-	2.654	2.275	-
M-C ₅	2.239	2.274	-	2.563	2.235	-
M-C ₆	-	2.270	2.219	-	2.322	2.210
M-N	-		2.092	-	-	2.250
M-C ₈	-		2.179	-	-	2.375
M-C ₉	-		2.224	-	-	2.750
M-C ₁₀	-		2.143	-	-	2.669
M-C ₁₁	2.134		-	2.349	-	
M-C ₁₂	2.199		-	2.253	-	-
M-C ₁₃	2.243	-	-	2.244	-	-
M-C ₁₄	2.174	-	-	2.333	-	-
C ₈ -N	1.319	1.311	1.375	1.317	1.340	1.355
C ₉ -C ₁₀	1.376	1.366	1.418	1.368	1.388	1.404
C ₁₀ -C ₁	1.396	1.416	1.437	1.407	1.402	1.429
C ₁ -C ₆	1.419	1.437	1.422	1.427	1.427	1.418
C ₆ -C ₅	1.434	1.460	1.431	1.436	1.452	1.423
C ₅ -C ₄	1.425	1.434	1.416	1.424	1.436	1.423
C ₄ -C ₃	1.423	1.421	1.420	1.399	1.422	1.409
C ₃ -C ₂	1.357	1.425	1.358	1.382	1.394	1.373
C ₅ -C ₁₄	1.437	1.407	1.399	1.413	1.407	1.403
C ₁₄ -C ₁₃	1.410	1.370	1.375	1.406	1.370	1.371
C ₁₃ -C ₁₂	1.398	1.406	1.399	1.409	1.408	1.405
C ₁₂ -C ₁₁	1.427	1.368	1.375	1.401	1.367	1.371
C ₆ -N	1.343	1.349	1.387	1.341	1.331	1.370
C ₁ -C ₂	1.419	1.417	1.421	1.403	1.427	1.403
C ₄ -C ₁₁	1.429	1.416	1.402	1.433	1.416	1.406
C ₈ -N-C ₆	118.2	118.9	117.1	118.6	117.8	119.2
C ₅ -C ₆ -N	118.2	118.4	118.5	118.1	118.7	119.0

Les capacités différentes de liaison des fragments CpM et (CO)₃M résultent de la différence de leurs orbitales frontières.

Ces orbitales ont des énergies et des formes différentes. En principe, la règle des 18 EVM est nécessaire pour que le benzoquinoléine fournisse 8 électrons au centre métallique Ti(d⁴). Cependant, l'optimisation de la structure, réalisée sans restriction de symétrie, a conduit à une coordination de type hexacoordinée avec les deux cycles C₆ et C₅N. Le mode de coordination pour ce modèle est donc η⁶ pour les trois cycles (C₆ externe, C₆ central et C₅N), donnant lieu à six espèces déficientes en électrons (16 électrons) pour chaque structure (trois structures singulets et trois triplets).

Le complexe (CO)₃Ti (η⁶-BQ) (1a.S) coordonné au cycle C₆ externe est le modèle le plus stable comparé au deux structures (1b.S) et (1c.S) coordonnées au C₆ central et au cycle C₅N (par 7.9 et 4.9 kcal/mol respectivement). La surface d'énergie potentielle trouvée est plus faible et plus particulièrement pour le minimum énergétique.

L'écart HOMO-LUMO calculé de (CO)₃Ti(η⁶-BQ) (1a.S) est très faible (0.48 eV) et les longueurs de liaisons Ti-C situées dans l'intervalle de 2.208 et 2.406 Å expriment une forte interaction entre le métal et les atomes de carbone.

La LUMO du complexe (CO)₃Ti (η⁶-BQ) a une localisation de 45% sur le métal avec une participation de 25% sur les carbonyles comme il est montré dans la figure 7. Cette localisation présente un caractère non-liant M-L (L=BQ) et est séparée de la LUMO+1 de 1.75 eV, offrant ainsi la possibilité d'un compte électronique élevé. (complexe à 18 EVM).

L'analyse du fragment montre un transfert d'électrons significatif à partir des plus basses orbitales de type π de benzoquinoléine vers le métal tandis que la rétrodonation du métal vers la LUMO est relativement faible. Ce transfert d'électrons, est en conformité avec la charge nette positive du ligand benzoquinoléine (0.259) pour (1a.S) et (1c.S). Les longueurs des liaisons C-C et C-N indiquent une délocalisation des 14 électrons π du ligand benzoquinoléine.

Le faible écart énergétique HOMO-LUMO, calculé pour l'état fondamental singulet des espèces $(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-BQ})$ (1a.S), (1b.S) et (1c.S) Tableau 2, suggère la possibilité d'un état triplet (low-lying). En effet, un état triplet a été calculé pour ces structures qui adoptent des géométries semblables à celles du singulet mais sont, néanmoins, moins stables respectivement de 2.6, 13.6 et 4.8 kcal/mol.

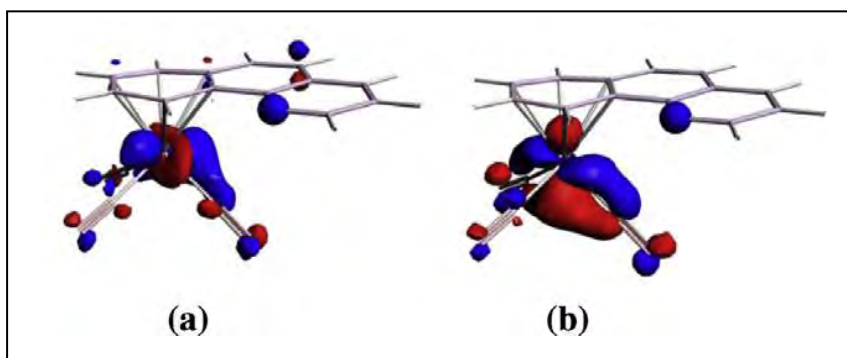


Schéma 7 : a) HOMO et b) LUMO de (1a.s)

Les deux états singulets et triplets des structures moléculaires sont des espèces à 16 EVM. Les modèles (1c.S) et (1c.T) montrent un cycle plan C_5N avec de courtes distances Ti-N (respectivement 2.253 et 2.227 Å).

La SOMO est montrée dans le schéma 7, il est mono-occupé dans le complexe (1a.T) à l'état triplet, où il est comparable au caractère HOMO du complexe (1a.S). Les calculs DFT effectués sur l'isomère (1c.S) à 16 EVM révèlent une distance courte pour la liaison Ti-C comparativement à celles obtenues dans le cas de (1a.S) et (1b.S), en accord avec l'ordre grandeur des distances des liaisons $(1c.S) < (1a.S) < (1b.S)$. Cette tendance est conforme à la localisation de la densité électronique sur les différents cycles condensés, où les plus longues distances d'interaction entre l'atome Ti et C du cycle interne C_6 sont associées à la plus basse densité électronique.

Des allongements des distances C-C et C-N ont été mis en évidence indiquant une forte donation des électrons, des orbitales moléculaires occupées π du benzoquinoléine vers le fragment métallique. Les valeurs sont, cependant, plus importantes que celles de la rétrodonation, en raison de la faible différence énergétique entre les états singulets et triplets obtenue avec la méthode BP86,

qui prévoit un état singulet légèrement plus stable que l'état triplet comme illustré dans le tableau 2.

Des calculs utilisant la méthode B₃LYP ont été effectués sur divers modèles du titane. En effet, la tendance a été inversée favorisant les isomères à l'état triplet (1a.T), (1b.T) et (1c.T) trouvés plus stables que leurs correspondants obtenus à l'état singlet (1a.S), (1b.S) et (1c.S) (5.4, 3.5 et 8.9 kcal/mol, respectivement).

La méthode B₃LYP donne l'état de haut-spin comme l'état de basse énergie lorsque l'écart énergétique bas-spin/haut-spin $\Delta E_{LS/HS}$ n'est pas trop grand. Nous avons analysé les différents états de spin et plusieurs possibilités de coordination de la benzoquinoléine et le fragment CpV, illustrés par les types des structures a, b et c (Figure 6). Dans tous les cas, les calculs ont montré des structures triplets et quintuplet déficientes en électrons, donnant à l'atome de vanadium une configuration 16 EVM avec une énergie minimale.

Trois structures à état triplet (low-lying) sont obtenues. Le minimum global correspond aux isomères (2a.T) et (2c.T) avec une couche-ouverte et une configuration électronique à 16 électrons autour de l'atome de vanadium. Le minimum global obtenu pour l'isomère (2b.T) est plus élevé de 9.4 kcal/mol.

Les géométries des structures à l'état quintuplet possèdent des énergies plus hautes comparées à celles des structures à l'état triplet. Elles sont donc moins stables de 27.2 kcal/mol. D'ailleurs, la méthode B₃LYP maintient le même ordre de stabilité que celui obtenu par la méthode BP86 et donne une différence énergétique réduite de 14.3 kcal/mol entre les états bas-spin/haut-spin.

La structure quintuplet (2c.Q) de 28.7 kcal/mol en (BP86) ou 18.3 kcal/mol en (B₃LYP) est moins stable que la structure triplet correspondante (2c.T), de 31.3 kcal/mol (BP86) ou 16.4 kcal/mol en (B₃LYP).

Il est à noter que les distances moyennes vanadium-carbone et vanadium-azote, calculées pour les structures à haut-spin quintuplet, sont sensiblement supérieures à celles trouvées pour les triplets à bas-spin.

Pour les différentes structures quintuplets, on observe de longues distances des liaisons calculées. Les populations de recouvrements (OPs) entre le vanadium et les atomes des carbones sont positives, avec une valeur moyenne de 0.056 qui suggère une faible liaison conduisant à des espèces à l'état quintuplet $\text{CpV}(\eta^6\text{-BQ})$ avec des distances V-N et V-C relativement longues.

6. Les modèles $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{BQ})$ et $\text{CpMn}(\text{BQ})$

Selon la position de $(\text{CO})_3\text{Cr}$ et CpMn , trois isomères sont identifiés avec des énergies minimales pour chacune des structures $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{BQ})$ et $\text{CpMn}(\text{BQ})$. Les principaux paramètres optimisés sont regroupés dans le tableau 4. Les structures optimisées de ces modèles $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{BQ})$ et $\text{CpMn}(\text{BQ})$ montrent un mode de coordination de type η^6 du ligand benzoquinoléine sans contrainte de symétrie figure 8.

Pour les complexes du chrome, la structure de plus basse énergie correspond à la coordination du cycle C_6 externe pour l'isomère $(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-BQ})$ (3a). Cette dernière présente un très grand écart énergétique HOMO-LUMO (2.28eV) impliquant une très bonne stabilité thermodynamique pour ce modèle à 18 EVM.

Cette structure obtenue à l'état singulet possède le minimum énergétique, indiquant qu'elle est plus stable que les isomères (3b) et (3c) de 9.4 et de 7.0 kcal/mol respectivement. Ceci est en accord avec le fait que la complexation du tricarbonylchromium a lieu sur le cycle de plus haute densité électronique [8,9].

De par son énergie relativement élevée par rapport à (3a), la structure singulet (3c) montre une longueur moyenne relativement courte de la liaison Cr-C (2.183Å) comparée à celle calculée pour (3a) qui est de 2.215Å.

Tableau 4 : Principales données calculées pour les complexes $(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-BQ})$ et $\text{CpMn}(\eta^6\text{-BQ})$ sans restriction de symétrie.

Etat de spin des isomères	Benzoquinoline (Cr) (S=0)			Benzoquinoline (Mn) (S=0)		
	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (3a.S)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (3b.S)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (3c.S)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (4a.S)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (4b.S)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (4c.S)
HOMO/LUMO (eV)	2.173	2.177	2.328	1.507	1.299	1.655
ΔE (kcal/mol)	7.00	9.39	0	5.67	7.79	0
Net Charge M	-0.312	-0.278	-0.283	-0.128	-0.147	-0.104
Net Charge N	-0.314	-0.288	-0.304	-0.320	-0.297	-0.333
M-C ₁ (Å)		2.250	2.249	-	2.097	2.121
M-C ₂		2.291	-	-	2.059	-
M-C ₃	-	2.296	-	-	2.062	-
M-C ₄	2.227	2.263	-	2.099	2.122	-
M-C ₅	2.228	2.242	-	2.103	2.128	-
M-C ₆	-	2.278	2.226	-	2.108	2.095
M-N	-	-	2.195	-		2.051
M-C ₈	-	-	2.137	-		2.029
M-C ₉	-	-	2.192	-		2.060
M-C ₁₀	-	-	2.162	-		2.067
M-C ₁₁	2.204	-	-	2.064		-
M-C ₁₂	2.186	-	-	2.068		-
M-C ₁₃	2.202	-	-	2.071	-	-
M-C ₁₄	2.180	-	-	2.075	-	-
C ₈ -N	2.171	-	-	1.323	1.301	1.359
C ₈ -C ₉	2.250	-	-	1.392	1.417	1.413
C ₉ -C ₁₀	1.319	1.307	1.349	1.377	1.359	1.406
C ₁₀ -C ₁	1.396	1.408	1.406	1.395	1.419	1.419
C ₆ -C ₅	1.398	1.412	1.419	1.445	1.437	1.444
C ₅ -C ₄	1.411	1.428	1.429	1.434	1.436	1.411
C ₄ -C ₃	1.443	1.447	1.443	1.430	1.423	1.429
C ₃ -C ₂	1.423	1.426	1.411	1.351	1.404	1.351
C ₅ -C ₁₄	1.418	1.409	1.395	1.416	1.418	1.394
C ₁₄ -C ₁₃	1.395	1.366	1.375	1.406	1.361	1.378
C ₁₃ -C ₁₂	1.414	1.406	1.393	1.412	1.416	1.395
C ₁₂ -C ₁₁	1.396	1.365	1.377	1.408	1.360	1.377
C ₆ -N	1.337	1.354	1.366	1.410	1.338	1.368
C ₁ -C ₂	1.423	1.427	1.422	1.428	1.422	1.429
C ₄ -C ₁₁	1.425	1.413	1.400	1.421	1.423	1.399
C ₈ -N-C ₆	118.1	118.4	117.9	118.4	118.6	118.3
C ₅ -C ₆ -N	117.8	118.4	118.2	118.2	118.8	118.6

Il est important que le cycle C_6 externe et le cycle C_5N correspondent à un système délocalisé et que le cycle C_6 central corresponde à un schéma localisé dans les complexes (3a) et (3c), en accord avec les courtes liaisons C-N, Schéma de Lewis II. Toutefois, la délocalisation des liaisons C-C et C-N apparait dans le modèle (3b).

Pour les deux modèles (3a) et (3b), l'atome d'azote n'est pas lié au métal. Dans ce cas, aucune déformation n'est observée pour le ligand benzoquinoléine.

Ces modèles obtenus sont comparables au complexe tricarbonylchromium(0)(η^6 -arène) et comptent parmi les espèces semi-sandwich les plus étudiés dans le domaine de la chimie organométallique, à cause de leurs propriétés catalytiques et l'activation d'arène [10,11].

En outre, la complexation avec le fragment métallique $(CO)_3Cr$ conduit à des systèmes ayant des propriétés électrochimiquement intéressantes [12,13]. Il est important de préciser que des tendances similaires ont été observées pour des espèces isoélectroniques de structure demi-sandwich où la complexation du fragment $(CO)_3Cr$ par les hydrocarbures aromatiques polycycliques a été largement étudiée [14,15].

Il a été également observé que l'unité CpMn est un donneur d'électrons, contrairement à la coordination du $(CO)_3Cr$. CpMn préfère se coordonner au cycle C_5N par un mode de coordination η^6 plutôt que le cycle externe et central C_6 . Par conséquent, le modèle CpMn(η^6 -BQ) (4c) présente un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1.75 eV et une stabilité plus grande que celles de (4a) et (4b) correspondant aux écarts énergétiques respectifs 5.7 et 7.8 kcal/mol (Figure 8 et Tableau 4).

Les résultats obtenus pour l'isomère (4c) à 18 EVM montrent une longueur moyenne relativement courte de la liaison Mn-C (2.070Å), comparée à celles obtenues pour (4a) et (4b) qui sont respectivement de 2.086 et 2.098Å, en conformité avec l'ordre de stabilité des isomères (4c) > (4a) > (4b).

Cette tendance est en accord avec la localisation de la densité électronique sur les différents cycles condensés. Il est clair que la HOMO (4a) a un caractère purement métallique (Figure 9-a), tandis que la HOMO (4c) présente une interaction

dans le plan avec l'atome d'azote (9%), et présente une population de recouvrement Mn-N positive et forte de (0.109), comme il est montré sur la Figure 9-b.

En outre, le caractère liant de la HOMO-2 et de la HOMO-5 des liaisons Mn-C et Mn-N renforce cette tendance, comme représenté dans la Figure 9-e et f. Il est, également, observé que les élongations des liaisons C-C et C-N mettent en évidence une forte donation d'électrons à partir des orbitales moléculaire occupées π -MO du benzoquinoléine vers le fragment métallique. L'effet de rétrodonation existant et beaucoup plus faible que celui de la donation.

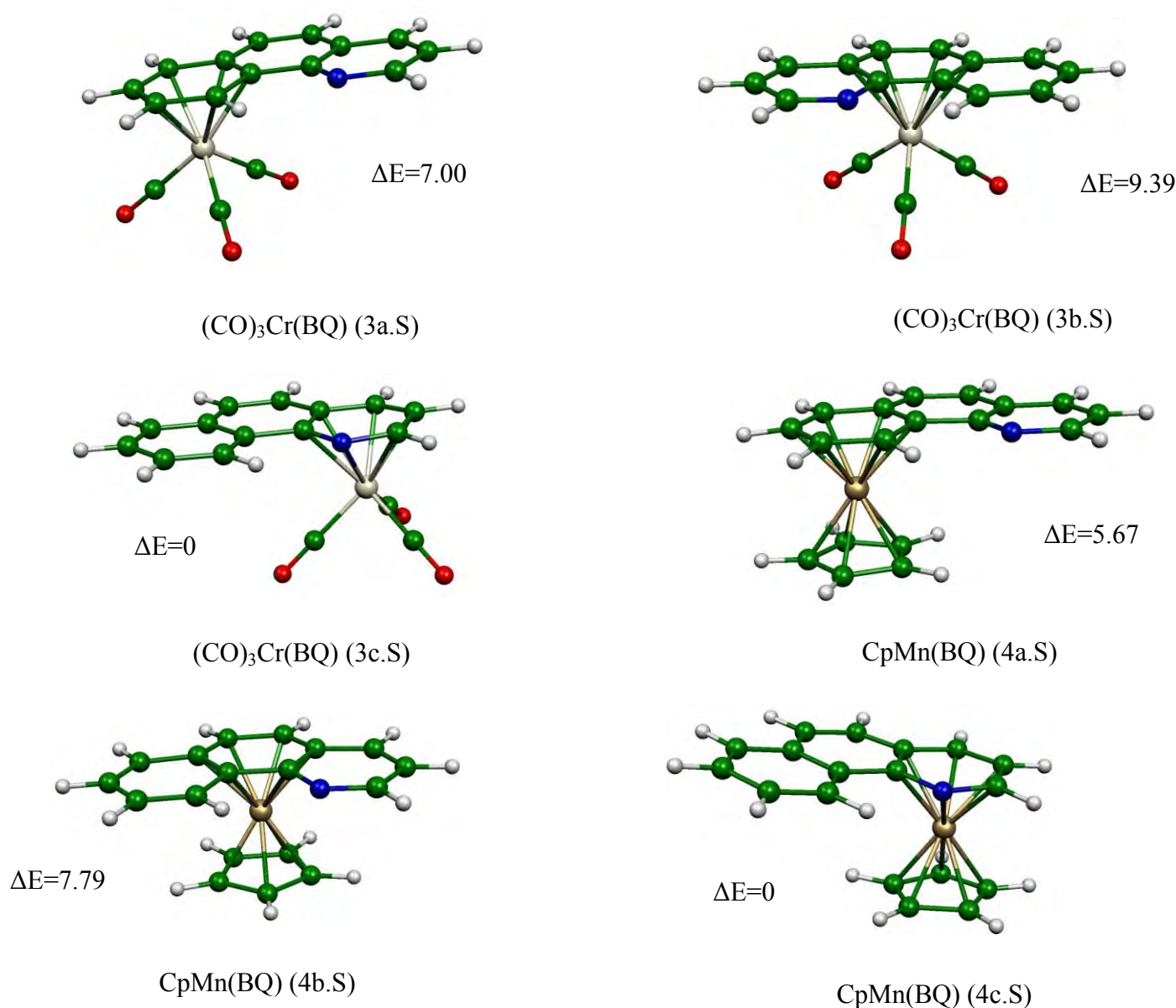


Figure 8 : Géométries optimisées de (CO)₃Cr(η^6 -BQ) et CpMn(η^6 -BQ)

Il est également à noter que les fragments $(\text{CO})_3\text{Cr}$ et CpMn sont isoélectroniques aux cations $[\text{CpFe}]^+$ et $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ et se coordonnent de manière analogue avec les molécules aromatiques et polyaromatiques (mode η^6) [16,17].

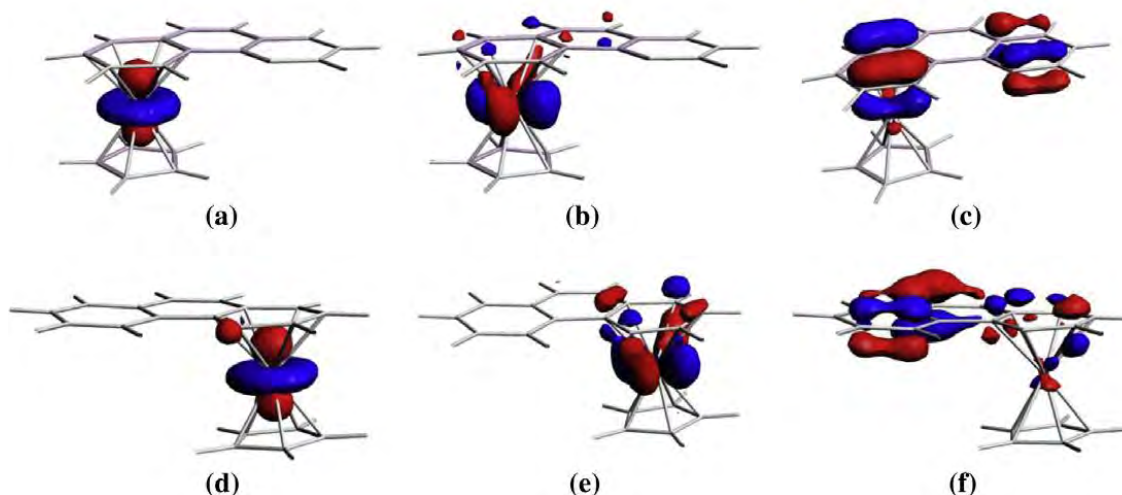


Figure 9 : HOMO (a), HOMO-2 (b) et HOMO-5 (c) de (4a) et HOMO (d), HOMO-2 (e) et HOMO-5 (f) de (4c)

7. Les modèles $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BQ})$ et $\text{CpCo}(\text{BQ})$

Notre étude menée sur les métaux de transition montre que le mode de coordination diminue le long d'une même rangée. Ce résultat est en accord avec le transfert d'électrons entre le fragment métallique et le ligand benzoquinoléine.

Cinq structures ont été obtenues au minimum de l'énergie pour $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BQ})$ et six pour $\text{CpCo}(\text{BQ})$. pour les complexes du fer, nous avons obtenu deux structures distincte (5a.1) et (5a.2) avec une basse énergie, dans lesquelles l'unité $(\text{CO})_3\text{Fe}$ coordonne le cycle externe C_6 (Figure 10). Pour la structure (5a.1), le métal est lié aux atomes de carbone C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{14} en mode de coordination η^4 (Figure 10 et Tableau 5). Par contre, dans la structure (5a.2), le métal est lié aux carbones C_{11} , C_4 , C_5 et C_{14} (Figure 10 et Tableau 5).

La structure (5a.1) est, parmi les modèles obtenus, celle qui montre un important mélange entre les orbitales. Elle est considérée comme la structure la plus stable de la série des complexes du fer.

La structure optimisée (5a.1) pour $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-BQ})$ (Figure 10) a une configuration à couche fermée présentant un écart énergétique HOMO-LUMO de 2.08 eV donc plus stable que (5a.2) (15.5kcal/mol).

Pour les complexes (5a.1) et (5a.2), le ligand benzoquinoléine, décrit par la structure de Lewis **II** et **I** du schéma1, montre une perte importante de la délocalisation.

La structure (5b.1) est coordonnée au cycle C_6 central en mode η^4 avec un atome de fer lié à C_1 , C_2 , C_3 et C_6 . Cet isomère possède une configuration à couche-fermée de 18 EVM présentant un grand écart énergétique (1.67 eV) mais il est, cependant, moins stable que le modèle (5a.1) de 10.2 kcal/mol.

Il est à noter que le minimum d'énergie pour le deuxième isomère coordonné au cycle C_6 central n'est pas calculé en tant qu'état stationnaire. Il présente une fréquence imaginaire importante de $85i \text{ cm}^{-1}$.

Enfin, deux autres minimums sont obtenus. Ils correspondent aux structures (5c.1) et (5c.2) coordonnées au cycle C_5N en mode η^4 et sont donc moins stables que le modèle (5a.1) de 11.1 et 11.5 kcal/mol, respectivement.

L'analyse de la différence d'énergie entre les deux structures (5c.1) et (5c.2) qui est de ($E=0.4 \text{ kcal/mol}$), suggère un système hautement fluxionnel et il est important de noter que le mouvement de rotation des ligands carbonyles ne change pas l'ordre de stabilité des isomères.

Pour l'isomère (5a.1), l'analyse de sa structure électronique suggère que le ligand partiellement coordonné peut être un donneur de 4 électrons. Il est décrit par la structure de Lewis **I** (Schéma1), présentant de longues liaisons $\text{C}_4\text{-C}_{11}$ et $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ (1.467 et 1.469 Å). Dans les modèles (5c.1) et (5c.2), les longueurs des liaisons C-C et C-N du ligand benzoquinoléine sont compatibles avec la structure de Lewis **II**.

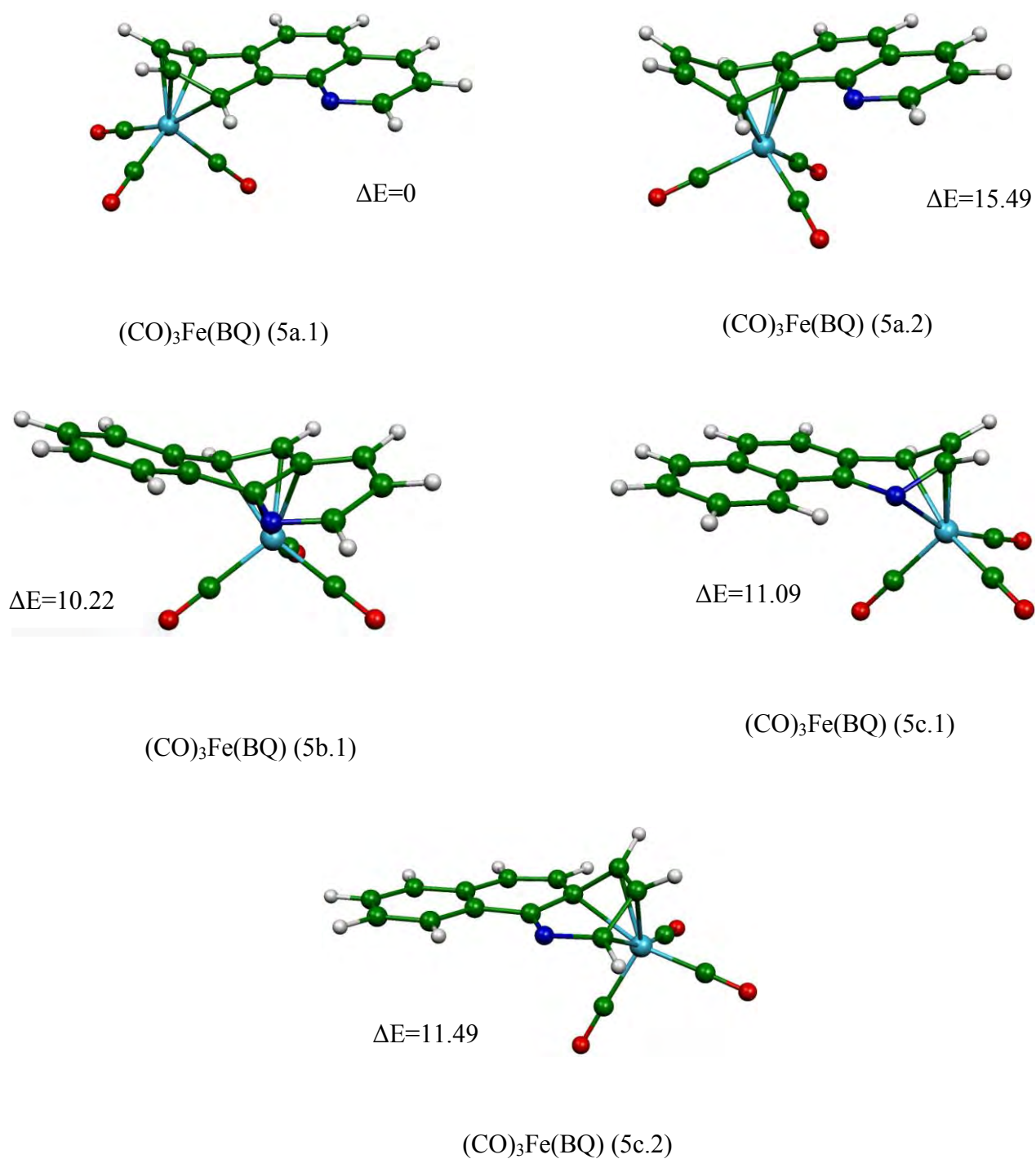


Figure 10 : Géométries optimisées de $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-BQ})$,
Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

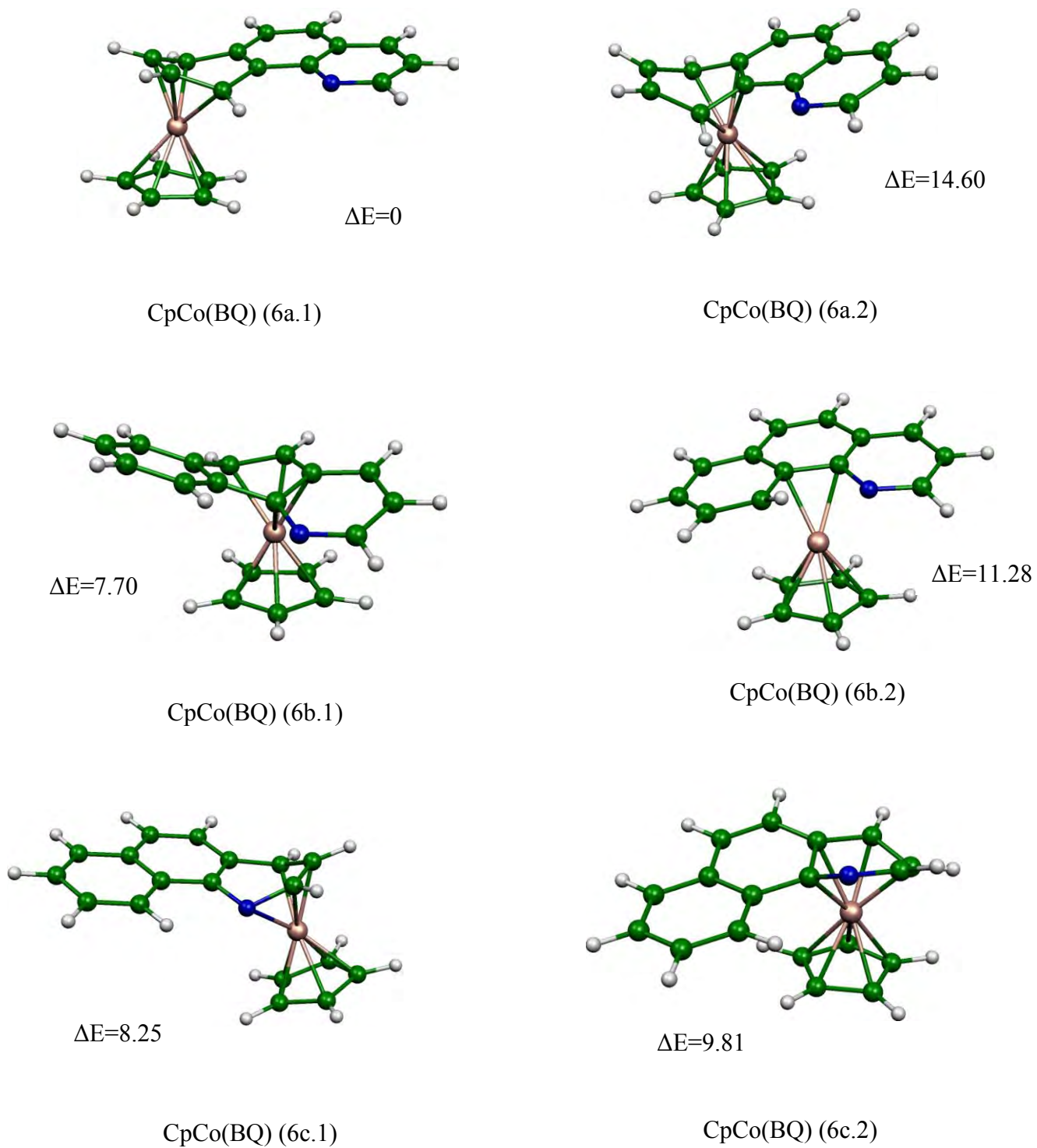


Figure 11 : Géométries optimisées de CpCo(η⁴-BQ),

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

Similaire à la coordination du fragment $(\text{CO})_3\text{Fe}$, le groupe CpCo est coordonné au cycle C_6 externe en mode de coordination η^4 et est lié aux atomes $\text{C}_{11}, \text{C}_{12}, \text{C}_{13}$ et C_{14} donnant lieu à un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1.49 eV pour le modèle $\text{CpCo}(\eta^4\text{-BQ})(6a.1)$. Il est donc plus stable que le second isomère (6a.2) lié aux atomes $\text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_{11}$ et C_{14} et correspondant à un écart énergétique plus faible valant 14.6 kcal/mol. La planéité des atomes de carbones $\text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_9$ et C_{10} est en accord avec le schéma délocalisé montrant un angle de pliage significatif (32°) avec le cycle central C_6 (Figures 11).

Pour l'isomère (6b.1) coordonné au cycle central C_6 , on s'attendait à une double liaison C-C pour satisfaire la règle des 18 électrons. D'une façon surprenante ce n'est pas le cas. Le fragment CpCo est donc lié seulement aux atomes de carbones C_5 et C_6 où la seule liaison double C-C est complexée au fragment CpCo conduisant à une espèce déficitaire $\text{CpCo}(\eta^2\text{-BQ})$ 16 EVM. Le faible écart énergétique HOMO-LUMO observé (0.56 eV) est en accord avec son instabilité par rapport à l'isomère (6a.1) (Tableau 6). Cependant, le second isomère (6b.2) coordonné au cycle central C_6 en mode de coordination η^4 est moins stable que (6a.1) (7.7 kcal/mol) et montre un important écart énergétique HOMO-LUMO de 1.19 eV.

Cette diversité des modes de coordination montre la haute flexibilité du ligand benzoquinoléine. Enfin, deux minimums sont obtenus pour les structures (6c.1) et (6c.2) coordonnées au cycle C_5N en mode de coordination η^4 et ne différant que par la position relative du fragment CpM (Figure 11 et Tableau 6). Le rapprochement d'énergie entre les deux structures (6c.1) et (6c.2) ($E=1.5$ kcal/mol), suggère un système très fluxionnel. Il est observé que la distorsion pour les isomères du cobalt est moins apparente que celle obtenue pour ceux du fer, en harmonie avec les capacités de liaison différentes des fragments CpCo et $(\text{CO})_3\text{Fe}$ qui s'explique par la différence entre leurs orbitales frontières.

Une importante caractéristique découle de ces résultats : la capacité du ligand benzoquinoléine à former un complexe métallique faisant intervenir seulement une partie des liaisons des cycles à six chaînons. Il est intéressant de mentionner que le ligand benzoquinoléine décrivant les composés hypothétique du cobalt se comporte différemment de ceux étudiés dans ce travail [18].

Tableau 5 : Principales données calculées pour les complexes $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-BQ})$ sans restriction de symétrie aux NTE= 28.

