

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Faculté des Sciences Exactes

N° d'ordre :

N° de série :

THÈSE

Présentée par

Zouchoune Fairouz

Pour obtenir le diplôme de :

DOCTORAT En SCIENCE

Mention : chimie

Option : Chimie Théorique

Intitulé :

« *Structure électronique des complexes closo-boranes, alanes, galanes et structures organométalliques apparentées* »

Soutenue le 30 / 05 / 2013, devant le Jury d'Examen :

Mr	S.E Bouaoud	Professeur. Université de Constantine1	Président
Mr	A. Ferhati	Professeur. Université de Batna	Examineur
Mr	S. Belaïdi	Professeur. Université de Biskra	Examineur
Mr	L. Belkhiri	Professeur Université de Constantine 1	Examineur
Mr	B. Zouchoune	Professeur. Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Bachir Zouchoune, mon directeur de thèse, qu'il trouve ma profonde gratitude pour les encouragements, les précieux conseils et la disponibilité qui ont contribué à réaliser ce travail.

Je remercie vivement le Professeur S.E. BOUAOUD de l'Université de Constantine1, de m'avoir honoré par la présidence du jury d'examen de ma thèse et de m'avoir accueillie au sein de l'unité de recherche CHEMS de l'université de Constantine1 dont il est directeur.

Je remercie vivement le Professeur Salah Belaïdi de l'université de Biskra, le Professeur Azedine FERHATI de l'université de Batna et le Professeur Lotfi Belkhiri de l'Université de Constantine1, d'avoir accepté de juger le travail présenté dans ce manuscrit.

Au cours du développement de ce travail de thèse, j'ai été amené à collaborer avec plusieurs doctorants du groupe de chimie théorique dirigé par Professeur Bachir Zouchoune : qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et tous mes remerciements pour leur patience et leur esprit de collaboration.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Abréviation

Introduction générale..... 2

Chapitre I

Chapitre I-A Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction 5

2. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock..... 6

3. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité 8

3.1. Les bases modernes de la DFT 12

3.2. La méthode de Kohn-Sham 13

3.3. Trou d'échange-corrélation..... 17

Références 21

Chapitre I-B Introduction aux relations entre structure et nombre d'électrons en chimie organométallique

Introduction 24

1. Condition de stabilité d'un système chimique 25

2. La règle des 18 électrons et ses limites 27

Références 28

Chapitre II Etude de Structure électronique des composés $M(DHA)_2L_2$: Interprétation théorique de leurs propriétés

1. Introduction.....30

2. Résultats et discussion.....31

2.1. Considérations électronique et mode de liaison..... 31

2.2. Fréquences harmoniques de vibration..... 38

2.3. Spectre électronique 40

3. Conclusion..... 44

4. Détails des calculs 45

Références 46

Chapitre III La chimie de coordination des métaux de transition à ligand aromatique de l'azulène étude théorique en méthode DFT

<u>1.</u> Introduction	50
2. Considérations électroniques.....	53
2.1 La molécule d'azulène libre	53
3. Complexes bi-métalliques de l'azulène.....	56
3.1. Complexes à NTE=34, L ₃ M(C ₁₀ H ₈) : (L ₃ = Cp, (CO) ₃	56
3.2. Complexes à NTE=36, L ₃ M(C ₁₀ H ₈) : (L ₃ = Cp, (CO) ₃	61
3.4 Complexes aux NTE 38, 40 et 42	66
3.5 Complexes aux NTE moins de 34.....	70
4. Complexes dinucléaires du bis -azulène M(C ₁₀ H ₈) ₂	70
4.1 Complexes à NTE=34	73
4.2 Complexes à NTE supérieurs à 34	73
4.3 Complexes à NTE inférieurs à 34	75
5. Conclusion.....	82
<u>Références</u>	<u>83</u>

Chapitre IV Structure électronique et analyse du mode de liaison dans les Clusters d'aluminium à six sommets

<u>1.</u> Introduction	87
2. Géométries des clusters boranes	87
2.1. Les clusters boranes B _n H _n ²⁻	88
3. La théorie PSEP	89
4. Extension aux clusters mixtes et organométalliques.....	91
4.1. Résultats et discussion.....	91
4.2. Effets de la déprotonation	92
4.3. Effets de la charges	96
Conclusion.....	100
Références	101
Conclusion générale... ..	<u>103</u>
Annexe	106

Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
EVM	Electrons de Valence Métallique
NTE	Nombre Totale d'Electron
MLCT	Metal-Ligand Charge Transfert
ILCT	Intra-Ligand Charge Transfert
PSEP	Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse d'évoluer. Dans divers domaines de chimie moderne, les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nombreux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière, le développement de l'optique en informatique, la conversion en énergie électrique, ...

Parallèlement, dans les domaines de la chimie computationnelle et 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.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux calculs des énergies au moyen de la méthode DFT pour la détermination des différents isomères et aux propriétés des états excités des complexes métalliques à l'aide de la méthode TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps) qui présente de nombreux avantages : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à cette méthode dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition et à la chimie des clusters d'aluminium qui ont littéralement explosées ces dernières années, nous avons consacré le premier chapitre dans sa première partie –dit théorique– aux fondements de cette méthode, par contre, la deuxième partie a été consacrée à des rappels des règles de comptage électroniques dont la règle des dix-huit électrons qui régit dans la plupart des cas les complexes organométalliques.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand DHA (l'acide déhydroacétique) de formule $M(\text{DHA})_2\text{L}_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$ et Cd) qui sont des complexes riches en électrons faisant exception de la règle des dix-huit électrons. 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 et chargées 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 but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et d'en déduire leurs propriétés de coordination, nous avons consacré dans le

troisième chapitre une étude théorique très approfondie aux composés de types $M_2(CO)_6Az$, M_2Cp_2Az et $M_2(Az)_2$ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Rh$). La chimie de coordination de l'azulène s'est révélée très intéressante vu la flexibilité de ce ligand et son adaptation aux besoins électroniques des métaux par des modes de coordination très variés et originaux.

Pour le quatrième et dernier chapitre, nous avons choisi des clusters métalliques de l'aluminium $Al_6H_6^{2-}$ apparentés aux clusters closo-boranes $B_6H_6^{2-}$. Les effets de la déprotonation et l'influence de la charge ont été étudiés et ont été discutés pour déterminer leurs structures électroniques et tirer des conclusions quant aux propriétés physico-chimiques de ces clusters.

Chapitre I

Partie A : Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, et les clusters boranes et leurs dérivés une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques *ab initio* et Hartree-Fock et post-Hartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile à utiliser. Les fondements de la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique sont très différents de ceux des méthodes conventionnelles *ab initio*. Cependant, comme nous allons le voir dans ce chapitre, ils peuvent néanmoins être exposés en leur faisant référence.[1]

1. 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 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).

Le carré de son module représente la probabilité de trouver les électrons dans les régions d'espace comprises entre r_n et r_n+dr_n avec des coordonnées de spin s_n . Ceci n'implique que ψ soit normée à l'unité :

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

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

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

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

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

$$n = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

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] :

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

2. 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 a 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 $\tilde{\Psi}^{\text{HF}}$, $E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}]$, est donnée par l'expression :

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

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] :

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

Après calculs, 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 $\tilde{\phi}_{i,j}(x_1)$ tels que : 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 $\tilde{\phi}_{i,j}(x_1)$ tels que :

$$\begin{aligned} J_i(x_1) &= \tilde{\phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \tilde{\phi}_i(x_2) dx_2 \\ K_i(x_1) \phi_j(x_1) &= \phi_i(x_1) \phi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_j(x_2) dx_2 \end{aligned} \quad (15)$$

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 :

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

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) [1c]. 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 monoconfigurationnelle 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 (Complet 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.

3. 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 $E^{\text{HF}}[\psi^{\text{HF}}]$ 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 par exemple 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 $\rho(x)$ (4 variables)[13]. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

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

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

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

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

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

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 $E_{\text{xc}}[\rho]$ 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 ($E_x[\rho]$) et d'une fonctionnelle de corrélation ($E_c[\rho]$)

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

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 $J[\rho]$. Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac y ajoute quelque 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 a 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 près à celui donné précédemment par Dirac [19].

3.1 Les bases modernes de 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 ρ^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 ρ^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 :

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

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

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

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 multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de n-représentabilité (

$\left[\int \rho(r) dr - n = 0 \right]$). 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.

3.2 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 Ψ^s de l'état fondamental est alors un simple déterminant de Slater du même type que celui de l'équation (10). Les spin-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 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 (voir Annexe A) 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 » $r_{xc}(r_1, r_2)$.

3.3 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 d'électron de référence avec son trou d'échange et de corrélation $r_{cx}(r_1, r_2)$. 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 empêchent 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 $\bar{\rho}_{xc}$.

Référence

- [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. Linci* **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.

**Chapitre I-B Introduction aux relations
entre structure et nombre d'électrons en
chimie organométallique**

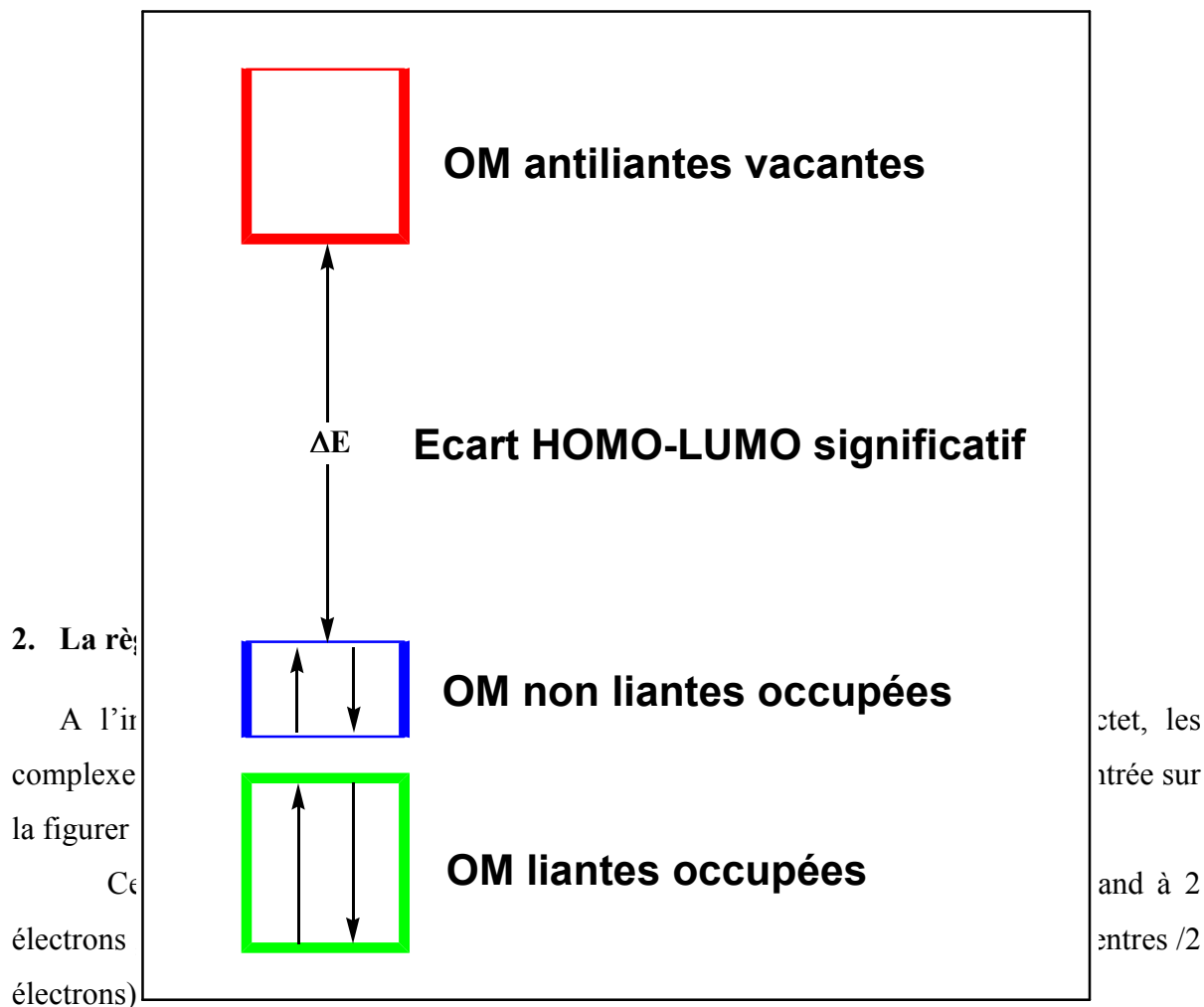
Introduction

En chimie covalente, la structure d'une molécule stable est fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Les propriétés chimiques et physiques étant également étroitement reliées à l'arrangement structural, la connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est une clé indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Ces relations sont nombreuses et varient en fonction de la nature chimiques considérés et des éléments qui les composent. Pour ne parler que des relations nombre d'électrons-structure, on peut citer par exemple la règle de l'octet qui gouverne la topologie d'un grand nombre de molécules d'éléments principaux et donc domine la chimie organique [1]. La règle des 18 électrons [2] est l'équivalent pour les complexes des éléments de transition de ce qu'est la règle de l'octet pour les éléments principaux. Elle régit la chimie des complexes organométalliques, en particulier lorsque les ligands sont accepteurs π [1].

1. Condition de stabilité d'un système chimique

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Ce principe stipule que toute molécule est thermodynamiquement stable si écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et/ou non liantes, des OM vacantes qui sont généralement anti-liantes. [1] Cette situation générale est schématisée sur la figure 1. L'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [1,4], l'occupation totale ou partielle des OM nonliantes apparait de prime abord plutôt neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO). En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM nonliantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamique plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et nonliantes est égal au nombre d'électrons de valence.

Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de figure 1 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau va satisfaire le principe de la couche fermée.



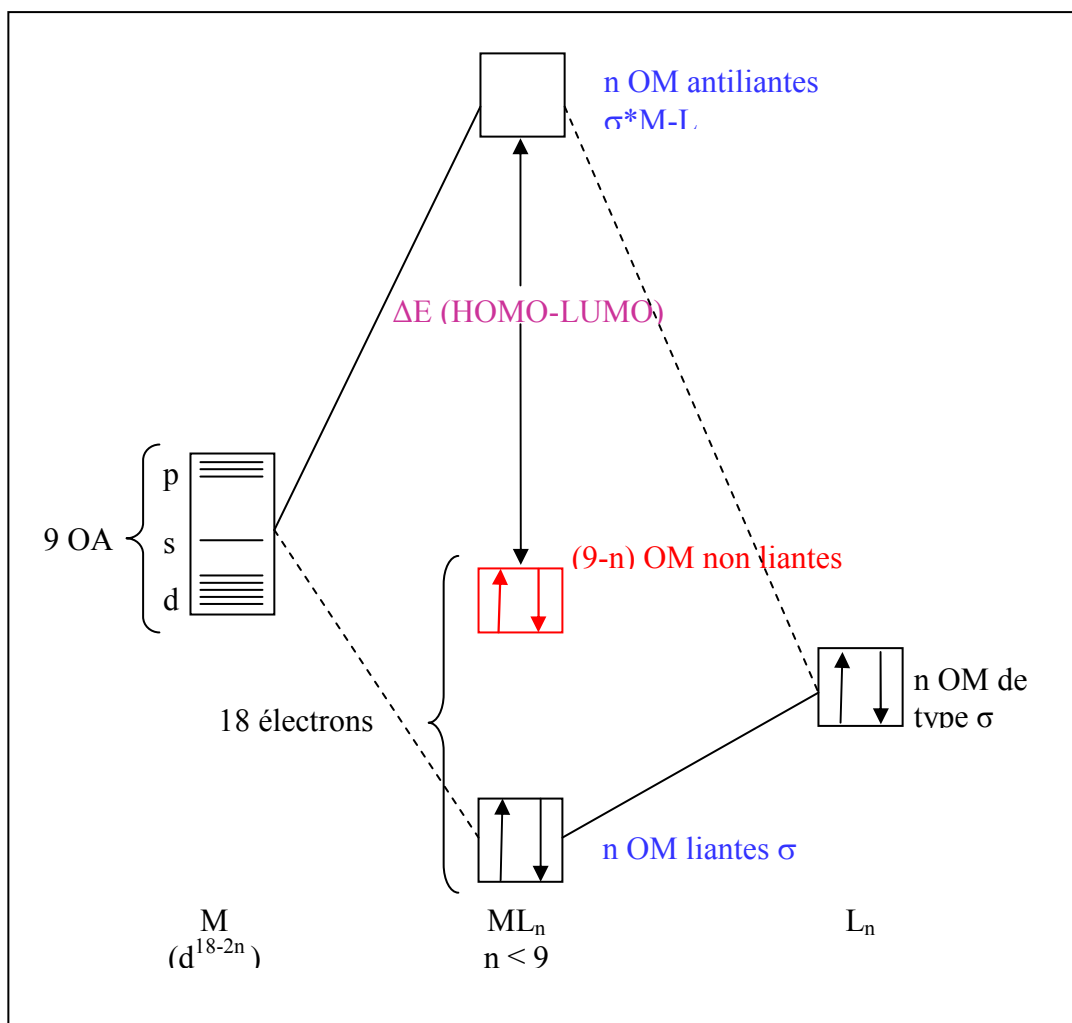


Figure2 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 électrons

M est un métal de transition a 9 orbitales atomique (OA) de valence et L est le ligand à n (OA). Si l'on assume le mode de liaisons localisées, les n combinaisons des n orbitales frontières (OF) σ des ligands interagissent avec n OA (ou combinaison d'OA) métalliques, conduisant à la formation de n OM liantes et de n OM antiliantes sur le complexe. Les 9 – n OM métalliques restantes forment alors les OM non liantes. Le principe de stabilité requiert l'occupation de toutes les OM liantes et non liantes soit : $n + (9-n) = 9$ OM. Nombre de complexes organométalliques obéissent à cette règle dont la démonstration peut s'étendre aux complexes polynucléaires.

Il existe bien entendu des exceptions. Ainsi, les complexes plan à 16 électrons ou linéaires à 14 électrons sont des cas particuliers pour lesquels, par symétrie, une ou deux OM

non liantes dérivant de la sous-couche p de valence du métal ne sont pas accessibles aux électrons du fait de la haute énergie de cette sous-couche.

De même, certaines orbitales métalliques non liantes peuvent être inaccessibles aux électrons dans le cas de complexes composés de métaux de transition de la gauche du tableau périodique, dont toutes les OA de valence sont hautes en énergie, et/ou dans de clusters comportant des ligands donneurs π . Pour lesquels on ne peut associer 2 électrons à chaque contact liant, on doit alors faire appel à d'autres règles prenant en compte la délocalisation électronique présente dans ces molécules. Parmi ceux-ci, la théorie PSEP est la plus appropriée à décrire les relations structure-nombre d'électrons dans les clusters organométalliques (voir le chapitre IV).

References

- [1] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley; New York, (1985).
- [2] (a) N. V. Sidwick, *trans.faraday Soc.* 1923, 19, 469. (b) Tolman, C. A. *Chem. Soc Rev* 1972, 1, 337.
- [3] (a) Wade, K. *Chem. Commun.* 1971. 792. (b) Wade, K. *Chem. Radiochem.* 1976. 18, 1.
- [4] Y. Jean ;Volatron, F. *Les Orbitales moléculaires en chimie*. McGraw-Hill : Paris 1991.

Chapitre II

Etude de structure électronique des composés $M(DHA)_2L_2$

1. Introduction

L'acide déhydroacétique (DHA) est connu comme étant un ligand attractant pour la complexation des métaux de transition. Récemment, *Djedouani et al.* ont synthétisé deux composés octaédriques à ligand DHA [1], analogues à d'autres composés de métaux de transition synthétisés auparavant [2]. Ces composés de métaux de transition de formule générale $M(\text{DHA})_2(\text{L})_2$, où L peut être H_2O , DMSO, DMF, Me_2SO , ou le méthanol sont expérimentalement bien caractérisés. La coordination autour de l'atome métallique est bien décrite comme étant une géométrie octaédrique distordue de type MO_6 . Les ligands bidentés DHA occupent les deux positions équatoriales du composé dans une configuration *trans*, alors que les positions axiales sont occupées par les ligands monodentés coordonnés par les atomes d'oxygène du solvant. Ces divers composés sont connus pour leurs propriétés bactéricides et ils sont utilisés dans la fabrication de produits organiques [3]. Il est très important de savoir que les composés aux cations Zn^{2+} , Cd^{2+} et bien d'autres cations de métaux de transition tels que Cu^{2+} sont plus réactifs que leurs sels inorganiques purs [4] et peuvent jouer un rôle très important dans la stabilisation du complexe [5].

Lors de la réalisation de ce travail, nous avons orienté notre travail vers les structures caractérisées dans le solvant DMSO. Nous avons entrepris lors de cette étude une description détaillée basée sur l'approche des orbitales moléculaires et le mode de coordination sur une série de composés synthétisés et hypothétiques du type $M(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ à l'aide de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la nature de la coordination métal-ligand sera analysée en fonction du nombre d'électrons de valence. Le but de ce travail consiste à fournir une description de la structure électronique de cette série de complexes de métaux de transition riche en électron ayant un compte d'électrons supérieur à 18 EVM (électrons de valence métallique), afin de rationaliser leur stabilité, d'en analyser les différents modes de vibration infrarouge théorique et pour comparer les résultats obtenus aux données expérimentales disponibles et finalement pour discuter les spectres électroniques en explorant les transferts de charges. Pour cet objectif, des calculs théoriques utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués en utilisant les données expérimentales disponibles [1,2] afin de fournir une vue générale de l'état actuel dans ce domaine et d'en stimuler d'autres investigations théoriques et expérimentales.

La fiabilité du modèle de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'utilisation de l'approximation locale de densité (LDA) et de l'approximation de la densité non-local (NLDA) est déjà bien établie pour la détermination des structures électroniques, les

paramètres géométriques, les fréquences de vibration et les spectres électroniques obtenus pour des systèmes semblables [6].

2. Résultats et discussion

2.1. Considérations électroniques et mode de liaisons

La géométrie moléculaire des composés étudiés se compose d'un octaèdre légèrement distordu ayant une pseudo-symétrie C_i , qui peut permettre d'important mélange entre les orbitales. La géométrie optimisée du composé paramagnétique $\text{Cu}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ [1], qui est une espèce riche en électron est montré à gauche de la Figure 1(a) et son diagramme des OM (DFT) est montré sur la Figure 2. Comme présenté sur la Figure 2, la LUMO est située à 1.53 eV au-dessus de l'orbitale moléculaire occupée $38a_g$ (SOMO), ayant des contributions de (57%) et de (43%) pour le ligand DHA et le métal, respectivement, avec un caractère antiliant entre les orbitales de type d de l'atome de Cu et des orbitales de type p des atomes d'oxygène des Ligands DHA. Il est intéressant de noter que la paire constituée des deux orbitales $38a_g$ (SOMO) et $37a_g$ contiennent les trois électrons supplémentaires et sont situées à 0.66 eV plus haut en énergie que le bloc non-liant d. Le bloc antiliant vacant composé de deux OM (LUMO et LUMO+1) situé au-dessus de la SOMO, dérive essentiellement des combinaisons des orbitales p des ligands DHA présentant un caractère π^* C-O. Pour l'espèce [1], les distances de les liaisons Cu-O calculées entre le cuivre et les atomes d'oxygène du ligand DHA varient de 1.956 à 1.965 Å, sont légèrement plus longues que celles observées expérimentalement par environ 0.03 Å comme le montre le tableau 1, tandis que la distance des liaisons entre le cuivre et les atomes d'oxygène du solvant DMSO est de 2.327 Å, tout à fait plus courtes que les distances expérimentales par environ 0.136 Å. Comme il a été mentionné précédemment, l'orbitale SOMO ($38a_g$) possède un caractère antiliant M-DHA, nous devons s'attendre à des allongements ou à des raccourcissements des différentes distances de liaisons par réduction ou oxydation, respectivement.

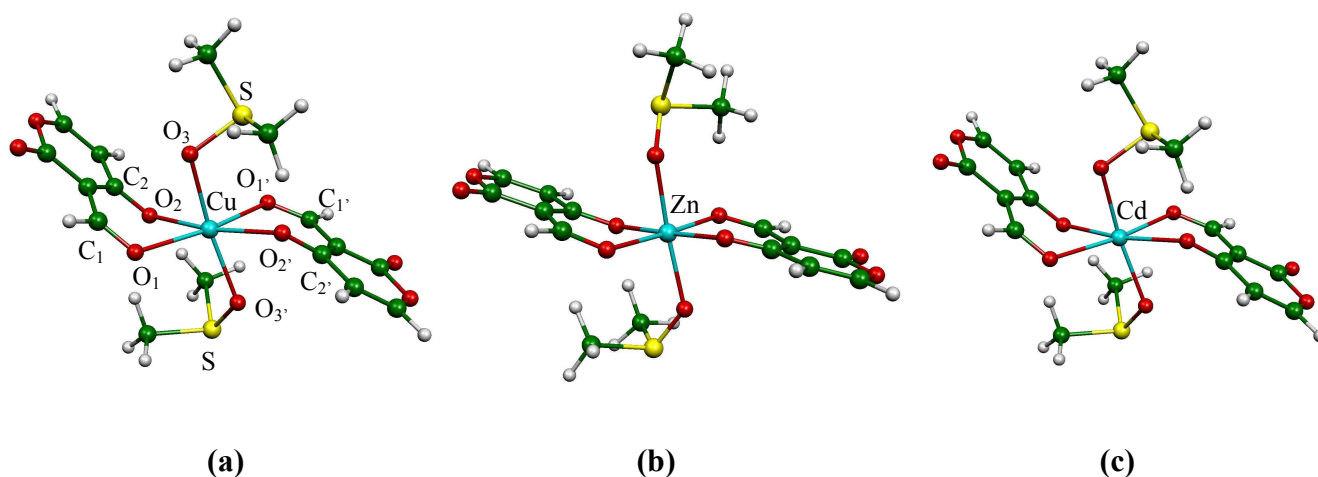


Figure 1. Les géométries optimisées en symétrie C_i des complexes [1] (a), [2] (b) et [3] (c).

Clairement, l'addition d'un électron à cette espèce mène à une configuration à couche-fermée pour $[\text{Cu}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2]^-$ [1]⁻, présentant un écart énergétique HOMO-LUMO significatif de 0.97 eV suggérant une bonne stabilité thermodynamique de cet anion. L'électron additionnel entraîne un affaiblissement de la distance de la liaison entre Cu et les atomes l'oxygène du ligand DHA, ceci est traduit par les valeurs des populations de recouvrement moyennes des liaisons Cu-O qui sont de l'ordre de 0.169 et 0.140 pour [1] et [1]⁻, respectivement. D'une manière remarquable, la réduction affecte principalement les ligands DAH qui gagnent 0.89e⁻, plutôt que le métal de cuivre qui gagne seulement 0.09e⁻, en accord avec la localisation de la HOMO (70% DHA et métal de 30%). La réduction du ligand DHA est confirmée par le léger allongement de ses distances, en parfait accord avec le caractère antiliant de la HOMO. En conséquence, l'atome de cuivre reste formellement Cu^{2+} , gardant le même environnement octaédrique avec un allongement de la distance de la liaison Cu-O. Cette réduction mène également à un allongement des distances des liaisons Cu-O₁, Cu-O₂ et de Cu-O₃ environ par 0.063 Å, 0.088 Å et 0.056 Å, respectivement.

Tableau 1: Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèse.

	Complexes					
	$[1]^+(\text{T})$	$[1]^+(\text{S})$	$[1]$	$[1]^-$	$[2]$	$[3]$
Longueur de liaison (\AA)						
M-O ₁	1.997	1.890	1.956 (1.951) ^a	2.029	2.061 (2.060) ^b	2.254 (2.248) ^b
M-O ₂	1.982	1.878	1.965 (1.901)	2.053	2.044 (2.004)	2.231 (2.201)
M-O ₃	2.010	2.250	2.327 (2.463)	2.383	2.118 (2.185)	2.281 (2.316)
O ₁ -C ₁	1.257	1.256	1.252 (1.251)	1.249	1.251 (1.246)	1.252 (1.243)
O ₂ -C ₁	1.262	1.259	1.271 (1.276)	1.249	1.266 (1.274)	1.267 (1.270)
Angles de valence ($^\circ$)						
O ₁ -M-O ₂	88.90	87.41	83.02 (84.02)	92.41	89.30 (85.47)	92.71 (90.34)
O ₃ -M-O ₂	89.30	88.81	89.82 (89.15)	87.80	89.02 (90.01)	93.82 (93.46)
O ₁ -M-O ₃	88.90	92.20	91.82 (92.01)	83.40	86.73 (88.67)	78.00 (77.82)
O ₁ -M-O ₃ '	91.10	85.80	88.20 (89.10)	96.61	93.30 (91.03)	102.00 (102.18)
Angles de torsion ($^\circ$)						
O ₁ O ₂ O ₁ 'O ₂ '	0.2	0.2	0.2	0.6	0.3	0.4

^a Ref 1 ^bRef 2

En dépit de l'élongation de la distance Cu-O₃ (DMSO), ceci n'a pas provoqué la décoordination de l'atome O₃ du métal. En effet, l'interaction à deux orbitales-quatre électrons est déstabilisante, par contre les populations de recouvrement des liaisons métal-oxygène des ligands DMSO qui est de (0.058) est plus importante que celles calculées avant la réduction (0.041). Cependant, les populations de recouvrement Cu-O₁ et Cu-O₂ calculées entre le métal et les ligands DHA sont de l'ordre de 0.163 et de 0.131 pour le complexe $[1]^-$, respectivement. En outre, l'écart HOMO-LUMO significatif et les valeurs fortes de populations de recouvrement sont un argument supplémentaire pour l'existence certaine de cette forme anionique.