Etat de spin des isomères	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (5a.1)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (5a.2)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (5b.1)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (5c.1)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (5c.2)
HOMO/LUMO (eV)	2.084	2.263	1.673	1.735	1.671
ΔE (kcal/mol)	0	15.49	10.22	11.09	11.49
Net Charge M	-0.450	-0.420	-0.419	-0.415	-0.417
Net Charge N	-0.318	-0.307	-0.277	-0.359	-0.281
M-C ₁ (Å)	-	-	2.111	-	2.114
M-C ₂ (Å)	-	-	2.017	-	-
M-C ₃ (Å)	-	2.084	2.110	-	-
M-C ₄ (Å)	-	-	-	-	-
M-C ₅ (Å)	-	2.063	-	-	-
M-C ₆ (Å)	-	-	2.289	-	-
M-N(Å)	-	-	-	2.133	-
M-C ₈ (Å)	-	-	-	2.023	2.188
M-C ₉ (Å)	-	-	-	2.042	2.058
M-C ₁₀ (Å)	-	-	-	2.137	2.033
M-C ₁₁ (Å)	2.135	2.135	-	-	-
M-C ₁₂ (Å)	2.039	-	-	-	-
M-C ₁₃ (Å)	2.044	-	-	-	-
M-C ₁₄ (Å)	2.153	2.125	-	-	-
C ₁ -C ₂	1.40	1.43	1.42	1.40	1.44
C ₂ -C ₃	1.37	1.36	1.43	1.37	1.35
C ₃ -C ₄	1.40	1.42	1.46	1.41	1.40
C ₄ -C ₅	1.38	1.42	1.40	1.43	1.41
C ₅ -C ₆	1.40	1.44	1.47	1.40	1.45
C ₆ -N	1.35	1.33	1.36	1.41	1.29
N-C ₈	1.31	1.32	1.30	1.36	1.39
C ₈ -C ₉	1.41	1.40	1.42	1.41	1.43
C ₉ -C ₁₀	1.37	1.37	1.36	1.42	1.40
C ₁₀ -C ₁	1.40	1.39	1.42	1.46	1.44
C ₁₁ -C ₁₂	1.43	1.48	1.39	1.37	1.38
C ₁₂ -C ₁₃	1.40	1.34	1.38	1.41	1.39
C ₁₃ -C ₁₄	1.43	1.45	1.39	1.37	1.38
C ₁ -C ₆	1.43	1.41	1.45	1.38	1.48
C ₁₄ -C ₅	1.46	1.45	1.38	1.41	1.39
C ₁₁ -C ₄	1.46	1.44	1.38	1.41	1.40

Tableau 6 : Principales données calculées pour les complexes CpCo(η^4 -BQ) sans restriction de symétrie aux NTE= 28.

Etat de spin des isomères (CO) ₃ CO(BQ)	C ₁ (S=0) (6a.1)	C1(S=0) (6a.2)	C ₁ (S=0) (6b.1)	C ₁ (S=0) (6b.2)	C ₁ (S=0) (6c.1)	C ₁ (S=0) (6c.2)
HOMO/LUMO (eV)	1.493	1.568	1.188	0.556	1.38	1.470
ΔE (kcal/mol)	0	14.60	7.70	11.28	8.25	9.81
Net Charge M	-0.047	-0.0081	-0.051	-0.006	-0.045	-0.050
Net Charge N	-0.316	-0.315	-0.303	-0.318	-0.389	-0.281
M-C ₁ (Å)	-	-	1.996	-	-	1.996
M-C ₂ (Å)	-	-	1.951	-	-	-
M-C ₃ (Å)	-	1.985	2.029	3.890	-	-
M-C ₄ (Å)	-	-	-	3.060	-	-
M-C ₅ (Å)	-	1.984	-	2.014	-	-
M-C ₆ (Å)	-	-	2.116	2.065	-	2.095
M-N(Å)	-	-	-	-	2.043	-
M-C ₈ (Å)	-	-	-	-	1.945	-
M-C ₉ (Å)	-	-	-	-	1.965	2.014
M-C ₁₀ (Å)	-	-	-	-	2.035	1.950
M-C ₁₁ (Å)	2.040	2.030	-	-	-	-
M-C ₁₂ (Å)	1.958	-	-	-	-	-
M-C ₁₃ (Å)	1.962	-	-	-	-	-
M-C ₁₄ (Å)	2.053	2.036	-	-	-	-
C ₁ -C ₂	1.40	1.42	1.42	1.40	1.40	1.43
C ₂ -C ₃	1.37	1.35	1.43	1.37	1.37	1.35
C ₃ -C ₄	1.40	1.43	1.45	1.41	1.41	1.43
C ₄ -C ₅	1.39	1.45	1.40	1.43	1.43	1.41
C ₅ -C ₆	1.41	1.40	1.46	1.41	1.40	1.45
C ₆ -N	1.35	1.36	1.36	1.40	1.41	1.41
N-C ₈	1.31	1.30	1.30	1.37	1.36	1.28
C ₈ -C ₉	1.41	1.42	1.42	1.42	1.41	1.45
C ₉ -C ₁₀	1.37	1.37	1.36	1.43	1.42	1.44
C ₁₀ -C ₁₁	1.40	1.39	1.42	1.46	1.46	1.42
C ₁₁ -C ₁₂	1.43	1.40	1.39	1.37	1.37	1.38
C ₁₂ -C ₁₃	1.41	1.34	1.39	1.41	1.41	1.40
C ₁₃ -C ₁₄	1.43	1.45	1.39	1.37	1.37	1.40
C ₁ -C ₆	1.43	1.46	1.45	1.43	1.38	1.45
C ₁₄ -C ₅	1.45	1.44	1.38	1.41	1.41	1.40
C ₁₁ -C ₄	1.46	1.45	1.39	1.41	1.41	1.40

8. Les modèles (CO)₃Ni(BQ)

Pour les modèles de Ni, le ligand benzoquinoléine a besoin de donner seulement deux électrons au fragment métallique (CO)₃Ni pour satisfaire la règle des 18 électrons. La recherche des minimums énergétiques pour (CO)₃Ni(BQ) conduit à huit isomères de différentes coordinations aux cycle à six chaînons, avec 6.2 kcal/mol pour le minimum global (Figure 12, Tableau 7).

L'isomère le plus stable trouvé est (7b.1) avec un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 3.11 eV et une coordination η^2 où l'atome de métal est lié au cycle central C₆ par la complexation de la double liaison C₂=C₃, en accord avec la formule de Lewis II (Schéma1).

Seuls deux isomères (7a.1) et (7a.3) en mode de coordination η^2 sont identifiés comme minimums énergétiques correspondant à la complexation des doubles liaisons C₁₁=C₁₂ et C₁₁=C₁₂ qui se trouvent respectivement à 3.9 et 1.8 Kcal/mol au-dessus de l'isomère (7b.1).

L'isomère monohapto (CO)₃Ni(η^1 -BQ) (7c.1) lié à l'atome d'azote, s'est avéré également comme étant un minimum de l'énergie à seulement 3.5 kcal/mol plus haut que (7b.1).

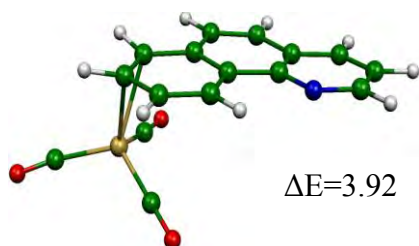
Chacun des isomères (7a.2), (7c.1) et (7c.2) de mode de coordination η^2 et lié à une double liaison C=C, montre un déplacement vers une coordination η^1 favorisant ainsi l'atome de carbone le plus riche en électrons. Ils donnent lieu aux espèces (CO)₃Ni(η^1 -BQ) associées à des structures de Lewis zwitterionique IV, I et VI (Schéma 1). L'atome de métal y est sensiblement décalé vers l'atome de carbone négatif avec une distance Ni-C plus longue de 17-25% que la seconde distance Ni-C. Ceci est en accord avec la répartition des charges nettes de l'isomère (7a.2) sur les atomes de carbone C₁₂ et C₁₃ qui sont respectivement de +0.215 et -0.156. Les mêmes tendances sont obtenues pour l'isomère (7c.1) (+0.266 et -0.379 sur l'atome C₈ et N respectivement) et (7c.2) (+0.219 et -0.108 sur les atomes C₁₀ et C₁ respectivement). Enfin, notons que les liaisons centrales C₁-C₆ et C₄-C₅ ne sont pas complexées.

Tableau 7 : Principales données calculées pour les complexes $(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^2\text{-BQ})$ et $(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^1\text{-BQ})$ sans restriction de symétrie aux NTE= 30

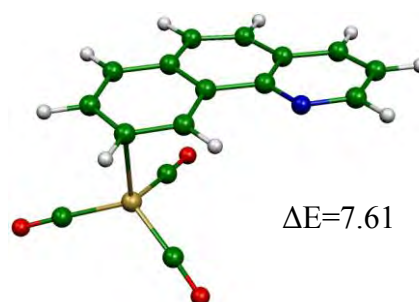
Etat de spin des isomères $(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{BQ})$	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7a.1)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7a.2)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7a.3)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7a.4)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7b.1)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7c.1)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7c.2)	$\text{C}_1(\text{S}=0)$ (7c.3)
HOMO/LUMO(eV)	2.77	2.61	2.77	2.49	3.11	2.51	2.83	2.68
ΔE (kcal/mol)	3.92	7.61	1.85	5.07	0	3.48	2.31	6.23
M-C ₁ (Å)	-	-	-	-	-	-	-	2.29
M-C ₂ (Å)	-	-	-	-	2.22	-	-	-
M-C ₃ (Å)	-	-	-	-	2.22	-	-	-
M-C ₄ (Å)	-	-	-	-	-	-	-	-
M-C ₅ (Å)	-	-	-	2.30	-	-	-	-
M-C ₆ (Å)	-	-	-	-	-	-	-	-
M-N(Å)	-	-	-	-	-	2.15	-	-
M-C ₈ (Å)	-	-	-	-	-	-	-	-
M-C ₉ (Å)	-	-	-	-	-	-	2.20	-
M-C ₁₀ (Å)	-	-	-	-	-	-	-	2.43
M-C ₁₁ (Å)	2.26	-	-	-	-	-	-	-
M-C ₁₂ (Å)	2.26	-	-	-	-	-	-	-
M-C ₁₃ (Å)	-	2.27	2.24	-	-	-	-	-
M-C ₁₄ (Å)	-	-	2.28	2.42	-	-	-	-
C ₁ -C ₂	1.42	1.42	1.42	1.42	1.44	1.15	1.15	1.43
C ₂ -C ₃	1.36	1.36	1.36	1.36	1.38	1.35	1.35	1.35
C ₃ -C ₄	1.42	1.42	1.42	1.42	1.44	1.42	1.42	1.42

C ₄ -C ₅	1.41	1.42	1.41	1.42	1.41	1.41	1.41	1.41
C ₅ -C ₆	1.43	1.45	1.43	1.45	1.44	1.43	1.43	1.44
C ₆ -N	1.35	1.34	1.35	1.34	1.34	1.36	1.36	1.34
N-C ₈	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.33	1.33	1.32
C ₈ -C ₉	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
C ₉ -C ₁₀	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.38
C ₁₀ -C ₁	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.41
C ₁₁ -C ₁₂	1.36	1.40	1.36	1.40	1.38	1.37	1.37	1.37
C ₁₂ -C ₁₃	1.42	1.40	1.42	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
C ₁₃ -C ₁₄	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38	1.38	1.37
C ₄ -C ₁₁	1.41	1.40	1.41	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
C ₁₄ -C ₅	1.42	1.40	1.42	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
C ₁ -C ₆	1.43	1.41	1.43	1.42	1.41	1.41	1.41	1.43

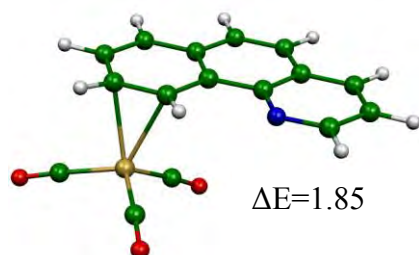
Pour tous les isomères des complexes au nickel, l'atome Ni (d^{10}) est dans un environnement tétraédrique, en accord avec la configuration à couche-fermée 18 EVM. Les complexes plans connus du benzoquinoléine ont une configuration de 16 EVM, en accord avec la géométrie plan-carré ML_4 [19] ; ils sont assimilables aux complexes palladacycles monomères plan-carré [20].



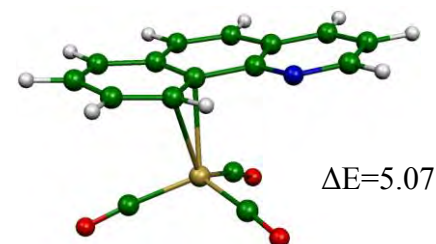
(CO)₃Ni(BQ) (7a.1)



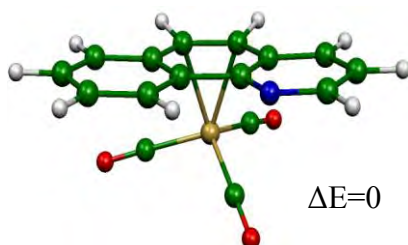
(CO)₃Ni(BQ) (7a.2)



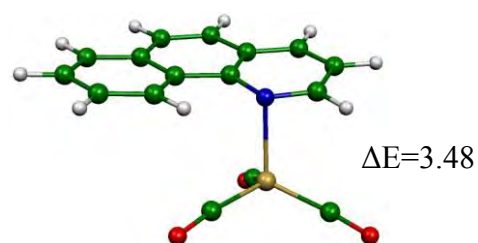
(CO)₃Ni(BQ) (7a.3)



(CO)₃Ni(BQ) (7a.4)



(CO)₃Ni(BQ) (7b.1)



(CO)₃Ni(BQ) (7c.1)



$(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{BQ})$ (7c.2)

$(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{BQ})$ (7c.3)

Figure 12 : Géométries optimisées de $(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^2\text{-BQ})$ et $(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^1\text{-BQ})$,
les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour analyser les structures moléculaires et électroniques ainsi que la stabilité relative des différents isomères des complexes $L_nM(BQ)$ de la première rangée des métaux de transition. La variété des isomères provient essentiellement de la dissymétrie du ligand benzoquinoléine qui se compose de trois cycles condensés ayant la capacité de s'adapter à la demande électronique du métal. Plusieurs modes de coordination de η^1 à η^6 sont adoptés par les cycles C_6 et C_5N du ligand benzoquinoléine. En conséquence, une grande variété des structures $ML_n(BQ)$ ont été trouvées, indiquant le comportement fluxionnel du ligand benzoquinoléine.

Les composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés, stimulant d'autres études théoriques et expérimentales sur les complexes à ligand benzoquinoléine.

Pour identifier les minimums énergétique des isomères, les premiers métaux de transitions (Ti, V, Cr et Mn) favorisent la coordination avec le cycle externe C_6 et C_5N tandis que les métaux de transition (Fe, Co et Ni) favorisent la coordination avec le cycle C_6 externe, puis le cycle central C_6 et enfin le cycle C_5N , en accord avec la localisation de densité électronique. Pour tous les modèles des espèces étudiées, la configuration 18 EVM est la plus favorisée pour les couches-fermées, à l'exception des modèles de Ti et de V qui préfèrent la configuration à 16 EVM à couche-ouverte.

Références

- [1] J.D. Debad, J.C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2374.
- [2] A. Sygala, P.W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323.
- [3] B.Y. Simkin, V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, *56*, 303.
- [4] M. Cyran' ski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13795.
- [5] J.G. Małecki, M. Jaworska, R. Kruszynski, C.J. Kłak, *Polyhedron* **2005**, *24*, 3012.
- [6] J.A. Cabeza, I. del Rio, S. Garcia-Granda, V. Riera, M. Suarez, *Organometallics* **2002**, *21*, 5055
- [7] T. Shibusaki, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics* **2006**, *25*, 523. *and references cited therein.*
- [8] A. Arrais, E. Diana, G. Gervasio, R. Gobetto, D. Marabello, P.L. Stanghellini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1505.
- [9] Z.Y. Own, S.M. Wang, J.F. Chung, D.W. Miller, P.P. Fu, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 152.
- [10] E.L. Muetterties, J.R. Bleeker, E.J. Wucherer, T.A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499.
- [11] F. Rose-Munch, E. Rose, in: D. Astruc (Ed.), *Modern Arene Chemistry: Concepts Synthesis and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**.
- [12] R.D. Riecke, K.P. Daruwala, M.W. Forkner, *Organometallics* **1991**, *10*, 2946.
- [13] R.D. Riecke, S.N. Milagan, L.D. Schulte, *Organometallics* **1987**, *6*, 699.
- [14] A.J. Deeming, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 4, Pergamon Press, Oxford, UK, **1982**, pp. 377– 512.
- [15] R.G. Sutherland, M. Iqbal, A. Piorko, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 307.
- [16] G. Schmitt, W. Keim, J. Fleischhauer, U. Walgergs, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 315.

- [17] E.P. Kundig, P. Jeger, G. Bernardinelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1909.
- [18] A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, E.V. Pakhmutova, A.Yu. Chernyad'ev, I.L. Eremenko, I.I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 581.
- [19] A. Albinati, P.S. Pregosin, F. Wombacher, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1812.
- [20] A.J. Deeming, I.P. Rothwell, M.B. Hursthouse, L. New, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1, 1490.

Chapitre III.

**Chimie de coordination du ligand
benzoquinoleine dans les complexes**

binucléaires des métaux de transition

1. introduction

Les complexes bimétalliques représentent une classe unique des composés qui ont attiré une attention considérable, et en particulier, concernant l'interaction électronique entre les centres métalliques [1]. La caractéristique la plus évidente et la plus impressionnante est leur valence mixte qui permet un transfert de charge entre les centres métalliques [2].

Ces dérivés délocalisés sont d'un grand intérêt à cause de leurs applications potentielles dans le développement des nouveaux matériaux organométalliques à propriétés ferromagnétiques et/ou optiques [3, 4].

Durant ces dernières années, nous avons développé un axe de recherche consacré à l'étude des complexes hétéro-polycycliques monométalliques dans lesquels un cycle est lié d'une manière π au fragment L_3M ($L_3 = (CO)_3, Cp-$) [5]. Selon des études antérieures, les systèmes bi-nucléaires se sont avérés être des catalyseurs très sélectifs comparativement aux espèces mononucléaires [6,7]. De ce fait, nous avons étendu notre étude théorique aux complexes de métaux de transition binucléaires avec des ligands hétéro-polycycliques aromatiques azotés.

Une caractéristique commune aux complexes bimétalliques est la présence de liaisons directes métal-métal où la communication électronique entre deux centres métalliques peut changer les propriétés chimiques et physiques particulières des complexes métalliques. Comme il est connu, cette communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques [8,9]. Les propriétés magnétiques, optiques et d'oxydoréduction de ce type de complexes dépendent de la force des interactions électroniques entre les centres métalliques [10].

2. Détails de calculs

Des calculs de DFT ont été exécutés avec la version 2007.01 du programme Fonctionnel de Densité d'Amsterdam "ADF" développé par Baerends et Coworkers [11] avec la fonctionnelle non locale BP86.

Les corrections non-locales de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échanges et de corrélation [12].

La méthode du gradient développé par Veld et al [13], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par l'ensemble standard de base

(ADF) TZP, c.-à-d., triplet- ζ de type Slater base orbitale réglée pour H 1s, 2s et 2p pour C et O augmentés avec la polarisation 3d simple- ζ pour des atomes de C et de O et avec la polarisation 2p simple- ζ pour l'atome H, et une base triple- ζ de STO pour le Cr, Mn, Ti, Fe, V, Co et Ni augmentés avec une polarisation 4p simple fonctionnent pour des métaux de la première rangée de la table périodique.

Une approximation de noyau a été employée pour traiter les couches du noyau jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques [11]. Des calculs spin-restriction [14] ont été exécutés pour tout le système de la couche ouverte ; des calculs vibratoires [15] de fréquence ont été exécutés sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont au minimum local. La représentation des structures moléculaires ont été faites en utilisant le programme Molekel4.1 [16, 17].

3. Types de liaison et groupes de symétrie

Dans ce chapitre, de nombreuses liaisons métal-métal seront analysées. Le terme ΔE_{orb} issu de la partition de l'énergie d'interaction selon la méthode DFT peut être lui-même subdivisé en contributions de types σ , π et δ . Selon la symétrie du complexe étudié, cette subdivision est possible ou non. Si le complexe est de symétrie C_1 , subdiviser le terme ΔE_{orb} ne sera pas réalisable. Le tableau 1 donne pour divers groupes de symétrie à quelles représentations irréductibles les divers types de recouvrement appartiennent.

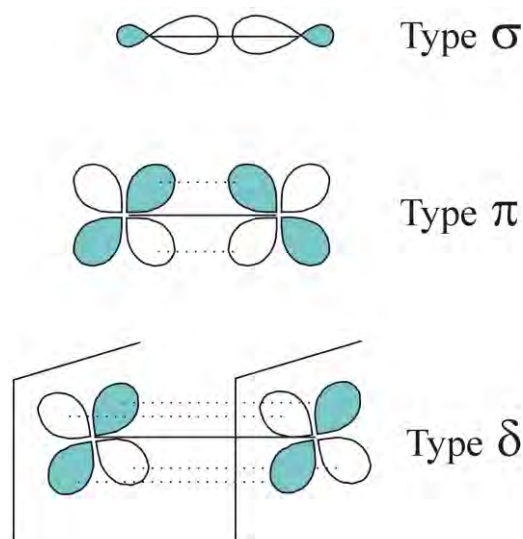


Figure 1 : Un exemple de liaison de chacun des types σ , π et δ .

Groupe de symétrie	Représentations irréductibles	Type de recouvrement
C_s	A'	σ, π, δ
	A''	π, σ
C_{2v}	A ₁	σ, δ
	A ₂	δ
	B ₁	π
	B ₂	π
C_{3v}	A ₁	σ
	A ₂	-
	E	π, δ
C_{4v}	A ₁	σ
	A ₂	-
	B ₁	δ
	B ₂	δ
	E	π
D_{2d}	A ₁	σ
	A ₂	-
	B ₁	δ
	B ₂	σ, δ
	E	π

Tableau 1: Transformation des différents types de recouvrement au sein de plusieurs groupes de symétrie.

Le tableau 1 montre qu'il n'est pas toujours possible de séparer de façon exacte les contributions σ , π et δ comme il est possible de le faire au sein du groupe C_{4v} . Considérons les problèmes rencontrés lorsque le système étudié est de symétrie C_s mais n'a pas la possibilité de former des liaisons de type σ . Le groupe de symétrie C_s possède seulement deux éléments de symétrie, l'identité E et le plan de symétrie σ_h (Tableau 1). La totalité de la contribution à ΔE_{orb} de type σ se retrouve dans la représentation irréductible A' (Figure 2). Les orbitales moléculaires résultant d'une interaction de type π et ayant σ_h comme plan de symétrie appartiennent à la représentation irréductible A'. Conjointement, les orbitales moléculaires résultant d'une interaction de type π et n'acceptant pas σ_h comme plan de symétrie appartiennent à la représentation irréductible A''. Par conséquent, les interactions σ et π s'entremêlent. Cependant, on peut faire l'hypothèse que la contribution π appartenant à la représentation irréductible A' est égale à celle de la représentation irréductible A''. On peut alors écrire

$$\Delta E_{\sigma} = \Delta E_{A'} - \Delta E_{A''} \quad (1)$$

$$\Delta E_{\pi} = 2\Delta E_{A''} \quad (2)$$

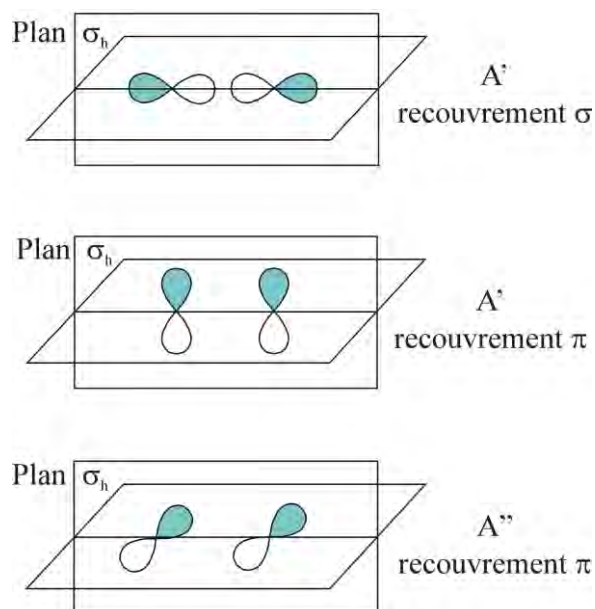


Figure 2: Transformation des orbitales de types σ et π au sein du groupe C_s .

Il nous a paru important de redéfinir ces concepts pour les utiliser plus aisément et sans ambiguïté dans ce chapitre.

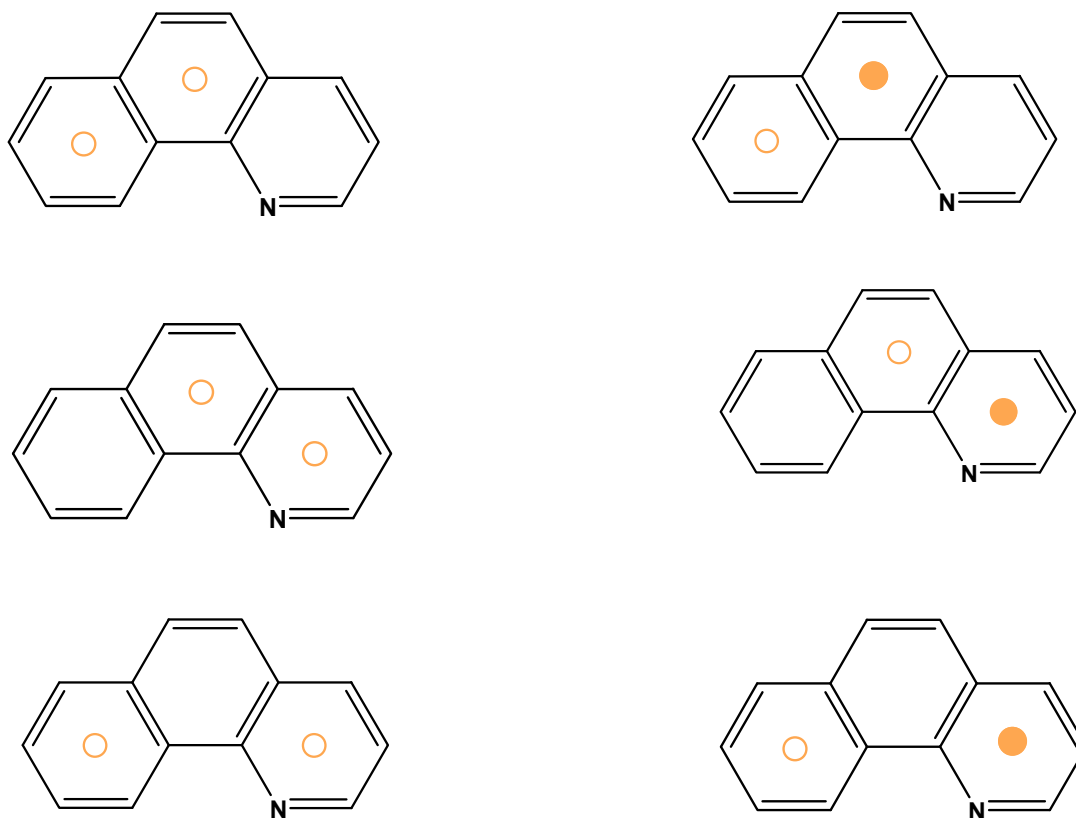
4. Les complexes $(CpM)_2(BQ)$ et $[(L_3M)_2(BQ)]$ $L_3=(CO)_3$ ($M=Ti, V, Cr, Mn, Co, Fe$ et Ni)

Les complexes $(CpM)_2(BQ)$ et $(L_3M)_2(BQ)$ existent sous deux formes, en fonction des positions des unités métalliques coordonnées au ligand benzoquinoléine. Lorsque les deux cycles du benzoquinoléine sont complexés, les atomes métalliques peuvent se mettre soit du même côté du ligand (configuration *syn*) ou bien sur les côtés opposés (configuration *anti*) (Schéma 1), chaque configuration offrant trois possibilités de complexation: la complexation des cycles C_6 adjacents (structure *syn(a)* et *anti(a)*), la complexation du cycle central C_6 et du cycle C_5N (structure *syn(b)* et *anti(b)*) et enfin la complexation du cycle externe C_6 et du

cycle C_5N (structure *syn*(c) et *anti* (c)). La configuration *syn* des cycles adjacents est stériquement plus encombrée mais donne la possibilité d'une liaison métal-métal.

Les composés $(CpM)_2(BQ)$ et $(L_3M)_2(BQ)$ ont été optimisés dans leurs états les plus bas en énergies.

Nous nous sommes alors contenté d'étudier des exemples de complexes hypothétiques dans leurs configurations *syn* et *anti*. Ces complexes sont sans symétrie (C_1).



- Le fragment L_nM au-dessous du plan de la benzoquinoleine.
- Le fragment L_nM au-dessus du plan de la benzoquinoleine.

Schéma 1 : Projections des configurations de types *syn*- et *anti*- des espèces $(CO_3M)_2(BQ)$ et $(CpM)_2(BQ)$.

5. Les complexes $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ et $(\text{CpV})_2(\text{BQ})$:

Des calculs d'optimisation de géométries ont été effectués sans contraintes de symétrie sur la série de composés hypothétiques $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ et $(\text{CpV})_2(\text{BQ})$ dans leurs configuration *syn* et *anti*. Les principales données calculées sont données dans les tableaux (3, 4, 5, 6 et 7), et les structures optimisées des modèles $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ et $(\text{CpV})_2(\text{BQ})$ sont représentées sur les figures 4, 5, 7, 8 et 9.

L'étude de la série de modèles hypothétiques $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ dans leurs configurations *syn* et *anti*, va nous permettre de voir s'il y a une possibilité de créer des liaisons M-M dans ces composés dits pauvres en électrons.

Les structures *syn* et *anti* du complexe $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ avec une entité $(\text{CO})_3\text{Ti}$ liée au cycle C_6 externe et la deuxième est liée soit à l'autre cycle central C_6 , soit au cycle terminal C_5N . La troisième possibilité correspond à la coordination du cycle central C_6 et du cycle terminal C_5N sur le même coté ou sur le coté opposé. Douze structures optimisées $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ (six états singulet et six états triplets) ont été trouvées comme des minimums de l'énergie.

Le faible écart énergétique HOMO/LUMO, calculé pour l'état fondamental singulet des espèces $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$, *syn*[Ti(a).S], *syn*[Ti(b).S], *syn*[Ti(c).S], *anti*[Ti(a).S], *anti*[Ti(b).S] et *anti*[Ti(c).S] (Tableau 1), suggère la possibilité d'un état triplet. En effet, un état triplet a été calculé pour ces structures qui adoptent des géométries semblables au singulet mais moins stables de 5.46, 17.22, 6.39, 16.46, 22.18 et 15.01 kcal/mol, respectivement.

Le complexe *syn*[Ti(a).S] coordonné au cycle C_6 externe et au cycle adjacent C_6 central constitue la structure la plus stable comparée aux autres modèles *syn*[Ti(b).S], *syn*[Ti(c).S], *anti*[Ti(a).S], *anti*[Ti(b).S] et *anti*[Ti(c).S] par 12.81, 9.99, 19.55, 26.86 et 22.42 kcal/mol, respectivement. On notera que le composé *syn*[Ti(a).S] est un minimum d'énergie pour la configuration *syn*.

Dans ce complexe *syn*[Ti(a).S], les deux métaux sont hexacoordonnés au cycle C_6 externe et C_6 central. Dans un tel mode de coordination, le ligand benzoquinoléine est décrit par la structure de Lewis IV. Il donne ses 6 électrons π à l'atome métallique coordonné au cycle C_6 externe et les 4 autres électrons à celui en coordination avec le cycle C_6 central. Ainsi, le compte global d'EVM est de 30; le métal lié au cycle C_6 extérieur et C_6 central est formellement un centre hexacoordonné à 18-/16- électrons et considéré donc comme un

fragment ML_6 . En effet, ces espèces montrent de faibles écarts énergétiques HOMO/LUMO calculés bien qu'elles soient formellement déficientes en électrons par rapport à la règle de 18 électrons. Le "déficit en électrons" est associé aux combinaisons vacantes des OA du métal qui sont non-liantes.

Pour ces composés, une déficience en électrons se produit même dans le cas d'une hapticité totale (η^6, η^6) du ligand à moins qu'elle ne soit compensée par la liaison métal-métal, favorisant la configuration *syn*.

Il est intéressant de noter le faible glissement (ne dépasse pas $\delta=6\%$) des atomes Ti(1) et Ti(2) respectivement vers les liaisons $C_{11}-C_{12}$ et C_1-C_6 . Ce glissement est synonyme d'un mode de coordination de type η^6 parfait des cycles extérieur et central. Ces deux cycles C_6 sont liés au groupes $(CO)_3Ti$ avec des longueurs de liaisons moyennes M-C de 2.376Å et de 2.514Å pour les deux métaux M_1 et M_2 , tandis que les moyennes respectives des longueurs des liaisons C-C et C-N sont de 1.422 et 1.334Å. La distance M-M optimisée est assez courte (2.828Å).

L'analyse NBO (Nature Bond Orbitals) a été effectuée à l'aide des ordres de liaisons de Mayer [18, 19] utilisant le programme ADF basée sur l'analyse des populations de Mulliken et les indices de Wiberg [20].

La nature orbitalaire des liaisons a été analysée par NBO [21], ce qui conduit à des ordres de liaisons de 0.5596 et 0.4494 pour les *syn*[Ti(a)-S] et *syn*[Ti(b)-S] respectivement. Ces résultats comparés avec ceux obtenus dans la littérature [22] confirment formellement l'existence d'une double liaison faible (orbitale de type π) pour *syn*[Ti(a)-S] et une simple liaison (orbitale de type σ) pour *syn*[Ti(b)-S] (Figure 3).

Les calculs effectués sur l'isomère *syn*[Ti(b)-S] à 18EVM/16EVM révèlent une distance moyenne de 2.513Å pour les liaisons Ti(1)-C. Elles sont particulièrement longues comparativement à celles obtenues dans le cas de *syn*[Ti(a)-S] (2.376Å) et *syn*[Ti(c)-S] (2.444Å), en accord avec le classement suivant des distances des liaisons: *syn*[Ti(a)-S] < *syn*[Ti(c)-S] < *syn*[Ti(b)-S].

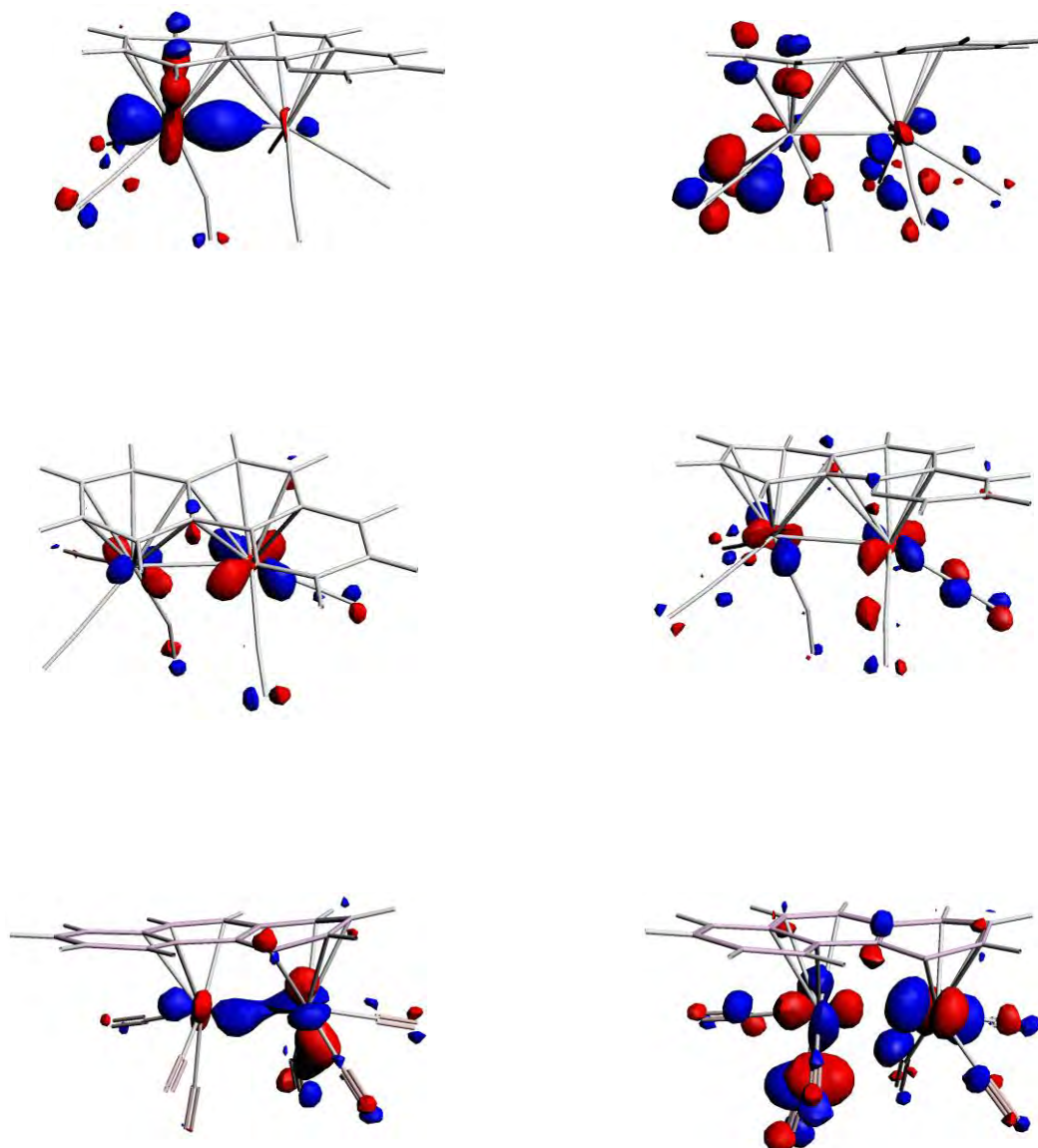


Figure 3: Représentation des orbitales de type π et σ pour les deux structures

syn[Ti(a)-S] et *syn*[Ti(b)-S]

Les liaisons dans les structures *Syn*[Ti(a)-T] et *Syn*[Ti(b)-T] sont assez longues (de l'ordre de 2.951Å et 3.118Å), excluant la possibilité de présence d'une liaison métallique.