L'oxydation de $[1]$ donne $[1]^+(\text{S})$ par la dépopulation de l'orbitale SOMO ($38a_g$) de $[1]$, qui correspond à une configuration à couche-fermée montrant un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0.24 eV (le couple de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ est observé expérimentalement, il affiche un couple redox quasi- réversibles basé sur le centre métallique) [7]. Le calcul de la charge nette du cation de cuivre pour le complexe $[1]^+(\text{S})$ est de (+1.25) plus importante que celle

calculée pour le complexe [1] qui est (+0.45) selon le processus d'oxydation. Pour cette configuration, des interactions entre le métal et les oxygène du ligand DHA sont renforcées et leurs longueurs de liaisons diminuent par 0.061 Å et 0.030 Å pour Cu-O₁ et Cu-O₂, respectivement, tandis que la longueur de la liaison Cu-O₃ diminue fortement par environ 0.213 Å (Tableau 1) selon la dépopulation de l'orbitale antiliante SOMO (38a_g). La configuration électronique correspondant à l'état triplet (37a_g)¹(38a_g)¹ pour le complexe [1]⁺(T) est calculé plus stable que la configuration de l'état singulet (37a_g)²(38a_g)⁰ par 6.02 kcal/mol, en accord avec le petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0.24 eV calculé pour [1]⁺(S). Nous notons également un raccourcissement significatif de 0.31 Å de la liaison Cu-O₃ en accord avec le caractère antiliant de la SOMO-1 (37a_g) du complexe [1] qui est principalement localisé sur le métal (34%) et DMSO (37%). Les atomes d'oxygène des ligands de DHA participent faiblement à cette orbitale comme montré sur la Figure 2, où Cu-O₁ et Cu-O₂ sont de l'ordre de 1.998 Å et 1.993 Å, respectivement.

Les potentiels d'ionisation verticaux (PI) ont été calculés par la différence entre l'énergie totale de l'état fondamental de l'espèce neutre et celui du complexe chargé positivement ayant la géométrie de l'espèce neutre (Tableau 2).

L'affinité électronique (AE) verticale détermine la différence de l'énergie du composé neutre dans son état fondamental et de l'anion correspondant ayant la géométrie de l'état fondamental de l'espèce neutre.

D'autre part, l'affinité électronique adiabatique donne une différence de l'énergie entre les états fondamentaux de l'espèce neutre et de son anion (Tableau 2). Les valeurs regroupées dans le Tableau 2 montrent que le potentiel d'ionisation (PI) adiabatique est de 0.46 à 0.62 eV plus haut en énergie que le potentiel d'ionisation, tandis que l'AE verticale est de 0.38 eV inférieure à celle de l'énergie adiabatique.

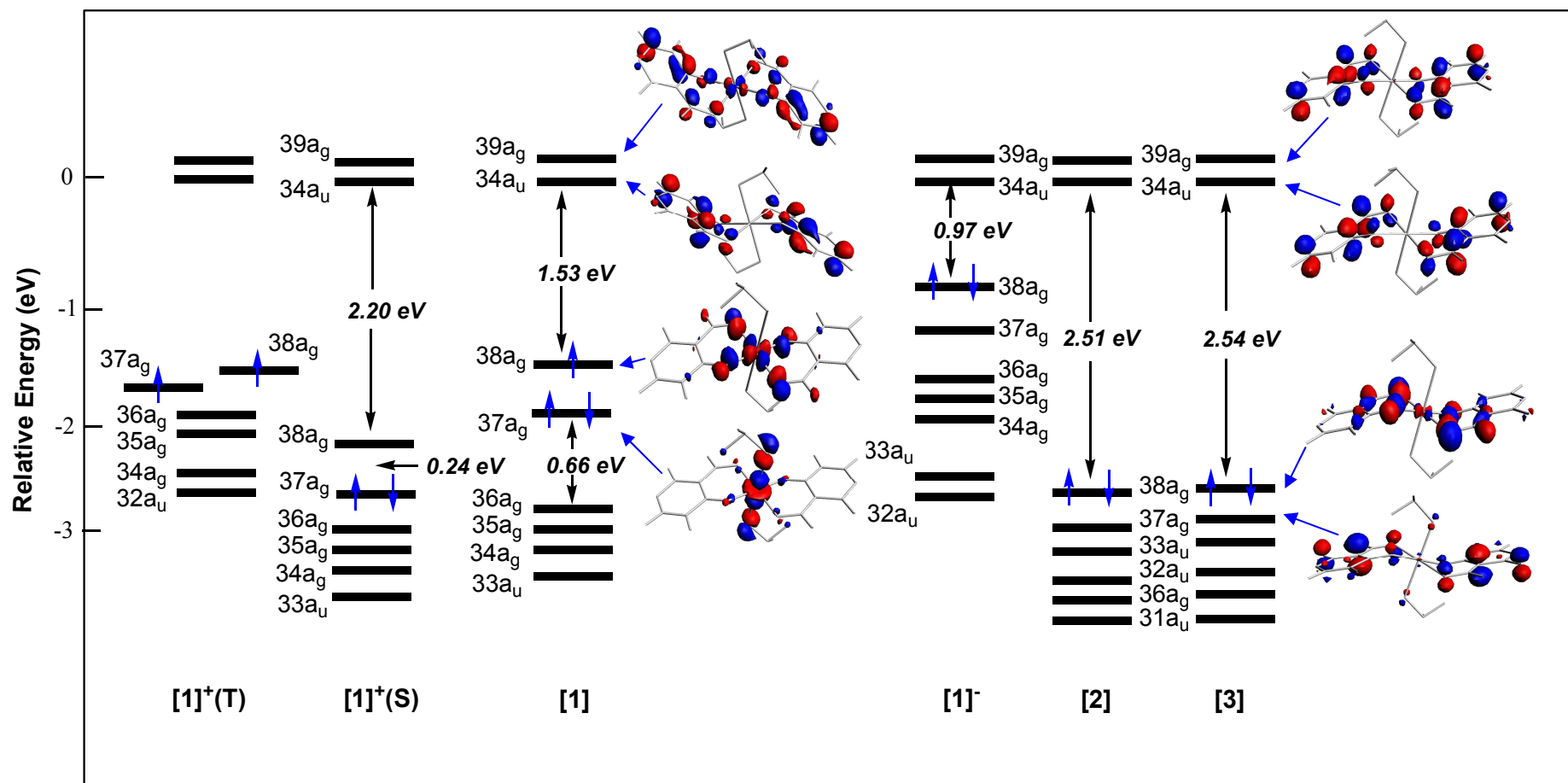


Figure 2. Diagrammes des orbitales moléculaires des composés $[1]^+(\text{T})$, $[1]^+(\text{S})$, $[1]$, $[1]^-$, $[2]$ et $[3]$. Les atomes d'hydrogène des ligands DMSO sont omis pour clarté.

Les valeurs de l'affinité électronique (AE) montrent la stabilité de l'espèce anionique que l'espèce neutre, cependant, les valeurs du potentiel d'ionisation (PI) montrent l'instabilité des espèces cationiques $[1]^+(\text{S})$ et $[1]^+(\text{T})$ que les espèces neutres.

Des calculs DFT ont été effectués sur les complexes $\text{Zn}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ [2] et $\text{Cd}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ [3] qui sont isoélectroniques à $[1]^-$. Les géométries optimisées de [2] et [3] sont présentées sur la Figure 1 et leurs données structurales sont regroupées dans le Tableau 1. De grands écarts énergétiques HOMO-LUMO de 2.51 et de 2.54 eV sont calculés pour [2] et [3], respectivement, comme représenté sur la Figure 2. Une analyse de la population de Mulliken de la HOMO montre une domination des ligands DHA de (80%) et de (87%) pour [2] et [3], respectivement, alors que le caractère métallique est mineur de (8%) et de (2%), pour [2] et [3] respectivement. On observe les mêmes tendances pour $M(\text{DHA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ composés qui avaient été expérimentalement identifiés [8], cependant ; dans ce cas les distances de liaisons M-O₃ calculées sont plus faibles que celles de leurs homologues de DMSO, où les longueurs de liaisons M-O₃ calculées pour [2] et [3] sont 2.118 Å et 2.281 Å, respectivement. Ils étaient égal à 2.17 Å et à 2.405 Å pour des complexes de zinc et de cadmium, respectivement.

En utilisant l'analyse de Mulliken, nous avons montré la différence des modes de coordination dans chaque composé entre le métal de transition et le ligand DHA, par l'évaluation de la coordination entre le DMSO et le métal. En effet, les populations de recouvrement de Zn-O₃ et Cd-O₃ sont de 0.140 et 0.122 dans [2] et [3], respectivement.

Tableau 2:

Les énergies totales, affinités électroniques verticale et adiabatique et les potentiels d'ionisation verticale et adiabatique (eV) pour les différents composés du cuivre.

	$[1]^+\text{T}$	$[1]^+\text{S}$	[1]	$[1]^-$
L'Energie Totale	-300.01	-299.74	-306.72	-309.04
	-299.55 ^c	-299.12 ^d		-308.66 ^e
	$[1] \rightarrow [1]^+\text{T}$	$[1] \rightarrow [1]^+\text{S}$	$[1]^- \rightarrow [1]$	
PI Verticale	-7.17	-7.60		
PI Adiabatique	-6.71	-6.98		1.94
AE Verticale				2.32
AE Adiabatique				

^{c, d, e} Obtenu à partir de l'état fondamental de [1].

Nous pouvons considérer que la coordination du DMSO est plus forte dans le composé du zinc que dans celui du cadmium, qui est compatible avec la variation de la distance de séparation entre le métal et les atomes d'oxygène du ligand DMSO. Les distances calculées Zn-O₃ (DMSO) (2.118 Å) sont de 0.020 Å plus longues que celles observées dans les composés octaédriques (2.098 Å) [9], tandis que les distances Cd-O₃ (DMSO) calculées (2.281 Å) sont de 0.022 Å un peu plus courtes que la valeur moyenne rencontrée dans les composés octaédriques (2.303 Å) [9]. La moyenne des populations de recouvrement Zn-O₁ et Cd-O₁ entre les atomes métallique et de l'oxygène du DHA qui sont de l'ordre de 0.155 et 0.109 calculées pour [2] et [3], respectivement, tandis que la moyenne des populations de recouvrement de Zn-O₂ et Cd-O₂ est 0.143 et 0.094 pour [2] et [3], respectivement, ces différentes valeurs montrent des interactions fortes entre l'atome métallique et les ligands DHA.

Les différents angles calculés sont comparables à ceux observés expérimentalement, comme montré dans le Tableau 1, où la valeur calculée O₁-M-O₂ est beaucoup plus petite dans [3] que dans [1] et [2] par 4.3 et 8.3°, respectivement, tandis que, l'angle adjacent O₁-M-O₃ est plus ouvert dans [3] que [1] et [2] par 4.3° et 8.3°, respectivement.

L'atome métallique est au centre d'une face carrée entouré par quatre atomes d'oxygène des deux ligands de DHA, qui sont dans une configuration *trans* sans déformation significative de la face équatoriale, là où l'angle du dièdre O₁O₂O₁O₂ ne dévie pas plus de 0.6° dans le composé [1].

Le ligand DHA et l'atome métallique forment un cycle plan à six centres avec une déviation d'un écart maximum de 0.05 Å du plan carré. Les angles dièdres entre les deux ligands DHA sont de 28°, 42°, 24° et 27° pour [1], [1]⁻, [2] et [3], respectivement, montrant que les deux ligands DHA n'appartiennent pas au même plan. On peut noter que, la déformation est plus importante pour le composé [1]⁻ que pour les autres. En effet, la réduction par un électron de l'espèce neutre [1] mène à quelques variations géométriques marquées par l'allongement de la liaison Cu-O et la déformation des angles dièdres entre les deux ligands DHA.

Les charges nettes atomiques métalliques sont +0.45, +0.34, +0.65 et +1.11 pour [1], [1]⁻, [2] et [3], respectivement, sont de bons indicateurs pour les différentes interactions entre le métal et les atomes d'oxygène.

2.2. Fréquences de vibration harmoniques

Les fréquences de vibration IR les plus caractéristiques et les plus intenses calculées pour [1], [2] et [3] sont regroupées dans le Tableau 3.

L'intensité des bandes attribuées aux groupes carbonyliques du ligand DHA peut augmenter en raison de la conjugaison, ce qui renforce les intensités des bandes infrarouge.

Le spectre IR expérimental du ligand libre DHA montre trois bandes caractéristiques à 1713, 1642, et 1252 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) suivantes : C=O (lactone), C=O (acétyle carbonylique) et du C-O (phénolique) [10] comparable à celles calculées au moyen de la méthode DFT, qui apparaissent à 1734, 1672, et 1267 cm^{-1} , respectivement.

Pour l'espèce [1] le mode vibratoire le plus intense se trouve à 1742 cm^{-1} est attribué à C=O (carbonyle lactonique), alors que cette bande est décalée à 1788-1779 et 1711-1677 cm^{-1} pour les espèces [2] et [3], respectivement. Les mêmes tendances sont observées pour les vibrations du C=O (carbonyle d'acétyle) qui apparaissent à 1601-1592, à 1660-1654 et à 1612-1607 cm^{-1} pour [1], [2] et [3], respectivement. Considérant que, les vibrations C-O (phénolique) apparaissent à 1218-1212, à 1222-1219 et à 1254-1241 cm^{-1} pour [1] [2] et [3], respectivement, ont été légèrement décalées par rapport à celles enregistrées pour le ligand libre, suggérant la participation du C-O (phénolique) dans la coordination [2.10]. Les spectres IR calculés ont montré des bandes aux environs de 1432, de 1479-1474 et 1460-1459 cm^{-1} qui sont typiques de la vibration C-O-C pour [1] [2] et [3], respectivement. Ces résultats théoriques résultants reproduisent bien les résultats expérimentaux comme illustré dans le Tableau 3, à l'exception des vibrations C-O-C qui se décalent de celles obtenues expérimentalement par environs 60 à 80 cm^{-1} .

Tableau 3: Les fréquences caractéristiques (cm^{-1}) et intensités (km/mol) des complexes **[1]**, **[2]** and **[3]**. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèse.

Mode de vibration	Complexes					
	[1]		[2]		[3]	
	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité
v C=O (lactone)	1742	425	1788-1779 (1758)	398	1711-1677 (171 3)	389
v C=O (acetyl carbonyl)	1601-1592	1 365	1660-1654 (1644)	1206	1612-1607 (1620)	940
v C-O-C	1432	146	1479-1474 (1398)	234	1460-1459 (1388)	230
v C-O (phénolique)	1218-1212	156	1222-1219 (1245)	69	1254-1241 (1260)	53
v M-O	360-357 ¹ 364 ² 384 ³	28 13 12	344 ¹ 370 ² 386 ³	22 40 23	343 ¹ 367 ² 382 ³	44 14 10

³ M-O₃¹ M-O₁² M-O₂

Les vibrations C-H hors plan se trouvent entre 1050 et 700 cm^{-1} , qui sont comparables à celles rencontrées dans la littérature [11]. Généralement, les modes de déformation C-H hors plan possèdent le nombre de bandes le plus élevé ont une intensité plus faible. Des pics correspondant à l'élongation de la double liaison C=C du cycle DHA apparaissent à 1627 , 1654 et 1607 cm^{-1} pour **[1]** **[2]** et **[3]**, respectivement. Les fréquences de vibration calculées sont généralement intenses en raison de la conjugaison. Dans le ligand de DHA. Les bandes d'élongation des liaisons C-C calculées se trouvent à 1521 , 1472 et 1555 cm^{-1} ont des intensités modérées pour **[1]** **[2]** et **[3]**. D'ailleurs, les fréquences vibrationnelles des liaisons C-H calculées comme mélange dans le plan des vibrations sont obtenues pour des valeurs de l'ordre de 1287 - 1205 cm^{-1} . La déformation de C-C-C apparaît dans la région 1377 - 1389 cm^{-1} comparable à celles obtenues dans la littérature [9].

La coordination entre le ligand et l'atome métallique est illustrée par l'apparition de trois nouvelles bandes à 357-360, 344, 343 cm^{-1} pour $\nu(\text{M-O}_1)$, à 364, 370, 367 cm^{-1} pour $\nu(\text{M-O}_2)$ et à 384, 386, 382 cm^{-1} pour $\nu(\text{M-O}_3)$, respectivement pour les espèces **[1]**, **[2]** et **[3]**, et qui sont absentes pour le ligand libre. En outre, pour les fréquences IR calculées dans divers complexes étudiés, montrent l'absence de la vibration de liaison OH à 3400 cm^{-1} suggérant la déprotonation de l'oxygène phénolique, par la coordination métallique comme montré dans d'autres complexes octaédrique analogues [12]. Par conséquent, la décoordination a lieu à travers l'acétyle et l'oxygène phénolique de chaque partie de DHA.

Des spectres théoriques IR, on conclut que le ligand DHA se comporte comme un ligand bidenté coordonnant l'atome métallique par déprotonation de l'oxygène phénolique et l'oxygène carbonyle (du carbonyle d'acétyle).

2.3. Spectre électronique

Les principales transitions électroniques singulet-singulet, les longueurs d'ondes, la force de l'oscillateur et les énergies d'excitations sont données dans le Tableau 4; aussi les spectres électroniques théoriques sont montrés sur la Figure. 3, seules les transitions ayant des valeurs de la force de l'oscillateur plus grandes que 0.001 (u.a) de l'oscillateur sont données dans le Tableau 4. En outre, nous nous concentrons notre discussion sur les transitions prédominantes en pourcentage.

Chacun des trois complexes présente principalement trois bandes d'absorption qui incluent plusieurs transitions électroniques. La bande (C) centrée à 730 nm est plus large pour **[1]**, absorbe à de basses énergies dans la région du visible. Cette transition s'établit entre un mélange de l'orbitale $d(\text{M})$ et de l'orbitale $\pi(\text{L})$ vers l'orbitale $\pi^*(\text{L})$, c'est une transition $38a_g \rightarrow 39a_g$ (HOMO \rightarrow LUMO (98%)), ce qui correspond à une transition de transfert de charge $d \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Cette attribution est basée sur la considération de la localisation de la HOMO de **[1]**.

Tableau 4:

Les transitions électroniques calculées, le pourcentage des contributions dominantes des excitations électroniques, les longueurs d'ondes, force de l'oscillateur et les énergies des excitations des complexes [1], [2] and [3].

Complexe	No	Excitation	%	Longueur d'onde (nm)	Force de l'Oscillateur (a.u.)	Energie d'excitation(eV)	
[1]	9	Bande A					
		HOMO-3 → LUMO+1	60	430	0.0011	2.65	
		HOMO-2 → LUMO+1	31				
	HOMO-5 → LUMO	6					
	8	HOMO-2 → LUMO+1	64	445	0.0024	2.64	
		HOMO-3 → LUMO	31				
	7	HOMO → LUMO+2	97	490	0.0034	2.54	
	1	Bande C					
		HOMO-1 → LUMO	98	730	0.1100	1.49	
	[2]	8	Bande D				
HOMO-3 → LUMO+1			69	380	0.046	3.20	
HOMO-7 → LUMO		29					
7		HOMO-3 → LUMO+1	49	392	0.00287	3.08	
		HOMO-1 → LUMO+1	47				
5		Bande E					
		HOMO-3 → LUMO	92	420	0.0040	2.90	
HOMO-5 → LUMO		7					
3		HOMO-2 → LUMO	95	440	0.0016	2.84	
		HOMO-4 → LUMO	5				
1	Bande F						
	HOMO → LUMO	99	495	0.00293	2.51		
[3]	7	Bande G					
		HOMO-5 → LUMO	42	385	0.0040	3.09	
		HOMO-4 → LUMO	28				
		HOMO-3 → LUMO	10				
	HOMO-3 → LUMO+1	10					
	6	HOMO-1 → LUMO+1	55	385	0.00144	3.05	
		HOMO-2 → LUMO+1	31				
		HOMO-4 → LUMO+1	9				
	3	Bande H					
		HOMO → LUMO	66	415	0.00420	2.78	
HOMO-1 → LUMO	31						
1	Bande I						
	HOMO → LUMO+1	98	465	0.01145	2.66		

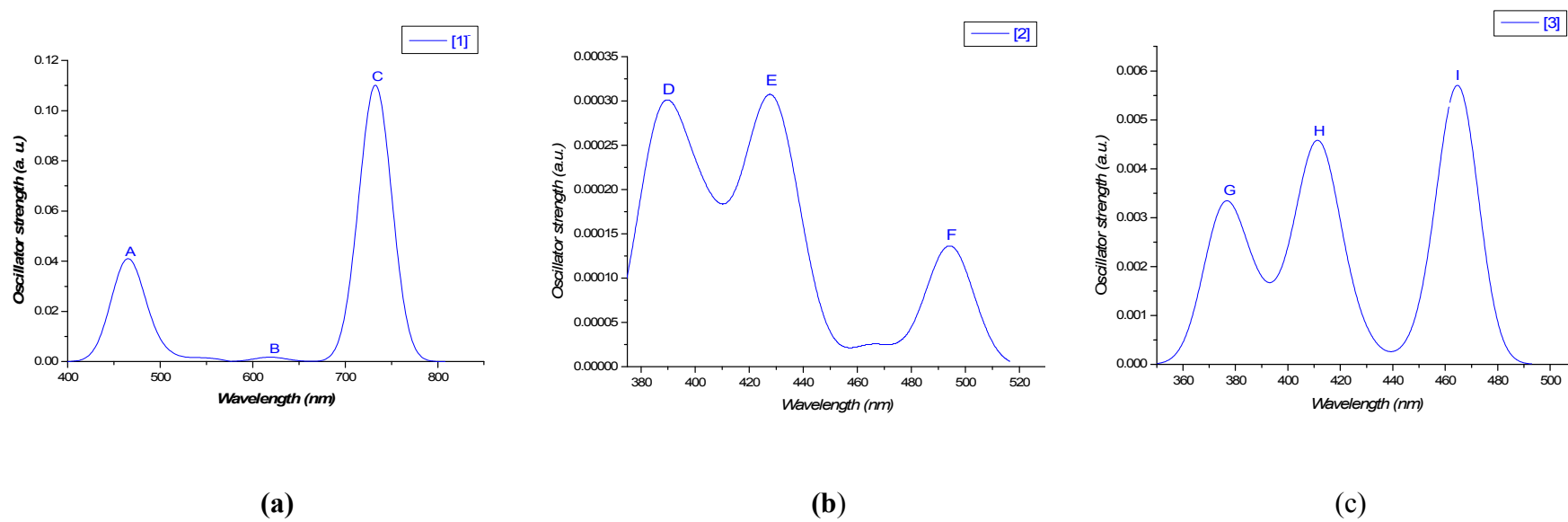


Figure 3. Les spectres électroniques théoriques obtenus pour les complexes [1] (a), [2] (b) et [3] (c).

La deuxième bande importante (A) centrée à 470 nm qui absorbe relativement à une énergie élevée, est moins intense que la bande (C) et peut être attribuée au fort transfert de charge métal-ligand et ligand-métal de ces transitions électroniques.

Les bandes (D) et (G) centrées à 390 et 378 nm pour les complexes [2] et [3], respectivement, absorbent à des énergies élevées, sont considérées comme des transitions électroniques faibles entre les orbitales $d(M)$ et de l'orbitale $\pi(L)$ vers l'orbitale $\pi^*(L)$. En plus, les complexes montrent que les bandes intenses (F) et (I) situées à 495 et 465 nm pour les complexes [2] et [3], respectivement, sont attribuées seulement à l'excitation de type ILCT (HOMO \rightarrow LUMO (99%) pour [2] et HOMO \rightarrow LUMO+1 98(%) pour [3]). Ces attributions basées sur le principe de la localisation des orbitales HOMO, LUMO et LUMO+1 des complexes [2] et [3] qui sont principalement des orbitales π du ligand DHA.

Cependant, les bandes (E) et (H) qui apparaissent à 430 et 415 nm correspondant aux transitions des complexes du zinc et du cadmium, respectivement, sont seulement des transferts de charge intra-ligand π - π^* (ILCT), comme rencontré dans d'autres complexes octaédriques analogues [13]. L'apparition de transitions à des énergies élevées est associé à la dépopulation des orbitales HOMO et HOMO-1 du ligand DHA qui sont faiblement engagées dans la liaison M-DHA.

3. Conclusion

L'arrangement structural des complexes étudiés se compose d'un octaèdre légèrement distordu centré par un métal de transition et entouré de deux ligands bidentés DHA situés en positions équatoriales et des molécules de solvant en positions axiales. Les diagrammes des OM sont d'une configuration à couche-fermée présentant de larges écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les complexes **[1]**, **[2]** et **[3]**. Les distances M-O calculées (DMSO) sont beaucoup plus longues que celles correspondantes aux liaisons M-O (DHA) en accord avec les faibles et fortes interactions, respectivement. Les populations de recouvrement de M-O suivent la tendance $[1] > [1]^- > [2] > [3]$ en accord avec les distances de liaisons. Une analyse de la liaison de ces espèces montre la faiblesse des liaisons M-O (solvant) comparées à celles M-O (DHA). A partir des spectres IR, on peut dire que le ligand DHA se comporte en tant que ligand bidentate coordonné par l'oxygène phénolique déprotoné et de l'oxygène carboxylique du groupe acétyle. Les spectres électroniques, pour le complexe **[1]** montre que les transitions électroniques principales sont de caractère $d(M)$ mélangé aux orbitales $\pi(L)$ vers l'orbitale $\pi^*(L)$, tandis que les transitions électroniques pour **[2]** et **[3]** sont de types MLCT et ILCT, qui sont des transitions faibles en accord avec la localisation des orbitales occupées et vacantes.

4. Détail des calculs

Des calculs DFT ont été effectués du programme de la fonctionnelle de densité d'Amsterdam (ADF) [14], développé par Baerends et coworkers [15]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [16]. Les corrections non-local de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [17,18].

La méthode des gradients développée par Velde et al [15e], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TZP, (c.-à-d., triple- ζ Slater type orbital). Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques de transition [15e]. Pour les systèmes ayant un numéro atomique Z plus grand que 41, l'approximation régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste (ZORA) a été employée [19]. Des calculs de spin unrestricted ont été effectués pour tous les systèmes à couche-ouverte. Des calculs [20] des fréquences de vibration ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont des minimums locaux de l'hypersurface de l'énergie potentielle. Les représentations des structures moléculaires ont été faites en utilisant le programme MOLEKEL4.1 [21]. La méthode TD-DFT [22] utilisant la fonctionnelle (LB94) [23] a été employée pour la détermination des spectres théoriques.