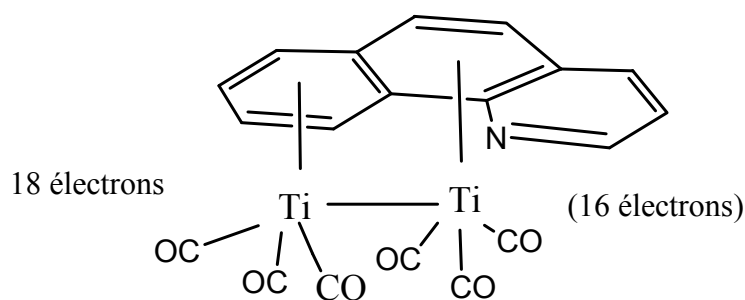


Schéma 2

Tableau 2: Orbitales π et π^* , calculées pour les deux fragments $C_{13}H_9N$ et $[(CO)_3Ti]_2$

Frag 1 $[(CO)_3Ti]_2$		Frag 2 ($C_{13}H_9N$)	
π^*_9	0.21	π^*_9	0.13
π^*_8	0.39	π^*_8	0.20
π^*_7	0.39	π^*_7	0.54
π^*_6	0.55	π^*_6	0.39
π_5	1.86	π_5	1.72
π_4	1.83	π_4	1.79
π_3	1.66	π_3	1.99
π_2	1.44	π_2	1.82
π_1	1.81	π_1	1.91

Une représentation plus satisfaisante est donnée par la formule mésomère du schéma 2. Cette formulation met en évidence une instauration modérée car délocalisée à part égale sur chacun des deux sites métalliques. L'orbitale métallique à caractère accepteur, associée à cette instauration est la LUMO du complexe. L'analyse de la population des OF de (BQ) après interaction (Tableau 2) montre que la donation π vers les métaux est significative pour toutes les OF occupées (Schéma 2). L'occupation non négligeable des 4 OF π^* traduit une rétrodonation non négligeable impliquant les doublets des groupes métalliques. Ce transfert d'électrons est en conformité avec la charge nette positive du ligand benzoquinoléine (0.205) pour $Syn[Ti(a)-S]$.

Tableau 3: Principales données calculées pour le complexe [(CO)₃Ti]₂(BQ) à l'état singulet.

	Benzoquinoléine (Ti-singulet) (S=0)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Ti(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Ti(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Ti(c)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Ti(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Ti(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Ti(c)-S]
Mode de Coordination	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	1,503	1,829	0,219	0,415	0,178	0.470
ΔE (kcal/mol)	0	12.81	9.99	19.55	26.86	22.42
Net Charge M1	0.0705	0.0372	0.0725	0.1238	0.1662	0.1278
M2	-0.0357	0.1190	0.0688	0.1828	0.1769	0.1713
Net Charge N	-0.3150	-0.3813	-0.3760	-0.3149	-0.3734	-0.4074
M ₁ -C (Å)						
Moyenne	2.376	2.513	2.444	2.398	2.441	2.416
Intervalle	2.280-2.423	2.395-2.590	2.395-2.506	2.358-2.434	2.347-2.517	2.370-2.473
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.514	2.386	2.393	2.423	2.343	2.369
Intervalle	2.438-2.576	2.299-2.437	2.293-2.467	2.341-2.507	2.288-2.379	2.255-2.434
C-C (Å)						
Moyenne	1.422	1.420	1.416	1.429	1.426	1.424
N-C (Å)						
Moyenne	1.334	1.377	1.375	1.343	1.383	1.383
Ti-Ti	2.828	2.843	3.555	-	-	-
Wiberg bond index	0.5596	0.4494	-	-	-	-

Tableau 4: Principales données calculées pour le complexe [(CO)₃Ti]₂(BQ) à l'état triplet.

	Benzoquinoléine (Ti-triplet) (S=1)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=1) <i>Syn</i> [Ti(a)-T]	C ₁ (S=1) <i>Syn</i> [Ti(b)-T]	C ₁ (S=1) <i>Syn</i> [Ti(c)-T]	C ₁ (S=1) <i>Anti</i> [Ti(a)-T]	C ₁ (S=1) <i>Anti</i> [Ti(b)-T]	C ₁ (S=1) <i>Anti</i> [Ti(c)-T]
Mode de Coordination	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	-	-	-	-	-	-
ΔE (Kcal/mol)	5.46	17.22	6.39	16.46	22.18	15.01
Net Charge M1	0.0762	0.1004	0.0777	0.1307	0.1684	0.1274
M2	0.0181	0.1122	0.0912	0.2053	0.1763	0.1720
Net Charge N	-0.3139	-0.3785	-0.3809	-0.3197	-0.3886	-0.4142
M ₁ -C (Å)						
Moyenne	2.417	2.487	2.426	2.413	2.451	2.429
Intervalle	2.280-2.423	2.383-2.493	2.386-2.478	2.367-2.463	2.360-2.502	2.383-2.486
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.514	2.403	2.374	2.436	2.368	2.377
Intervalle	2.438-2.576	2.326-2.462	2.278-2.433	2.338-2.551	2.284-2.427	2.259-2.455
C-C (Å)						
Moyenne	1.417	1.416	1.417	1.428	1.419	1.424
N-C (Å)						
Moyenne	1.345	1.375	1.379	1.345	1.382	1.384
Ti-Ti	2.9506	3.1184	3.6757	-	-	-
Wiberg bond index	0.3887	0.3187	-	-	-	-

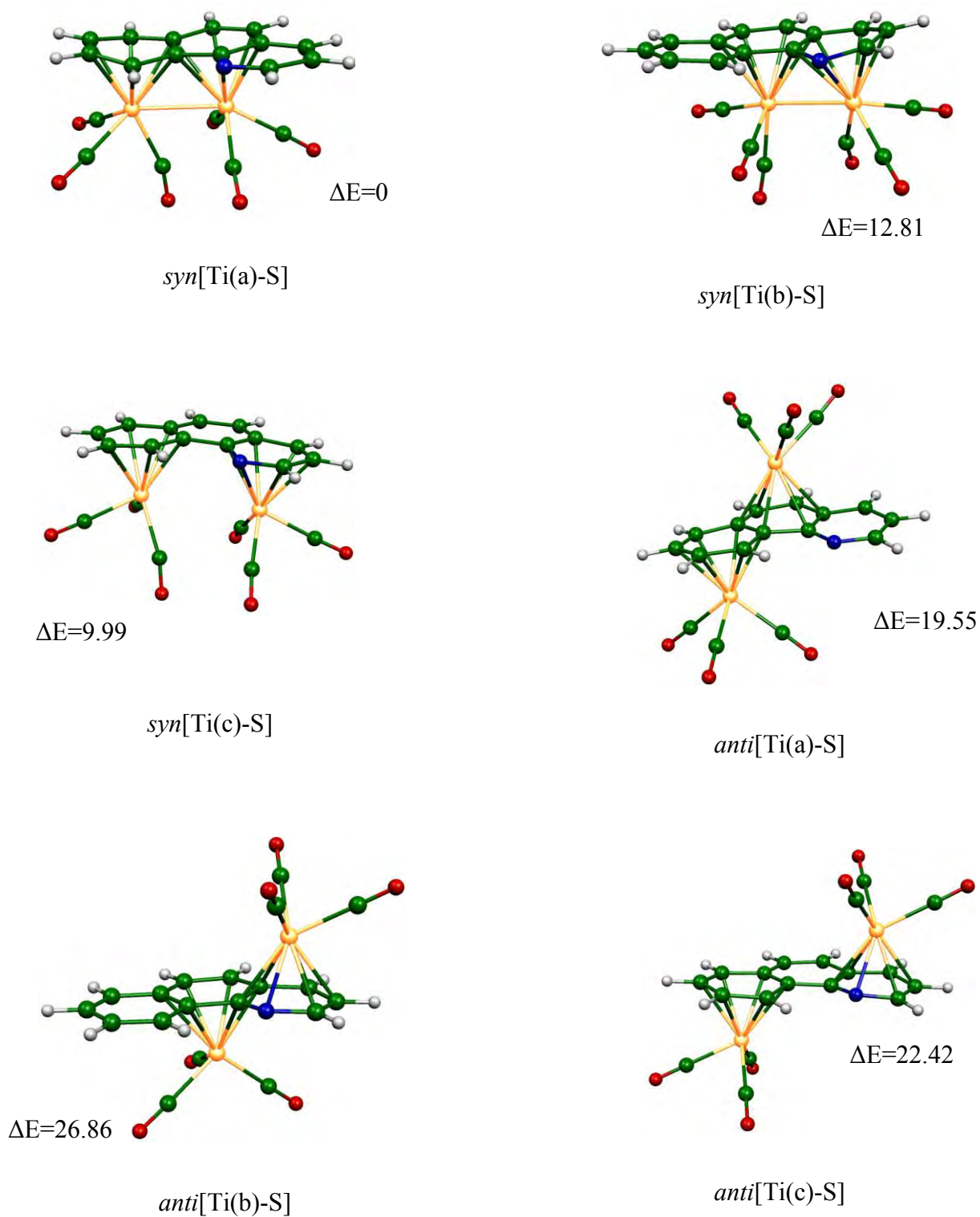


Figure 4: Géométries optimisées de $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ singulets. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

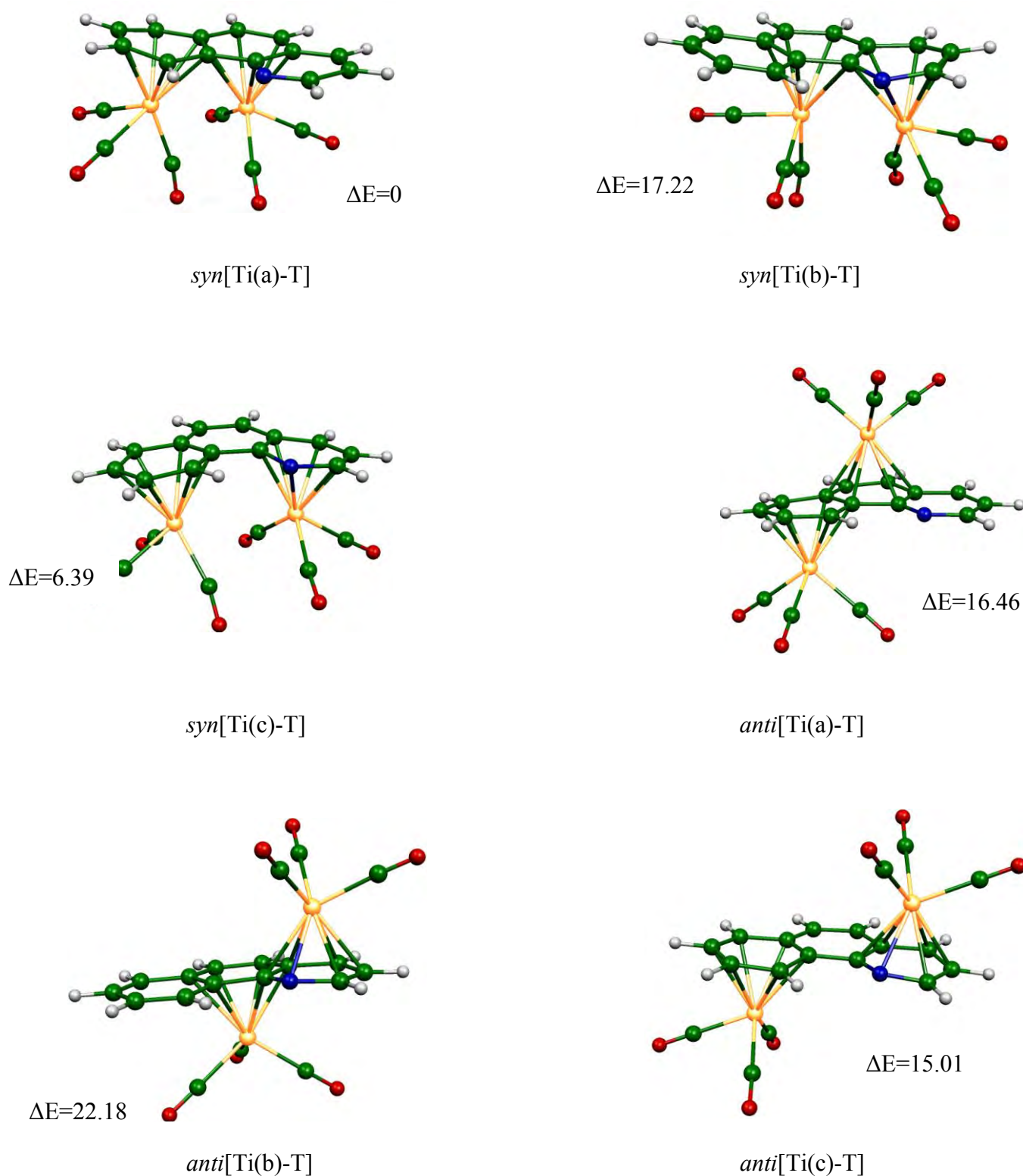


Figure 5: Géométries optimisées de $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ triplet.

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Pour les complexes au vanadium, nous avons obtenu 18 structures ayant une énergie minimale (six singulets, six triplets et six quintuplets), avec les deux conformations *syn* et *anti*. Les calculs ont montré des structures singulets, triplets et quintuplets déficientes en électrons, donnant aux atomes de vanadium une configuration à 16 électrons.

Le minimum global correspond à l'isomère de haut spin (quintuplet) *syn*[V(c)-Q] avec une configuration à couche ouverte avec 16 électrons autour de chacun des deux atomes de vanadium, plus stable que les isomères *syn*[V(a)-Q] et *syn*[V(b)-Q] (16.2 et 8.8 kcal/mol, respectivement).

La structure la plus stable *syn*[V(c)-Q] correspond à la plus courte distance moyenne pour la liaison V(1)-C (2.290Å) et V(2)-C (2.250Å) par rapport à celles obtenues pour *syn*[V(a)-Q] (2.318Å et 2.299Å) et *syn*[V(b)-Q] (2.399Å et 2.219Å), en accord avec sa meilleure stabilité relative.

Les deux conformations *syn* et *anti* du complexe CpV(BQ) montrent une parfaite hapticité η^6, η^6 qui signifie que chaque atome métallique est hexacoordonné aux cycles du benzoquinoleine.

Le faible écart HOMO/LUMO, obtenu pour l'état fondamental singulet de [CpV](η^6, η^6 -BQ) pour les modèles *syn*[V(a)-S], *syn*[V(b)-S], *syn*[V(c)-S], *anti*[V(a)-S], *anti*[V(b)-S] et *anti*[V(c)-S] (Tableau 5), suggère la possibilité d'un état triplet et quintuplet. Les structures à l'état triplet ont été calculées moins stables que le quintuplet. L'isomère *syn*[V(c)-Q] a été trouvé plus stable que *syn*[V(a)-Q] et *syn*[V(b)-Q] de 16.2 et 8.8 kcal/mol, respectivement. On devrait s'attendre à ce qu'il y est formation d'une liaison M-M mais la distance V-V optimisée est beaucoup trop longue (4.822Å). Le mode de coordination η^6, η^6 donne à chaque métal monovalent V(I) une configuration à 16 EVM.

Dans le cas des isomères *syn*[V(a)-Q], *syn*[V(b)-Q], *syn*[V(a)-T] et *syn*[V(b)-T], les ordres de liaisons sont de 0.1043, 0.1246, 0.5686 et 0.2154, respectivement. Ces résultats confirment formellement la faible interaction V-V pour les structures *syn*[V(a)-T], seulement des interactions V-V positives dans le *syn*[V(b)-T] et une longue distance interatomique M-M pour les deux structures *syn*[V(a)-Q] et *syn*[V(b)-Q].

Enfin, afin d'obtenir plus d'information sur la liaison M-M dans les isomères *syn*[V(a)-S] et *syn*[V(b)-S], l'analyse NBO a été effectuée à l'aide des ordres de liaisons de Mayer, ce qui conduit à des ordres de liaisons calculés de 1.1638 avec des distances obtenues de 2.810Å et 2.800Å. Ces distances indiquent l'existence d'une triple liaison (orbitale du type δ) avec une configuration à 18-/18- EVM (Tableau 5 et Figure 6) comparables aux résultats obtenus dans la littérature [22].

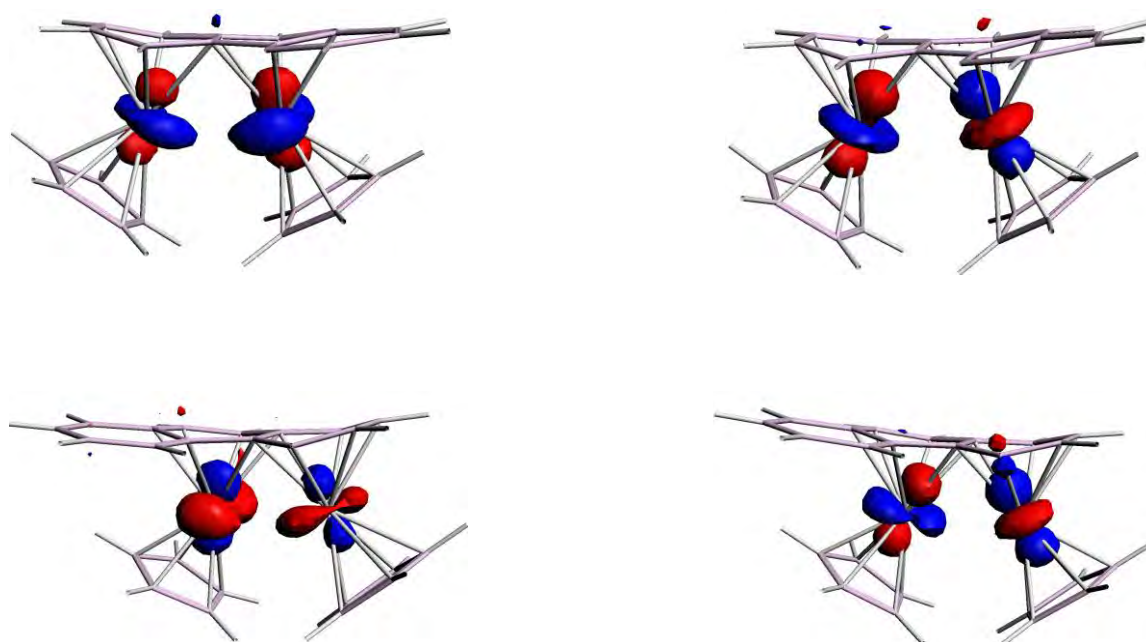


Figure 6: Représentation des orbitales de type δ des deux structures

syn[V(a)-S] et *syn*[V(b)-S]

Tableau 5: Principales données calculées pour le complexe [(CpV)₂(BQ)] à l'état singulet.

	Benzoquinoléine (V-singulet) (S=0)	
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=0) Syn [V(a)-S]	C ₁ (S=0) Syn [V(b)-S]
Mode de Coordination	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	0.834	0.751
ΔE (Kcal/mol)	8.61	9.12
Net Charge M1	0.1294	0.1365
M2	0.1283	0.1768
Net Charge N	-0.3178	-4222
M ₁ -C (Å)		
Moyenne	2.242	2.269
Intervalle	2.163-2.308	2.167-2.336
M ₂ -C (Å)		
Moyenne	2.264	2.218
Intervalle	2.148-2.317	2.126-2.310
C-C (Å)		
Moyenne	1.423	1.428
N-C (Å)		
Moyenne	1.345	1.349
V-V	2.810	2.800
Wiberg bond index	1.1638	1.1638

Pour les isomères *syn*[V(c)-S], *anti*[V(a)-S], *anti*[V(b)-S] et *anti*[V(c)-S], bien qu'ils soient identifiés en tant que minimums de l'énergie, ils sont situés à hautes énergies par rapport au minimum global.

Tableau 6: Principales données calculées pour le complexe [CpV]₂(BQ) à l'état triplet.

	Benzoquinoléine (V-triplet) (S=1)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=1) <i>Syn</i> [V(a)-T]	C ₁ (S=1) <i>Syn</i> [V(b)-T]	C ₁ (S=1) <i>Syn</i> [V(c)-T]	C ₁ (S=1) <i>Anti</i> [V(a)-T]	C ₁ (S=1) <i>Anti</i> [V(b)-T]	C ₁ (S=1) <i>Anti</i> [V(c)-T]
Mode de Coordination	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	-	-	-	-	-	-
ΔE (Kcal/mol)	10.15	14.98	8.34	12.28	9.39	30.42
Net Charge M1	0.1640	0.3037	0.1948	0.2839	0.3038	0.2581
M2	0.1703	0.1730	0.2315	0.2895	0.3174	0.2182
Net Charge N	-0.3184	-0.3839	-0.4332	-0.3196	-0.4034	-0.4125
M ₁ -C (Å)						
Moyenne	2.284	2.399	2.286	2.234	2.366	2.266
Intervalle	2.210-2.396	2.346-2.516	2.205-2.396	2.186-2.273	2.295-2.410	2.245-2.294
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.299	2.219	2.214	2.250	2.185	2.221
Intervalle	2.222-2.403	2.147-2.274	2.123-2.293	2.166-2.317	2.142-2.234	2.149-2.282
C-C (Å)						
Moyenne	1.432	1.428	1.427	1.425	1.425	1.425
N-C (Å)						
Moyenne	1.346	1.373	1.395	1.342	1.389	1.388
V-V	3.0286	3.306	4.699	-	-	-
Wiberg bond index	0.5686	0.2154	-	-	-	-

Tableau 7: Principales données calculées pour le complexe [CpV]₂(BQ) à l'état quintuplet.

	Benzoquinoléine (V-quintuplet) (S=2)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=2) <i>Syn</i> [V(a)-Q]	C ₁ (S=2) <i>Syn</i> [V(b)-Q]	C ₁ (S=2) <i>Syn</i> [V(c)-Q]	C ₁ (S=2) <i>Anti</i> [V(a)-Q]	C ₁ (S=2) <i>Anti</i> [V(b)-Q]	C ₁ (S=2) <i>Anti</i> [V(c)-Q]
Mode de Coordination	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	-	-	-	-	-	-
ΔE (Kcal/mol)	16.2	8.8	0	4.9	3.6	13.6
Net Charge M1	0.2088	0.2686	0.2302	0.2726	0.3138	0.2419
M2	0.2554	0.2496	0.2019	0.2916	0.3092	0.2729
Net Charge N	-0.3207	-0.4380	-0.4252	-0.3317	-0.4318	-0.4092
M-C (Å)						
Moyenne	2.318	2.371	2.290	2.267	2.309	2.291
Intervalle	2.194-2.496	2.173-2.565	2.209-2.389	2.222-2.335	2.216-2.355	2.265-2.319
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.334	2.282	2.250	2.316	2.236	2.248
Intervalle	2.179-2.517	2.181-2.474	2.176-2.330	2.218-2.373	2.138-2.341	2.182-2.306
C-C (Å)						
moyenne	1.422	1.423	1.425	1.424	1.426	1.424
N-C (Å)						
moyenne	1.346	1.391	1.393	1.349	1.397	1.386
V-V	3.3881	3.3356	4.822	-	-	-
Wiberg bond index	0.1043	0.1246	-	-	-	-

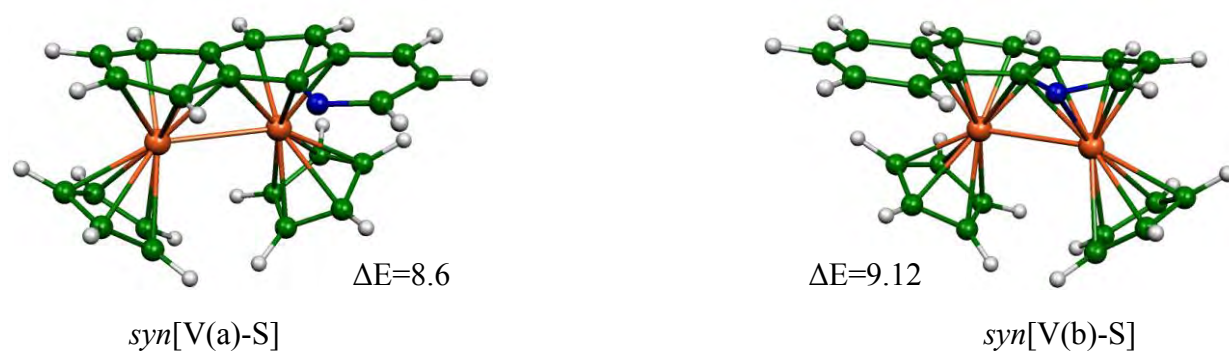
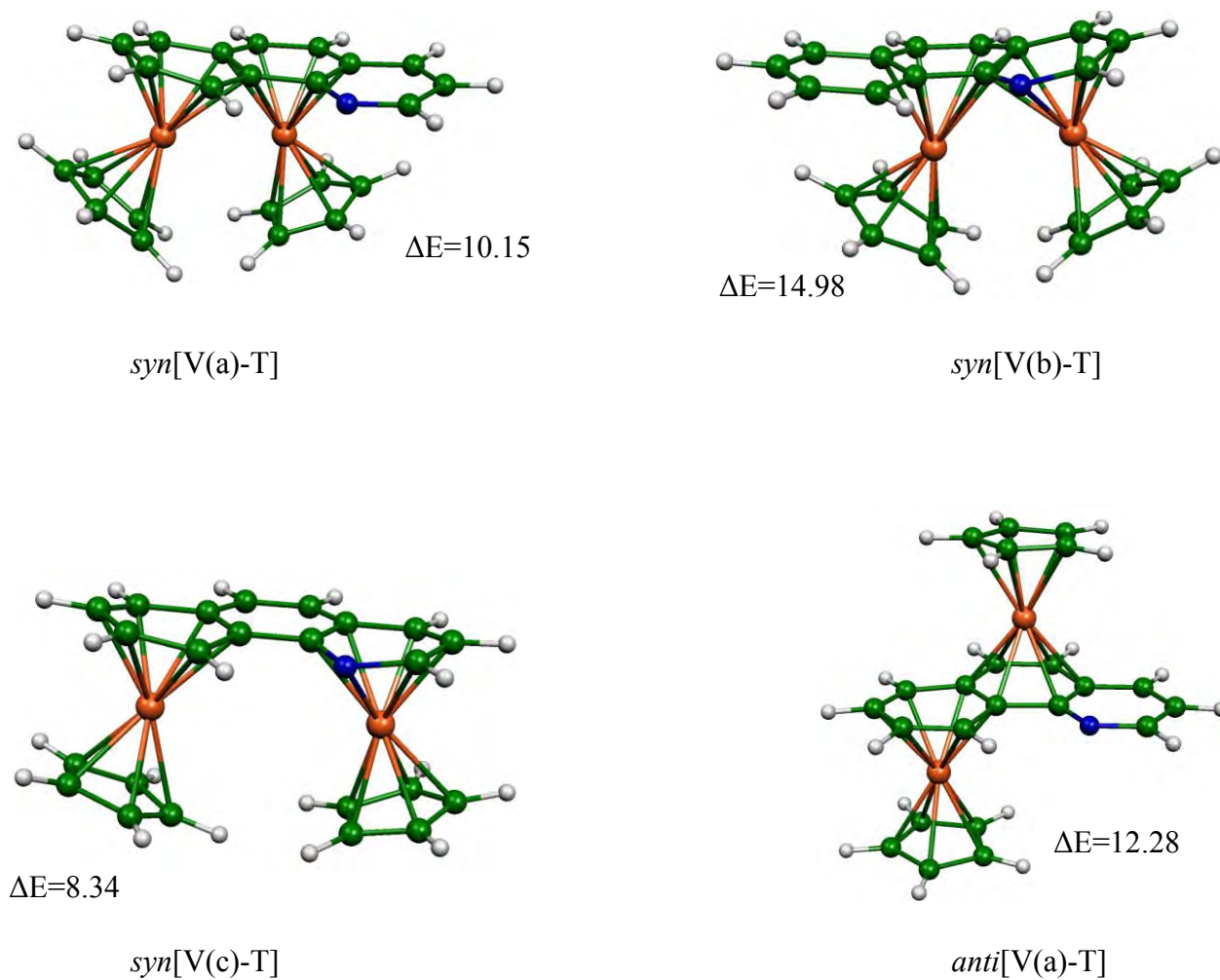


Figure 7: Géométries optimisées de $[(\text{CpV})_2(\text{BQ})]$ singulet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



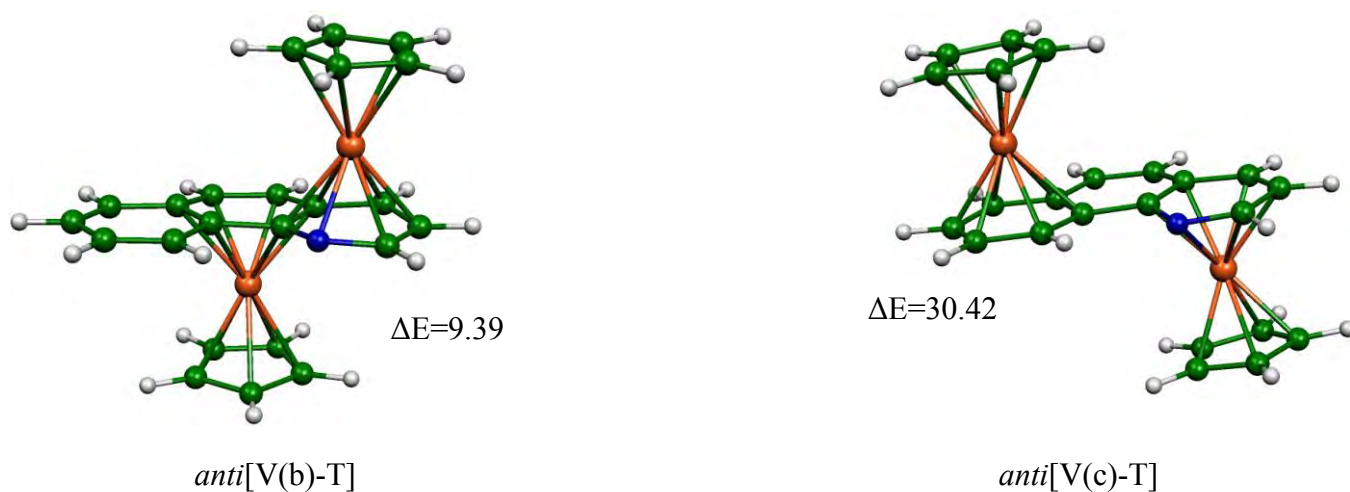
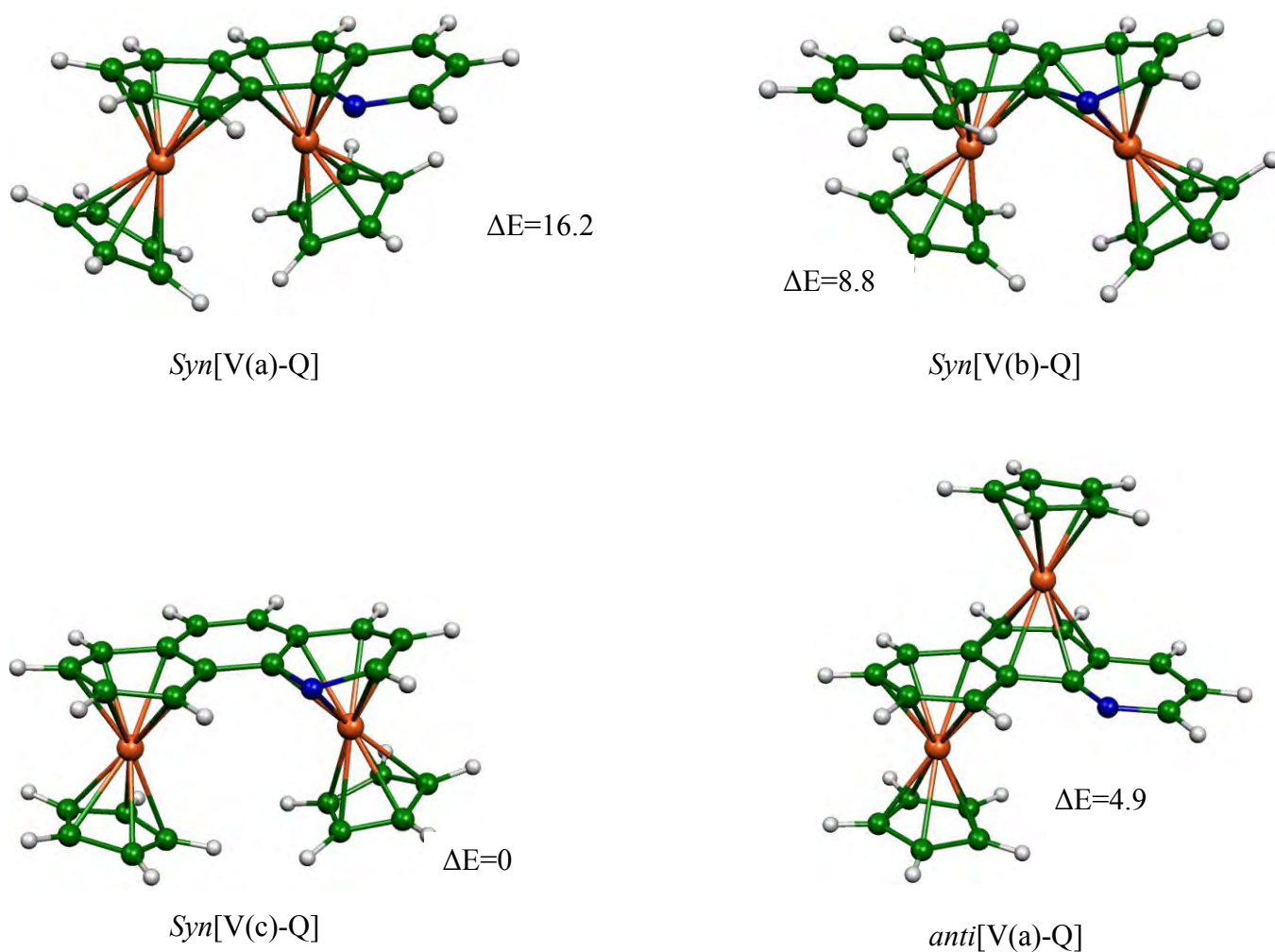


Figure 8: Géométries optimisées de [(CpV)₂(BQ)] triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



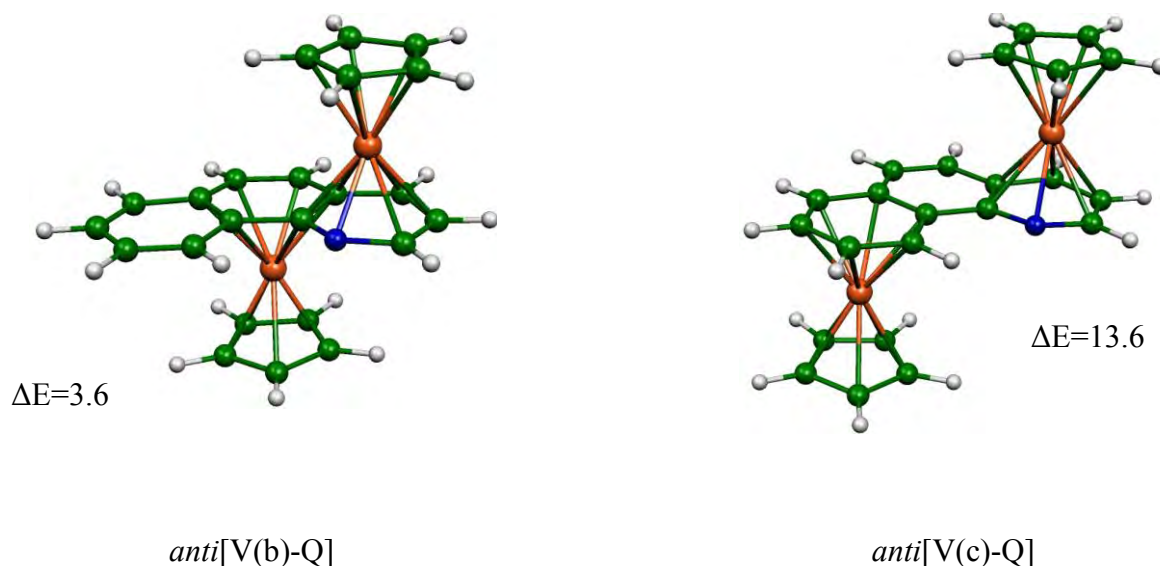


Figure 9: Géométries optimisées de [(CpV)2(BQ)] quintuplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

L'isomère *syn*[V(c)-Q], présente des longueurs de liaisons M-C allant de 2.176 à 2.385Å. Les deux atomes métalliques ont un mode de coordination de type η^6 , η^6 , ce qui est entièrement compatible avec le faible glissement des centres métalliques V(1) et V(2) vers les liaisons C₁₁-C₁₂ et C₁₀-C₉ externes, respectivement. Ceci traduit un partage équitable des douze électrons π du ligand benzoquinoléine sur les deux centres métalliques. Cette déficience électronique délocalisée équitablement sur les deux atomes métalliques considérée comme des centres à (16-/16-) EVM, est en plein accord avec la valeur calculée ($\delta=7\%$), comme illustré par les formules de Lewis, représentées sur le Schéma II (chapitre II). Cependant, les distances des liaisons qui correspondent à l'état singulet subissent un certain raccourcissement.