Références

- [1] (a) A. Djedouani, A. Bendaâs, S. Bouacida, A. Beghidja, T. Douadi, *Acta Crystallogr. E* 62 (2006) m133;
(b) A. Bouchama, A. Bendaâs, C. Chiter, A. Beghidja, A. Djedouani, *Acta Crystallogr. E* 63 (2006) m2397.
- [2] (a) M.Z. Chalaça, J.D. Figueroa-Villar, J.A. Ellena, E.E. Dastellano, *Inorg. Chim. Acta* 328 (2002) 45-52;
(b) N.M. Samus, S.P. Yushechenko, A.S. Zotov, V.I. Tsapkov, *Russ. J. Gen. Chem.* 65 (1995) 832;
(c) A. Gelasco, M.L. Kirk, J.W. Kaamf, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1829;
(d) W.Y. Hsieh, C.M. Zaleski, V.L. Pecoraro, P.E. Fanwick, S. Liu, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 228.
- [3] D.S. Rao, M.C. Ganorkar, B.L.S. Rco, V.T. John, *C.A.* 90 (1979) 163159f.
- [4] G. Scheurer, E.H. Pommer, *Ger* 1,224,088 65 (1966) PC14361.
- [5] (a) E. Rincón, M. Yáñez, A. Toro-Labbé, O. Mó, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2531;
(b) A.M. Lamsabhi, M. Alcami, O. Mó, M. Yáñez, J. Tortajada, *ChemPhysChem* 5 (2004) 1871;
(c) C. Trujillo, A.M. Lamsabhi, M. Alcami, O. Mó, M. Yáñez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3229.
- [6] (a) M. Buchs, C. Daul, *Chimia* 52 (1998) 163;
(b) P. Boulet, M. Buchs, H. Chermette, C. Daul, F. Gilardoni, F. Rogemond, C.W. Schläpfer, J. Weber, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 8991;
(c) P. Boulet, M. Buchs, H. Chermette, C. Daul, F. Gilardoni, F. Rogemond, C.W. Schläpfer, J. Weber, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 8999;
(d) S. Farah, H. Korichi, S-M. Zendaoui, J.-Y. Saillard, B. Zouchoune, *Inorg. Chim. Acta* 382 (2009) 3542;
(e) S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bévillon, J.-Y. Saillard, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2048;
(f) M.J. Calhorda, V.F.L.F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 49;
(g) F. Ogliaro, J.-F. Halet, D. Astruc, J.-Y. Saillard, *New J. Chem.* 24 (2000) 257.
- [7] (a) K. Jeyasubramanian, S. Abdul Samath, S. Thambidurai, R. Murugesan, S.K. Ramalingam, *Transition Metal Chem.* 20 (1996) 76;

- (b) N. Raman, A. Kulandaisamy, A. Shunmugasundaram, K. Jeyasubramanian, *Transition Metal Chem.* 26 (2001) 131;
- (c) A. Ghames, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Polyhedron* 25 (2006) 3201.
- [8] (a) N.M. Samus', S.P. Yushchenko, A.S. Zotov, V.I. Tsapkov, *Russ. J. Gen. Chem.* 65 (1995) 105;
- (b) V.N. Patange, B.R. Arbad, V.G. Mane, S.D. Salunke, *Transition Metal Chem.* 32 (2007) 944;
- (c) V.N. Patange, R.K. Pardeshi, B.R. Arbad, *J. Serb. Chem. Soc.* 73 (2008) 1073.
- [9] R.A. Marcus, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1492.
- [10] (a) O. Carugo, C.B. Castellani, M. Rizi, *Polyhedron* 9 (1990) 2061;
- (b) N. Ramarao, V.P. Rao, V.J. Tyaga Raju, M.C. Ganokar, *Ind. J. Chem. A* 24 (1985) 93.
- [11] (a) N.P.G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, New York, 1994;
- (b) M. Barthes, G. De Nunzio, G. Riber, *Synth. Metal* 76 (1996) 337.
- [12] V. Mahalingam, R. Karvembu, V. Chinusamy, K. Natarajan, *Spectrochim. Acta: Part A* 64 (4) (2006) 886.
- [13] (a) N. Chitrapriya, V. Mahalingam, M. Zeller, R. Rayabalan, K. Swaminathan, K. Natarajan, *Polyhedron* 27 (2008) 939;
- (b) A.B.P Lever, *Inorganic Spectroscopy*, second ed., Elsevier, New York, 1989;
- (c) K.N. Kumar, R. Ramesh, Y. Liu, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 457.
- [14] ADF2007.01, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [15] (a) E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros. (b) G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84; (c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acc.* 99 (1998) 391; (d) F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1;
- (e) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
- [16] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200.
- [17] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524;
- (b) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [18] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822; (b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [19] E. van Lenthe, A.W. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943.

- [20] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- [21] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001.
- [22] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [23] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* 49 (1994) 2421.

Chapitre III

La chimie de coordination des métaux de transition à ligand aromatique de l'azulène : Etude théorique en méthode DFT

1. Introduction

L'azulène ($C_{10}H_8$) et ses dérivés [1] sont des molécules fascinantes qui ont attiré l'attention des chimistes théoriciens [2] et expérimentateurs depuis des décennies [3].

En dépit de l'intérêt de longues dates, l'état solide et la structure en phase gazeuse de l'azulène ont été uniquement utilisées très récemment [2e]. L'azulène comme son isomère le naphthalène, est une espèce aromatique qui possède 10 électrons π , mais le degré de délocalisation des électrons π dans cette espèce est moins symétrique. Les formules résonnantes de Lewis 1 et 2 peuvent raisonnablement décrire sa structure ionique en supposant qu'elles ont le même poids statistique. D'autre part, supposant qu'au moins un certain degré de localisation des électrons π existe, c.-à-d. une des formules de Lewis a un plus grand poids que les autres, où une liaison de structure alternée de symétrie C_s peut être considérée. Si les calculs théoriques indiquent que les structures de symétries C_{2v} et C_s sont proches en énergie. Par exemple, les calculs récents en CASSCF ont trouvés la structure de symétrie C_s en tant que minimum de l'état fondamental, tandis que les calculs CASPT2 ont trouvés la structure de symétrie C_{2v} comme seul minimum. Uniformément, avec la faible différence d'énergie trouvée entre les deux structures, la géométrie C_s optimisée au niveau de CASSCF montre une alternance de courtes et longues distances de liaisons C-C associée avec l'interconversion de la structure C_s correspondant aux isomères de types 1 et 2 par un point de culminant pour la symétrie C_{2v} qui s'avère moins stable de 0.5 kcal/mol [2e].

Quelques structures de symétrie C_{2v} (délocalisation) de symétrie C_s (alternance des liaisons) soient assumées, des formules résonnantes additionnelles de Lewis mettant en évidence le caractère zwitterionique de l'azulène devrait être considéré (schéma 1). Les structures III, IV, V, sont le plus fréquemment utilisées. En Supposant que la géométrie de symétrie C_{2v} est délocalisée, ils peuvent être fusionnés dans la formule simple VI. Assumer une délocalisation partielle de la charge positive pour les structures III et IV produit des

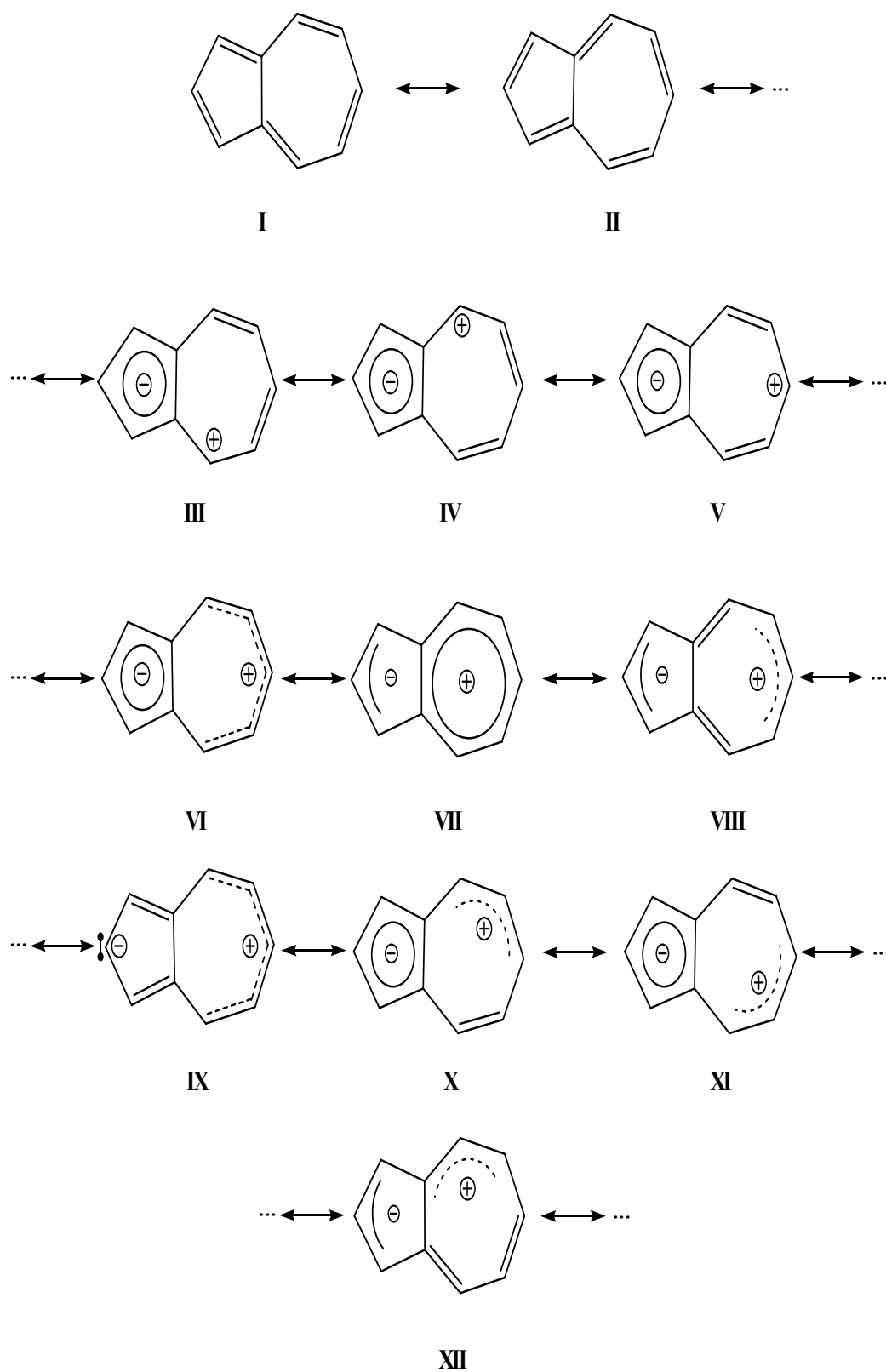


Schéma 1 : Les structures canoniques de Lewis pour le ligand azulène

formules X et XI. Les structures VII et VIII sont également conformes avec la symétrie C_{2v} . La structure VII montre un cycle aromatique du cyclopropylium couplé à un cycle allylique. La structure VIII montre un système anionique et cationique d'allyle couplé aux deux doubles liaisons. La molécule d'azulène peut être décrite par la structure VI et VII comme résultat de la condensation de l'anion du cyclopentadienyle avec un cation du cyclopropylium. Comme dans le cas de VI, des structures VII et VIII peuvent être coupées en plusieurs formes dissymétriques (C_s) montrant les charges positives et/ou négatives localisées. Le caractère zwitterionique de l'azulène est mis en évidence par la bande d'absorption de transfert de charge qui est en accord avec sa couleur bleue. L'azulène est également bien connu pour ses propriétés fluorescentes particulières liées à une transition $S_2 - S_0$ [2f]. En raison de ces propriétés, l'azulène et ses dérivés sont généralement employés dans la conception des matériaux et des dispositifs optiques. De diverses applications des composés azuléniques dans le domaine des sciences de vie sont également connues [3].

L'azulène a 10 électrons π , telle que son isomère naphthalène $C_{10}H_8$, aussi bien que le dianion du pentalène (C_8H_6) et l'anion indenyle (C_9H_7)⁻. Semblablement à ces trois dernières espèces, il se comporte comme un ligand donneur de 2 à 10 électrons π , selon le besoin métallique. Il s'avère que la chimie de coordination de ces trois ligands isoélectroniques est très riche [4-7]. Ils peuvent se lier à deux centres métalliques avec différentes hapticités. Cependant, la chimie structurale expérimentale de coordination de l'azulène est, tout à fait diverse et nous nous attendons à ce que des structures plus originales des complexes d'azulène soient caractérisées à l'avenir. Cette variété résulte de la flexibilité du système π de l'azulène qui se trouve à la limite de la localisation et de la délocalisation, vu la présence de deux cycles de taille très différente (plus que dans le cas de l'indényle) et de son caractère zwitterionique particulier. Lors de ce travail, nous essayerons de fournir une rationalisation aussi complète que possible de la chimie structurale de coordination de l'azulène par les moyens de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sur des séries d'espèces binucléaires de diverses natures et de différents comptes électroniques. La structure électronique et le mode de liaison des composés caractérisés seront décrits, ainsi que pour les espèces hypothétiques, dont plusieurs entre elles ayant été calculées assez stables pour être isolées, c.-à-dire satisfont les critères de viabilité de la molécule comme définis par Hoffmann et al [8]. Toutes les structures optimisées ont été caractérisées comme des minimums de l'hypersurface

de l'énergie potentielle obtenus par des calculs de fréquences de vibration (voir les détails de calculs).

2. Considérations électroniques

Le ligand azulène est un donneur potentiel de 10 électrons π , mais le nombre d'électrons réellement donné au métal dépend de l'hapticité du métal et par conséquent, il peut être inférieur ou égale à 10. Ainsi, nous emploierons dans ce qui suit deux comptes d'électron différents pour les composés étudiés.

(1) Le nombre total des électrons (NTE) qui est la somme de tous les électrons qui peuvent être donnés par le ligand azulène ; les électrons de valence du métal dans son état réel d'oxydation et les électrons donnés par les autres ligands. Par exemple dans le cas de $(\text{CO})_3\text{M}(\text{Az})$ (Az = azulène) $\text{NET} = (3 \times 2) + n + 10$, où n est le nombre d'électrons de valence du M(0). Le (NTE) est indicatif de la richesse en électrons de la molécule.

(2) Le nombre d'électrons de valence métalliques (EVM) qui correspond au nombre d'électrons appartenant uniquement à la sphère métallique. Ce nombre dépend de l'hapticité de l'azulène. Par l'exemple dans le cas de $(\text{CO})_3\text{M}(\eta^5\text{-Az})$ ou tous les atomes de carbone de cycle C_5 sont liées à M, l' azulène se comporte en tant que donneur de 6-électrons, donc $\text{MVE} = (3 \times 2) + n + 6$ ce qui indique la richesse d'électron métalliques. Il est le plus souvent égale à 18 et toujours inférieur ou égal à NTE.

2.1. La molécule libre de l'azulène

La géométrie de l'azulène libre a été optimisée au même niveau de calculs DFT que les complexes étudiés afin de comparer leurs données à celles du ligand complexé. À ce niveau de calculs, la structure moléculaire de l'état fondamental s'est avérée de symétrie C_{2v} . Les distances optimisées sont données sur le Schéma 2.

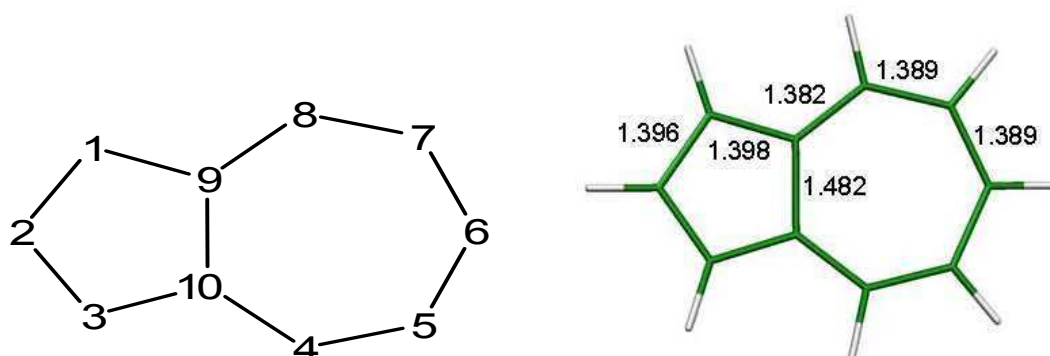


Schéma 2: Les distances optimisées en symétrie C_{2v} à l'aide de la méthode DFT obtenues pour l'azulène (en Å)

Comme dans les calculs effectués à un niveau plus élevé qui sont précédemment rapportés [2e], toutes les distances C-C sont de l'ordre de 1.39 Å (une valeur qui correspond à une distance formelle d'ordre 1.5), tandis que la liaison centrale C(9)-C(10) montre une distance plus longue d'ordre 1 (1.482 Å). C'est un indicatif statistique substantiel pour les formules 1 et 2 de l'arrangement 1.

Le diagramme des OM de type π de l'azulène est représenté sur la Figure 1. Il montre un écart énergétique significatif séparant la HOMO est centrée sur le cycle C_5 , alors que la LUMO est centrée sur le cycle C_7 . C'est la transition optique de la HOMO vers la LUMO qui est associée à la forte couleur bleue de l'azulène. Cette situation fait que le cycle C_5 est un meilleur donneur d'électrons π que le cycle C_7 , alors que ce dernier est un meilleur accepteur π . Les ensembles des OM occupés se répartissent selon une représentation $3 \times b_1$ et $2 \times a_2$.

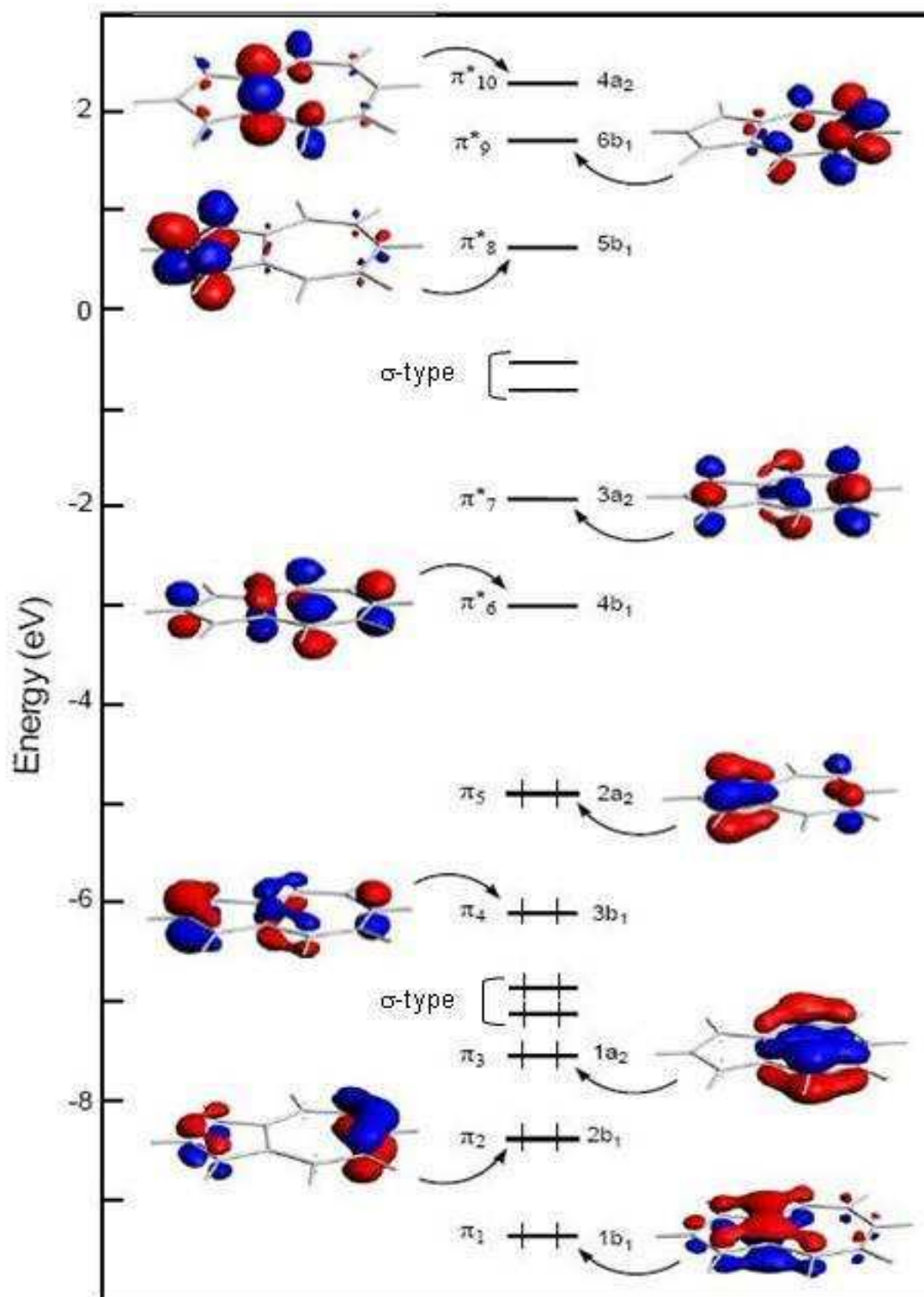


Figure 1: Le diagramme des OM π de l'azulene en symétrie C_{2v}

3. Complexes bi-métalliques de l'azulène

3.1. Les complexes à NTE = 34.

Structurellement les complexes dinucléaires ont des comptes aux NTE variant de 34 à 38 [9-25]. Tous les composés connus à 34-NTE adoptent des structures ayant une conformation *syn* à part deux exceptions (espèces hétéronucléaires) [14], du type général $(ML_3)_2(\eta^5, \eta^5\text{-Az})$ ($M = Cr, Mo, W$) [9-14]. Dans ces complexes la distance M-M suggère l'existence d'une faible liaison métal-métal. Un des deux métaux est pentacoordiné au cycle C_5 et l'autre est pentacoordiné au cycle C_7 (C(4) à C(8)). Dans un tel mode de coordination, le ligand azulène, est décrit par la structure de Lewis VI de l'arrangement 1. Le ligand azulène donne ses 6 électrons π à l'atome métallique coordiné au cycle C_5 et ses 4 électrons pour celui en coordination avec le cycle C_7 . Ainsi, le compte global d'EVM est de 34. Nous avons prouvé que ce compte électronique particulier est le meilleur pour fournir la stabilité à couche-fermée aux complexes dinucléaires relatifs aux exemples typiques du pentalène [5] qui sont *anti*-(Cp*Fe) $_2(\eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)$ [26] et *syn*-et *anti*-[(CO) $_3$ M] $_2(\eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)$ ($M = Re, Mn$) [27].

En effet, ces espèces montrent un grand écart énergétique HOMO/LUMO bien qu'elles soient formellement déficientes en électrons par rapport à la règle de 18-électron. "Le déficit en électrons" est associé avec les combinaisons vacantes des OA du métal qui sont non-liantes en respectant ce qui concerne les interactions métal-ligand mais qui est fortement liées à son grand caractère s et p.

L'existence de cette combinaison hybride élevée non-liante est due au fait qu'il y a six combinaisons hybrides métalliques acceptrices et seulement cinq orbitales donneuses de type π sur le ligand conjugué.

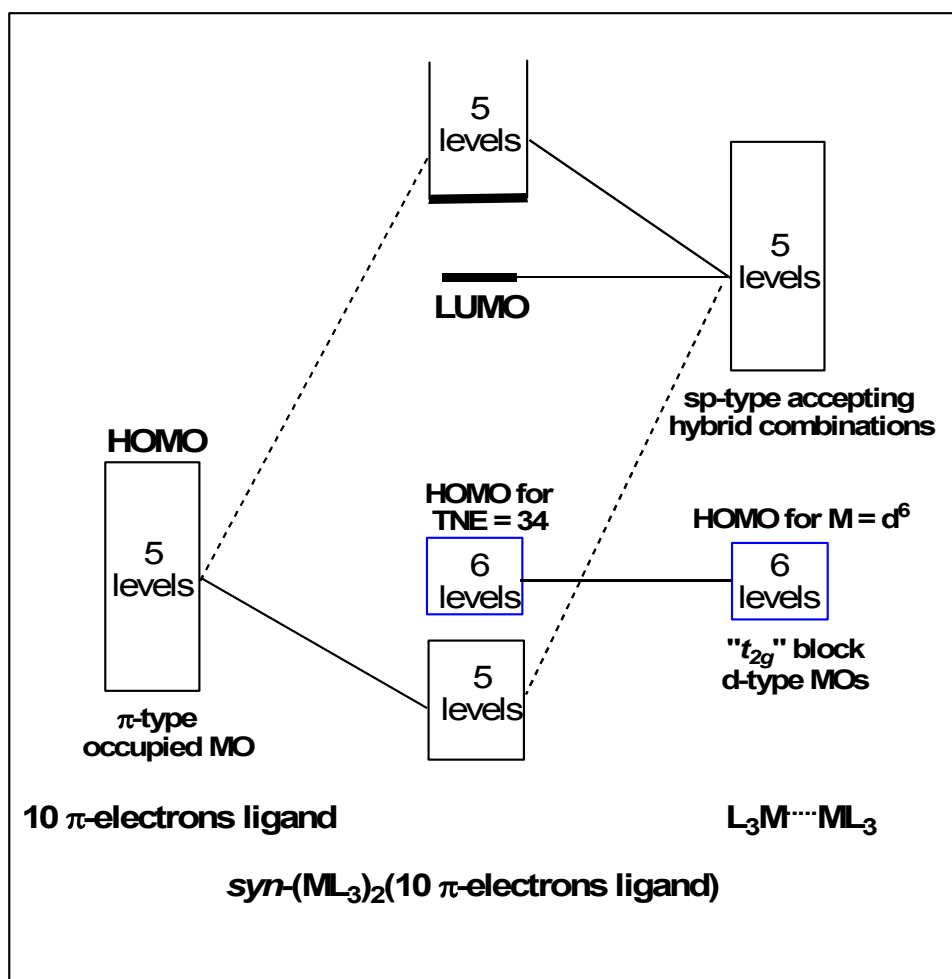


Figure 2. Diagramme Simplifié des OM pour les complexes $(\text{ML}_3)_2(10 \text{ électrons } \pi \text{ du ligand})$ à NTE =34 où le métal est d^6 .

Cette situation est représentée sur la Figure 2. Ainsi le compte 34-NTE/34-EVM n'exige pas une liaison formelle métal-métal pour satisfaire le principe de la couche-fermée. Néanmoins, les conformations *syn* analogues connues pour le pentalène montrent une courte distance non-liante métal-métal [26]. Cette tendance est bien plus prononcée dans tous les complexes caractérisés à 34-NTE (ML_3) ($\text{M-M} = 3.2\text{-}3.3 \text{ \AA}$; pour $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) [9-14].

Les modèles $[\text{M}(\text{CO})_3]_2\text{Az}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo}$), $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)]_2(\text{Az})$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Az})$, $(\text{MCp})_2\text{Az}$, et $\{[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Rh}(\text{CO})_2](\text{Az})\}^+$ à NTE =34 ont été étudiés. Les configurations *syn* et *anti* ont été considérées. Les données principales calculées sont regroupées dans le Tableau 1 et quelques structures appropriées sont représentées sur la

Figure 3. Toutes les structures homonucléaires *anti* et *syn* optimisées montrent un mode de coordination η^5, η^5 -Az.

Une certaine déviation de la symétrie idéale C_3 est obtenue lorsqu'il s'agit des structures *anti*-(MnCp)₂(η^5, η^5 -Az) et *syn*-[Mo(C₆H₆)]₂(η^5, η^5 -Az) et est associée aux rotations des ligands Cp et C₆H₆, respectivement. Tous les complexes homonucléaires calculés s'avèrent plus stables dans la configuration *syn*, un résultat entièrement conforme avec les structures expérimentales connues [9-13]. La préférence pour la configuration *syn* est due à la présence d'une faible interaction attractive M-M résultant du mélange de la combinaison hybride vacante s/p (Figure 2) dans certaines combinaisons faiblement occupées M-M liantes/antiliantes des "t_{2g}". La différence d'énergie entre les configurations *syn* et *anti* donne un ordre de grandeur de l'énergie de liaison Métal-Métal (~10 kcal/mol), une valeur loin d'être négligeable. Dans le cas du NTE =34, dans l'espèce isoélectronique (ML₃)₂(η^5, η^5 -pentalène), cette interaction est plus faible et généralement dominée par des répulsions stériques de sorte que la configuration *anti* soit calculée plus stable que la configuration *syn* [5]. La raison d'une liaison métal-métal plus forte dans le cas des dérivés azuléniques à NTE =34 est liée à sa dissymétrie et que le métal lié au cycle C₇ est formellement pentacoordiné à 16- EVM qui a une orbitale hybride de type σ vacante adaptée à accepter des électrons de l'orbitale occupée d_{x²-y²} (t_{2g}) de l'autre atome métallique qui est hexacoordiné ayant une configuration électronique à 18-électrons. Si cette interaction serait présente et les liaisons M-M simples seraient présentes, les deux métaux seraient à 18-EVM. Cependant le recouvrement faible et la grande différence d'énergie entre les deux orbitales métalliques impliquées permettent seulement une liaison faible. Les données géométriques calculées, en particulier la distance M-M est en accord avec les données rapportées par les structures obtenues par diffraction des rayons X (Tableau 1) [9-13].