Evidemment, le passage de l'état fondamental singulet à l'état triplet puis à l'état quintuplet induit des modifications géométriques. En effet, le dépeuplement de la HOMO et le peuplement de la LUMO par un électron va affecter les paramètres géométriques de cette structure, ceci peut être illustré par l'élongation des longueurs de liaisons M-C et M-N

6. Les complexes [CpMn]₂(BQ) et [(CO)₃Cr]₂(BQ):

Six géométries optimisées ayant des minimums d'énergie ont été obtenues pour les structures de type [CpMn]₂(BQ) comme montré sur les figures **10**, **11** et les tableaux **8**, **9**. Dans le cas de la configuration *anti*[Mn(c)-S], le ligand (BQ) est donneur de douze électrons π aux deux métaux Mn avec un compte de 18-/18- EVM et un mode de coordination de type η^6, η^6 . Ce dernier est entièrement compatible avec le faible glissement des centres métalliques Mn(1) et Mn(2) respectivement vers les liaisons C₍₁₁₎-C₍₁₂₎ et C₍₈₎-C₍₉₎. Cependant, dans le cas de la configuration *anti*[Mn(a)-S] et *anti*[Mn(b)-S], le ligand benzoquinoléine est donneur de 10 électrons π aux métaux Mn, de sorte que chacun d'eux ait un compte de 18-/16- EVM. Les deux atomes métalliques y sont monovalents Mn(I) et le mode de coordination est de type η^6, η^4 dans les configuration *syn*, ce qui traduit un partage équitable des dix électrons π du ligand benzoquinoléine sur les deux centres métalliques, preuve de l'absence d'une liaison M-M.

Contrairement aux structures [CpV]₂(BQ) et [(CO)₃Ti]₂(BQ), les isomères *anti* sont plus stables que leurs homologues *syn*. En effet, l'isomère *anti*[Mn(c)-S](η^6, η^6 -BQ) est calculé comme étant le minimum global pour lequel les deux cycles externes C₆ et C₅N sont liés aux groupes CpMn en tant que ligand hexacoordonné, avec une moyenne des longueurs de liaisons M-C de 2.123Å, tandis que la longueur de liaison M-N est de 2.106 Å. Le grand écart énergétique HOMO/LUMO (1.710 eV) est l'indicateur de la bonne stabilité du complexe.

Les complexes *syn*-[CpMn]₂(η^6, η^4 -BQ), se sont révélés moins stables que les structures *anti*. Toutefois, les *syn*[CpMn]₂(η^6, η^4 -BQ) (*syn*[Mn(a)-S] et *syn*[Mn(b)-S]), qui possèdent pourtant de grands écarts énergétiques HOMO/LUMO (1,06 et 1,19 eV), ont été trouvés moins stables que l'*anti*[Mn(c)-S] par 27,70 et 30,89 kcal/mol. Cette instabilité est associée à la rotation des ligands Cp qui ne sont pas parallèles au ligand benzoquinoléine en raison des répulsions importantes entre les deux ligands. De plus, la répulsion due à l'encombrement stérique induit un déplacement important de l'atome Mn(2) vers les liaisons C₁-C₂ ($\delta=17\%$) et C₉-C₁₀ ($\delta=19\%$) respectivement pour les deux structures *syn*[Mn(a)-S] et *syn*[Mn(b)-S], mettant ainsi en évidence un mode de coordination η^4 plutôt que η^6 .

Il en découle qu'en présence du ligand encombré Cp, la configuration *syn* est moins stable que la configuration *anti* et ce, malgré son grand écart énergétique HOMO/LUMO.

Tableau 8: Principales données calculées pour le complexe [CpMn]₂(BQ).

	Benzoquinoléine (Mn-singulet) (S=0)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Mn(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Mn(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Mn(c)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Mn(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Mn(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Mn(c)-S]
Mode de Coordination	η^6, η^4	η^6, η^4	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	1.061	1.190	1.551	1.107	1.419	1.710
ΔE (Kcal/mol)	27.70	30.89	4.41	12.10	15.74	0
Net Charge M1	-0.0495	-0.0364	-0.0804	-0.0311	-0.0010	-0.0344
M2	-0.0023	-0.0262	-0.1027	-0.0250	-0.0207	-0.0051
Net Charge N	-0.3206	-0.3882	-0.3692	-0.3258	-0.3813	-0.3702
M ₁ -C (Å)						
Moyenne	2.209	2.262	2.139	2.135	2.147	2.129
Intervalle	2.089-2.434	2.150-2.538	2.096-2.210	2.097-2.187	2.093-2.176	2.111-2.145
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.254	2.185	2.123	2.152	2.120	2.118
Intervalle	2.087-2.546	2.061-2.372	2.068-2.182	2.098-2.201	2.087-2.177	2.079-2.159
C-C (Å)						
moyenne	1.425	1.427	1.429	1.434	1.424	1.428
N-C (Å)						
moyenne	1.347	1.381	1.379	1.347	1.384	-1.379
Mn-Mn	3.4555	3.419	4.851	-	-	-
Wiberg bond index	0.1650	0.1753	-	-	-	-

Tableau 9: Principales données calculées pour le complexe [(CO)₃Cr]₂(BQ)].

	Benzoquinoléine (Cr-singulet) (S=0)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Cr(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Cr(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Cr(c)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Cr(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Cr(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Cr(c)-S]
Mode de Coordination	η ⁶ , η ⁴	η ⁶ , η ⁴	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶	η ⁶ , η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	1.691	1.919	1.851	1.696	1.657	1.840
ΔE (Kcal/mol)	7.21	12.14	3.43	3.41	8.17	0
Net Charge M1	-0.1510	-0.0948	-0.1729	-0.1609	-0.1030	-0.1633
M2	-0.0689	-0.0988	-0.1276	-0.1026	-0.1252	-0.1359
Net Charge N	-0.3148	-0.3621	-0.3541	-0.3148	-0.3435	-0.3456
M ₁ -C (Å)						
Moyenne	2.326	2.383	2.282	2.282	2.328	2.271
Intervalle	2.214-2.511	2.195-2.551	2.225-2.354	2.225-2.351	2.234-2.412	2.246-2.296
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.370	2.331	2.277	2.343	2.273	2.263
Intervalle	2.180-2.598	2.185-2.570	2.201-2.370	2.228-2.451	2.200-2.379	2.213-2.311
C-C (Å)						
moyenne	1.664	1.421	1.425	1.427	1.423	1.417
N-C (Å)						
moyenne	1.344	1.409	1.371	1.342	1.375	1.365
Cr-Cr	3.464	3.399	4.983	-	-	-
Wiberg bond index	0.0835	0.0887	-	-	-	-

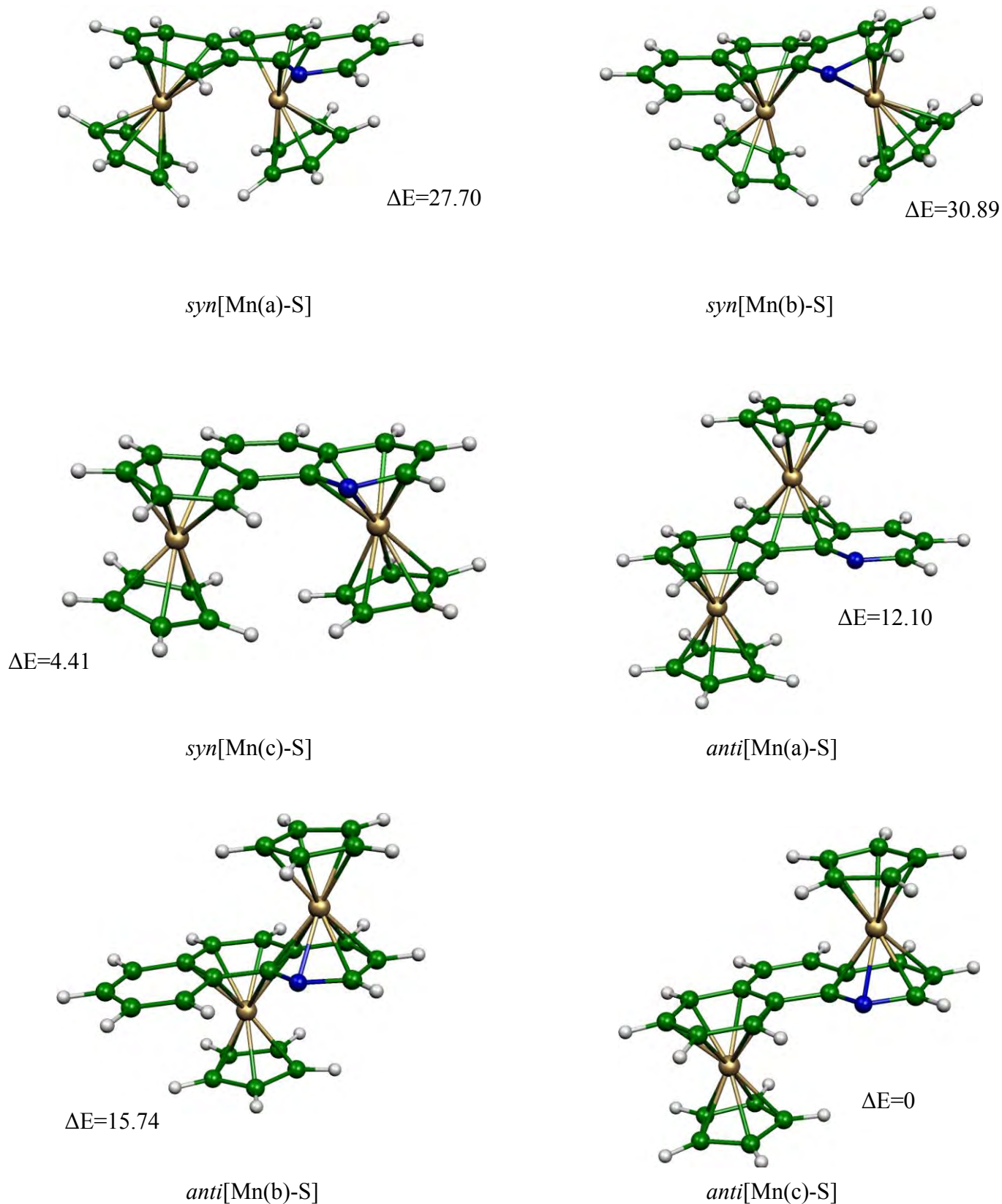


Figure 10: Géométries optimisées de [(CpMn)₂(BQ)].
Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

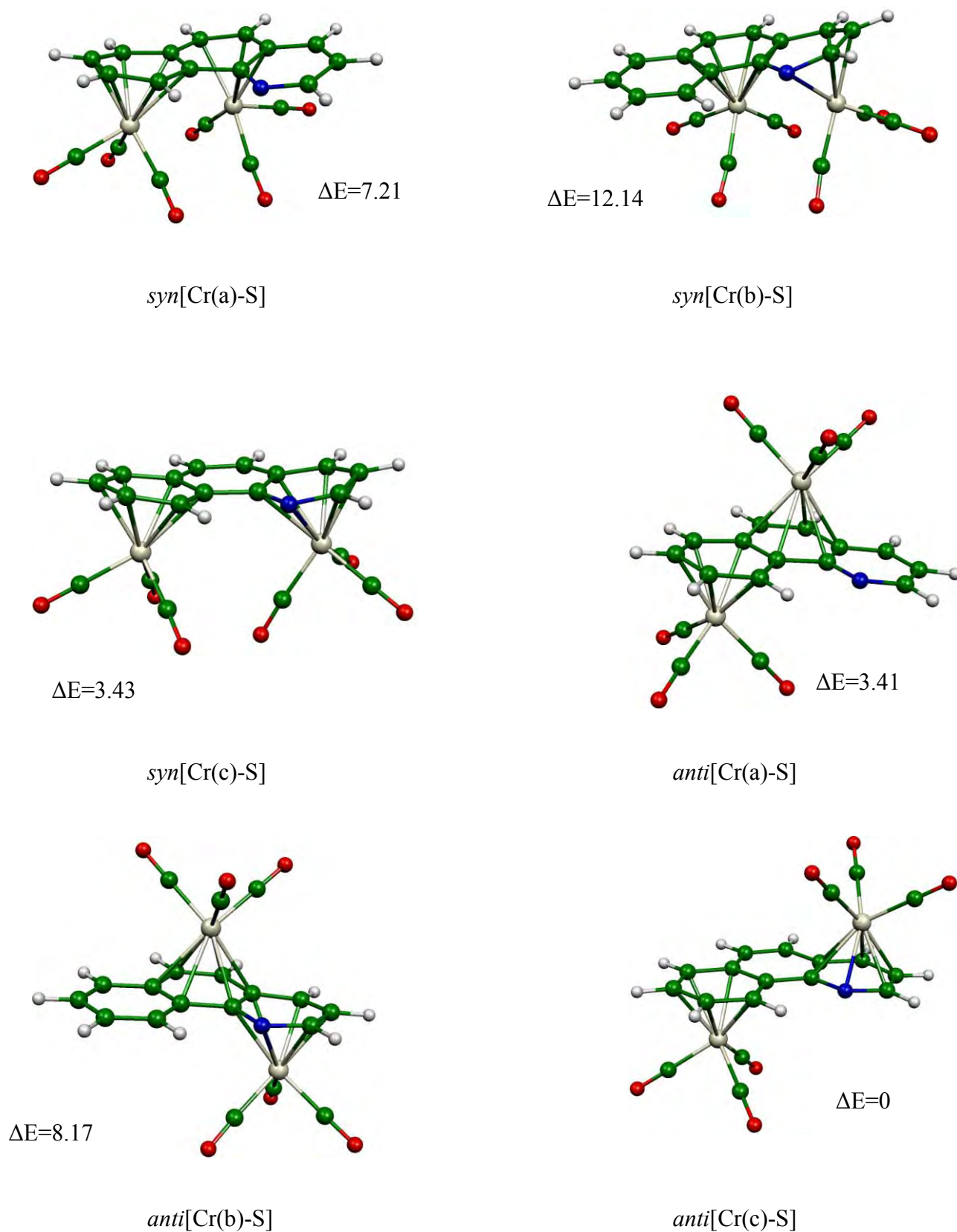


Figure 11: Géométries optimisées de $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{BQ})$.

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Les répulsions interfragmentaires Cp-Cp conduisent à des distorsions structurales importantes telles que la longue distance Mn-Mn (3.455Å) et (3.419Å) respectivement pour les structures *syn*[Mn(a)-S] et *syn*[Mn(b)-S] et un angle de pliage θ significatif (168° et 167°) montrant ainsi l'absence d'interaction métal-métal. Il apparaît donc clairement que les répulsions stériques peuvent constituer un facteur d'influence déterminant sur les interactions existantes pouvant, éventuellement, l'emporter sur des raisons électroniques favorables.

Le composé [(CO)₃Cr]₂(BQ) (Figure 11 et Tableau 9), dans ses deux conformations *syn* et *anti* est électroniquement apparenté à son homologue [CpMn]₂(BQ). Il existe, cependant, quelques différences. En effet, les unités [M(CO)₃] sont moins encombrées et plus flexibles que les ligands Cp. Dans les configurations *syn*, ils tournent autour d'axes verticaux ternaires de telle façon qu'ils évitent de se toucher mutuellement, cela permet de réduire considérablement la répulsion stérique. En conséquence la différence d'énergie entre les différentes conformations est moins importante que dans le cas du ligand Cp (Tableau 9). La conformation *anti*[Cr(c)-S] est plus stable au vu du grand écart énergétique de 1.84 eV.

Notons que l'exantrage des atomes métalliques en direction des liaisons C₁₁-C₁₂ et C₉-C₁₀ est plus modéré que celui obtenu pour la conformation *anti* ($\delta=9\%$), mettant en évidence un mode de coordination η^6 pour les deux atomes métalliques. On observe, par contre, un glissement de Cr(2) vers les atomes C₁-C₂ et C₉-C₁₀ de $\delta_1=15\%$ et $\delta_2=17\%$, pour les deux isomères *syn*[Cr(a)-S] et *syn*[Cr(b)-S] respectivement. La coordination est du type η^4 et la distance M-M optimisée est de 3.464Å pour *syn*[Cr(a)-S] et de (3.399Å) pour [Cr(b)-S]. Ces distances indiquent l'absence d'une liaison métal-métal, tout comme les valeurs non significatives des recouvrement correspondants (0.0055 et 0.019).

Finalement, il est important d'évoquer l'exemple de [CpMn]₂(Phz) qui est isoélectronique aux complexes (CO)₃Cr(BQ) et CpMn(BQ). Le ligand phénazine est en mode de coordination mélange η^6 - η^6 et η^6 - η^4 lié aux deux atomes de Mn(1) et Mn(2) [23].

7. Les complexes [CpCo]₂(BQ) et [(CO)₃Fe]₂(BQ)

Pour le complexe [CpCo]₂(BQ), six isomères à l'état singulet ont été identifiés en tant que minimums de l'énergie, comme montré sur la figure 12 et les tableaux 10.

Les composés ont été modélisés dans les deux configurations *syn* et *anti*, bien que la *syn*, plus stable que les *anti*, soit généralement dominée par des répulsions stériques.

Les calculs effectués sur le modèle $[\text{CpCo}]_2(\text{BQ})$ ont reproduit le mode de coordination η^4, η^4 pour les isomères *syn* et *anti* qui se sont avérés très proches en termes d'énergie (Tableau 10 et Figure 12). La répartition des électrons est délocalisée d'une façon équitable sur les deux atomes métalliques, ces derniers doivent être considérés comme des centres ayant des EVM de 18-/18-.

La structure optimisée pour *syn* $[\text{Co(a)-S}](\eta^4, \eta^4\text{-BQ})$ s'avère la plus stable avec une configuration à couche fermée et un écart énergétique HOMO/LUMO de 1.079 eV, synonyme d'une stabilité thermodynamique de ce type de complexe. La distance Co-Co de 4.005 Å ne prévoit pas une liaison directe métal-métal, tout comme la valeur non significative de la NBO correspondante (0.0371). Notons que l'exentrage de l'atome Co(1) en direction des liaisons C₁₂-C₁₃ est important $\delta=21\%$ et l'angle de pliage θ est significatif (137°). Ces valeurs suggèrent que le glissement de Co(1) vers les atomes C₁₂ et C₁₃ est causé par un effet stérique.

Ce mode de coordination affecte énormément la planéité du ligand benzoquinoléine et perturbe son aromaticité. Les courtes liaisons Co-C optimisées pour le complexe *syn* $[\text{Co(a)-S}](\eta^4, \eta^4\text{-BQ})$ se situant entre 1.981 et 2.252 Å, indiquent de fortes interactions entre le fragment CpCo et le ligand benzoquinoléine. Elles sont comparables à celles observées pour des complexes apparentés.

Par ailleurs, la charge nette totale de la benzoquinoléine (-0.19) est un bon indicateur des interactions métal-ligand montrant le transfert électronique des fragments métalliques vers le ligand, en accord avec le caractère électro-donneur de CpCo.

Comme on peut le constater, la structure *anti* $[\text{Co(b)-S}](\eta^4, \eta^4\text{-BQ})$ est le second isomère le plus stable avec un écart énergétique HOMO/LUMO de 0.937 eV. Les atomes de carbone liés au ligand benzoquinoléine, présentent de longues liaisons C-C (Tableau 10), en accord avec son instabilité par rapport à l'isomère *syn* $[\text{Co(a)-S}](\eta^4, \eta^4\text{-BQ})$.

Trois structures de plus faible énergies, en l'occurrence la *syn* $[\text{Co(c)-S}]$, l'*anti* $[\text{Co(a)-S}]$ et l'*anti* $[\text{Co(c)-S}]$, ont été obtenues en tant que minimums de l'énergie avec un mode de coordination η^4, η^4 . On constate que *syn* $[\text{Co(c)-S}]$ et *anti* $[\text{Co(c)-S}]$ sont presque dégénérés ($\Delta E=0.66\text{kcal/mol}$), ce qui suggère un système hautement fluxionnel, où la surface d'énergie est plutôt plate autour de leurs minimums.

Pour les complexes du fer $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BQ})$, cinq structures à l'état singulet ont été optimisées comme étant des minimums de l'énergie (Figure 13 et Tableau 11)

Ces composés ont été modélisés dans les deux configurations *syn* et *anti* et l'isomère *anti* a été calculé plus stable que le *syn*.

L'isomère *syn*[Fe(b)-S] n'a pas été identifié comme un minimum. L'espèce *anti*[Fe(a)-S] à 36 EVM est l'isomère le plus stable. Chaque atome de fer est dans une configuration à couche fermée avec 18- EVM. Les calculs sur ce modèle ont reproduit le mode de coordination η^4, η^4 pour l'état fondamental singulet avec un écart énergétique significatif HOMO/LUMO de 1.528 eV.

L'entité *anti*[Fe(a)-S](η^4, η^4 -BQ) montre un excentrage du métal en direction de la liaison C₁₂-C₁₃ pour Fe₁ et C₃-C₄ pour Fe₂. Cet excentrage est similaire à celui obtenu pour la série isoélectronique métal-cyclopentadiényle du composé *anti*[CpCo](BQ) ($\delta=55\%$).

La deuxième espèce, en termes de stabilité, correspond à la structure *anti*[Fe(c)-S] caractérisée par un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1.31 eV. Avec l'existence d'un minimum d'énergie situé à 0.05 kcal/mol au dessus du minimum global, la petite différence d'énergie entre les conformations *anti*[Fe(a)-S] (BQ) et *anti*[Fe(c)-S] (BQ) suggère leur interconversion en solution à la température ambiante. Ainsi, elles se situeraient à la même hypersurface de l'énergie potentielle obtenue par la méthode BP86. La structure *anti*[Fe(c)-S] montre un mode de coordination η^4, η^2 où les atomes coordonnés au cycle C₆ externe sont C₁₁, C₁₂, C₁₃ et C₁₄, et ceux coordonnés au cycle C₅N sont N et C₈, en accord à une configuration à couche-fermée à 18-/16- EVM. Dans ce cas, le ligand benzoquinoléine coordonné est bien mieux décrit par la structure de Lewis **IV** et donne 4 électrons au centre métallique lié au cycle C₆ externe et 2 électrons au centre métallique lié au cycle C₅N.

Le complexe *syn*[Fe(a)-S] caractérisé en tant que minimum de l'énergie est moins stable que la structure *anti*[Fe(a)-S](η^4, η^4 -BQ). D'autre part, toutes les tentatives pour optimiser la structure *syn*[Fe(a)-S] mènent à un mode de coordination mieux décrit comme η^4, η^2 et dans lequel le métal Fe₁ est lié à C₍₁₁₎, C₍₁₂₎, C₍₁₃₎ et C₍₁₄₎, et Fe₂ est lié à C₍₂₎ et C₍₃₎. Cette diversité des modes de coordination montre que le ligand benzoquinoléine est à haute flexibilité. Ainsi, le mode de coordination du benzoquinoléine à NTE= 42 est très sensible à la nature du fragment ML_n et à la position des substituants placés sur le ligand benzoquinoléine.

Tableau 10: Principales données calculées pour le complexe [CpCo]₂(BQ).

	Benzoquinoléine (Co-singulet) (S=0)					
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Co(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Co(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Co(c)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Co(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Co(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Co(c)-S]
Mode de Coordination	η^4, η^4	η^4, η^4	η^4, η^4	η^4, η^4	η^4, η^4	η^4, η^4
HOMO/LUMO (eV)	1.079	1.183	1.011	0.806	0.937	0.971
ΔE (Kcal/mol)	0	7.43	32.11	23.31	3.73	32.78
Net Charge M1	0.0331	0.0470	-0.0033	0.0278	0.0500	-0.0187
M2	0.0261	0.0096	0.0767	0.0601	0.0254	-0.0517
Net Charge N	-0.3509	-0.3336	-0.3473	-0.3462	-0.3309	-0.3464
M ₁ -C (Å)						
Moyenne	2.043	2.275	2.147	2.139	2.118	2.205
Intervalle	1.981-2.121	1.956-2.563	2.053-2.257	2.043-2.250	2.002-2.287	2.027-2.518
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.096	2.179	2.267	2.228	2.070	2.223
Intervalle	1.998-2.252	1.907-2.461	2.035-2.554	2.036-2.436	1.990-2.191	2.165-2.290
C-C (Å)						
moyenne	1.438	1.427	1.423	1.428	1.674	1.419
N-C (Å)						
moyenne	1.348	1.376	1.348	1.347	1.361	1.408
Co-Co	4.005	4.369	5.681	-	-	-
Wiberg bond index	0.0371	0.0415	-	-	-	-

Tableau 11: Principales données calculées pour le complexe [(CO)₃Fe]₂(BQ).

	Benzoquinoléine (Fe-singulet) (S=0)				
Etat de spin des isomères	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Fe(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Fe(c)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Fe(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Fe(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Fe(c)-S]
Mode de Coordination	η^4, η^2	η^4, η^4	η^4, η^4	η^4, η^4	η^4, η^2
HOMO/LUMO (eV)	0.534	1.223	1.528	0.877	1.310
ΔE (Kcal/mol)	18.6	13.7	0	10.9	0.05
Net Charge M1	-0.2826	-0.2867	-0.3054	-0.2519	-0.1900
M2	-0.1079	-0.2621	-0.2685	-0.2700	0.0775
Net Charge N	-0.3277	-0.3981	-0.3437	-0.3633	-0.4385
M ₁ -C (Å)					
Moyenne	2.181	2.208	2.168	2.247	2.295
Intervalle	2.086-2.303	2.117-2.316	2.080-2.285	2.077-2.542	2.147-2.373
M ₂ -C (Å)					
Moyenne	2.178	2.166	2.209	2.168	2.186
Intervalle	2.108-2.248	2.074-2.265	2.096-2.384	2.088-2.290	2.084-2.289
C-C (Å)					
moyenne	1.418	1.421	1.431	1.421	1.411
N-C (Å)					
moyenne	1.346	1.395	1.344	1.387	1.372
Fe-Fe	5.102	6.043	-	-	-
Wiberg bond index	0.0119	-	-	-	-

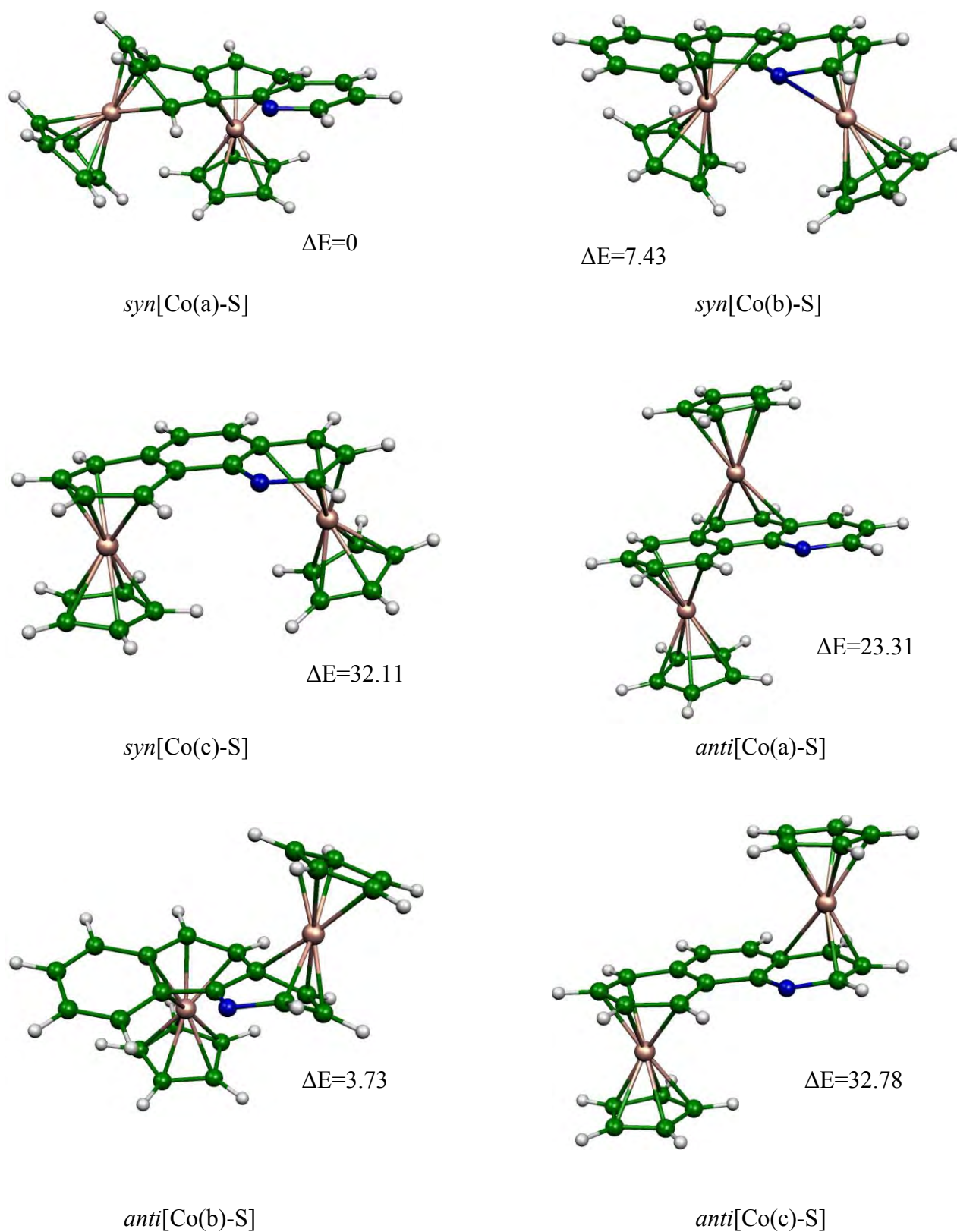


Figure 12: Géométries optimisées de $[(\text{CpCo})_2(\text{BQ})]$.
Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

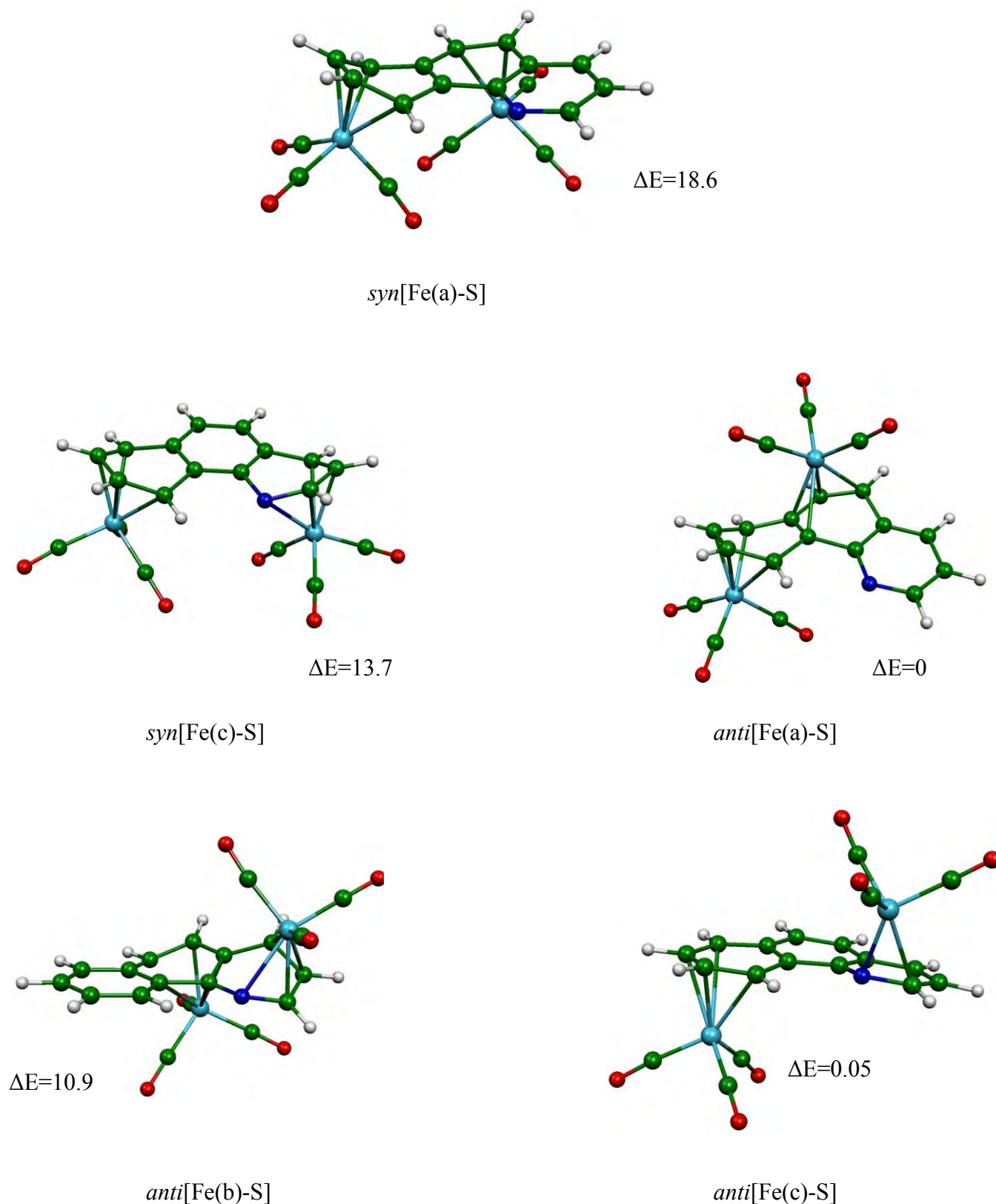


Figure 13: Géométries optimisées de $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{BQ})$.

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

La structure *syn*[Fe(a)-S] montre une très longue liaison M-M valant 5.102 Å avec une valeur NBO de 0.0119 indiquant l'absence d'une liaison métallique confirmée par la valeur non significative de la population de recouvrement correspondante (-0.0034).

8. Les complexes[(CO)₃Ni]₂(BQ)

L'optimisation de la géométrie du composé [(CO)₃Ni]₂(BQ) conduit à la structure électronique à couche fermée que montre la figure 14.

L'isomère *anti*[Ni(a)-S](BQ) a été calculé plus stable que les deux structures *anti*[Ni(b)-S](BQ) et *anti*[Ni(c)-S](BQ) avec de faibles différences d'énergie (respectivement 1.9 et 1.7 kcal/mol). L'état fondamental est un singulet d'où une coordination η^2 des atomes métalliques. [(CO)₃Ni](η^2, η^2 -BQ) est donc un complexe présentant deux centres à 18 électrons. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de structure moléculaire expérimentale de complexe isoélectronique de ce type pour pouvoir comparer les données géométriques.

Les principales données calculées sont regroupées dans le tableau 12 et les géométries optimisées sont représentées sur la figure 14. Le mode de liaison, dans ce cas, doit être considéré comme le résultat de la coordination du benzoquinoléine neutre à des atomes de Ni(0) menant à une coordination de type ML₄ tétraédrique (EVM=18). L'écart HOMO/LUMO calculé est de 2.624 eV

Les distances M-M optimisées (5.626 et 4.888 Å), indiquent l'absence de liaison métallique pour les deux conformations *syn*[Ni(a)-S](BQ) et *syn*[Ni(b)-S](BQ). Pour les complexes [(CO)₃Ni]₂(BQ), les calculs en BP86 montrent que tous les conformations ont des énergies comparables, où la différence n'excède pas 5 kcal/mol en faveur de l'état singulet de la conformation *anti*[Ni(d)-S](BQ).