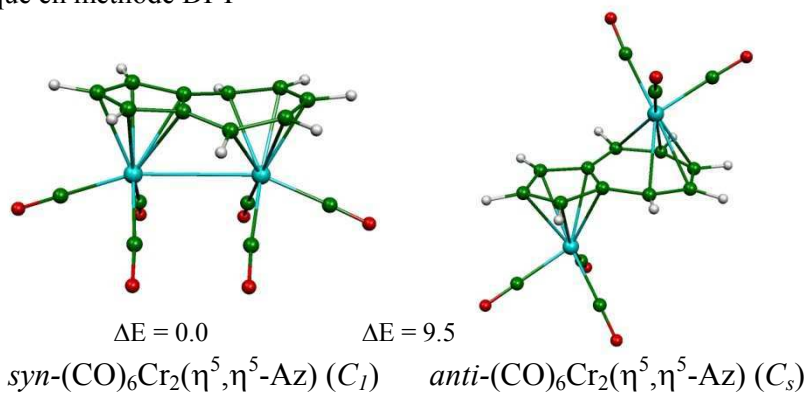
Tableau 1. Les données calculées pour les complexes à 34-TNE. Les Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	(CO)₆Cr₂Az (S = 0) TNE = 34		(η⁶-C₆H₆)₂Mo₂Az (S = 0) TNE = 34		[(CO)₃Cr][(η⁶-C₆H₆)Mo]Az (S = 0) TNE = 34		(Cp)₂Mn₂Az (S = 0) TNE = 34		[(CO)₂Rh][(η⁶-C₆H₆)Mo](Az)⁺ (S = 0) TNE = 34	
	<i>syn</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _i)	<i>anti</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _s)	<i>syn</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _i)	<i>anti</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _s)	<i>syn</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _i)	<i>anti</i> (η ⁵ , η ⁴) (C _i)	<i>syn</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _s)	<i>anti</i> (η ⁵ , η ⁵) (C _i)	<i>syn</i> (η ⁵⁺¹ , η ⁴) (C _i)	<i>anti</i> (η ⁵⁺² , η ³) (C _i)
HOMO/LUMO gap (eV)	1.88	0.85	1.32	0.95	1.75	1.30	1.90	1.52	1.95	1.90
L' energie relative des isomers (kcal/mol)	0.0	9.5	0.00	8.9	0.0	15.1	0.0	9.1	0.0	12.8
M(1)-M(2) (Å)	3.154 (3.262) ^d	-	3.437	-	3.177 (3.178) ^e	-	3.436	-	3.037 (3.011) ^e	-
M(1)-C(1) (Å)	2.298 (2.234)	2.137	2.342	2.315	2.321 (2.336)	2.358	2.075	2.096	2.244 (2.232)	2.308
M(1)-C(2) (Å)	2.162 (2.207)	2.111	2.286	2.307	2.301 (2.279)	2.362	2.046	2.108	2.331 (2.330)	2.407
M(1)-C(3) (Å)	2.298 (2.237)	2.137	2.283	2.315	2.286 (2.202)	2.278	2.075	2.210	2.353 (2.309)	2.309
M(1)-C(9) (Å)	2.200 (2.246)	2.177	2.355	2.321	2.316 (2.144)	2.256	2.130	2.096	2.154 (2.094)	2.147
M(1)-C(10) (Å)	2.200 (2.242)	2.177	2.278	2.321	2.294 (2.330)	2.171	2.130	2.096	2.302 (2.309)	2.145
M(2)-C(4) (Å)	2.301 (2.422)	2.264	2.534	2.362	2.376	-	2.209	2.108	-	-
M(2)-C(5) (Å)	2.212 (2.249)	2.117	2.304	2.286	2.220 (2.286)	2.251	2.157	2.210	2.242 (2.223)	2.270
M(2)-C(6) (Å)	2.162 (2.208)	2.123	2.245	2.279	2.156 (2.173)	2.164	2.191	2.108	2.252 (2.201)	2.166
M(2)-C(7) (Å)	2.212 (2.244)	2.264	2.264	2.286	2.205 (2.160)	2.167	2.157	2.210	2.244 (2.215)	2.272
M(2)-C(8) (Å)	2.301 (2.444)	2.264	2.362	2.362	2.302 (2.252)	2.250	2.209	2.210	2.297 (2.261)	-
M(1)-C(4) (Å)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.451
M(1)-C(8) (Å)	-	-	-	-	(2.420)	-	-	-	2.440 (2.409)	2.457
C(1)-C(9)-C(10)-C(4) (°)	176	174	177	178	175	174	163	159	165	168

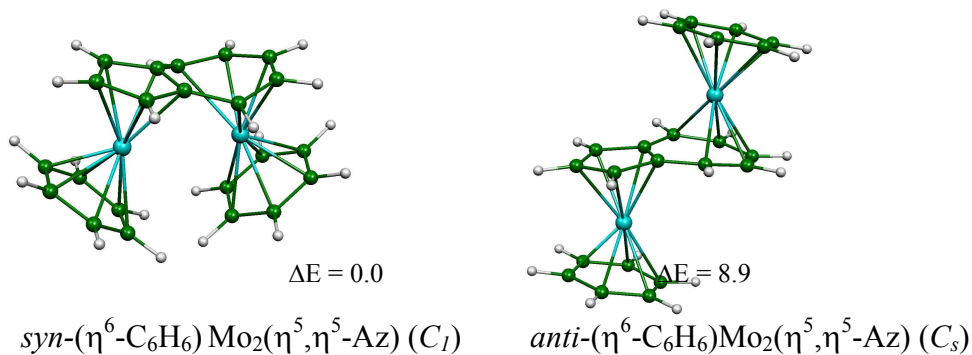
^d Ref 19

^e Ref 24

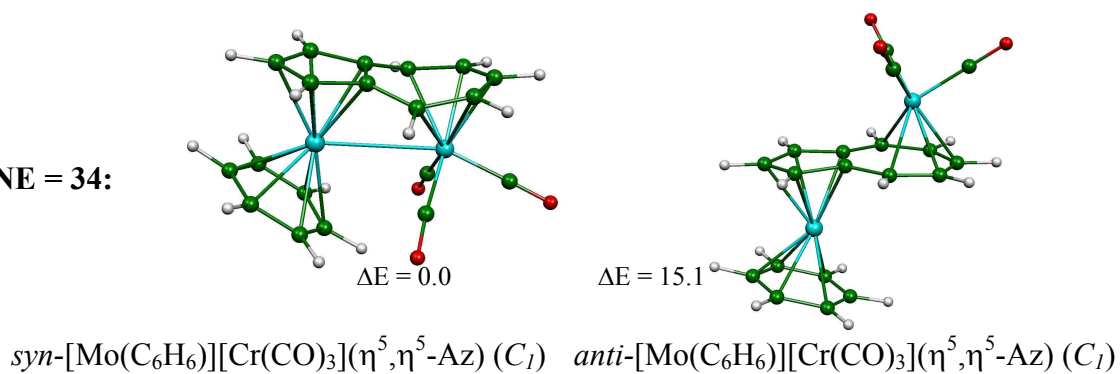
TNE = 34:



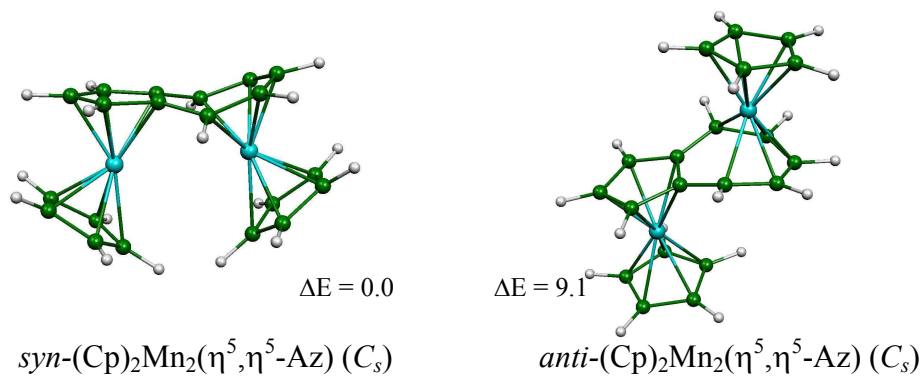
TNE = 34:



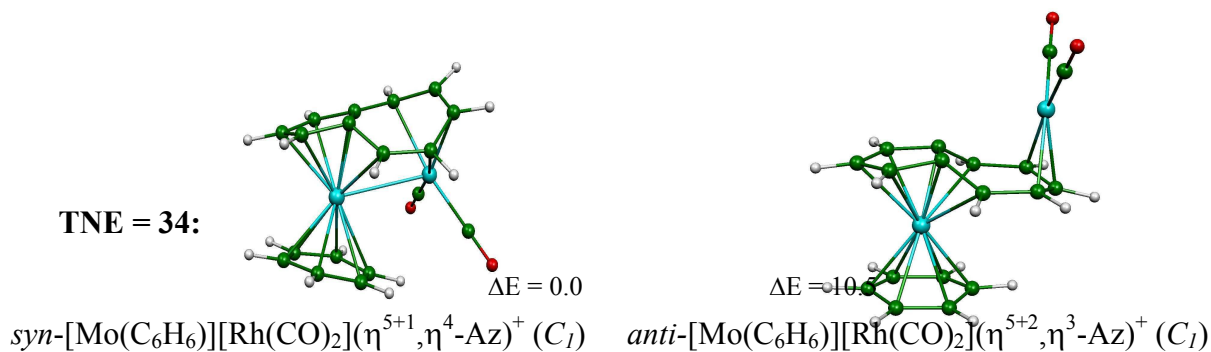
TNE = 34:



TNE = 34:



TNE = 34:



Deux espèces hétéronucléaires à NTE = 34, à savoir le *syn*-Mo(C₆H₆)[Cr(CO)₃](Az) et le {*syn*-[Mo(C₆H₆)[Rh(CO)₂](Az)}⁺, ont été structurellement caractérisés [14]. Dans les deux complexes, l'atome de Mo adopte l'haptacité η^{5+1} , tandis que l'autre métal dissymétriquement tétracoordiné au cycle C₇, suggérant que le ligand azulène est mieux décrit par la structure I de Lewis de la Figure 1. Nous avons optimisé les isomères *syn* et *anti* du [Mo(C₆H₆)[Cr(CO)₃](Az) et du [Mo(C₆H₆)[Rh(CO)₂](Az)}⁺ supposant que l'atome de Mo coordiné au cycle C₅, comme celui expérimentalement observé [14].

Il est intéressant, que pour la symétrie C₁, la structure optimisée de l'isomère *syn* de [Mo(C₆H₆)[Cr(CO)₃](Az) montre une haptacité η^5, η^5 régulière (contrairement à la structure expérimentale montrant un mode de coordination η^{5+1}, η^4), tandis que l'isomère *anti* qui est moins stable adopte un mode de coordination de type η^{5+1}, η^4 . Ces résultats illustrent la grande flexibilité de la coordination du fragment Mo(C₆H₆). La structure obtenue pour l'isomère *syn* de [Mo(C₆H₆)[Rh(CO)₂](Az)}⁺ montre une haptacité de type η^{5+1}, η^4 et est très proche de l'expérimental. De l'autre côté, l'optimisation de la conformation *anti* rapportée sur la structure originale d'une symétrie proche de C_s, dans laquelle l'atome de Mo est coordonnée au cycle C₅ et (plus faiblement) à (C4) et (C8) (haptacité η^{5+2}) et l'atome de Rh est coordonné de manière η^3 à C(5), C(6) et C(7) (Tableau 6 et Figure 5). L'analyse de la structure électronique de cet isomère {*anti*-[Mo(C₆H₆)[Rh(CO)₂](η^{5+2}, η^3 -Az)}⁺ indique que les atomes de Mo et de Rh sont mieux décrits par des états d'oxydation +II et +I, respectivement. Le ligand azulène est formellement un dianion décrit par la structure de Lewis de l'arrangement 3. Ainsi, Mo(II) et Rh(I) sont des centres métalliques hexacoordinés ayant des configurations 18-EVM et 16-EVM, respectivement. L'isomère *anti* étant seulement moins stable par 10.5 kcal/mol que le *syn*, il devrait être possible de le caractériser expérimentalement avec ce nouveau mode de coordination.

3.2. Complexes à NTE = 36.

À part deux exceptions, tous les complexes dinucléaires à NTE = 36 sont structurellement caractérisés avec des ligands azulénique qui sont de type (ML₂)(ML₃) (η^5, η^3 - Az) (M = Fe, Ru), [15-21]. Ces composés montrent une liaison simple métal-métal régulière (M-M = 2.8 –

2.9 Å), avec l'unité ML_2 pentacoordinée au cycle C_5 et l'unité ML_3 coordonnés aux atomes C(4), C(5) et C(6) du cycle C_7 . Ainsi, l'azulène coordonné est mieux décrit par la formule XI de la Figure 1 et agit en tant que donneur de 8-électrons au système métallique, la double liaison C(7)=C(8) reste non coordonnée. Par conséquent, ces complexes à NTE =36 sont des espèces avec 34-EVM. L'existence d'une liaison simple M-M permet aux deux centres métalliques de satisfaire la règle de la couche-fermée à 18-électrons. On devrait noter que si le ligand azulène ayant une haptacité η^5, η^5 donnait tous ses 10 électrons π au centre métallique, là n'y aurait pas besoin d'une liaison M-M pour atteindre le compte des 18-électrons pour chaque centre métallique. L'optimisation des modèles *syn*- $[M(CO)_2][M(CO)_3](Az)$ (M = Fe, Ru) mènent à des géométries semblables aux structures expérimentales connues c.-à-d. montrant l'haptacité de type η^5, η^3 et la présence d'une liaison M-M. Leurs écarts HOMO-LUMO calculés sont grands, induisant une stabilité thermodynamique significative (voir le Tableau 2 et le Figure 4). Contrairement, quand la symétrie C_s est appliquée, l'optimisation donne lieu à une haptacité η^5, η^5 et aucune liaison M-M n'est présente. Cette structure, qui est instable en accord avec la déformation vers un minimum antisymétrique η^5, η^3 , qui se trouve entre 35 et 36 kcal/mol au-dessus du minimum global pour M = Fe et Ru, respectivement. D'une manière surprenante, la structure hypothétique optimisée pour la configuration *anti* (voir Tableau 2 et Figure 4) montre le même mode de coordination que dans le cas de la configuration *syn*, bien qu'aucune liaison M-M ne soit possible. Ainsi l'atome métallique coordonné au cycle C_7 préfère maintenir son compte à 16-EVM plutôt que de vérifier la règle des 18-électrons en coordonnant le cycle C_7 avec un mode de coordination η^5 . Uniformément, la configuration *anti* est sensiblement moins stable que celle du *syn*. La liaison M-M dans la configuration *syn* peut être préférée par la différence d'énergie entre les isomères *syn* et *anti*, c.-à-d., ~28 kcal/mol pour M = Fe ou Ru. L'existence d'une liaison métal-métal forte dans les complexes *syn*- $M(CO)_2[M(CO)_3](\eta^5, \eta^3-Az)$ (M = Fe, Ru) est due au fait que les deux atomes métalliques soient dans un environnement pyramidal, de ce fait et ayant une bonne orientation de l'orbitale hybride d/s/p vers l'autre métal pour faire une liaison à 2-électrons/2-centres. Dans le cas de l'espèce $(ML_3)_2(Az)$ isoélectronique, dans laquelle le métal coordonnant le cycle C_5 utilisant l'hybride liée au ligand supplémentaire.