Deux isomères *anti*[Ni(a)-S](BQ) et *syn*[Ni(c)-S](BQ) présentant un véritable mode de coordination η^2 , sont identifiés comme minimum énergétique Ils correspondent à la complexation des doubles liaisons C₁₃=C₁₄ et C₂=C₃, C₁₁=C₁₂ et C₈=C₉. L'isomère *syn*[Ni(c)-S](BQ) se trouve à 1.4 kcal/mol au dessus de l'isomère *anti*[Ni(a)-S](BQ).

L'isomère *syn*[Ni(a)-S](BQ) lié aux deux atomes de carbones C₁₃ et C₂, s'est également avéré un minimum d'énergie moins stable de seulement 5.3 kcal/mol que *anti*[Ni(a)-S](BQ) et montre un mode de coordination η^1, η^1 . (Figure 14 et Tableau 12)

Pour chacun des trois isomères *syn*[Ni(b)-S](BQ), *anti*[Ni(b)-S](BQ) et *anti*[Ni(c)-S](BQ), l'un des fragments (CO)₃Ni est lié à deux atomes de carbone et le deuxième fragment est lié à un seul atome de carbone. Ceci montre un déplacement vers une coordination η^2, η^1 favorisant les atomes de carbone les plus riches en électrons et donnant lieu aux espèces [(CO)₃Ni-S](η^2, η^1 -BQ) associées à des structures de Lewis zwitterioniques du ligand benzoquinoléine.

Les données énergétiques et structurales calculées laissent penser que ce type de complexes à 18 EVM devraient être assez stables pour être isolés. Ils devraient montrer un comportement dynamique riche par l'interconversion entre tous ces isomères presque isoénergétiques. On pourrait proposer des migrations haptotropiques η^2 - η^2 , η^2 - η^1 et η^1 - η^1 intra-cycles et inter-cycles pour le déplacement de l'unité (CO)₃Ni le long du système π de la benzoquinoléine.

Tableau 12: Principales données calculées pour le complexe neutre [(CO)₃Ni]₂(BQ).

	Benzoquinoléine (Ni-singulet) (S=0)					
Etat de spin des Isomères	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Ni(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Ni(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Syn</i> [Ni(c)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Ni(a)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Ni(b)-S]	C ₁ (S=0) <i>Anti</i> [Ni(c)-S]
Mode de Coordination	η^1, η^1	η^2, η^1	η^2, η^2	η^2, η^2	η^2, η^1	η^2, η^1
HOMO/LUMO (eV)	2.482	2.474	2.618	2.624	2.444	2.544
ΔE (kcal/mol)	5.32	2.47	1.43	0	1.88	1.70
Charge nette M1 M2	-0.0816 -0.0632	-0.1567 -0.0784	-0.1202 -0.1247	-0.1074 -0.1673	-0.1602 -0.0642	-0.1283 -0.1074
Charge nette N	-0.3203	-0.3137	-0.3161	-0.3284	-0.3133	-0.3203
M ₁ -C (Å)						
moyenne	2.450	2.414	2.255	2.429	2.414	2.417
Intervalle	2.450	2.406-2.423	2.129-2.381	2.390-2.469	2.406-2.423	2.396-2.438
M ₂ -C (Å)						
Moyenne	2.424	2.427	1.993	2.406	2.427	2.494
Intervalle	2.424	2.427	1.917-2.069	2.394-2.419	2.427	2.494
C-C (Å)						
moyenne	1.404	1.406	1.416	1.417	1.406	1.414
N-C (Å)						
moyenne	1.344	1.343	1.375	1.344	1.343	1.345
Ni-Ni	5.626	4.888	-	-	-	-
Wiberg bond index	0.0005	0.0009	-	-	-	-

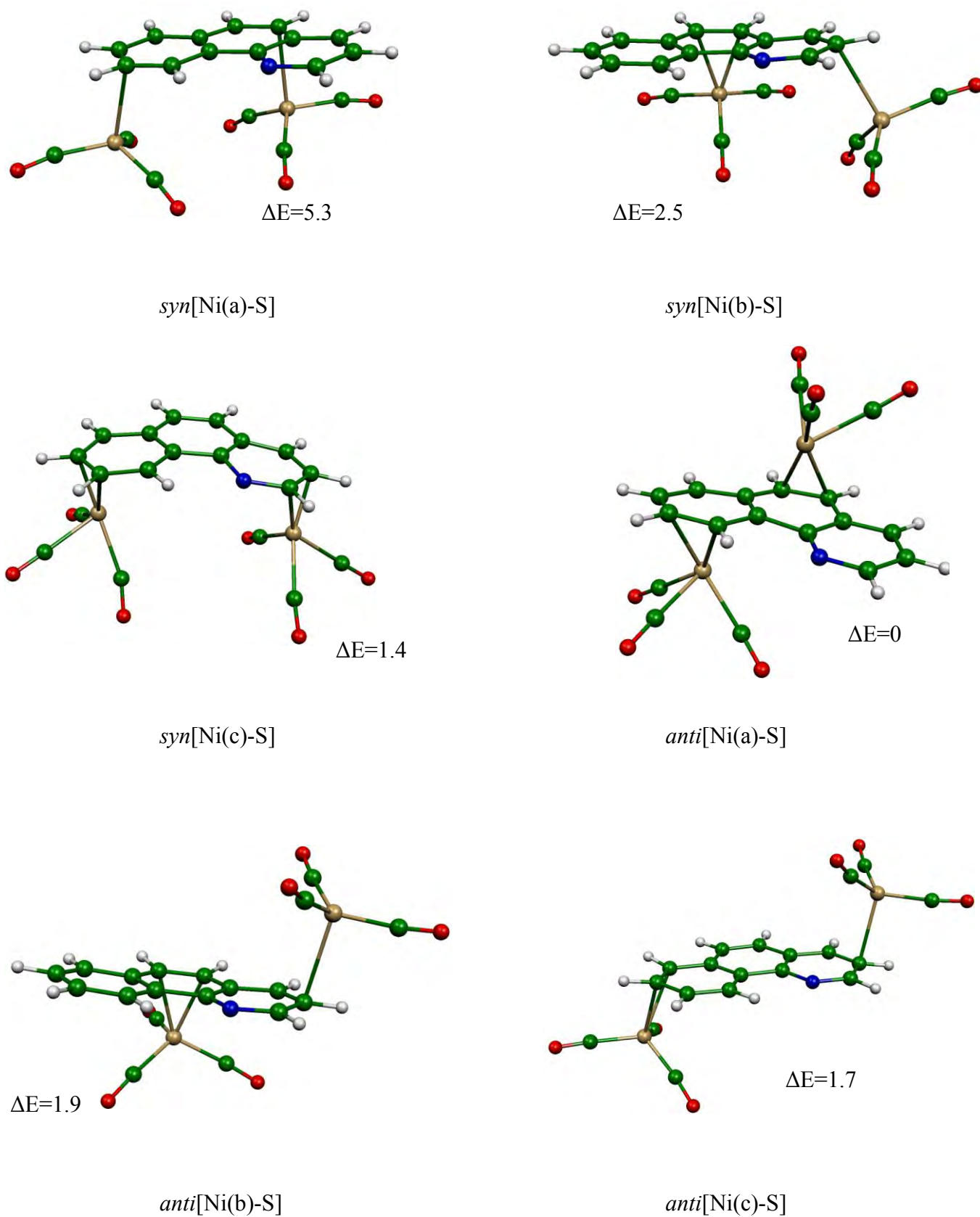


Figure 14: Géométries optimisées de $[(\text{CO})_3\text{Ni}]_2(\text{BQ})$.

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

9. Conclusion

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes neutres $[(CO)_3M]_2(BQ)$ et $[CpM]_2(BQ)$ pour les éléments de la première rangée des métaux de transition coordonnés au ligand benzoquinoléine dans leur configuration *syn* et *anti*.

La configuration *syn* offre la possibilité d'une interaction directe métal-métal, diminuée par les effets stériques. Un ligand plus encombré favorise la configuration *anti*. Nous avons montré que la communication électronique entre les centres métalliques dépend des ligands auxiliaires attachés aux métaux.

Dans les composés étudiés, les modes de coordination adoptés sont η^1 , η^2 , η^4 et η^6 ou aussi des modes de coordination intermédiaires, selon le compte électronique et la nature du métal.

Les liaisons C-C dans le cycle coordonné sont plus longues en raison de la donation et l'attraction π des fragments $(CO)_3M$ et CpM par les orbitales moléculaires π^* de la benzoquinoléine, induisant une perte de son aromaticité. Ainsi, la coordination détruit la planéité du ligand benzoquinoléine, en particulier pour le mode de coordination η^4 et η^2 où les structures présentent des pliages significatifs.

Pour les espèces bi-nucléaires étudiées, autorisant un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, un compte avec un EVM de 18-/18- est plus favorisé. Nous avons montré que la plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés, dans l'attente d'autres études théoriques et expérimentales sur les complexes de coordination π . Les résultats obtenus montrent la capacité du ligand benzoquinoléine à s'adapter à la demande électronique du métal, en accord avec la nature de la liaison métal-ligand. On démontre ainsi que cette étude théorique peut être également appliquée aux grand systèmes condensés π . Par ailleurs, cette étude a montré l'importance du ligand benzoquinoléine dans la chimie de coordination, à l'instar des autres hydrocarbures polycycliques aromatiques connus (PAH). Cette chimie du benzoquinoléine serait encore plus riche si l'on arrivait, dans un proche avenir, à confirmer expérimentalement l'existence de certains complexes, comme par exemple, les modèles hypothétiques: $[(CO_3Cr)_2(\text{benzoquinoléine})]$, $[(CO_3Ni)_2(\text{benzoquinoléine})]$, $[(CpV)_2(\text{benzoquinoléine})]$, $[(CO_3Ti)_2(\text{benzoquinoléine})]$ et $[(CpCo)_2(\text{benzoquinoléine})]$, que nous estimons suffisamment stables pour être synthétisés.

Référence

- [1] M.B. Robin and P. Day, in: H.J. Emeleus and A. Sharpe (Eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1967**, Vol. 10, Academic Press, New York, p. 247.
- [2] G. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3988.
- [3] J.T. Katz, N. Acton and G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2804.
- [4] S. Lotz, P.H. van Rooyen and R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 219.
- [5] S. Farah, S. Ababsa, N. Bouchakri, B. Zouchoune, *Polyhedron*. **2010**, 29, 2722-2730.
- [6] R. Giordano, E. Sappa, S.A.R. Knox, *J. Cluster Sci.* **1996**, 7, 179-190.
- [7] B.D. Steffey, J.C. Vites, A.R. Cutler, *Organometallics*, **1991**, 10, 3432-3435.
- [8] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248
- [9] E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J.M. Manriquez, F. Delpéch, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3011-3017.
- [10] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637-670.
- [11] Wang, H.; Sun, Z.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F. *Organometallics* **2010**, 29, 630.
- [12] Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [13] (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100. (b) Perdew, *J. P. Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [14] Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [15] van Lenthe, E.; Ehlers, A. W.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943
- [16] (a) Fan, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 9005. (b) Fan, L.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6937.
- [17] Flukiger, P.; Luthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, *J. Molekel 4.1; Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland*, **2002**.
- [18] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* **1986**, 29, 73-84.
- [19] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* **1986**, 29, 477-483.

- [20] K.A. Wiberg, *Tetrahedron*. **1968**, 24, 1083-1096.
- [21] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926.
- [22] Hogyan Wang, Zhonghua Sun, Yaoming Xie, R. Bruce King and Henry F. Schaefer, *Inorg. Chem*, **2011**, 50, 9256-9265

Chapitre IV.

Etude théorique de la formation

des complexes organométalliques

1. Introduction

Si la chimie est la science qui traite de la construction, la transformation et des propriétés des molécules, la chimie théorique [1] combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de la physique pour étudier les processus d'intérêt chimique. Le comportement d'un atome ou d'une molécule est souvent caractérisé par quelques paramètres, que les chimistes déduisent de leurs expériences et leurs intuitions et les utilisent pour prédire la réactivité chimique [2].

Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique [3,4] à l'aide de plusieurs théories. Les prédictions théoriques sont souvent basées sur :

- le calcul des charges atomiques
- le calcul des énergies et des structures des états de transition
- le calcul des propriétés thermochimiques des réactions
- la prédiction des chemins réactionnels.
- etc.

La modélisation peut nous fournir des informations importantes sur le mécanisme réactionnel pour essayer de comprendre les différents comportements des composés organométalliques.

Dans le présent chapitre, nous présentons une théorie parmi les plus utilisées dans l'étude de la réactivité chimique : la théorie de l'état de transition (TST).

Ce chapitre est divisé en deux parties; la première s'intéresse à l'insertion d'un alcène dans une liaison métal-hydrogène par l'identification des états de transition et la détermination du chemin réactionnel de l'insertion. La seconde partie a trait aux calculs théoriques concernant l'insertion d'un alcène au sein d'une liaison métal-métal.

2. Méthodologie des calculs

Nous avons choisi d'utiliser pour nos calculs, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la fonctionnelle non locale BP86 [5] qui présente plusieurs avantages pour le traitement des systèmes organométalliques. Tout d'abord, le temps machine, bien que supérieur à la méthode HF, n'atteint pas des temps incompatibles avec nos possibilités en termes de moyens informatiques. L'espace mémoire et disque requis est aussi modeste (de l'ordre de 300Mo de RAM pour un calcul de fréquences multiprocesseur et moins de 1Go pour l'écriture sur disque dur). Plus important, un certain nombre d'études ont montré que les

calculs DFT avec correction du gradient et/ou hybride conduit à des résultats équivalents à ceux de la méthode MP2. Ils sont même dans certains cas de meilleures qualités [6].

Sachant que nous allons traiter des systèmes organométalliques comprenant du platine, de l'osmium, de l'iridium et du ruthénium, il faut aussi trouver une fonctionnelle de bonne qualité pour ces métaux ainsi que pour les atomes habituels (C,H,O,N,...).

Après chaque identification des états de transition lors de la détermination du chemin réactionnel, une étude IRC (IRC : Intrinsic Reaction Coordinate) [7,8] est effectuée systématiquement pour confirmer les résultats obtenus au niveau des états de transition.

Pour des raisons pratiques, nous avons remplacé les groupements phényles par des atomes d'hydrogènes dans les composés des complexes $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-H}]$ de la première partie, afin de réduire le temps de calcul.

3. Première partie

L'insertion d'hydrocarbures insaturés et notamment les alcynes, dans une liaison métal-hydrogène est une étape fondamentale dans plusieurs processus catalytiques homogènes [9], y compris la polymérisation (par le mécanisme de Cossee) [10], l'hydrogénation [11] et la réaction d'hydrosilylation[12].

Un grand nombre d'études a démontré que l'efficacité de certains métaux sur les transformations organiques (metal-based organic transformations) peuvent être améliorées par la participation d'une deuxième espèce métallique [13]. En effet, cette synergie bimétallique est largement demandée à la fois dans les systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes.

Récemment, Adams et al. [14], ont rapporté, en détails, la réaction de l'insertion d'alcyne, impliquant les complexes d'hydrure carbonyle de l'osmium et du ruthénium. Il apparaît que cette action favorise la présence des groupes phosphine de palladium ou de platine (Schéma 1).

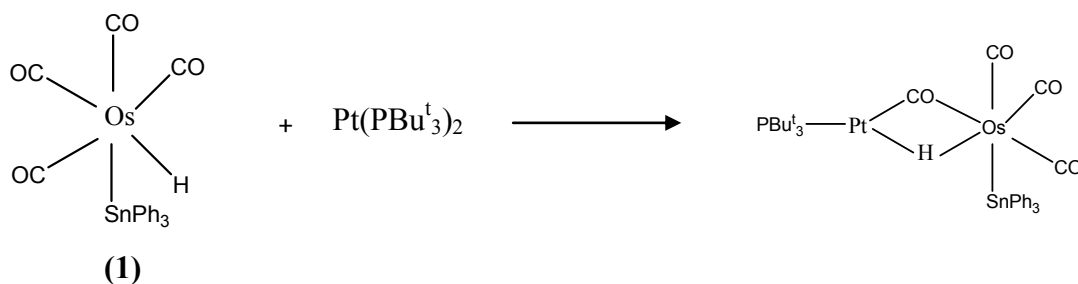


Schéma 1: La réaction entre $\text{HOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)$ et $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2$ pour la formation de $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}_3)[\mu\text{-H}]$

Ils ont isolé et caractérisé structurellement le complexe bimétallique $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}_3)(\mu\text{-H})$. Le composé $\text{HOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)$ (1) semble être un intermédiaire dans la réaction totale [15], à partir de quelques simples calculs d'orbitales moléculaires. Ces auteurs ont proposé un mécanisme impliquant une interaction directe de la molécule d'alcyne avec l'atome de platine avant le transfert du ligand hydrure à partir des atomes du métal vers l'alcyne. Une telle approche est également adaptable pour bien définir le composé cluster [16].

Le choix des métaux de transition (Pt ou Pd) a été suggéré par leur tendance à accorder une configuration électronique de moins de 18 électrons par métal. En effet, une orbitale vide est nécessaire pour que l'alcyne puisse agir avec le catalyseur. Les résultats montrent, que lorsque le phénylacétylène est ajouté, les précatalyseurs bimétalliques activent le métal-hydrure et insère l'alcyne.

Deux observations s'imposent à l'issue de cette expérience:

- L'identification du mécanisme mis en jeu dans ces transformations.
- La nature de l'intermédiaire tout au long du chemin réactionnel

Les travaux théoriques sur les complexes bimétalliques homogènes ne disposent que de quelques expériences : les études de Bonington et al [17] sur les dimères de platine, les calculs très récents de Fragal et Marks [18] sur la polymérisation catalytique Zn-Zn ou ceux de Cabeza et al [19] sur la réaction de cyclohexadiène avec un complexe d'hydrure de triruthenium. Quelques autres travaux sur les complexes bimétalliques sont de simples modèles sur les catalyseurs hétérogènes.

Il y a probablement beaucoup de mécanismes différents pour produire une synergie bimétallique, mais malheureusement ils sont très limités.

Dans la présente partie de ce chapitre, nous proposons une étude détaillée relative à la détermination d'un mécanisme réactionnel ayant pour réactifs le composé bimétallique $(\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-H}])$ et le phénylacétylène PhC_2H .

Le chemin de la réaction probable a été particulièrement exploré, à travers la caractérisation énergétique et structurale des intermédiaires et des états de transition, en utilisant un protocole de calcul précis basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.1 Synthèse

3.1.1 Préparation du $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$

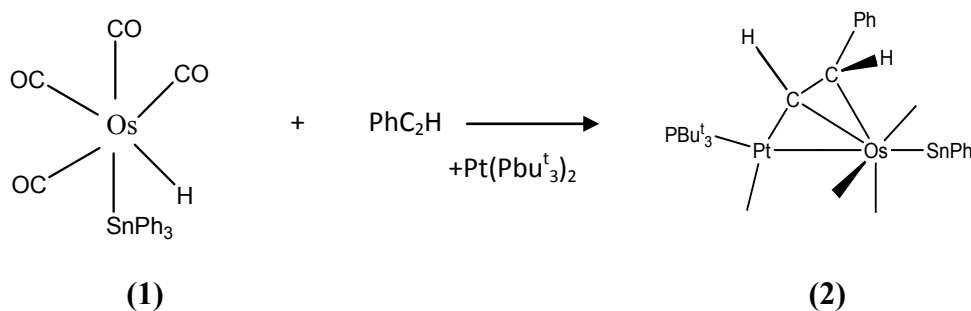


Schéma 2: La réaction entre $\text{HOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)$ et PhC_2H en présence de $\text{Pt}(\text{PBU}^t_3)_2$ pour la formation de $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$

La réaction du composé $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ **(1)** avec le groupe $\text{Pt}(\text{PBU}^t_3)_2$ en présence du PhC_2H conduit à la formation du composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ **(2)** (Schéma 2).

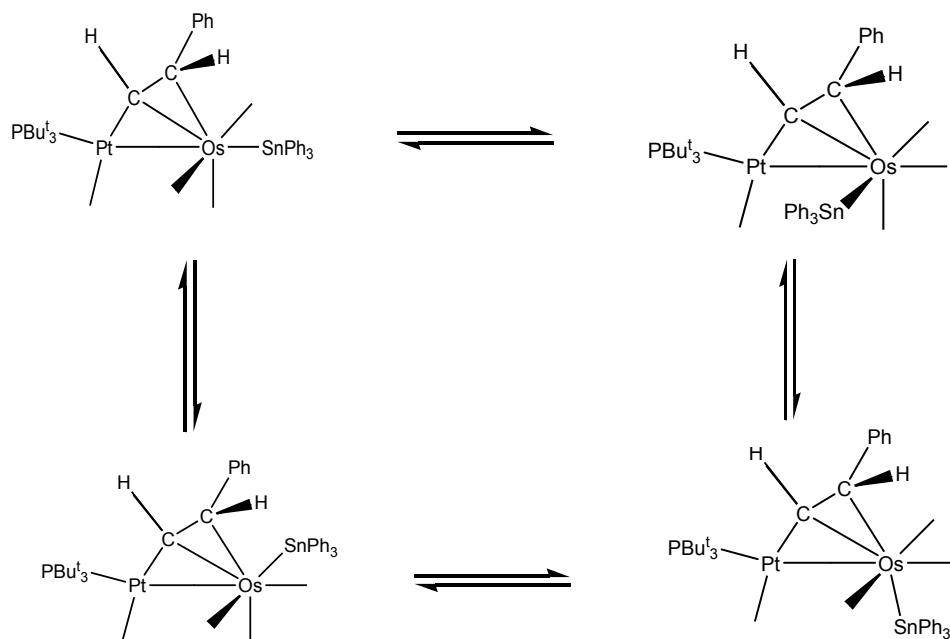
Un ligand $\text{HC}_2(\text{H})\text{Ph}$ du composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ **(2)** a été formé, par l'insertion de la molécule PhC_2H dans la liaison Os-H du composé $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ **(1)**, avec transfert de l'atome d'hydrogène vers l'atome de carbone du phényle porté par l'alcyne. Notant que la E-stéréochimie du ligand alcyne est en accord avec l'insertion *cis* de l'alcyne par la théorie d'état de transition à quatre centres [20]. Au cours de l'addition de PhC_2H , un ligand CO du composé $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ **(1)** a été décalé de l'atome d'osmium vers l'atome de platine, l'atome d'osmium de l'espèce $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}^t_3)[\mu\text{-}$

$\text{HC}_2(\text{H})\text{Ph}$] (**2**) ayant 18 électrons de valence, alors que l'atome de platine n'en possède que 16.

L'insertion d'un alcyne (par exemple C_2H_2) sur le complexe métal-hydrogène, s'effectue, dans la plupart des cas, à travers un état de transition à quatre centres, en utilisant une orbitale vide (low-lying) du métal [20]. En l'absence d'une orbitale métallique "low-lying", la réaction ne se déroule pas facilement. Par exemple, le complexe saturé $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ (**1**) à 18 électrons, ne réagit pas avec le phenylacetylene $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}$, même lorsque les solutions des deux composés sont chauffées à reflux dans le solvant toluène (110°C) pendant 1 heure [14].

Cependant, en présence de $\text{Pt}(\text{PBU}_3)_2$, il existe une réaction rapide (quelques minutes) entre $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ (**1**) et $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}$ à température ambiante pour donner le complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ (**2**).

Les synthèses et l'étude H^1RMN du composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ (**2**) par Adams et al, ont montré qu'il existe sous quatre formes isomères qui se forment tout simplement en effectuant une rotation interne de 90° de l'ensemble du groupe Pt-C-C autour du groupe $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Sn}$ (Schéma 3).



Schema3: Les quatre isomères du composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBU}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$

Une déformation angulaire légère se produit entre les ligands CO et SnPh₃ pendant ces rotations [14].

3.1.2 Préparation du PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-H]

L'élaboration de ce complexe est réalisée par réaction de HOs(CO)₄SnPh₃ (**1**) avec Pt(PBu^t₃)₂ en l'absence de PhC₂H. Lorsque le Pt(PBu^t₃)₂ est ajouté à la solution (**1**) à une température ambiante pendant 25 mn, un nouveau composé est formé PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-H] (**3**). Il a, ensuite, été isolé par TLC sur le gel de silica avec un rendement de 45%.

Le composé PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-H] (**3**) a été formé par l'addition directe du groupe Pt(PBu^t₃) au composé (**1**). Le ligand hydrure (H) fait le « pont » entre l'atome d'osmium et l'atome de platine. Un ligand (CO) du groupe Os(CO)₄ est également déplacé pour assurer le rôle de pont entre les deux atomes métalliques (Os et Pt) [14].

Le composé PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-H] (**3**) contient une liaison hétéropolaire métal-métal exceptionnelle.

Le composé PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-H] (**3**) a été également caractérisé par la combinaison de IR, H¹RMN, et analysé par diffraction des rayons X sur monocristal [14].

Lorsque le composé PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-H] (**3**) est traité par PhC₂H, il est converti en PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ-HC₂(H)Ph] (**2**) avec un rendement de 28%. C'est cette conversion qui sera au centre de notre intérêt dans ce chapitre.

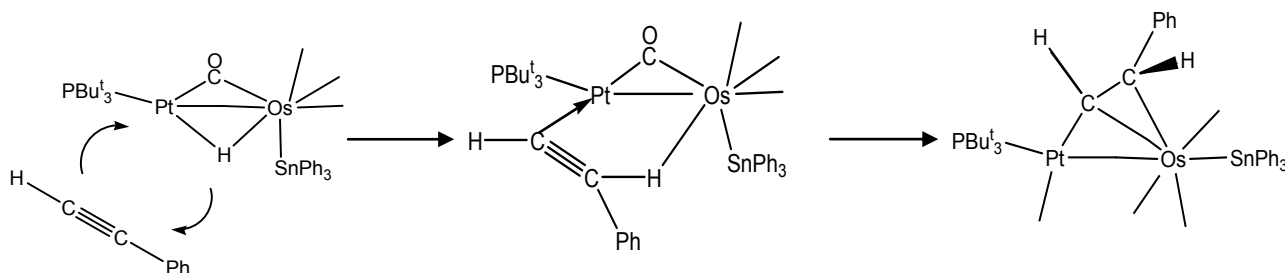


Schéma 4: Réaction de l'insertion du groupe alcyne dans la liaison Pt-H

3.2 Description géométrique des composés synthétisés

La structure $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBUt}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ (**2**) est déterminée cristallographiquement. L'ORTEP de la structure moléculaire expérimentale du complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBUt}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ (**2**) est représenté sur la figure 1.

Le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBUt}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ (**2**) contient le groupe $\text{Pt}(\text{PBUt}_3)$ lié à l'atome d'osmium par l'atome de platine ($\text{Pt-Os}=2.7198\text{\AA}$). Le ligand phenylalcyenyl $\text{HC}_2(\text{H})\text{Ph}$ est lié à la liaison Pt-Os par un pont η^2 , une liaison de type σ avec l'atome de platine ($\text{Pt-C}=2.012\text{\AA}$) et une liaison de type π avec l'atome d'osmium ($\text{Os-C}_1=2.246\text{\AA}$ et $\text{Os-C}_2=2.364\text{\AA}$). Le ligand $\text{HC}_2(\text{H})\text{Ph}$ est formé par l'insertion de PhC_2H inséré dans la liaison Os-H du composé $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ (**1**), avec migration de H vers le carbone du groupe phényle de l'alcyne.

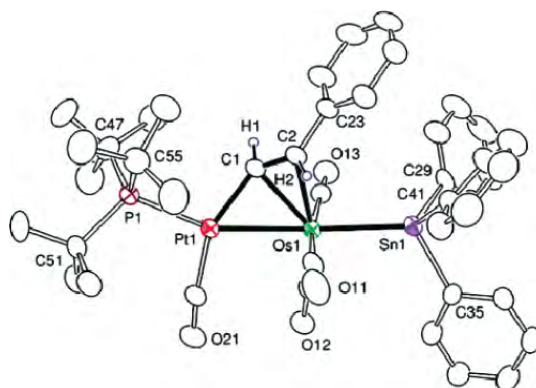


Figure 1: Diagramme ORTEP de la structure moléculaire expérimentale du complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBUt}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$

La longueur de la liaison C-C pour le ligand phenylalcyenyl est de 1.409\AA . Le ligand SnPh_3 sur l'atome d'osmium est placé dans la position *trans* par rapport à l'atome Pt, alors que l'angle de liaison Sn-Os-Pt vaut 165.184° , et la distance de la liaison Os-Sn est de 2.6921\AA , légèrement plus courte que celle trouvée dans le composé $\text{HOs}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ (**1**) (2.7382\AA).

La figure 2 montre l'ORTEP de la structure moléculaire expérimentale du complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBUt}_3)[\mu\text{-H}]$ (**3**).

3.3 Résultats et discussion

L'insertion des alcynes et des alcènes dans une liaison métal-hydrogène est la première étape la plus importante dans le processus connu comme une hydrogénation catalytique, dans lequel les alcynes sont convertis en alcènes et les alcènes sont convertis en alcanes.

Pour des raisons pratiques, nous avons remplacé les groupements phényle du ligand SnPh_3 et les groupes tert-butyl du ligand PBU_3^t par des atomes d'hydrogènes.

3.3.1 Optimisation des géométries

Nous avons commencé notre analyse par les deux espèces optimisées $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ (**2**) et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ (**3**).

Les principales données géométriques de l'ensemble des modèles optimisés sans contrainte de symétrie, sont reportées dans le Tableau 1, les structures optimisées sont montrées sur la figure 3. Les valeurs expérimentales des complexes apparentés sont données entre parenthèses pour comparaison.

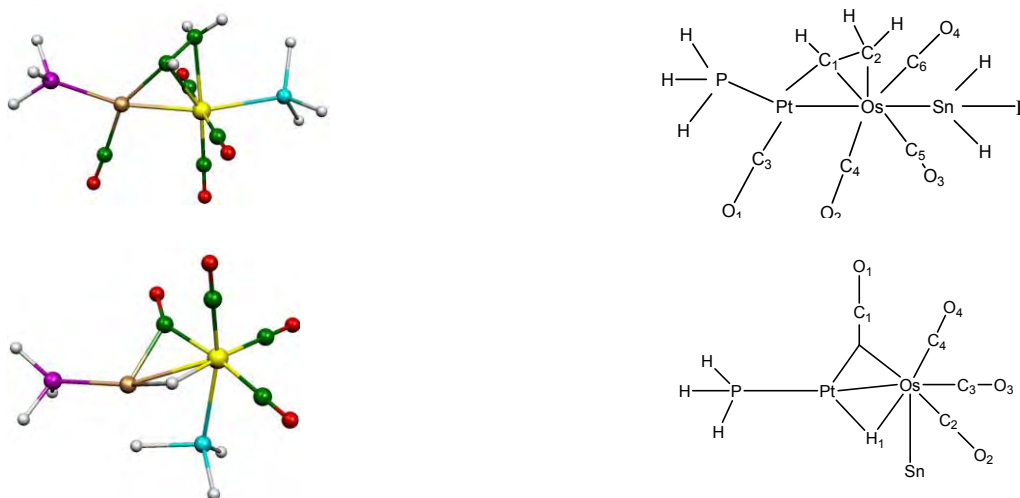


Figure 3: Les deux espèces optimisées $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$

Tableau 1: Les principales données géométriques de l'ensemble des modèles optimisés $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$

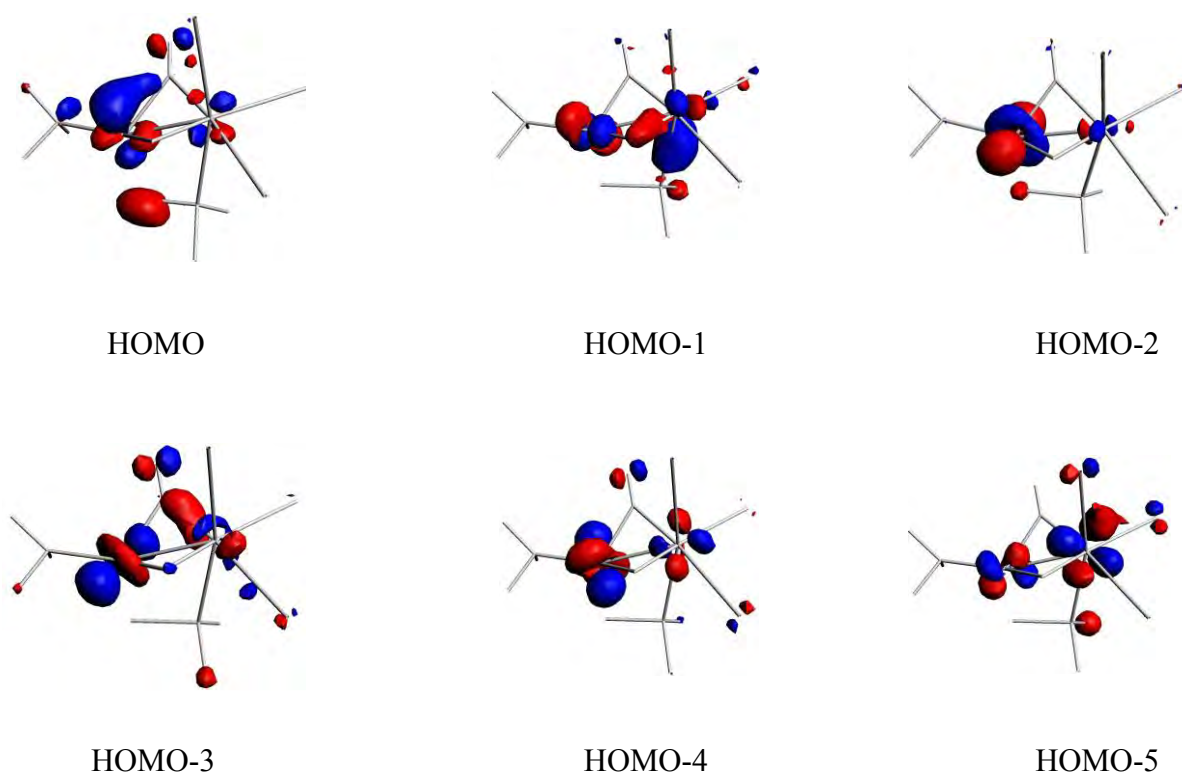
	$\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ (2)	$\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ (3)
Energie (eV)	-136.5549	-112.2286
Fréquence	99.97i 8.52i	56.28i
HOMO/LUMO (eV)	2.788	2.918
Distance (Å)		
Sn-Os	2.732 (2.6921)	2.783 (2.7821)
Os-Pt	2.573 (2.7198)	2.764 (2.7628)
Pt-P	2.354 (2.3446)	2.334 (2.2808)
Pt-C ₁	2.073 (2.012)	2.058 (1.982)
C ₁ -C ₂	1.376 (1.392)	-
Os-C ₁	2.260 (2.246)	2.148 (2.071)
Os-C ₂	2.402 (2.364)	1.950
Pt-C ₃	1.970	-
C ₃ -O ₁	1.144	-
Os-C ₄	1.957	1.951
Os-C ₅	1.906	-
Os-C ₆	1.959	-
C ₄ -O ₂	1.148	-
C ₅ -O ₃	1.153	-
C ₆ -O ₄	1.149	-
Os-C ₃	-	1.971
C ₂ -O ₂	-	1.147
C ₃ -O ₃	-	1.146
C ₄ -O ₄	-	1.146
C ₁ -O ₁	-	1.164
Pt-H ₁	-	2.179 (1.92)
Os-H ₁	-	1.739 (1.95)

On remarque qu'il y a un bon accord entre les structures expérimentales et théoriques. Cependant la distance platine-carbone optimisée dans le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ (**2**) est légèrement plus longue que la distance expérimentale correspondante. Les écarts HOMO-LUMO respectifs valant 2,788 eV et 2,918 eV pour les deux espèces $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ (**2**) et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ (**3**) (voir le Tableau 1), sont suffisamment importants pour conférer une stabilité thermodynamique aux composés.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour les deux complexes, conduit à quelques valeurs imaginaires; ($99.97i\text{ cm}^{-1}$, $8.52i\text{ cm}^{-1}$) pour le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ et ($56.28i\text{ cm}^{-1}$) pour le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$. Après les avoir visualisés à l'aide du logiciel Molekel4.1 [22], il s'est avéré que ces fréquences imaginaires étaient le résultat de rotations des groupements PH_3 et SnH_3 , greffés sur les deux métaux Os et Pt. Il n'existe aucune distorsion notable des structures. Ces dernières sont donc bien stables dans la symétrie C_1 , ce qui conduit à des états stationnaires.

3.3.2 Description orbitale du problème

Pour comprendre la structure électronique du complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ (3) et son rôle possible dans la réaction avec PhC_2H pour l'obtention du composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$ (2), les orbitales frontières sont représentées sur la figure 4 .



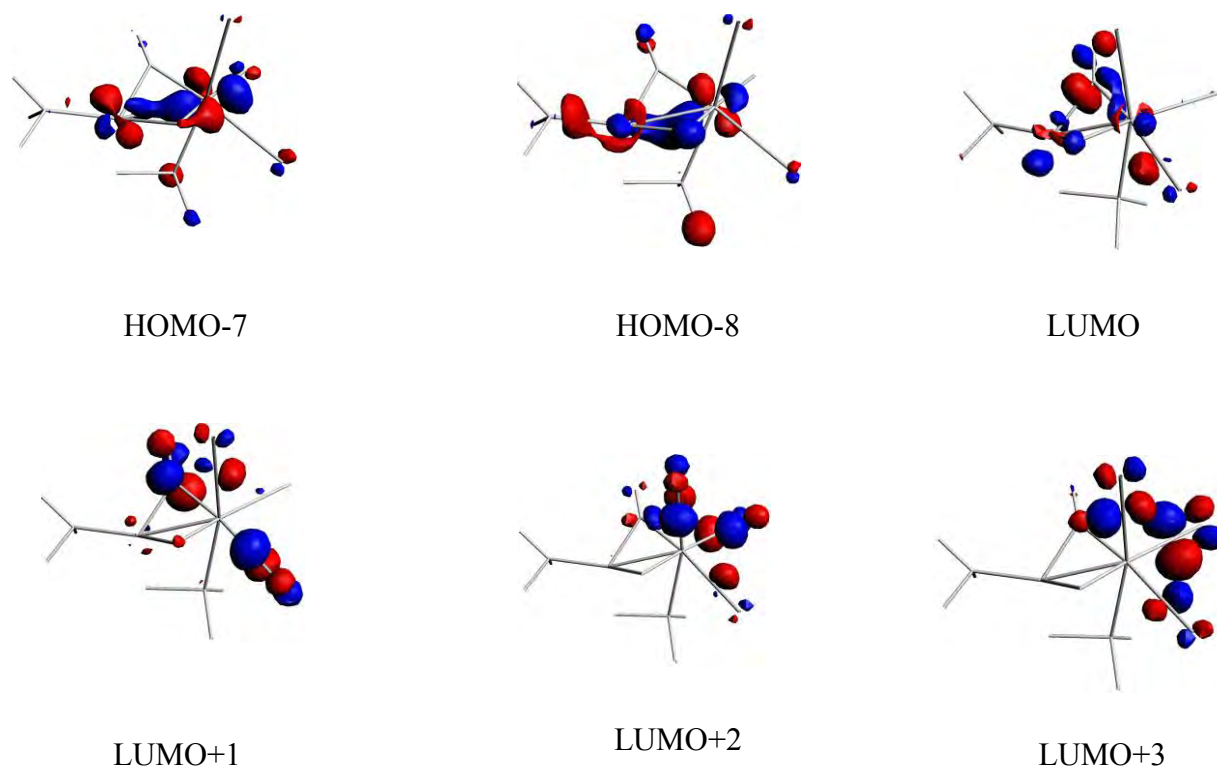


Figure 4: Les orbitales frontières du complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$

Les orbitales LUMO, HOMO, HOMO-3 et HOMO-7 sont des orbitales clé. La LUMO est largement anti-liante. Elle est l'équivalent d'une interaction de deux atomes métalliques avec la liaison π du ligand par un pont CO tandis que la liante est représentée par la HOMO-3, dans laquelle l'orbitale d sur l'atome de platine possède une légère différence d'hybridation de celle de la LUMO.

La HOMO est largement à caractère non-liant et se compose des orbitales atomiques d localisées sur les deux atomes métalliques. Cette orbitale est très importante parce qu'elle montre l'activité de l'atome de platine sur la liaison Os-H. La liaison Pt-Os est clairement représentée par l'orbitale HOMO-7.

Les orbitales moléculaires montre clairement les types d'interactions que nous pouvons considérer pour le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ (**3**).

Mais d'une façon importante, la LUMO représente les structures électroniques qui peuvent donner des informations supplémentaires sur la nature de l'addition et l'insertion de

l'alcyne dans la liaison Os-H. La LUMO contient, particulièrement, une grande composante sur l'atome de platine. Le vide de cette orbitale offre des sites d'attaque pour l'alcyne dans ses interactions initiales avec $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ (**3**). On reviendra avec de plus amples détails sur cela lors des calculs des fragments.

3.3.3 Calcul des écarts énergétiques HOMO/LUMO

Afin de mettre en évidence le caractère donneur (nucléophile) ou accepteur (électrophile) des deux réactifs, nous avons calculé les écarts énergétiques HOMO/LUMO des réactifs (Tableau 2)

Tableau 2: Différence entre les deux combinaisons possibles HOMO/LUMO pour le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ et l'alcyne

	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Alcyne	-7.249	-0.412
Composé	-5.494	-2.576

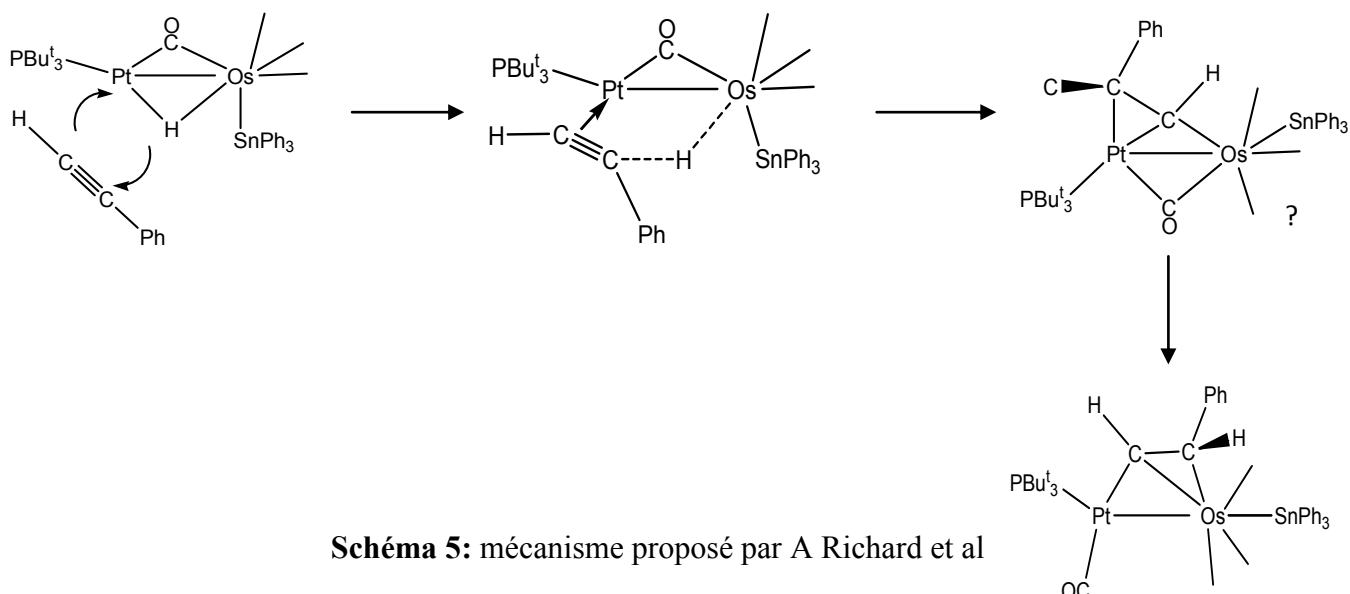
$$\Delta E: \text{écart énergétique} |E_{\text{HOMO}}(\text{composé}) - E_{\text{LUMO}}(\text{alcyne})| = 5.082 \text{ eV}$$

$$\Delta E: \text{écart énergétique} |E_{\text{HOMO}}(\text{alcyne}) - E_{\text{LUMO}}(\text{composé})| = 4.673 \text{ eV}$$

Les résultats montrent que l'écart $|E_{\text{HOMO}}(\text{alcyne}) - E_{\text{LUMO}}(\text{composé})|$ est plus faible que l'écart $|E_{\text{HOMO}}(\text{composé}) - E_{\text{LUMO}}(\text{alcyne})|$. Par conséquent ; l'alcyne se comporte comme nucléophile alors que le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ se comporte comme électrophile.

3.3.4 Analyse des fragments et prédiction du mécanisme réactionnel

Après une synthèse expérimentale, Richard Adams et al. ont proposé un mécanisme d'activation de Os-H et d'insertion de l'alcyne. Ce processus est montré sur le Schéma 5.



Nous avons voulu vérifier ce résultat par calcul théorique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les géométries obtenues précédemment.

Les calculs théoriques, utilisant le programme ADF, ont été effectués avec la méthode (DFT) avec la fonctionnelle non local BP [5]. Les structures géométriques des réactifs, l'état de transition, l'intermédiaire et les produits sont obtenus par un calcul "linear transit" LT caractérisé par un calcul de fréquences des modes normaux de vibration et un calcul de TSS. L'option IRC [7,8] a été utilisée dans le but de vérifier l'unicité de l'état de transition déterminé (voir annexe).

Les résultats du profil énergétique et des grandeurs des liaisons sont rassemblés, pour l'ensemble des structures, dans les tableaux 2 et 3.

Une description de l'addition de l'alcyne au complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-H}]$ selon le chemin réactionnel tracé, après un calcul de LT est montré sur les figures 6 et 7.

L'insertion du ligand alcyne à la LUMO de l'atome de platine provoque la formation de la liaison C-H impliquant l'état de transition à quatre centres [20]. Le ligand hydruure peut être déplacé à l'un des atomes de carbone de l'alcyne C_2H_3 qui adopte, par la suite, un mode de coordination conventionnel ponté $\eta^2\text{-}\sigma\text{-}\pi$ Figure 5. En effet, si l'alcyne intervient avec l'atome de platine en premier contact, il forme avec lui un pont π -liante. Simultanément, on obtient une espèce intermédiaire et un réarrangement suit la formation de l'intermédiaire. Le ligand alcenyle décale sa π -coordination à l'atome d'osmium et le ligand CO se déplace vers un site terminal sur l'atome de platine pour donner le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnH}_3)(\text{PH}_3)[\mu\text{-C}_2\text{H}_3]$.

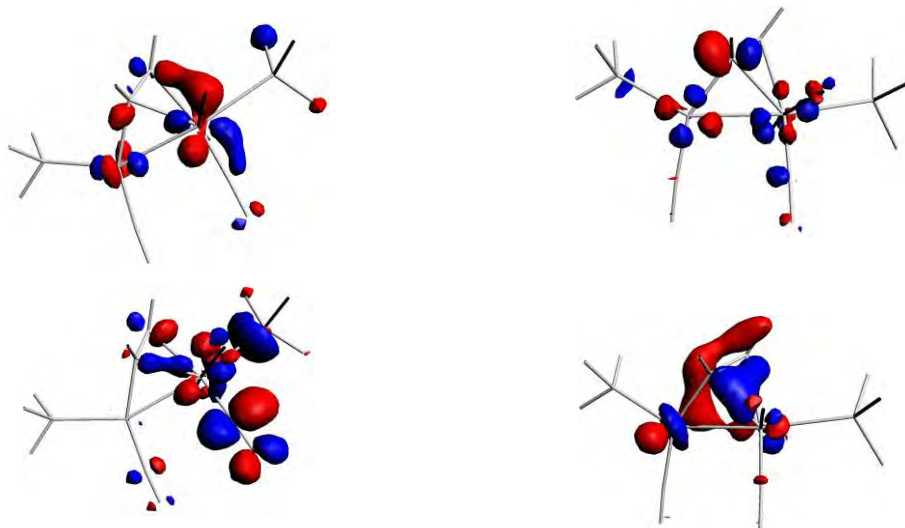
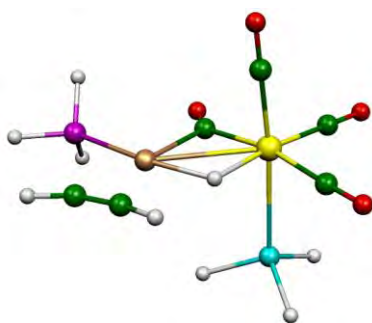
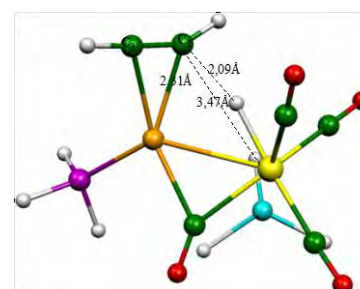


Figure 5: Les orbitales frontières montrant les liaisons en mode « pont » entre les deux atomes métalliques et le fragment alcényle.

L'analyse du profil énergétique montre l'existence de deux états de transition correspondant à un raccourcissement des liaisons C₂-H, Os-C₂ et une élévation des liaisons Os-H, Pt-C. Un réarrangement des positions des atomes se fait suite au mouvement rotatoire du fragment C₂H₃ de l'état initial vers l'état final. Le premier état de transition est d'une énergie relative de 62.73kcal/mole. La conversion de l'état initial (**A**) vers TS_{AC} requiert une énergie d'activation importante E_{a1}(39.42 kcal/mole) et le passage de **C** vers TS_{CB} est, au contraire, facile avec une énergie d'activation de E_{a2}(7.13 kcal/mole) et une énergie relative de TS_{CB} de 50,29 kcal/mole (voir les Figures 6 et 7 , les Tableaux 2 et 3).



A



TS_{AC}

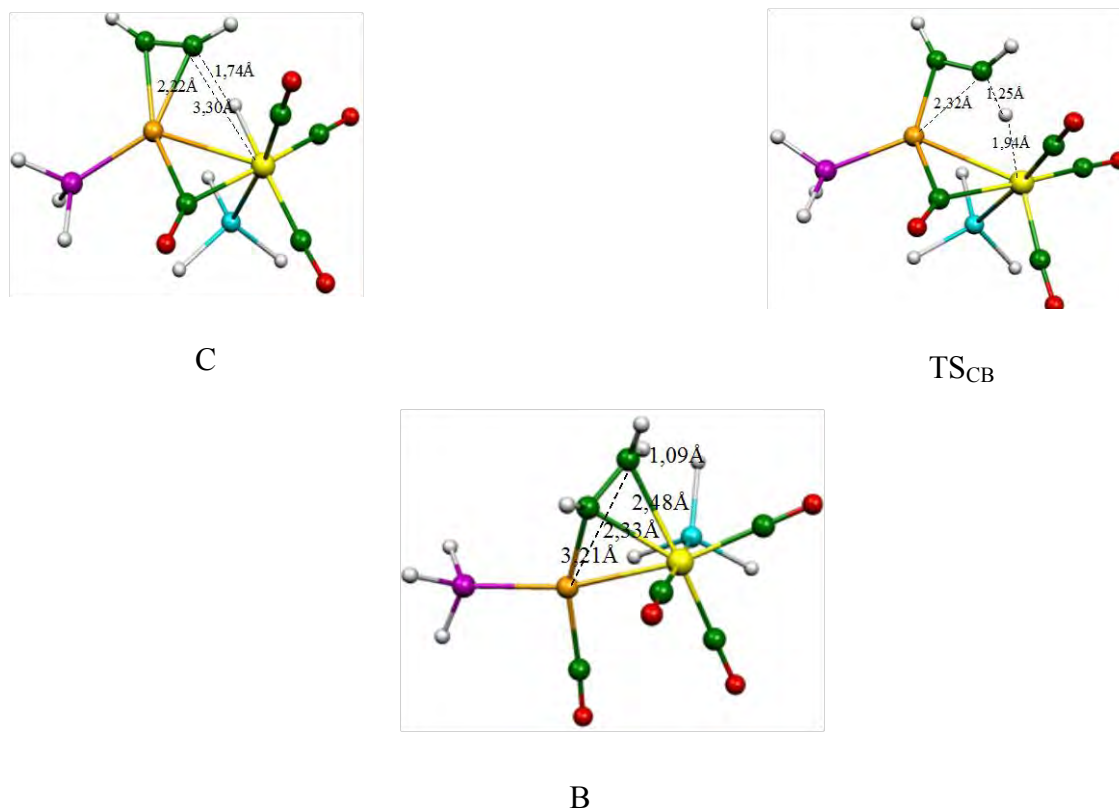


Figure 6: Les différentes structures du profil énergétique en phase gazeuse.

Tableau 3: Les différents grandeurs énergétiques du mécanisme réactionnel en phase gazeuse

	Etat initial (A)	TS _{AC}	Intermédiaire (C)	TS _{CB}	Etat final (B)
E (eV)	-135.5976	-133.8885	-134.7368	-134.4278	-136.6085
ΔE (kcal/mol)	23.31	62.73	43.16	50.29	0
Fréquence cm^{-1}	-	116.46i	-	111.75i	-

Le profil énergétique montre que le mécanisme réactionnel possède aussi une géométrie intermédiaire plus stable que les deux états de transition localisés à 43.16 kcal/mole au-dessus de l'état initial (A) et l'état final (B).

L'état initial du mécanisme réactionnel est localisé au-dessus de l'état final d'une énergie de $\Delta H = 23.31$ kcal/mole (Figure 7 et Tableau 3).

En plus de la fréquence imaginaire calculée pour l'état stationnaire de ($99.97i \text{ cm}^{-1}$ et $56.28i \text{ cm}^{-1}$) qui correspond à la station des PH_3 et SnH_3 , l'état de transition est caractérisé par l'apparition d'autres fréquences de ($116.46i \text{ cm}^{-1}$ et $111.75i \text{ cm}^{-1}$).

La géométrie finale obtenue dans notre étude correspond à l'un des quatre isomères synthétisés par Richard. A et al.

Tableau 4: Les grandeurs des liaisons de l'ensemble des structures du profil énergétique en (Å) en phase gazeuse

	TS_{AC}	Intermédiaire (C)	TS_{CB}
Sn-Os	3.06	2,83	2.81
Os-Pt	2.80	2,80	2.85
Pt-P	2.40	2,35	2.34
Pt-C ₁	2.33	2,21	2.17
C ₁ -C ₂	1.23	1,26	1.30
Os-C ₁	4.19	4,20	3.88
Os-C ₂	3.47	3,30	2.97
Pt-C ₃	2.19	2,12	2.09
C ₃ -O ₁	1.17	1,17	1.17
Os-C ₄	2.00	1,99	1.94
Os-C ₅	1.94	1,97	1.98
Os-C ₆	1.98	1,97	1.98
C ₄ -O ₂	1.15	1,15	1.15
C ₅ -O ₃	1.15	1,15	1.15
C ₆ -O ₄	1.15	1,15	1.15
Pt-C ₂	2.31	2,22	2.32
Os-H ₃	1.69	1,72	1.94
C ₂ -H ₃	1.83	1,73	1.25
Os-C ₃	2.18	2,16	2.22

Les géométries des états initial et final, le TSs et l'intermédiaire sont donnés dans la figure 5. Pour l'état de transition TS_{AC} , les longueurs respectives des liaisons formées Pt-C₁ et Pt-C₂ sont de l'ordre de 2.33Å et 2.31Å, pour l'insertion de l'alcyne aux liaisons Pt-H. Les distances entre Os-H et H-C₂ sont de l'ordre de 1.69Å et 1.83Å et la longueur de liaison Os-C₂ est de 3.47Å, ce qui indique une faible interaction entre l'atome de l'osmium et le carbone. En allant de TS_{AC} à C, un raccourcissement des distances Pt-C₁ et Pt-C₂ survient est de l'ordre de 2.214 Å et 2.215Å respectivement ; les distances entre Os-H et H-C₂ sont de 1.73Å et 1.74 traduisant une migration de l'atome hydrogène et de l'atome d'osmium vers l'atome de carbone. Cette migration est justifiée par les longueurs des liaisons du deuxième état de transition Os-H et H-C₂ qui sont respectivement de 1.94Å et 1.25Å (Figure 6 et Tableau 4).

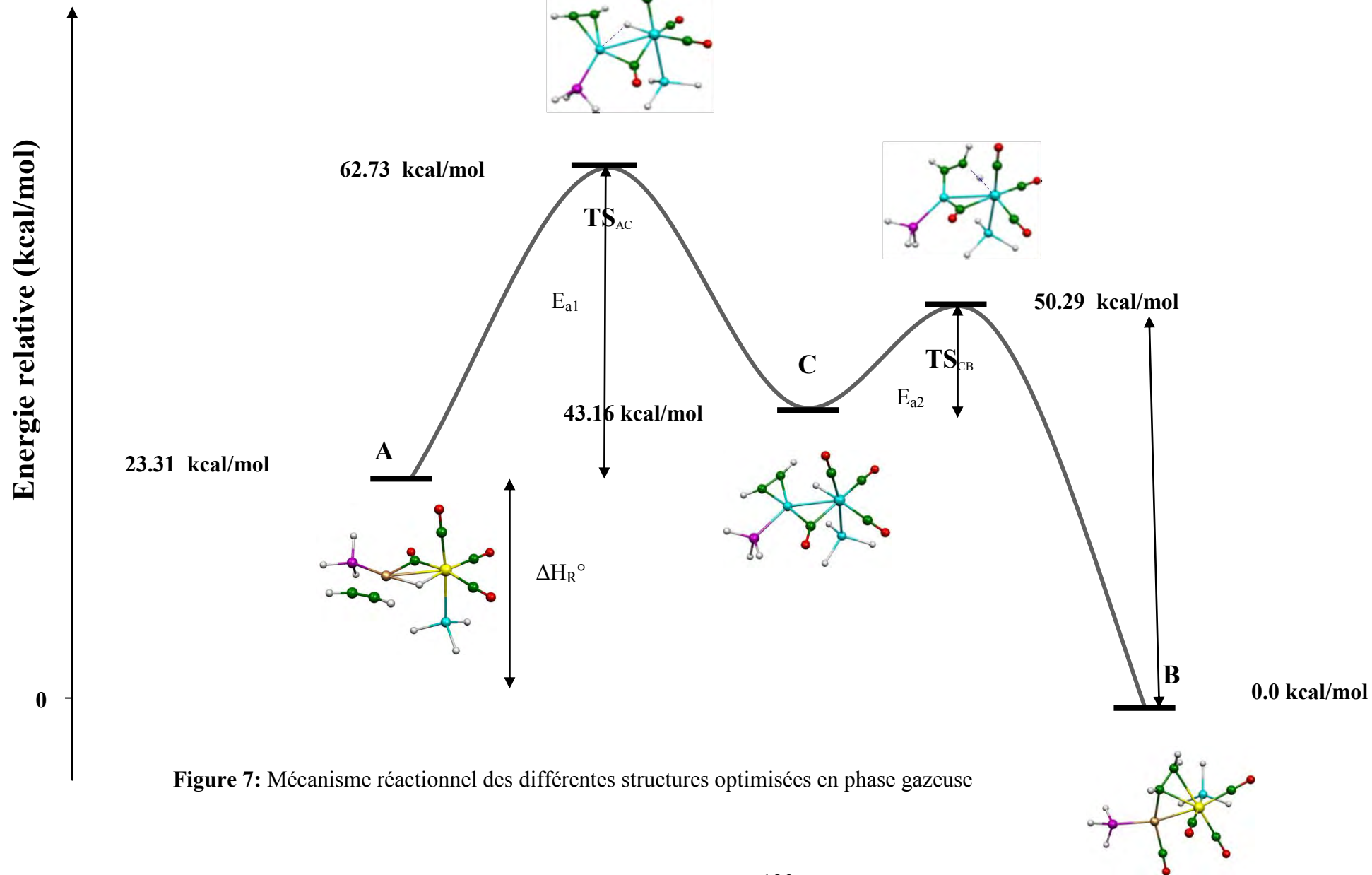


Figure 7: Mécanisme réactionnel des différentes structures optimisées en phase gazeuse

La distance Os-C₂, obtenue pour la géométrie TS_{CB}, est plus courte que celle calculée pour les états TS_{AB} et C, exprimant un rapprochement de l'atome de carbone à l'atome d'osmium (de l'ordre 2.97Å) avec une forte interaction pour former une liaison Os-C.

La distance métal-métal (Pt-Os) est légèrement plus longue dans TS_{CB} que dans TS_{AC} et C (2.85Å). La liaison Pt-Os est simple dans la géométrie initiale (orbitale de type σ) avec une distance de 2.764Å. Le passage de la géométrie initiale vers le composé final provoque une réduction de la liaison (Pt-Os) (2.573Å) Figure 8.

Enfin, pour l'interaction Pt-C₂, on passe d'une distance de 2.31Å dans TS_{AC} à une distance de 2.22Å dans C puis 2.32Å dans TS_{CB}. Ces valeurs indiquent une faible interaction entre les deux atomes qui se justifie par l'absence de la liaison dans la géométrie finale.

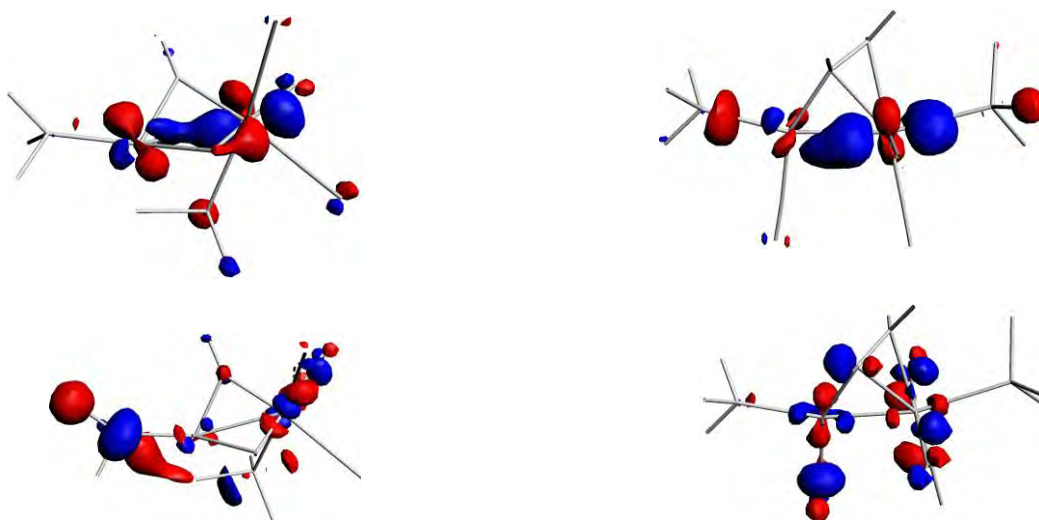


Figure 8: Les orbitales frontières montrant la liaison métallique platine-osmium

La réaction est trouvée endothermique ($\Delta H = 23.31$ kcal/mol). Cette réaction est spontanée et facile à vérifier par les calculs de l'enthalpie libre selon la relation de GIBBS $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ avec une température standard $T = 25$ C° ($\Delta G = -1618.37 < 0$)

3.3.5 Analyse structurale des états de transition

Les géométries des états de transition (TS's) associées aux chemins réactionnels sont montrées dans la figure 9. Une analyse comparative entre les TSs et TS's, obtenus en phase gazeuse et dans le solvant toluène, montre que l'inclusion du solvant dans l'optimisation des géométries ne produit pas de changements significatifs des géométries obtenues en phase gazeuse.

On remarque une faible stabilisation des énergies des différentes espèces incluses dans le chemin réactionnel (les deux minimums produit et réactif, les deux états de transition et l'intermédiaire), ainsi qu'une faible différence entre les deux courbes en phase gazeuse et en présence d'un solvant (Tableau 5 et Figure 10).

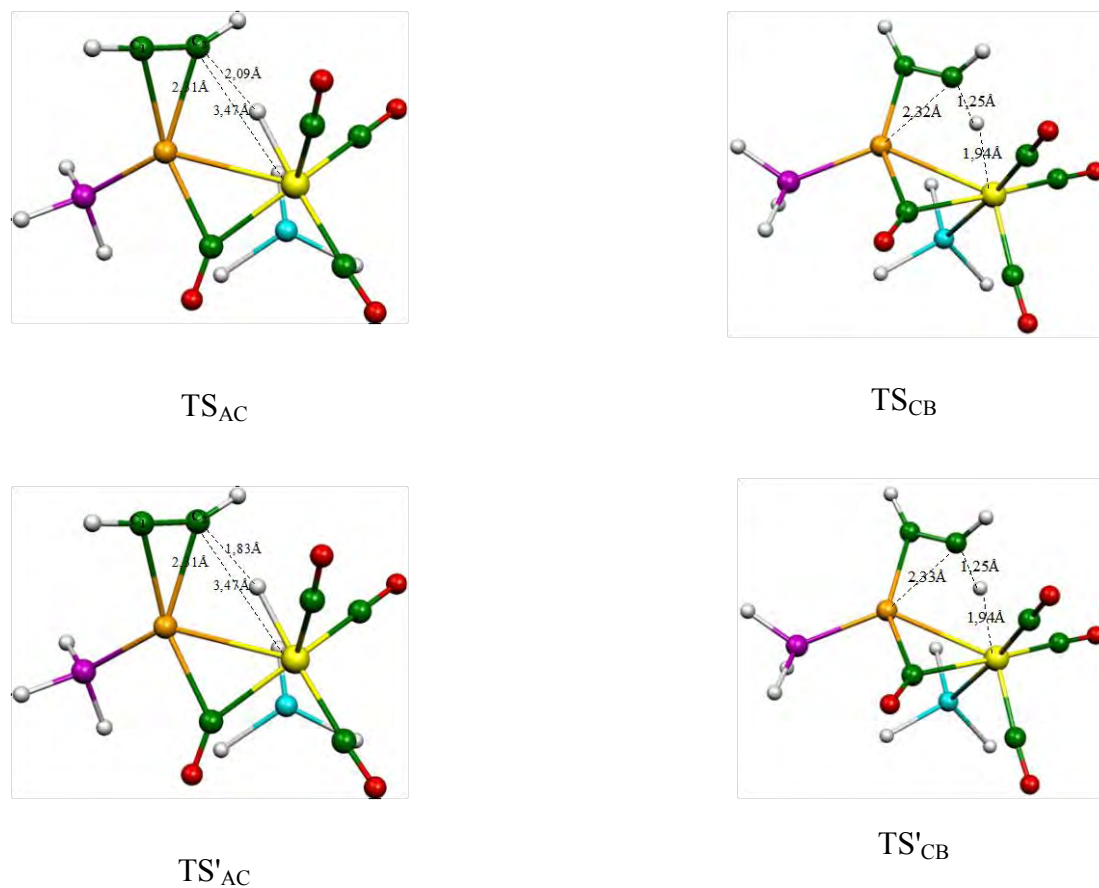


Figure 9: Comparaison entre les états de transition du profil énergétique dans la phase gazeuse et en présence de toluène.

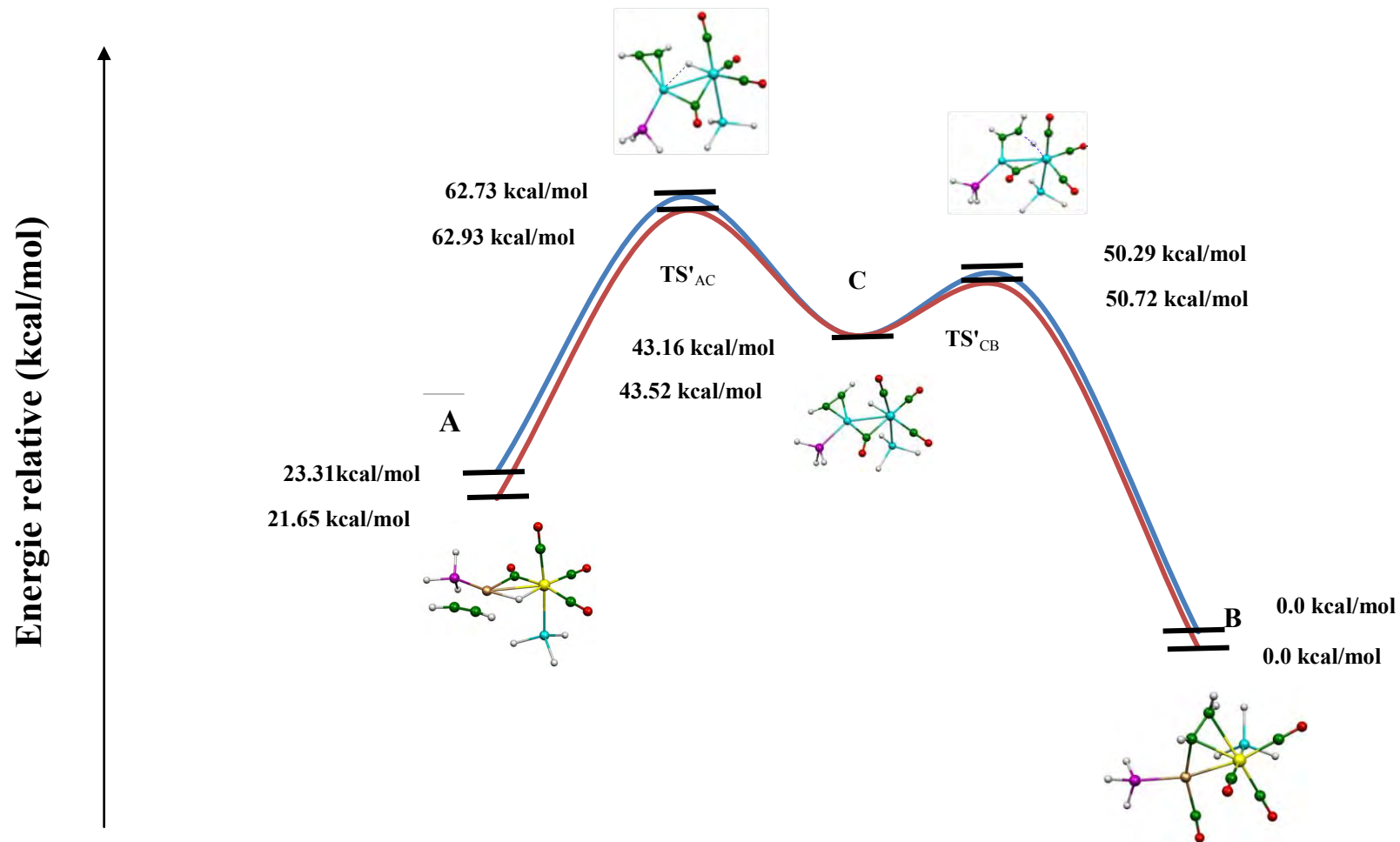


Figure 10: Les deux profils énergétiques des différentes structures optimisées en phase gazeuse et en présence du solvant

Tableau 5: Les grandeurs énergétiques des différentes structures du profil énergétique en phase gazeuse et en présence de toluène

	Etat initial (A)	TS _{Ac}	Intermédiaire (C)	TS _{CB}	Etat final (B)
E (eV) Etat gazeux	-135.5976	-133.8885	-134.7368	-134.42778	-136.6085
E (eV) Solvant	-135.7695	-133.9792	-134.8208	-134.5085	-136.7082

En effet, l'effet du solvant a une faible incidence sur les énergies. Le tableau 5 montre que le toluène stabilise les géométries de départ et finale entre 2.30 et 3.96 kcal/mol. Dans le toluène le TS'_{AC} est localisé à 62.93 kcal/mol au-dessus des réactifs, avec une différence de 0.2Kcal/mol en phase gazeuse. Avec l'inclusion du solvant, l'état de transition TS'_{CB} est localisé à 50.72 kcal/mol au-dessous de la géométrie finale avec une différence de 0.43 kcal/mole en phase gazeuse.

Enfin, l'inclusion des effets de solvant dans les calculs conduit à une très légère variation des barrières d'activation entre 0.07 Kcal/mol pour E_{a2} et 1.86kcal/mol pour E_a; la réaction est toujours trouvée endothermique par 21.65 kcal/mol

3.3.6 Calcul de fragments

L'utilisation de notions simples comme la symétrie, le recouvrement ou l'électronégativité permet de développer une méthode d'analyse quantitative de la structure électronique des composés et des propriétés qui en découlent (géométries, réactivité). C'est la théorie des orbitales de fragments basée sur l'analyse des interactions entre orbitales. Dans cette théorie, les orbitales de valence d'une molécule sont construites à partir des orbitales de valence des fragments qui la constituent. Appliquée aux métaux de transition, elle a permis de comprendre un grand nombre de résultats expérimentaux sur la base d'analyse et dans un langage accessible à tous les chimistes.

L'utilisation des fragments facilite également l'analyse des énergies. Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison, en une partie qui se compose de l'énergie d'interaction électrostatique (interaction entre les charges portées par les fragments), de l'énergie de répulsion de Pauli (répulsion entre orbitales doublement occupées) et de l'énergie d'interaction orbitale (interaction entre orbitales frontières, HOMO-LUMO).

Nous avons procédé à un calcul de fragments pour le composé $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ en considérant les interactions des deux entités C_2H_3 et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}^t_3)$.

Mode de liaison (analyse de décomposition d'énergie):

Les principaux travaux d'analyses de liaisons sont des analyses de décomposition d'énergie, puisque l'énergie est le facteur crucial pour la structure et la réactivité. Ces analyses peuvent être bien utiles pour obtenir les informations sur la force d'entraînement menant à la géométrie et la réactivité moléculaire. Cette méthode a été, à l'origine, développée par Morokume [23] et, plus tard, modifiée par Ziegler et Rauk [24].

La méthode de décomposition d'énergie concerne un calcul DFT effectuée sur chacun des deux fragments isolés.

Le centre d'analyse de la liaison est l'énergie d'interaction globale. Cette énergie peut être divisée en trois composants principaux :

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{pauli}} = \Delta E_{\text{orb+pauli}} + \Delta E_{\text{ele}} \quad (1)$$

où ΔE_{elect} donne l'énergie électrostatique d'interaction entre les fragments qui sont calculés par la distribution de la densité d'électrons des fragments. Cette énergie comprend une contribution déstabilisante résultant de la répulsion entre les nuages électroniques et celle entre les noyaux des deux fragments, et une contribution stabilisante résultant de l'attraction entre le nuage électronique d'un fragment et le(s) noyau(s) de l'autre.

La limite de stabilisation des interactions orbitales ΔE_{orb} peut être assimilée, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, à la somme des interactions stabilisantes à 2 électrons - 2 orbitales. La troisième limite dans l'équation (1) ΔE_{pauli} , se rapporte aux interactions répulsives entre les fragments, qui sont provoquées par le fait que deux électrons avec le même spin ne peuvent pas occuper la même région dans l'espace. Elle constitue une composante déstabilisante. Dans le cadre de l'approximation monoélectronique, ce terme peut être grossièrement assimilé à la somme des répulsions à 4 électrons - 2 orbitales entre les deux fragments.

On examine le complexe $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}^t_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ pour déterminer la nature de la liaison chimique avec une analyse de décomposition d'énergie entre les deux fragments C_2H_3 et $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBu}^t_3)$ Tableau 6.

Tableau 6: Les valeurs des énergies d'interaction globale, électrostatique, orbitalaire et de pauli en eV

	ΔE_{elect}	ΔE_{orb}	ΔE_{pauli}	ΔE_{int}
Complexe	-22.42	-7.49	18.49	-3.93

L'analyse de décomposition d'énergie montre l'existence d'une attraction électrostatique entre les centres métalliques du complexe et le fragment C_2H_3 , et il apparaît que le caractère de la liaison M-C est ionique. La stabilisation électrostatique est très forte dans ce complexe $\Delta E_{\text{elect}} = -22.42$.

Les termes $\Delta E_{\text{orb+pauli}}$ sont tous déstabilisants. Ceci peut s'expliquer par le fait que la stabilisation des 2 électrons associés à la formation de la liaison métal-carbone n'est pas suffisante pour compenser les répulsions à 4 électrons-2orbitales. Cette déstabilisation est contrebalancée par le terme ΔE_{elect} qui prédomine largement, en accord avec le caractère ionique de cette liaison.

L'évolution des charges atomiques nettes, obtenues par une analyse des charges nettes de Mulliken dans ce complexe, montre que la plus grande charge positive (0.369) se trouve sur l'atome de platine, ainsi qu'une plus forte charge négative (-0.327) sur l'atome de carbone.

Tableau 7: Charges de Mulliken.

Atome	Charge de Mulliken
Pt	0.369
Os	0.0002
C ₁	-0.327
C ₂	0.347

L'analyse de ces résultats montre l'existence d'une liaison ionique entre les centres métalliques et les atomes de carbone, cette liaison est plus forte dans le cas de Pt-C, puisque l'atome de platine possède la plus grande charge positive.

L'analyse du calcul de fragment, révèle que la charge métallique subit une stabilisation positive après formation du complexe. Ceci, semble être dû au fort pouvoir de donation du fragment C_2H_3 plus riche en électrons. Traduit au fait un transfert de charge ligand \longrightarrow métal important via la donation $C_2H_3 \longrightarrow PtOs(CO)_4(SnPh_3)(PBu^t_3)$. Cette interaction conduit à l'établissement de liaisons en mode ponts ioniques.

Tableau 8: Occupation des orbitales après interaction, calculées pour les deux fragments C_2H_3 et $OsPt(CO)_4(PH_3)(SnH_3)$

Frag 1 (C_2H_3)		Frag 2 $OsPt(CO)_4(PH_3)(SnH_3)$	
$\pi^*(9a)$	0.02	(47a)	0.01
$\pi^*(8a)$	0.29	(46a)	0.52
$\pi^*(7a)$	0.02	(45a)	0.71
$\pi(6a)$	1.37	(44a)	1.74
$\pi(5a)$	1.58	(43a)	1.98
$\pi(4a)$	1.97	(42a)	1.98
$\pi(3a)$	1.98	(41a)	1.94
$\pi(2a)$	2.00	.	
		.	
		(34a)	1.83

Pour évaluer la force des interactions et des orbitales qui y sont engagées, une analyse d'interaction entre les deux fragments a été réalisée. En supervisant le diagramme d'interactions (Figure 11 et le Tableau des occupations 8), on constate que le fragment organique alcyne a interagi par l'orbitale occupée (HOMO) (6a), qui correspond au doublet non-liant, avec les deux orbitales du fragment métallique, en l'occurrence la 44a (40%) et la 45a (27%), alors que l'orbitale (HOMO-1) de type π (5a) a interagi avec l'orbitale métallique 3a (17%). Cependant, l'orbitale vacante LUMO+1 de type $\pi^*(8a)$ interagit fortement avec les orbitales 44a (4%), et 45a (44%).

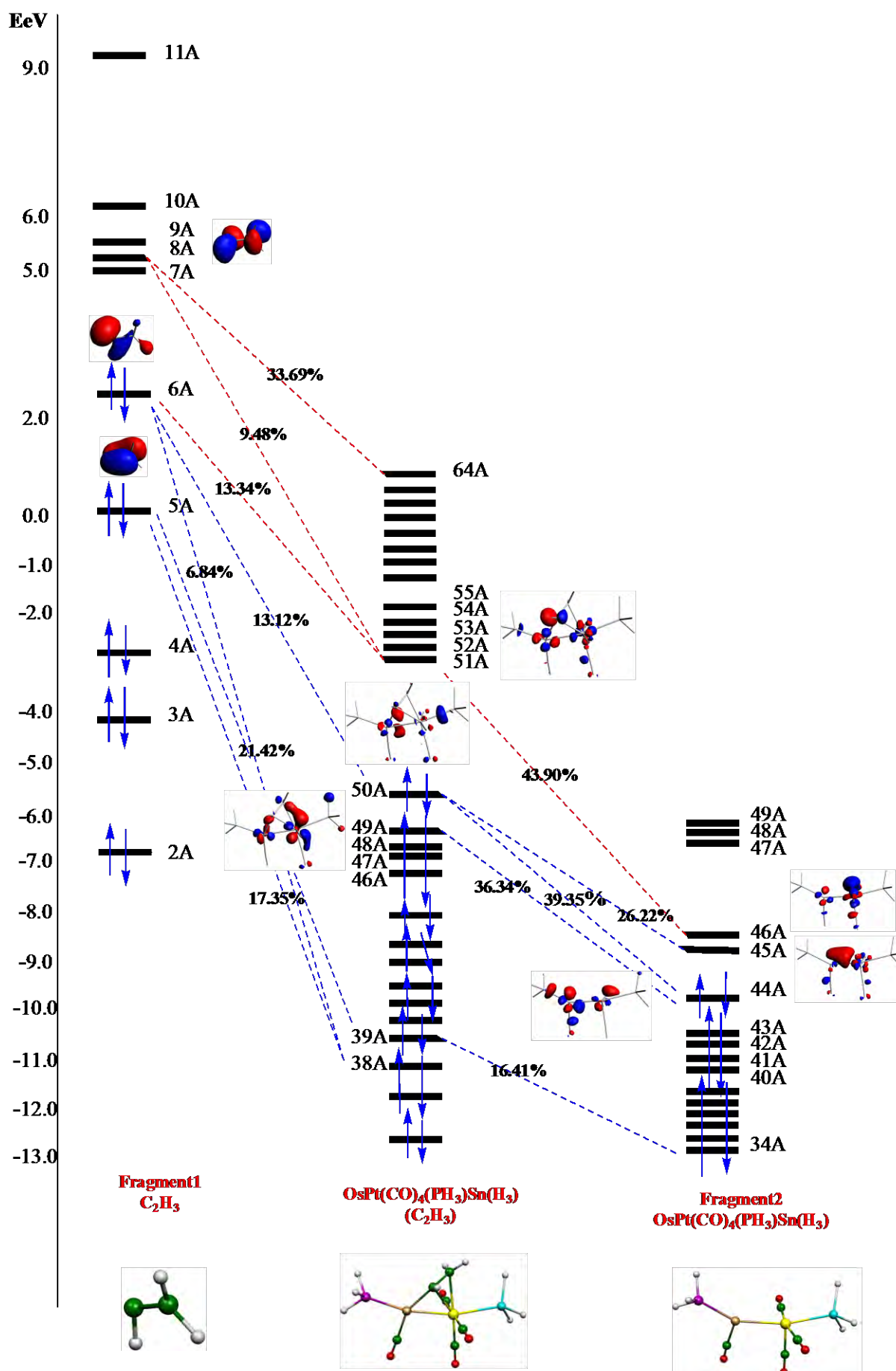


Figure 11:

Ces différentes interactions sont traduites par les occupations des orbitales des deux fragments après interaction. En effet, les orbitales de l'alcyne perdent de leurs occupations: 5a (1.58) et 6a (1.378) et l'orbitale vacante 8a acquiert une occupation de (0.29), Alors que la retro-donation est révélée par le dépeuplement de l'orbitale 44a (1.74), on mentionne le peuplement des orbitales métalliques hybrides 45a (0.71) et 46a (0.52).

4. Deuxième partie

L'activation d'une liaison C-H par un métal de transition est une réaction par laquelle une liaison C-H est rompue en présence d'un métal de transition formant alors une espèce réactive [25]. Cette réaction est une transformation importante en chimie organométallique [26]. L'expression se limite le plus souvent à la désignation de réactions mettant en jeu des complexes organométalliques et qui procèdent par la coordination d'un hydrocarbure à la sphère interne du métal, soit par un intermédiaire "alcane, alcène ou alcyne", soit comme un état de transition menant à un intermédiaire "M-C". Cette définition inclut aussi le fait que, lors de la rupture de la liaison C-H, l'espèce hydrocarbure reste associée à la sphère interne sous l'influence du métal.

De nombreux efforts ont été effectués pour désigner de nouveaux réactifs de la synthèse et catalyseurs dans ce domaine. Un des principaux intérêts au développement de cette recherche, est l'idée que l'activation C-H pourrait permettre la conversion d'alcanes peu onéreux et disponibles en grandes quantités, en des composés fonctionnalisés de plus haute valeur ajoutée.

4.1 Synthèse

4.1.1 Préparation du $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4](\text{R}'=\text{CH}_3)$

Le complexe tetracarbonyle $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$ réagit avec l'alcène à température ambiante et durant 24h, pour générer les produits alkylvinylidène possédant un pont $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4](\text{R}'=\text{CH}_3)$ (Schéma 6).

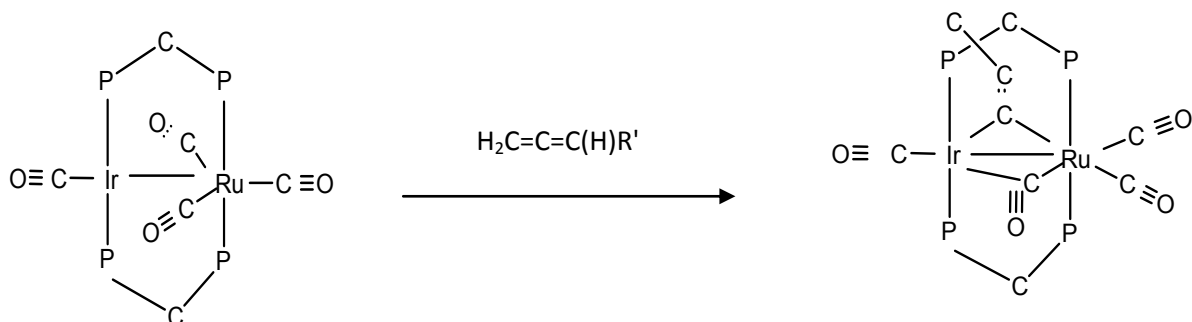


Schéma 6: Réaction de formation du complexe $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$

Le produit est le résultat de l'activation d'une paire géminée de liaisons oléfiniques C-H accompagnée d'une migration de l'hydrogène du carbone α vers les carbones β et γ de l'alcène.

Le complexe $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3)(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$ peut être également formé par la voie la plus classique impliquant l'addition de propyne à la solution $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$, pendant 8 h à une température ambiante [27].

4.2 Description géométrique du composé synthétisé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$

La structure du composé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$ ($\text{R}'=\text{CH}_3$) a été déterminée par la diffraction des rayons X [27]. L'ORTEP du complexe cation est représenté sur la Figure 12.

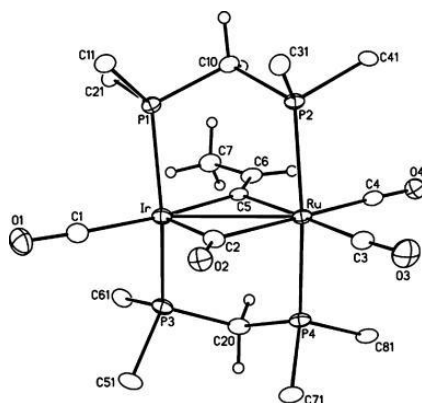


Figure 12: ORTEP de la structure moléculaire expérimentale du complexe cation $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$

Comme dans le cas général, les ligands pontés dppm (μ -Ph₂PCH₂PPh₂) sont liés aux deux métaux dans un arrangement trans bien que la longueur de liaison Ir-Ru soit de 2.9282Å, donc plus longue qu'une liaison prévue entre ces deux métaux.

L'angle Ir-C₅-Ru est de 88.4° est aigu pour un carbone hybridé sp² (ce qui suggère la présence d'une liaison métal-métal).

Les angles Ir-C₅-C₆ et Ru-C₅-C₆, de 141.4 et 130.2°, montrent une asymétrie des angles, due à la répulsion des groupes méthyle du ligand vinylidène avec les groupes phényles de dppm.

Au sein du pont vinylidène, la distance C₅-C₆ (1.337Å) est caractéristique d'une double liaison [28] tandis que la liaison C₆-C₇ de 1.471Å est typique d'une liaison simple entre les carbones sp² et sp³ [28,29].

4.3 Résultats et discussion

Au cours de cette partie, nous avons cherché à mieux comprendre le mécanisme de formation du composé [IrRu(CO)₄(μ -C=C(H)CH₃)(dppm)₂]⁺. Pour cela, nous avons étudié les différentes étapes de l'insertion d'un alcène "propadiène" "CH₂=C=CH₂" au sein du cation [IrRu(CO)₄(μ -CH₂)(dppm)₂]⁺.

Plusieurs questions se posent alors:

- Quel est le mécanisme de formation le plus favorable du complexe [IrRu(CO)₄(μ -C=C(H)R')(dppm)₂]⁺?
- Quel est le rôle du solvant dans le réarrangement en tetracarbonyle?

Pour des raisons pratiques nous avons remplacé les groupements phényles sur les atomes de phosphores par des atomes d'hydrogènes.

4.3.1 Optimisation des géométries

L'ensemble des structures optimisées ont été calculées au niveau BP86 sans contraintes de symétrie, et ainsi identifiées en tant que minimums de l'énergie par des calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Les structures optimisées, les données énergétiques et les distances interatomiques des deux complexes cationiques (départ et terminal) sont représentés sur la figure 13 et le tableau 9.

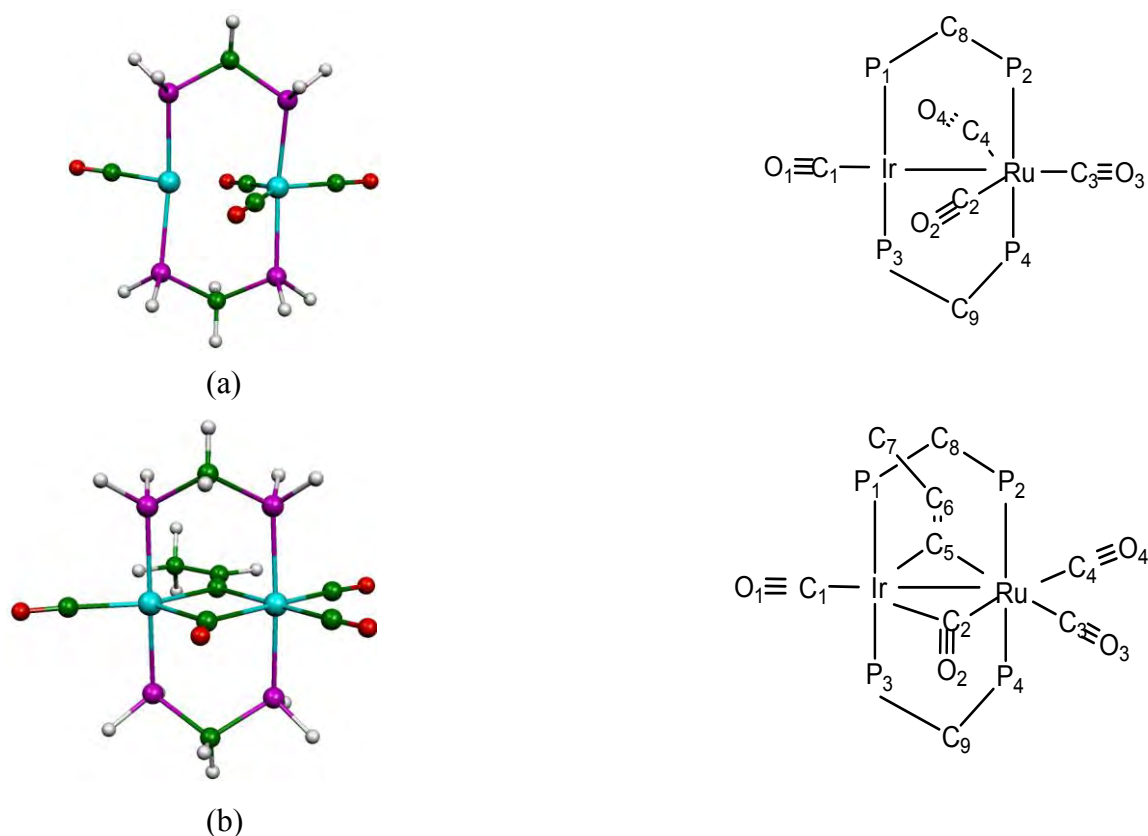


Figure 13: Les deux espèces optimisées $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ (a) et $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$ (b)

Les valeurs expérimentales des deux structures sont données entre parenthèses pour comparaison.

Les distances de liaison P-C se situent dans l'intervalle variant entre 1.854 et 1.860 Å. Nous remarquons que le passage de l'état initial à l'état final provoque un léger raccourcissement des liaisons P-C.

La distance $\text{C}_5\text{-C}_6$, de la géométrie de départ trouvée égale à 1.26 Å, est légèrement plus courte que celle de la géométrie finale qui est de l'ordre de 10^{-3} . La double liaison $\text{C}_5\text{-C}_6$ ne varie pas contrairement à la liaison $\text{C}_6\text{-C}_7$ qui présente une élongation partant de la géométrie

de départ vers la finale (passant de 1.42Å à 1.55Å), impliquant le passage d'une double liaison vers une simple liaison.

La longueur de liaison (2.887Å) calculée pour Ir-Ru de la géométrie de départ, est plus courte que celle obtenue pour le complexe terminal. On observe la présence d'une liaison simple (orbitale de type σ) (voir la partie de calcul de fragments).

Les angles obtenus (respectivement, de 139.4 et 131.8°) montrent une asymétrie Ir-C₅-C₆ et Ru-C₅-C₆ qui s'explique par la répulsion du groupe méthyle sur le carbone C₇.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement par Tiffany J. MacDougall et al [27].

Tableau 9: Les principales données géométriques de l'ensemble des modèles optimisés [IrRu(CO)₄(μ -CH₂)(dppm)₂]⁺ et [IrRu(CO)₄(μ -C=C(H)R')(dppm)₂]⁺

	[IrRu(CO) ₄ (μ -CH ₂)(dppm) ₂] ⁺ (A)	[IrRu(CO) ₄ (μ -C=C(H)CH ₃)(dppm) ₂] ⁺ (B)
Energie (eV)	-157.3882	-197.6630
Distance (Å)		
Ir-Ru	2.887	2.953 (2.928)
Ru-C ₅	-	2.165
Ru-C ₂	2.073	2.175
Ir-C ₅	-	2.153
Ir-C ₂	2.185	2.151
C ₅ -C ₆	-	1.331 (1.337)
C ₆ -C ₇	-	1.491 (1.471)
P ₁ -C ₈	1.864	1.853
P ₂ -C ₈	1.860	1.858
P ₃ -C ₉	1.857	1.854
P ₄ -C ₉	1.865	1.855
P ₁ -Ir	2.431	2.406
P ₂ -Ru	2.389	2.411
P ₃ -Ir	2.387	2.400
P ₄ -Ru	2.425	2.418
Ir-C ₁	1.992	2.005
Ru-C ₃	1.961	1.979
Ru-C ₄	2.029	1.991
Angle (°)		
Ir-C ₅ -Ru	-	89.9 (88.4)
Ir-C ₅ -C ₆	-	139.4 (141.4)
Ru-C ₅ -C ₆	-	131.8 (130.2)
C ₅ -C ₆ -C ₇	-	125.9 (126.6)

4.3.2 Calcul des gaps HOMO/LUMO

Afin de mettre en évidence le caractère donneur (nucléophile) ou accepteur (électrophile) des deux réactifs, nous avons calculé les gaps énergétiques HOMO/LUMO des réactifs regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10: Différence entre les deux combinaisons possibles HOMO/LUMO pour le composé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ et l'alcène

	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Alcène	-8.107	0.215
Composé A	-8.139	-5.911

$\Delta E(1)$ écart énergétique $|E_{\text{HOMO}}(\text{composé A}) - E_{\text{LUMO}}(\text{alcène})| = 8.354 \text{ eV}$

$\Delta E(2)$ écart énergétique $|E_{\text{HOMO}}(\text{alcène}) - E_{\text{LUMO}}(\text{composé A})| = 2.196 \text{ eV}$

On constate que l'écart énergétique $|E_{\text{HOMO}}(\text{alcène}) - E_{\text{LUMO}}([\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+)|$ est plus faible que l'écart énergétique $|E_{\text{HOMO}}([\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+) - E_{\text{LUMO}}(\text{alcène})|$. On en déduit que les cations $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ se comportent comme des électrophiles alors que l'alcène se comporte comme un nucléophile.

Les valeurs des différences d'énergie HOMO-LUMO montrent que les interactions peuvent avoir lieu entre HOMO (alcène) et LUMO (composé A)

4.3.3 Prédiction du mécanisme réactionnel

Tiffany J. MacDougall [27] a rapporté que le composé tetracarbonyle $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2] [\text{BF}_4]$ mis en présence d'un propadiène "allène" conduit à la formation d'un complexe par un pont $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3)(\text{dppm})_2] [\text{BF}_4]$ (Schéma 6).

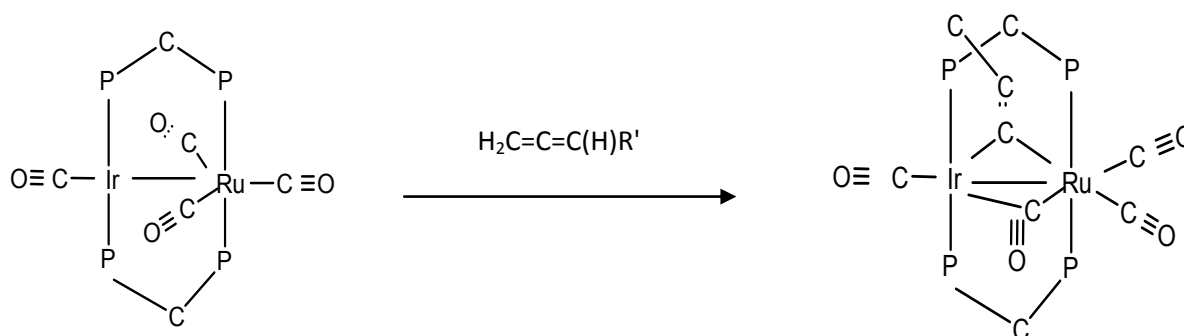


Schéma 6: Réaction de formation du complexe $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$

Les géométries initiale et finale ont été optimisées par calcul BP en utilisant le programme ADF.

Les états de transitions, et l'état (C) ont été identifiés en utilisant le calcul "linear transit" au niveau BP. Leur existence a été confirmée par la présence d'une et une seule fréquence imaginaire (Tableau 11).

Le calcul IRC [7,8] a été effectué afin de confirmer que le TS qui est bien relié aux deux minima "réactifs et produits".

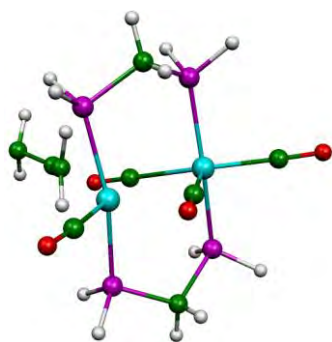
Les résultats pour l'ensemble des structures du profil énergétique et des grandeurs des liaisons sont donnés dans les tableaux 11 et 12.

Une description du mode d'insertion du propadiène au complexe cationique $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ selon le chemin réactionnel tracé, est présentée sur les figures 14 et 15.

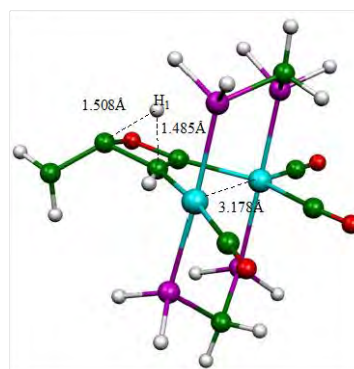
Afin de comprendre la formation du composé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$, les chemins réactionnels de l'insertion de l'alcène vont être comparés.

Pour cela, l'ensemble des structures correspondant au schéma 6 ont été optimisées. Le point de départ est le cation $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ (A). Une représentation en est donnée en figure 14. La structure la plus stable pour ce composé correspond au complexe final (produit). L'optimisation a été réalisée sans contraintes de symétrie.

La distance Ir-C₅ (2.40Å) est plus courte que la distance Ru-C₅ (3.61Å) traduit bien la préférence de l'alcène à se lier à l'iridium en première étape.



A

TS_{AC}

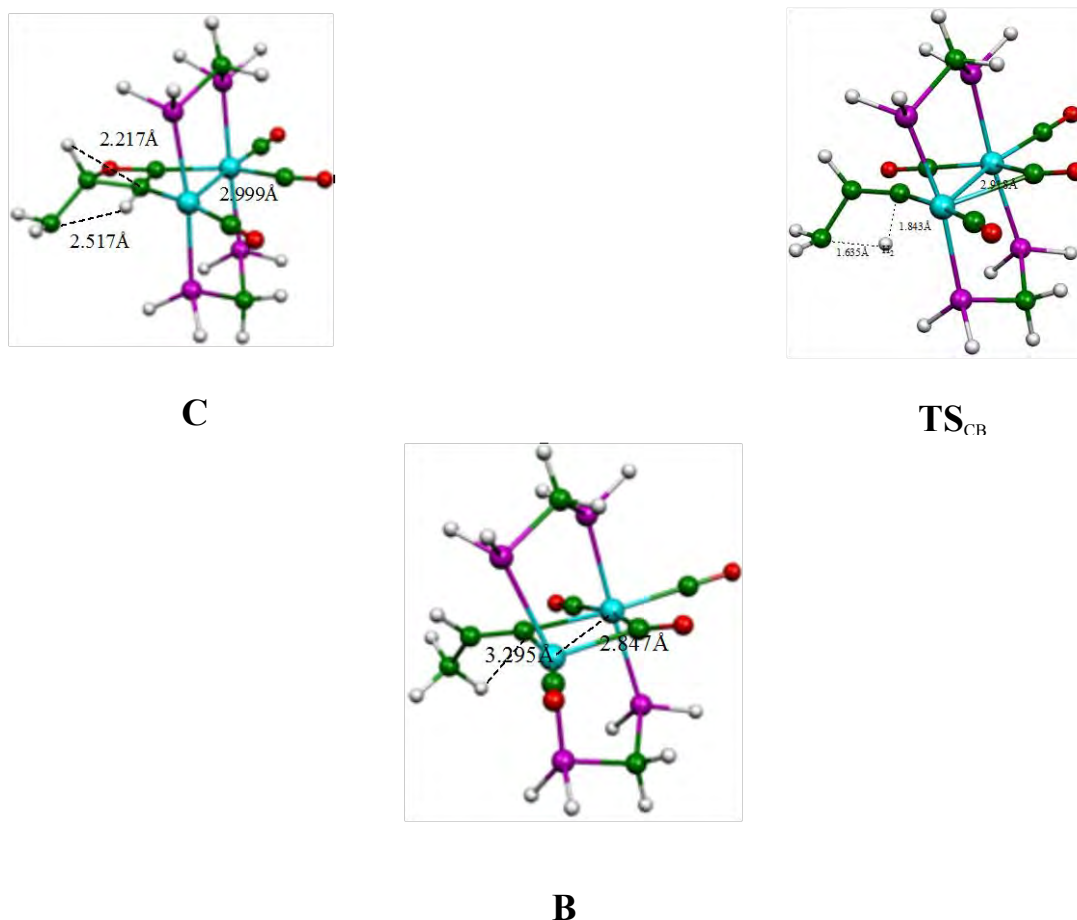


Figure 14: Structures moléculaires calculées correspondant au profil énergétique

On notera qu'aucune interaction agostique entre l'hydrogène du carbone C_5 et l'iridium ne modifie pas la structure de composé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ (**A**).

Le composé (**B**) correspond à $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$. Les deux angles $\text{Ir-C}_5\text{-C}_6$ et $\text{Ru-C}_5\text{-C}_6$ sont dissymétriques, ce qui reflète bien l'encombrement des groupes phényles et méthyles. Le carbone C_5 se trouve à 2.15 Å de l'atome de l'iridium et à 2.17 Å de l'atome de ruthéniu ; cet écart reste néanmoins assez faible (0.02 Å). La formation du complexe $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$ (**B**) s'accompagne d'un raccourcissement de la distance Ir-Ru. L'angle $\text{Ru-C}_2\text{-Ir}$ semble être plus affecté puisqu'il est plus fermé que dans le cas du composé $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ (**A**).

La donnée la plus originale concerne la stabilité relative du composé **(B)** vis-à-vis du composé **(A)**. Les calculs montrent, en effet, que le composé **(A)** est moins stable que le composé **(B)** par 21.68 kcal/mol (voir tableau 10 et figure 15)

Tableau 11: Les différentes grandeurs énergétiques du mécanisme réactionnel en phase gazeuse

	Etat initial (A)	TS _{AC}	(C)	TS _{CB}	Etat final (B)
E (eV)	-195.934	-195.190	-195.647	-194.231	-196.874
ΔE (kcal/mol)	21.68	35.73	28.28	60.95	0
Fréquence cm ⁻¹	-	85.55i	-	128.77i	-

L'état de transition de l' α -élimination du 1er hydrogène (TS_{AC}), se situe à 35.73kcal/mol au dessus du composé **(B)**. D'après la géométrie de cet état de transition, il semble que l'hydrogène **(1)** migre vers l'atome de carbone β , et le deuxième hydrogène reste en lien avec le carbone. Ce transfert est confirmé par l'élongation de la liaison C₅-H ($d_{C-H}=1.979\text{\AA}$). (voir le Tableau 12).

Tous les résultats obtenus convergent à favoriser le transfert de l'hydrogène **(1)** vers le carbone β plutôt que celui du deuxième hydrogène vers le carbone γ . Ce constat nous a poussé à poursuivre l'étude de la formation du composé à $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$ **(B)**, en apportant des variations sur certains paramètres inhérents au logiciel de calcul. Nous n'avons, néanmoins, noté aucun changement de comportement.

Une analyse des charges de Mulliken montre que le carbone en γ de l'alcène porte une charge un peu moins négative que l'hydrogène en β de l'alcène (charge de carbone en β : -0.251, charge de carbone en γ : -0.036). Ces différences peuvent expliquer pourquoi le transfert de l'hydrogène vers la position γ est moins favorable que la position β .

Tableau 12: Les longueurs des liaisons (Å) de l'ensemble des structures du profil énergétique en phase gazeuse

	TS _{AC}	(C)	TS _{CB}
Ru-Ir	3.178	2.999	2.918
Ir-P ₁	2.393	2.377	2.374
Ru-P ₂	2.362	2.377	2.388
Ir-P ₃	2.377	2.377	2.392
Ru-P ₄	2.353	2.367	2.381
Ru-C ₅	2.734	2.638	2.447
Ir-C ₅	1.979	2.040	2.270
Ru-C ₂	1.972	1.986	2.023
Ir-C ₂	3.102	2.855	2.394
C ₅ -C ₆	1.537	1.522	1.522
C ₆ -C ₇	1.509	1.506	1.502
P ₁ -C ₈	1.852	1.855	1.861
P ₂ -C ₈	1.987	1.870	1.860
P ₃ -C ₉	1.853	1.856	1.864
P ₄ -C ₉	1.979	1.869	1.858
C ₅ -H ₁	1.485	2.217	2.213
C ₅ -H ₂	1.080	1.080	1.843
C ₆ -H ₁	1.508	1.103	1.099
C ₇ -H ₂	2.843	2.517	1.635

Le cycle formé entre les deux carbones et les deux métaux est en effet plus grand d'où une distance Ru-C₅ diminuée (on passe d'une distance de 2.73Å dans TS_{AC} à une distance de 2.64Å dans le composé (C)). Par contre on remarque une augmentation de la distance Ir-C₅ ; on passe d'une distance Ir-C₅ de 1.98Å dans TS_{AC} à une distance 2.04Å dans (C). Ce que l'on gagne par une contraction de cycle est perdu par une moins bonne assistance du Ir de l'insertion.

Nous notons que l'espèce (C) (situé à 28.28 kcal/mol) est plus stable que (TS_{AC}). A ce niveau, une question se pose à nous : est-ce que cette espèce est un intermédiaire? (voir profil énergétique Figure 15)

La distance Ru-Ir est, en effet, plus courte dans (C) que dans TS_{AC}. On peut aussi y voir un effet de contraction de cycle lors du passage TS_{AC}-(C).

De la même manière, les calculs montrent que (C) est plus stable que TS_{CB} (deuxième état de transition, 28.28 kcal/mol contre 60.95 kcal/mol). La conversion de (C) vers TS_{CB} requiert une énergie d'activation importante E_{a2} (32.67 kcal/mol), preuve d'une transition difficile, correspondant aussi au transfert du deuxième hydrogène vers le C₇ (position γ).

Ce transfert pourrait également avoir un effet de décontraction de cycle lors du passage (C)-TS_{CB}.

A l'inverse, le passage de TS_{AC} vers (C) est trouvé facile E_{a1} (barrière de 14.05 kcal/mol).

A partir des deux résultats des énergies d'activations E_{a1} et E_{a2}, deux possibilités sont à considérer : soit que le deuxième passage est impossible, soit que l'intermédiaire (C) n'existe pas. Pour vérifier l'une ou l'autre des deux hypothèses, des calculs d'enthalpie libre ΔG sont effectués. Il s'est avéré que le passage de A vers (C) est spontané et facile ΔG₁=-12.74 kcal/mol<0. Toutefois, le passage de (C) vers B est impossible à vérifier par la valeur obtenue de l'enthalpie (ΔG₂ = 26.22 kcal/mol>0). L'espèce (C) n'est pas un intermédiaire dans la réaction globale (le passage de A à B) qui s'est révélée spontanée et facile avec un ΔG_R<0.

On montre, également, que le passage de l'état A à l'état B est endothermique pour ce système, puisque la réaction de formation du composé [IrRu(CO)₄(μ-C=C(H)R')(dppm)₂]⁺ (B) correspond à une variation d'enthalpie ΔH de 21.68 kcal/mol.

4.3.4 Effet du solvant sur la formation de [IrRu(CO)₄(μ-C=C(H)R')(dppm)₂]⁺:

Nous avons choisi d'évaluer l'effet du solvant toluène sur la formation du composé [IrRu(CO)₄(μ-C=C(H)R')(dppm)₂]⁺ (B). Les résultats obtenus, avec le solvant et en phase gazeuse, sont rassemblés, dans un but comparatif, dans le tableau 13.

Pour cette transformation, la barrière à l'état gazeux pour les réactifs est de 21.68 kcal/mol et l'enthalpie de réaction de 21.68 kcal/mol. Notre première modélisation se base sur le rayon du toluène. Via ce modèle, l'énergie de solvation du composé (A) est trouvée égale à -25.97 kcal/mol ; celle du composé (B) égale à -25.58 kcal/mol (gain énergétique). On en déduit une première information importante : le toluène se complexe très bien sur le métal. Nous remarquons une stabilisation des profils énergétiques des deux composés (A) et (B), c'est à dire que la complexation de (A) en présence du toluène est favorable. Il en est de même pour l'état de transition TS'_{AC} (-26.37 kcal/mol) et pour le deuxième état de transition TS'_{CB} qui est de -26.26 kcal/mol.

Tableau 13: Les grandeurs énergétiques des différentes structures du profil énergétique en phase gazeuse et en présence de toluène

	Etat initial (A)	TS _{AC}	(C)	TS _{CB}	Etat final (B)
E (eV) Etat gazeux	-195.934	-195.190	-195.647	-194.231	-196.874
E (eV) Solvant	-197.060	-196.333	-196.767	-195.370	-197.983

L'enthalpie de la réaction passe donc d'une valeur de 21.7 kcal/mol en phase gazeuse à 21.3 kcal/mol en présence du solvant. La valeur de l'énergie au point (C) est aussi affectée, quoique plus faiblement (-25.81 kcal/mol).

Nous avons voulu vérifier si le transfert d'hydrogène est affecté par la présence du solvant, autrement dit si le toluène peut rendre le transfert vers le carbone γ compétitif par rapport au transfert vers β .

L'état de transition TS'_{AC} est trouvé à 38.1 kcal/mol au dessus de **(B)**. Cette valeur est comparable à celle trouvée en l'absence de solvant (35.7 kcal/mol). Le composé **(A)** est moins stable que **(B)** par 21.3 kcal/mol.

Par contre, il est intéressant de noter que la conversion de TS_{AC} vers (C) est plus facile en absence de toluène qu'en sa présence. On passe ainsi d'une énergie d'activation de 7.5 kcal/mol sans solvant à une énergie d'activation de 9.9 kcal/mol en présence de toluène.

Revenons donc au transfert vers le carbone γ , puisqu'il semble bien que le passage de **(A)** à **(B)** est favorable en présence du solvant qu'en son absence, l'état de transition TS'_{CB} se trouve 60.3 kcal/mol au dessus de **(B)**. Par comparaison, nous avons trouvé TS'_{CB} avec une différence de 26.3 kcal/mol de TS_{CB}, avec une énergie d'activation légèrement plus faible que celle observée en absence du solvant pour le passage de (C') à TS'_{CB} (de 32.7 kcal/mol en absence du solvant à 32.2 kcal/mol en présence de toluène) ; il est donc légèrement plus facile en présence du solvant. Comme la stabilité est remarquable sur tous les composés, la migration vers le carbone β est toujours favorable même en présence de toluène.

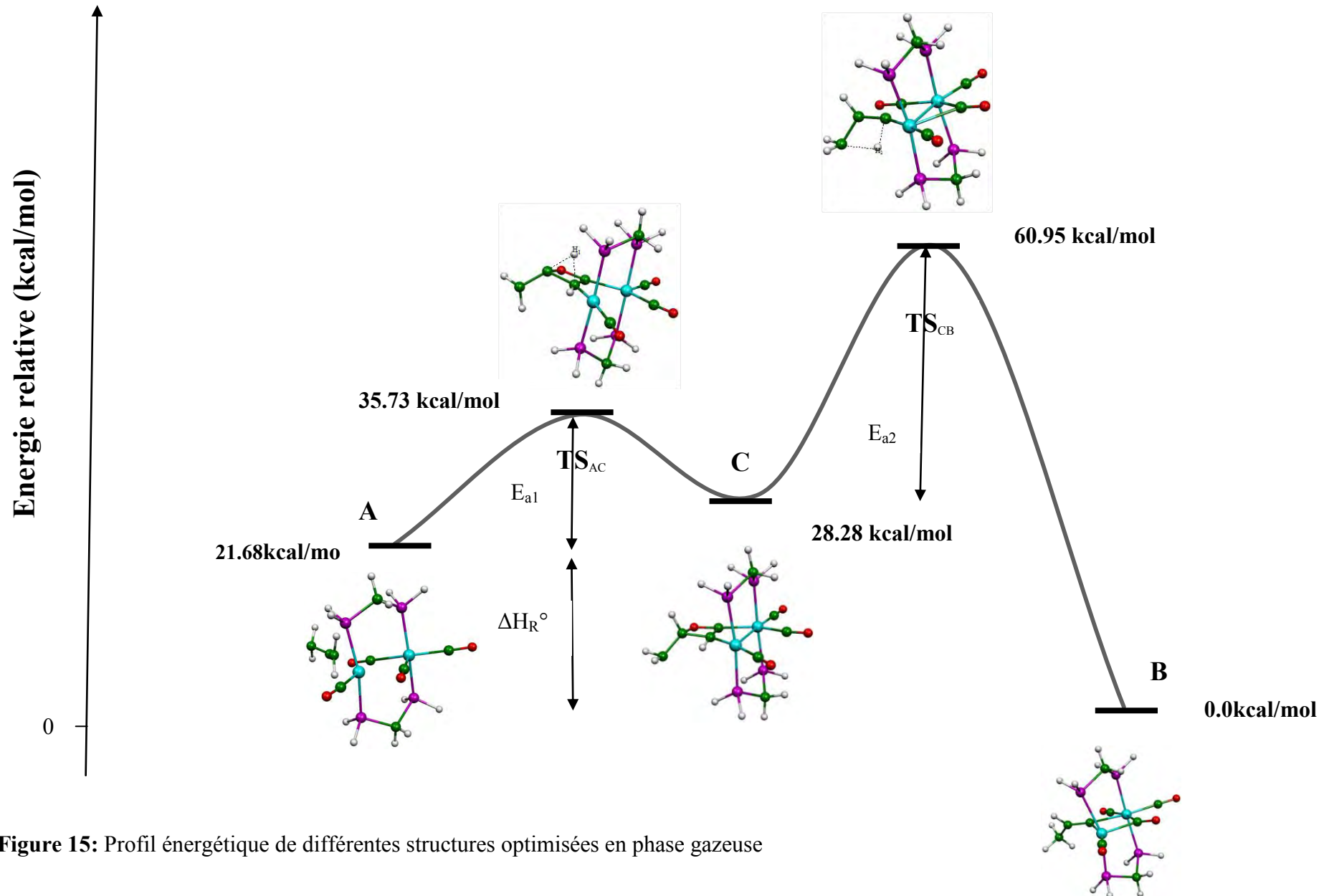


Figure 15: Profil énergétique de différentes structures optimisées en phase gazeuse

Il reste que la formation de **(B)** est toujours endothermique. En effet, nous trouvons une enthalpie de réaction de 21.3 kcal/mol pour le passage de **(A)** à **(B)**. L'endothermicité est néanmoins plus faible qu'en l'absence du solvant et en note une légère réduction de la distance Ru-Ir en allant de **(A)** vers **(B)** (de 10^{-2} Å).

4.3.5 Calcul de fragments

On examine le complexe $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2]^+$ ($\text{R}'=\text{CH}_3$) pour déterminer la nature de la liaison chimique avec une analyse de décomposition d'énergie entre les deux fragments C_3H_4 et $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\text{dppm})_2]$ dans laquelle la coupure de la liaison entre les deux fragments se fait de façon homolytique. Le tableau 14 regroupe les résultats des calculs de fragmentation.

Tableau 14: Les valeurs des énergies d'interaction globale, électrostatique, orbitaire et de Pauli en eV

	ΔE_{elect}	ΔE_{orb}	ΔE_{pauli}	ΔE_{int}
Complexe	-37.15	-14.51	19.81	-17.33

L'analyse de décomposition d'énergie montre l'existence d'une attraction électrostatique entre les centres métalliques du complexe et le fragment C_2H_3 . Il apparaît, également, que le caractère de la liaison M-C est ionique et que la stabilisation électrostatique est très forte dans ce complexe $\Delta E_{\text{elect}}=-37.15$.

L'évolution des charges atomiques nettes obtenues par une analyse de Mulliken montre que la plus grande charge positive (0.214) se trouve sur l'atome d'iridium, qu'une charge négative faible se situe sur l'atome de ruthénium et qu'une plus forte charge négative (-0.461) concerne l'atome de carbone.

Tableau 15: Charges de Mulliken.

Atome	Charge de Mulliken
Ir	0.214
Ru	-0.023
C_5	-0.461
C_6	0.258
C_7	0.275

Energie relative (kcal/mol)

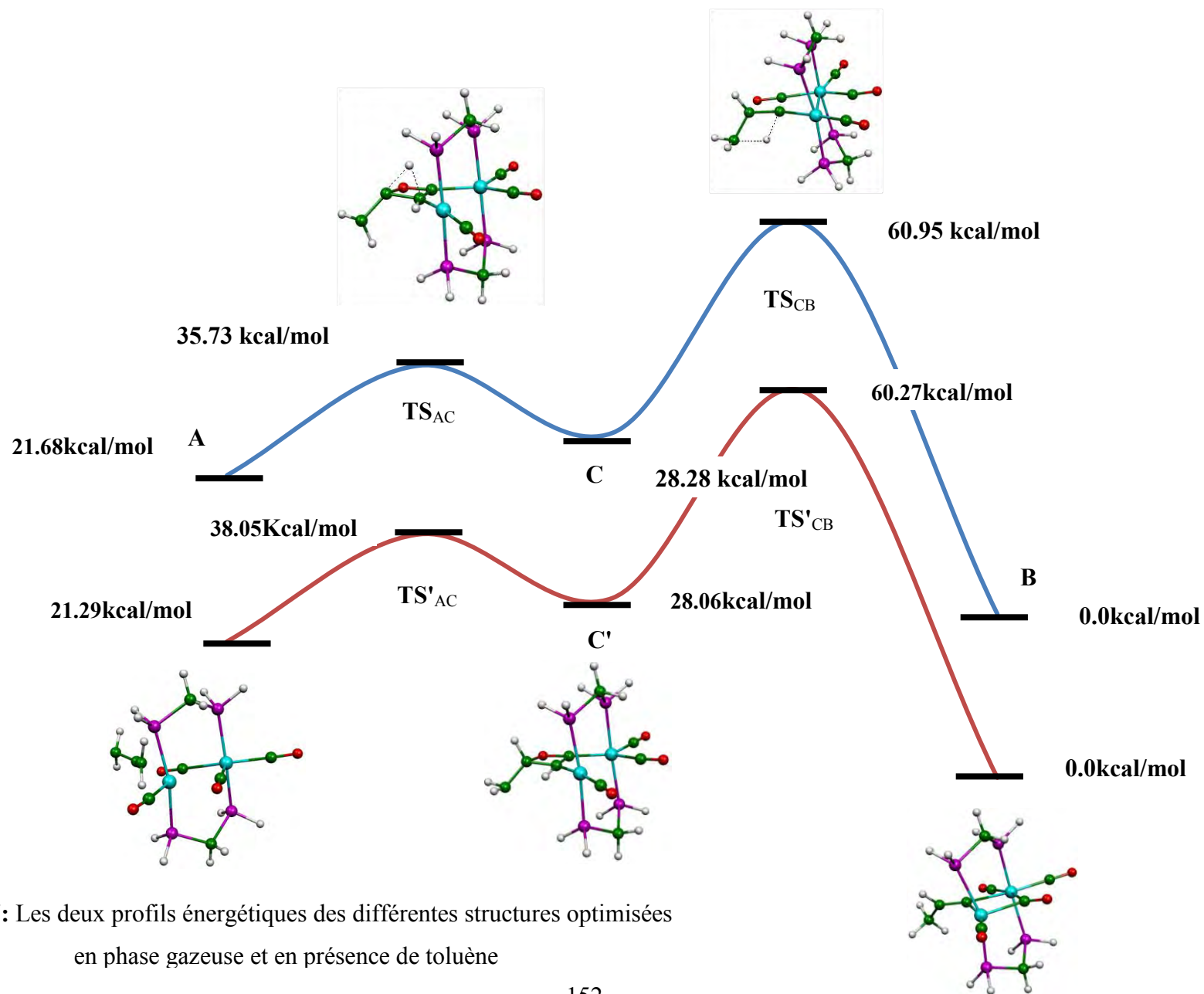


Figure 17: Les deux profils énergétiques des différentes structures optimisées en phase gazeuse et en présence de toluène

L'analyse de ces résultats montre l'existence d'une liaison ionique entre le centre métallique Ir et l'atome de carbone C₅ ainsi que celle d'une liaison plus faible entre le métal Ru et le carbone C₅ au vu de la grande charge positive que porte d'iridium.

Tableau 16: Occupation des orbitales après interaction pour les deux fragments C₃H₄ et [IrRu(CO)₄(dppm)₂]⁺

Fragment 1 (C ₃ H ₄)		Fragment 2 [IrRu(CO) ₄ (dppm) ₂] ⁺	
π*(11a)	0.02	(104a)	0.01
π*(10a)	0.06	(103a)	0.84
π*(9a)	0.99	(102a)	0.11
π (8a)	1.46	(101a)	0.75
π (7a)	1.95	(100a)	1.93
π (6a)	1.98	(99a)	1.81
π (5a)	1.99	(98a)	1.98
π (4a)	1.98	(97a)	2.00
		(96a)	1.98
		(95a)	1.98
		(94a)	1.99

Afin d'évaluer la force des interactions et d'identifier les orbitales qui y sont engagées, une analyse d'interaction entre les deux fragments a été réalisée. En examinant le diagramme d'interactions (figure 18 et tableau des occupations 16), on constate que le fragment organique alcène a interagi par l'orbitale occupée (HOMO) (8a) non-liante avec l'orbitale du fragment métallique, en l'occurrence 99a (75%).

Ces différentes interactions sont traduites par les occupations des orbitales des deux fragments après interactions. En effet, les orbitales de l'alcène perdent de leurs occupations: 8a (1.46), alors que la retro-donation est révélée par le dépeuplement de l'orbitale 99a (1.81). On mentionne aussi le peuplement des orbitales métalliques hybrides 101a (0.75), 102a (0.11) et 103a (0.84).

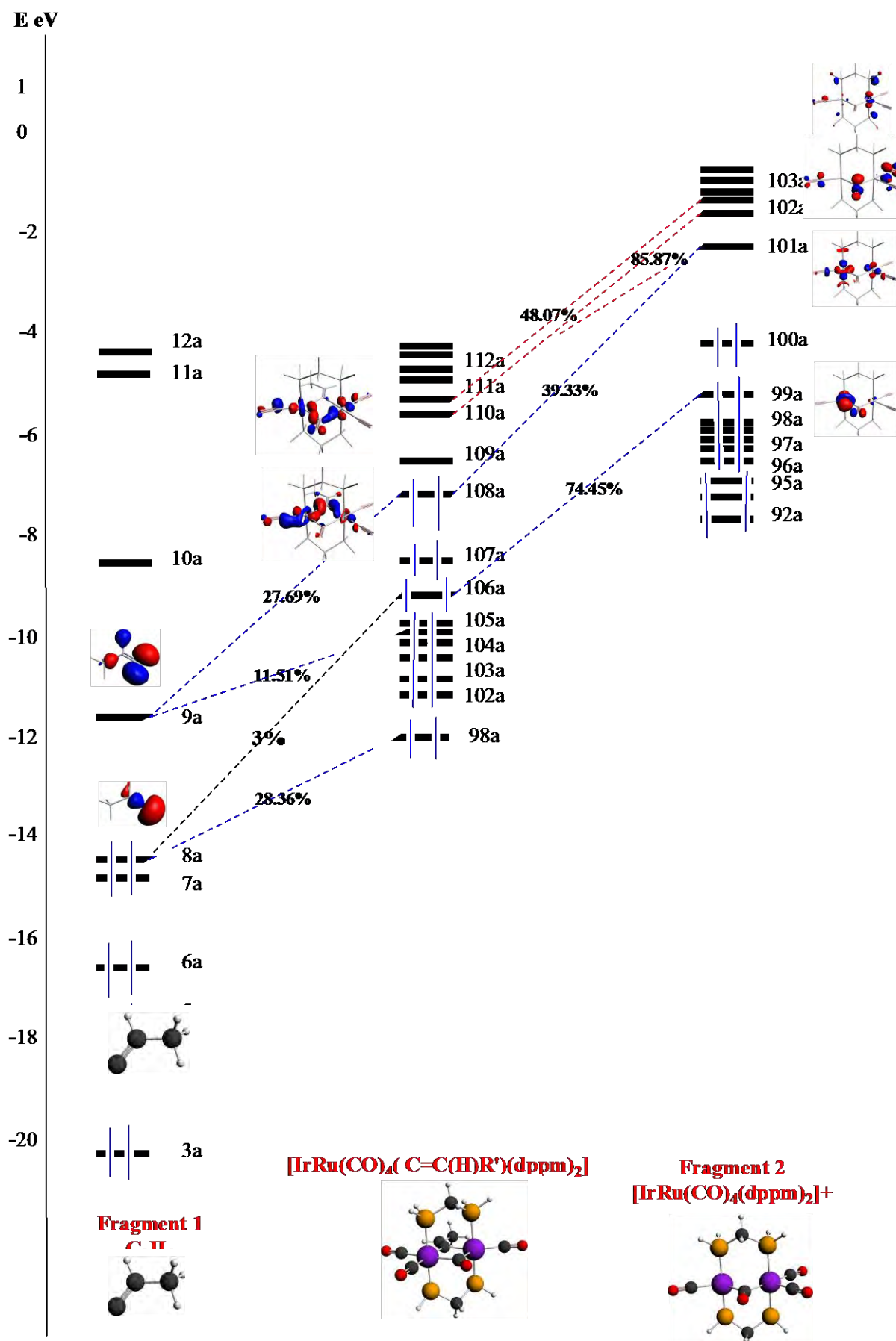


Figure 18:

5. Conclusion:

Dans la première partie de ce chapitre, une étude théorique détaillée a été réservée à l'insertion d'un alcyne au sein de la liaison métal-hydrure d'un composé métallique comportant deux métaux de transitions (Os et Pt).

Le mécanisme et les profils énergétiques de la réaction de l'insertion de l'alcyne ont été étudiés en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle BP86. Le calcul des énergies d'activation, l'analyse des états de transitions et le calcul IRC montrent que cette réaction suit un mécanisme concerté via le processus, en conformité avec les constatations expérimentales.

Le chemin réactionnel identifié consiste en la coordination du phenylacetylene suivie de l'insertion dans la liaison métal-hydrure, qui conduit à la formation des produits observés expérimentalement.

Les résultats théoriques obtenus suggèrent que le second métal agit comme un accepteur dans la libération du (CO). Cette libération est nécessaire pour créer un site vacant du centre métallique pour insérer l'alcyne, ce qui conduit à une diminution significative des énergies de la réaction. En même temps, le deuxième métal n'a pas un effet significatif sur le processus d'insertion qui exige toujours une faible énergie d'activation.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la comparaison entre les mécanismes de transfert de l'hydrogène vers les deux sites β et γ dans les composés $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+$ (**A**) et $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$ (**B**). Nos calculs montrent que le transfert d'un hydrogène depuis le carbone α de l'alcène, que ce soit vers le carbone β ou carbone γ , provoque un effet de contraction, puis une décontraction du cycle C-C-Ir-Ru lors du passage d'un état de transition à un autre.

La simulation des effets du solvant, de manière spécifique par un toluène non polarisable, permet donc de rendre compte de la formation du composé (**B**) à partir de (**A**) en milieu non polaire.

Référence

- [1] F. Jansen, «Introduction to Computational Chemistry», *J. Wiley and sons, Inc., New York, 1999*.
- [2] W. Yang, R.G.Parr, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA*, **1985**, 82, 6723.
- [3] H. Chermette. *J. Comp. Chem.* **1999**, 20, 129.
- [4] F. De Proft, P. Geerlings. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1451.
- [5] Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, A1143.
- [6] a) Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353-405 b) Deubel, D. V.; Frenking, G. *J.Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2021-2031.
- [7] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. 1. *Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154.
- [8] Gonzalez, c.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.
- [9] Li, X.; Vogel, T.; Incarvito, C. D.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2005**, 24, 62.
- [10] a) Cossee, P. J. J. *Catal.* **1964**, 3, 80
b) Takahasi, T.; Bao, F.; Gao, G.; Ogasawara, M. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3479.
- [11] L_opez-Serrano, J.; Lled_os, A.; Duckett, S. B. *Organometallics* **2008**, 27, 43.
- [12] Takahasi, T.; Bao, F.; Gao, G.; Ogasawara, M. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3479.
- [13] Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrerorios, I.;Meli, A.; Oberhauser, W.; Sorace, L.; Toti,A. *Organometallics* **2007**, 26, 5066.
- [14] Adams, R. D.; Captain, B.; Trufan, E.; Zhu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7545.
- [15] Adams, R. D.; Captain, B.; Zhu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13672.
- [16] Adams, R. D.; Captain, B. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 409.
- [17] Bonnington, K. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. *Organometallics* **2008**, 27, 6521.
- [18] Motta, A.; Fragal_a, I. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131,3974.
- [19] Cabeza, J. A.; Fern_andez-Colinas, J. M.; P_erez-Carre~no, E. *Organo*
- [20] Selmeczy, A. D.; Jones, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 138.
- [21] Teller, R. G.; Bau, R. *Struct. Bonding* **1981**, 44, 1-82.
- [22] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000-2001*.
- [23] (a) K. Morokuma, *J. chim. Phys.* **1971**, 55, 1236; (b) K. Kitaura, K. Morokuma, *international. J. Quantum chim.* **1976**, 10, 325.

-
- [24] T. Ziegler, A. Rauk, *Theoret. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [25] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879.
- [26] Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013.
- [27] Tiffany J. MacDougall, Rahul G. Samant, Steven J. Trepanier, Michael J. Ferguson, Robert McDonald, Martin Cowie, *Organometallics* **2012**, *31*, 1857–1869
- [28] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, *2*, S1.
- [29] $r_c(\text{sp}^3) = 0.77 \text{ \AA}$; $r_c(\text{sp}^2) = 0.74 \text{ \AA}$

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'ensemble des calculs a été réalisé par la méthode de la fonctionnelle de densité, à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile et important de consacrer le premier chapitre aux principes théoriques de cette méthode et au décompte électronique dans les complexes.

Le deuxième chapitre a trait à l'étude des structures électroniques et moléculaires des complexes neutres $\text{LnM}(\text{BQ})$ de la première rangée des métaux de transition et à la rationalisation complète de la liaison au sein de cette famille de composés hypothétiques. Dans les espèces étudiées, la configuration 18-EVM est la plus favorisée pour les couches fermées, à l'exception, des modèles de Ti et de V qui préfèrent la configuration 16 EVM à couche ouverte. Nous avons montré que la plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés. Les résultats obtenus montrent la capacité du ligand benzoquinoleine à s'adapter à la demande électronique du métal, en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et démontre que cette étude théorique peut-être également appliquée aux grand systèmes condensés π .

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude des structures électroniques et moléculaires des complexes $(\text{L}_3\text{M})_2(\text{BQ})$ pour les atomes métalliques de la première rangée des métaux de transition coordonnés au ligand benzoquinoleine dans leur configurations *syn* et *anti*. La série des complexes étudiée montre que le compte électronique de la configuration à couche fermée la plus favorisée est de 18-/18- EVM. Les modèles $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{BQ})$ de configuration à couche ouverte avec un 18-/16-EVM sont caractérisés par un minimum de l'énergie, mais sont moins stables que leurs correspondants de l'état singulet. Par contre, les composés $[\text{CpV}]_2(\text{BQ})$ sont trouvés plus stables à l'état quintuplet à couche ouverte avec une configuration 16-/16 EVM. La liaison métal-métal dépend des propriétés des ligands auxiliaires attachés aux métaux. L'optimisation de la géométrie des complexes $(\text{L}_3\text{M})_2(\text{BQ})$ a montré que les liaisons C-C et C-N des cycles coordonnés sont plus longues, ce qui indique que la rétro-donation des OM de type π occupées, des fragments $(\text{CO})_3\text{M}$ et CpM vers les $\text{OM}-\pi^*$ de la benzoquinoleine, induit une perte l'aromaticité du ligand.

Le dernier chapitre comporte l'étude de la formation de l'espèce $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBut}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ à partir de l'insertion d'un alcyne et du complexe $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$ à partir d'une insertion d'un alcène. On y aborde également le comportement de ces espèces via des variations structurales sur les ligands, le métal et l'alcène ou l'alcyne, et enfin, la réactivité face aux différents substrats de ces espèces ou de leur précurseurs.

A partir de ce chapitre, nous avons pu dégager quelques points de conclusion. La réaction qui permet de transformer $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBut}_3)[\mu\text{-H}]$ en $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PBut}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$, en présence d'un alcyne, a lieu grâce à l'assistance des deux molécules du solvant qui viennent se complexer sur le métal. La réaction α -élimination pour transformer $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\text{dppm})_2]^+(\text{alcène})$ en $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$, en milieu gazeux, constitue aussi un transfert d'hydrogène en β en premier lieu, et présente des barrières plus grandes lorsque le substrat est complexé dans la présence d'un solvant.

ANNEXE

1. Le logiciel de chimie quantique ADF

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à Amsterdam par Baerends [1], Ziegler, Te Velde et collaborateurs. Il s'appuie sur les équations de KS. Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko et Nusair (VWN) [2]. Les corrections sont respectivement non locales de l'échange et de la corrélation sont apportées respectivement en utilisant les fonctionnelles B88 [3], et P86 [4]. Des corrections relativistes de type scalaires (SR) sont également proposées [5]. La résolution des équations KS se fait dans le cadre LCAO. Les éléments de la matrice de Fock F et de recouvrement S sont calculées numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde [6].

Le logiciel ADF utilise simultanément trois bases de fonctions slatériennes de type $n\zeta$ [7]. Une base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire avec précision les orbitales de coeur, déterminées par des calculs très précis dans les quels tous les électrons sont pris en compte (calcul dits tout électrons). Ces orbitales de coeur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne sont optimisées au cours du calcul SCF (approximation des coeurs gelées). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de deux orbitales de polarisation. Enfin, une dernière base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire la densité électronique totale de la molécule qui sert à calculer l'énergie d'échange-corrélation (base d'ajustement dite base de "fit").

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme Gaussian par exemple, le logiciel ADF donne à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de calculer que l'énergie de liaison totale de la molécule. Dans le même esprit que la décomposition de l'énergie de Morokuma [8], cette dernière est décomposée en un terme d'interaction stérique (lui-même scindé en une contribution électrostatique et une contribution de Pauli qui rend compte de la répulsion entre orbitales occupées) et un terme d'interaction orbitalaire. La procédure de calcul de l'énergie de liaison qui s'appuie sur des états de transition étendus (ETS), a été mise au point par Ziegler [9]. Cet auteur a également développé les procédures de calculs de fréquences et d'optimisation de structure utilisées dans le code ADF[10]. Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken, Voronoi, ou Hirshfeld [11].

Références:

- [1] (a) *ADF2004.01*, Scientific Computing and Modelling NV, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands (<http://www.scm.com>).
(b) E. J. Baerends, D.E Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (c) E. J Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Int. J. Quantum. Chem.* **1978**, S12, 169 (e) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391. (f) G. te Velde, F. M.Bickelhaupt, S. J. A.van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [2] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [3] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 84, 4524.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8882. (b) erratum J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [5] J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Mol. Phys.* **1978**, 36, 1789. (b) J. G. Snijders, J. E. Baerends, P. Ros, *J. Mol. Phys.* **1979**, 10, 325.
- [6] (a) P. H. Boerrigter, G. te Velde, E. J Baerends, *Int. J. Quantum. Chem.* **1988**, 33, 87.
(b) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [7] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs. *At.Nucl. Data. Tables*, **1982**, 26, 483.
- [8] (a) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 46, 1. (b) K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum. Chem.* **1976**, 10, 325.
- [9] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta.* **1977**, 46, 1.
- [10] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 332.
- [11] (a) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1883. (b) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.

2. Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « *Density Functional Theory* ») [1], ont été réalisés avec le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) [2] sous la version 2007.01[2]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais *Local Density Approximation*) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair. [3] Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles B3LYP et perdew86 (BP) [4]. Les éléments des matrices de Fock **F** et de recouvrement **S** ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll. [1c,d] Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [5]. La quasi-totalité des complexes du benzoquinoleine ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentés par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [6]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base IV. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [7] Lorsqu'on a affaire à un effet de solvant, les énergies basées sur des géométries à phases gazeuses ont été calculées, en utilisant le modèle (COSMO) de Klamt et Shuurmann [8] et introduit dans ADF par Pye et Ziegler [9]. Lorsqu'on a affaire à des éléments « lourds », il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [10] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [11]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 42$ (voir en particulier le chapitre VI).

Références

- [1] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (b) E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, S12, 169. (c) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 33, 87. (d) G. Te Velde, E. J. Baerends, J. Comput. Phys. **1992**, 99, 84.
- [2] E. J. Baerends *et al.* Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, **1997**.
- [3] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [5] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [6] M. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*; D. P. Chong, Eds, World Scientific: Singapour, 1995; Vol.1; p155.
- [7] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000-2001*.
- [8] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 799.
- [9] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acta* **1999**, 101, 396.
- [10] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Density Functional Theory*; R. F., Nalewajski, Eds; Springer Series Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, **1996**.
- [11] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1999**, 118, 119.

Tableau 1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT.

Élément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	IV	-	1s ²	3	2p
B	IV	1s ²	2s ² 2p ¹	33	3d
C	IV	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	IV	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	IV	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
F	IV	-	2s ² 2p ⁵		-
Cl	IV	...2p ⁶	3s ² 3p ⁵		-
Sc	IV	...3p ⁶	3d ¹ 4s ² 4p ⁰		-
Ti	IV	...3p ⁶	3d ² 4s ² 4p ⁰		-
V	IV	...3p ⁶	3d ³ 4s ² 4p ⁰		-
Cr	IV	...3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		-
Mn	IV	...3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		-
Fe	IV	...3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	-
Co	IV	...3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	-
Ni	IV	...3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	-
Zr	IV	4p ⁶	4d ² 5s ² 5p ⁰	331	-
Nb	IV	4p ⁶	4d ³ 5s ² 5p ⁰	331	-
Mo	IV(ZORA)	4p ⁶	4d ⁴ 5s ² 5p ⁰	331	-
Ru	IV(ZORA)	4p ⁶	4d ⁷ 5s ¹ 5p ⁰	331	-
Re	IV(ZORA)	4p ⁶	5s ² 6s ² 5p ⁶ 5d ⁵ 4f ¹⁴ 6p ⁰	1233331	-

^aDans le logiciel ADF; ^bune fonction de Slater par orbitale

3. Réaction de coordonnées intrinsèque (Intrinsic Reaction Coordinate) IRC

Une fois que l'état de transition d'une étape élémentaire a été localisé sur la SEP, il serait peut être intéressant d'étudier l'évolution du système moléculaire pour se transformer en produit(s) à partir du ou des réactif(s), i.e. son évolution le long du chemin de réaction. Ceci peut par exemple permettre d'identifier un intermédiaire réactionnel. On s'intéresse en particulier au chemin de réaction d'énergie minimale. En général, il est obtenu dans un système de coordonnées nucléaires pondérées en masse. La coordonnée de réaction associée à ce chemin, s , est alors appelée coordonnée de réaction intrinsèque (IRC pour Intrinsic Reaction Coordinate) [1, 2] et répond à l'équation suivante :

$$\frac{d\vec{x}}{ds} = \frac{-\text{grad}\vec{E}_{\text{potentielle}}(\vec{x})}{|\text{grad}\vec{E}_{\text{potentielle}}(\vec{x})|} = \mathbf{t}$$

x : coordonnées nucléaires pondérées en masse

S : longueur du chemin

T : gradient normalisé (négatif).

La méthode de Gonzales-Schlegel peut être utilisée pour suivre l'IRC. L'algorithme est illustré dans la Figure 1. La méthode Gonzales-Schlegel semble à présent être une de meilleures méthodes pour le chemin IRC. Pour l'utilisation dans les méthodes de chemin de réaction, l'IRC, avec une exigence d'un pas faible, peut être une méthode très sophistiquée.

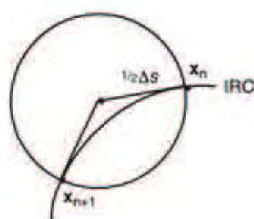


Figure 1: Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC

Physiquement, le chemin de réaction d'énergie minimale est le chemin de réaction que suivrait le système pour aller des réactifs aux produits avec une énergie cinétique constamment nulle. Autant dire que ce chemin est loin de représenter ce qui se passe en réalité. Néanmoins, il est conceptuellement intéressant de le déterminer.

4. Les effets relativistes

Lorsqu'on a affaire à des éléments "lourds", il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [3] ou par une méthode plus récemment développée, dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [4]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant $Z \geq 42$ (voir en particulier le chapitre IV)

Référence:

- [1] K. Fukui, “*The path of chemical reactions – The IRC approach*”, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [2] C. Gonzalez et H. B. Schlegel, “Reaction path following in mass-weighted internal coordinates”, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523-5527.
- [3] Gross, E.U. K., Dobson, J. F.; Petersilka, M. *Density Functional Theory*; Nalewajski, R. F., Eds; Springer Series Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, **1996**.
- [4] Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. *J. Comput. Phys.* **1999**, *118*, 119

RÉSUMÉ

Abstract:

The geometric parameters and electronic structures of a series of hypothetical compounds of general formula $\text{CpM}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})$ and $(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})$ (M = first row transition metal, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, and $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ = benzoquinoline ligand) are investigated by means of the density functional theory. The benzoquinoline ligand can bind to the metal through η^1 to η^6 coordination mode, in agreement with the electron count and the nature of the metal, showing its capability to adapt itself to the electronic demand of the metal as well as to the polycyclic aromatic hydrocarbons. In the investigated species, the most favored closed shell count is 18-electron except for the Ti and V models which are deficient open-shell 16-electron configuration. This study has shown the difference in coordination ability of this heteropolycyclic ligand: the coordination of the central C_5N ring is less favored than the C_6 rings, in agreement with the π electron density localization. Most of the investigated complexes are expected to exhibit a rich fluxional behavior. This flexibility favors the possibility for the existence of several isomers as well as their interconversion through haptotropic shifts.

We discussed in the second part, the electronic structure of benzoquinoline of general formula $(\text{L}_3\text{M})_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni , $\text{L}_3 = (\text{CO})_3$ and $\text{Cp}: \text{C}_5\text{H}_5$ ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ ligand benzoquinoline)). The structures were studied with two *syn* and *anti* configurations. The bi-nuclear benzoquinoline complexation occurs on both cycles C_6 or C_6 cycles and C_5N , the modes of coordination (η^2 and η^6) leading to *syn* and *anti* structures, respectively, and agree with the favored 18 electron configurations with a closed shell and 18-/16- EVM with an open shell. This study showed that communication depends on the binding with ligands and the nature of the metal centers and their oxidation state of the attached ligands.

The last chapter includes the study of species formation $\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)[\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}]$ from the insertion of an alkyne and the complex $[\text{IrRu}(\text{CO})_4(-\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}')(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]$ from an insertion of an alkene. One approaches the behavior of these species there also via structural variations on the ligands, the metal and the alkyne or the alkene, and finally, the reactivity of these substrates with different species or their precursors.

Key words : benzoquinoline, DFT, ligand, complexes

Résumé:

Les paramètres géométriques et les structures électroniques d'une série de composés hypothétiques de formule générale CpM (C₁₃H₉N) et (CO)₃M (C₁₃H₉N) (M = première rangée de métaux de transition, Cp = C₅H₅ et C₁₃H₉N = ligand benzoquinoleine) sont étudiés au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le ligand benzoquinoleine peut se lier au métal à travers un mode de coordination de η^1 à η^6 , en accord avec le comptage d'électrons et la nature du métal, montrant sa capacité à s'adapter à la demande électronique du métal ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans les espèces étudiées, la chaîne fermée (closed-shell) est la plus favorisée avec un compte de 18 électrons; sauf pour les modèles Ti et V qui sont déficients (configuration à 16 électrons) donc à chaîne ouverte (open shell). Cette étude a montré la différence dans la capacité de la coordination de ce ligand hétéropolycyclique: la coordination du cycle central C₅N est moins favorisée que les cycles C₆, en accord avec la localisation de la densité des électrons π . La plupart des complexes étudiés présentent un comportement fluxionnel élevé. Cette souplesse favorise la possibilité de l'existence de plusieurs isomères, ainsi que leur interconversion par des déplacements haptotropiques.

Nous avons abordé en deuxième lieu l'étude de la structure électronique du benzoquinoleine de formule générale (L₃M)₂ (C₁₃H₉N) (M =Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co et Ni, L₃ = (CO)₃ et Cp-: C₅H₅ (C₁₃H₉N = ligand benzoquinoleine). Les structures ont été étudiés avec deux configurations *syn* et *anti*. La complexation bi-nucléaire du benzoquinoleine se produit soit sur les deux cycles C₆ ou sur les cycles C₆ et C₅N, les modes de coordination (η^2 et η^6) donnant lieu à des *syn* et *anti* structures, respectivement, en et accord avec le compte favorisée 18 d'électrons avec des configurations à couche fermée et 18-/16- EVM à couche ouverte. Cette étude a montré que la communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques et leur état d'oxydation des ligands attachés.

Le dernier chapitre comporte l'étude de la formation de l'espèce PtOs(CO)₄(SnPh₃)(PBut₃)[μ -HC₂(H)Ph] à partir de l'insertion d'un alcyne et du complexe [IrRu(CO)₄(μ -C=C(H)R')(dppm)₂][BF₄] à partir d'une insertion d'un alcène. On y aborde également le comportement de ces espèces via des variations structurales sur les ligands, le métal et l'alcène ou l'alcyne, et enfin, la réactivité face aux différents substrats de ces espèce ou de leur précurseurs .

Mots clés: benzoquinoleine, DFT, ligand, complexes