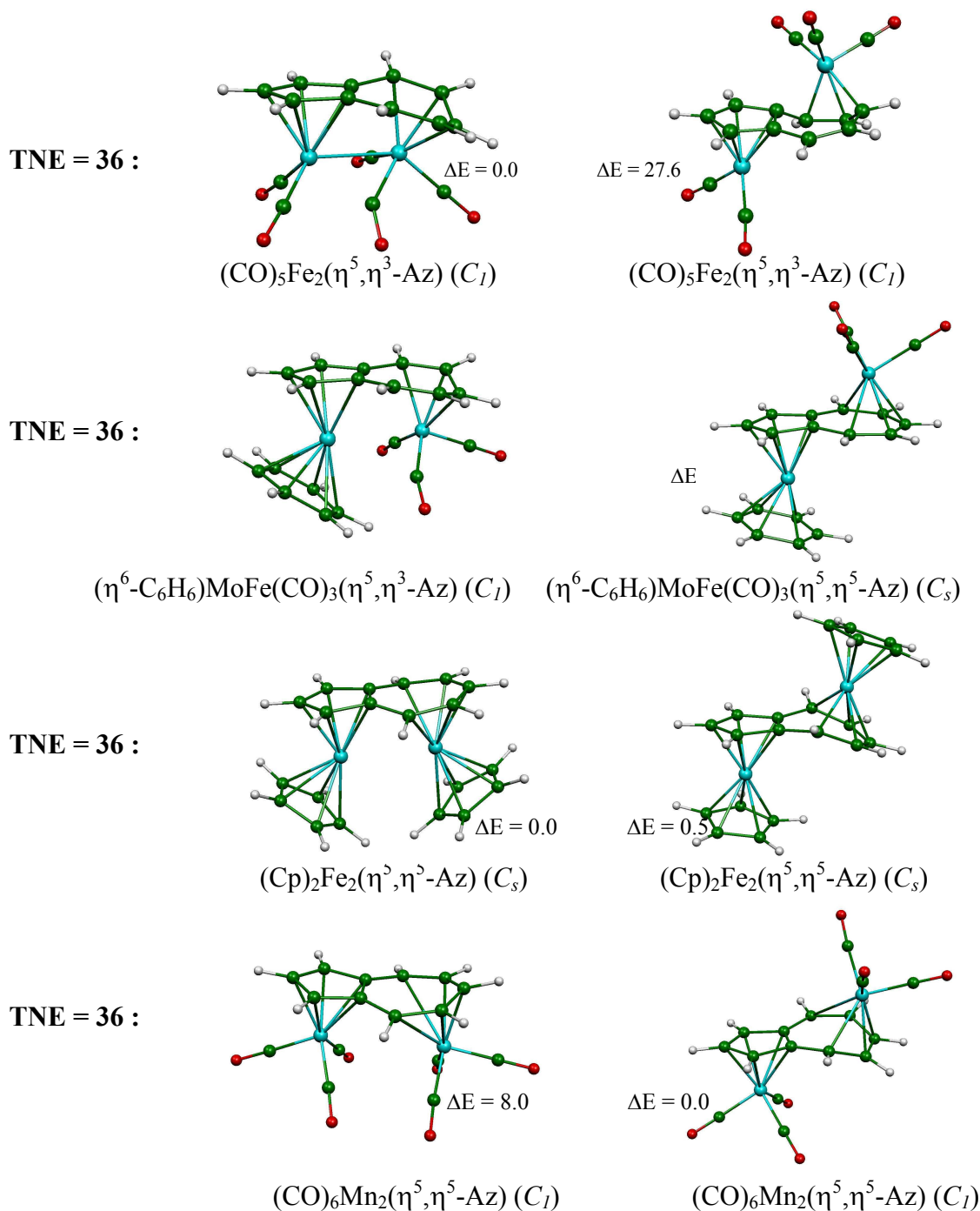


Figure 4. Structures moléculaires optimisées des complexes L_nM_2Az à NTE = 36. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

Tableau 2 Les données calculées pour les complexes à 36-TNE. Les Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	$(\text{CO})_5\text{Fe}_2\text{Az} (\text{S} = 0)$ TNE = 36		$(\text{CO})_5\text{RuAz} (\text{S} = 0)$ TNE = 36		$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{MoFe}(\text{CO})_3$ (S=0)TNE = 36		$(\text{CO})_6\text{Mn}_2\text{Az} (\text{S} = 0)$ TNE = 36		$(\text{CpFe})_2\text{Az} (\text{S} = 0)$ TNE = 36	
Apticité et symétrie moléculaire de l'Azulène	<i>syn</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>anti</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>syn</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>anti</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>syn</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>anti</i> (η^5, η^5) (C_s)	<i>syn</i> (η^5, η^5) (C_1)	<i>anti</i> (η^5, η^5) (C_1)	<i>syn</i> (η^5, η^5) (C_s)	<i>anti</i> (η^5, η^5) (C_s)
HOMO/LUMO gap (eV)	2.18	1.44	2.29	2.30	1.69	1.13	3.11	2.52	2.12	1.94
L' énergie relative des isomers (kcal/mol)	0.0	27.6	0	28.2	0.0	12.1	8.0	0.0	0.0	0.5
M(1)-M(2) (Å)	2.702 (2.805) ^f	-	2.934 (2.911) ^g	-	3.022 (3.092) ^h	-	4.299	-	4.210	-
M(1)-C(1) (Å)	2.103 (2.092)	2.066	2.324 (2.249)	2.271	2.312 (2.286)	2.313	2.132	2.148 (2.151) ⁱ	2.030	2.035
M(1)-C(2) (Å)	2.096 (2.111)	2.066	2.295 (2.250)	2.244	2.283 (2.276)	2.317	2.118	2.106 (2.178)	2.016	2.016
M(1)-C(3) (Å)	2.114 (2.110)	2.070	2.285 (2.237)	2.245	2.306 (2.294)	2.313	2.134	2.130 (2.156)	2.030	2.035
M(1)-C(9) (Å)	2.173 (2.104)	2.120	2.417 (2.243)	2.417	2.366 (2.323)	2.294	2.127	2.176 (2.178)	2.051	2.054
M(1)-C(10) (Å)	2.201 (2.120)	2.108	2.352 (2.254)	2.417	2.336 (2.333)	2.294	2.129	2.163 (2.186)	2.051	2.054
M(2)-C(4) (Å)	2.091 (2.170)	2.077	-	2.239	2.126 (2.139)	2.392	2.209	2.245 (2.283)	2.091	2.102
M(2)-C(5) (Å)	2.025 (2.094)	2.025	2.445	2.196	2.024 (2.062)	2.247	2.139	2.113 (2.142)	2.004	2.019
M(2)-C(6) (Å)	2.171 (2.191)	2.150	2.277 (2.285)	2.288	2.197 (2.255)	2.168	2.145	2.129 (2.124)	2.033	2.040
M(2)-C(7) (Å)	-	-	2.202 (2.196)	-	-	2.247	2.141	2.112 (2.131)	2.044	2.019
M(2)-C(8) (Å)	-	-	2.302 (2.317)	-	-	2.392	2.209	2.230 (2.274)	2.091	2.102
M(2)-C(9) (Å)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	-	2.258	-	2.377	-	-	-	-	-	-
C(1)-C(9)-C(10)-C(4) (°)	168	162	169	165	179	175	174	173	177	165

^f Ref 15, ^g Ref 18, ^h Ref 14, ⁱ Ref 22

Dans ce cas, seulement la liaison faible métal-métal si elle est possible, impliquant la donation d'une seule paire contractée " t_{2g} " sur le métal coordonnant le cycle C_5 accepteur de l'hybride sur le métal coordonné en η^3 . C'est ce qui se produit dans le *syn*-[Mo(C₆H₆)]Fe(CO)₃]₂(η^5, η^3 -Az) hétéronucléaire du complexe à NTE =36 dont la structure des rayons X est connue [24]. La distance Mo-Fe expérimentale (3.09 Å) est indicative d'une liaison faible. Les calculs reproduisent bien la structure déterminée expérimentalement par diffraction des rayons X de la structure *syn*-[Mo(C₆H₆)]Fe(CO)₃]₂(η^5, η^3 -Az) et confirment l'existence d'une liaison faible métal-métal. Ainsi la structure *syn*-[Mo(C₆H₆)]Mn(CO)₃]₂(η^5, η^3 -Az) du complexe à NTE =36/EVM-34 et le complexe *syn*-[Fe(CO)₂][Fe(CO)₃](η^5, η^3 -Az) diffèrent seulement par la force de leur liaisons métal-métal. Cependant, les isomères *anti* de [Mo(C₆H₆)]Fe(CO)₃]₂(Az) et [Fe(CO)₂][Fe(CO)₃](Az) moins stables diffèrent par leur modes de coordination, tandis que dans le dernier, l'atome de Fe coordonné- η^3 est un centre à 16-électrons.

Un autre complexe à NTE = 36 (ML₃)₂(Az) a été structurellement caractérisé, à savoir l'*anti*-[Mn(CO)₃]₂(η^5, η^5 -Az) [22]. Dans ce composé, tous les électrons π de l'azulène sont donnés aux métaux de sorte que chacun d'eux ait un compte de 18-EVM et n'a plus besoin d'une liaison métal-métal. La géométrie optimisée est en parfait accord avec la structure expérimentale (Tableau 2 et Figure 4). Elle est légèrement déformée loin de la symétrie C_5 pour réduire les répulsions stériques entre les ligands carbonyliques. Puisque le cycle C_5 donne 6 électrons à Mn(1) et le cycle C_7 donne 4 électrons à Mn(2), les états d'oxydation formels des métaux sont +I pour Mn(1) et - I pour le Mn(2). Ceci est reflété par les charges nettes de Mulliken calculées qui sont de l'ordre de +0.27 et -0.57 pour Mn(1) et Mn (2), respectivement. L'isomère *anti* est plus stable de 8 kcal/mol que l'isomère *syn* qui montre le même mode de coordination η^5, η^5 . La différence principale entre les structures *syn*-[Mn(CO)₃]₂(η^5, η^5 -Az) (NTE =36) et *syn*-[Cr(CO)₃]₂(η^5, η^5 -Az) (NTE =34) (la Figure 5) est qu'une interaction faible M-M existe dans le dernier cas (Cr-Cr = 3.15Å), tandis que l'interaction M-M est répulsive dans le premier (Mn-Mn = 4.30 Å). Les calculs sur le modèle isoélectronique (FeCp)₂(Az) mènent à des résultats semblables. Ainsi, l'existence de plus ou moins de liaisons fortes métal-métal dans l'espèce à NTE = 36 dépend en grande partie de la nature des unités ML_n.

3.4. Les complexes aux 38, 40 et 42-NTE.

Deux types différents de complexes du cobalt à NTE = 38 ont été structurellement caractérisés. Le premier est exemplifié par l'*anti*-[Co(PMe₃)₂][Co(PMe₃)₃](η^5, η^3 -Az) [24].

C'est une espèce à 36-EVM saturée (aucune liaison M-M) directement liée à celle du *syn*-[Fe(CO)₂][Fe(CO)₃](η^5, η^3 -Az) 36-NTE/34-EVM complexe (le lien fort M-M, voir ci-dessus). Les calculs sur le modèle [Co(CO)₂][Co(CO)₃](Az) ont reproduit le mode expérimentalement observé de coordination η^5, η^3 pour les isomères *syn* et *anti* se situent très étroitement dans la même fourchette d'énergie (Tableau 3, la Figure 5). Le deuxième type correspond à la série *anti*-(CoCp')₂(η^4, η^4 -Az*) (Cp' = C₅H₂^tBu₃, Az* = azulène ou azulène substitué) [23]. D'une manière intéressante, une recherche minutieuse dans la base de données Cambridge pour les structures caractérisées expérimentalement [28] correspondant à trois structures déterminées par diffraction des Rayon X [23] ont montré deux modes de coordination différents η^4, η^4 . Considérant que les atomes coordinés au cycle C₅ sont C(9), C(1), C(2) et C(3) dans les trois composés, ceux au cycle C₇ sont C(5), C(6), C(7) et C(8) (structure **a**) pour deux d'entre eux et C(10), C(4), C(5) et C(6) (structure **b**) dans le troisième. Dans les deux cas le ligand azulénique coordonné est mieux décrit par la structure de Lewis I (l'arrangement 1) et donne 4 électrons à chaque centre métallique. Les calculs sur l'*anti*-(CpCo)₂Az reproduit la structure **a** comme une structure de plus basse en énergie. D'autre part, toutes les tentatives pour optimiser la structure **b** mènent à un mode de coordination différent (**c**) mieux décrit comme η^5, η^3 , dans lequel le métal Co(2) est lié à C(4), C(5), et C(6). La petite différence d'énergie entre les conformations **a** et **c** suggère leur interconversion facile en solution à la température ambiante. Dans le cas de la configuration *syn*, un minimum unique comme étant η^5, η^3 , avec les deux unités CpCo de se trouver le plus loin possible l'un de l'autre pour réduire les répulsions stériques. Clairement, cet isomère déficient en électrons est d'énergie plutôt élevée et a peu de chance d'être isolé. Nous avons essayé de rechercher une structure du type **b** isoélectronique et les modèles hypothétiques moins stériques appelés [M(CO)₃]₂(Az) (M = Fe, Ru), mais un seul minimum a été trouvé pour la structure de type **a**, dans les configurations *syn* et *anti*, où l'isomère *anti* (Tableau 3) étant le plus stable par 3.1 kcal/mol et 4.2 kcal/mol pour M = Fe et Ru respectivement. Ainsi, le mode de coordination de

ces complexes à NTE = 38 est très sensible à la nature du fragment Ml_n et à la nature et à la position des substituants placés sur le ligand azulénique.

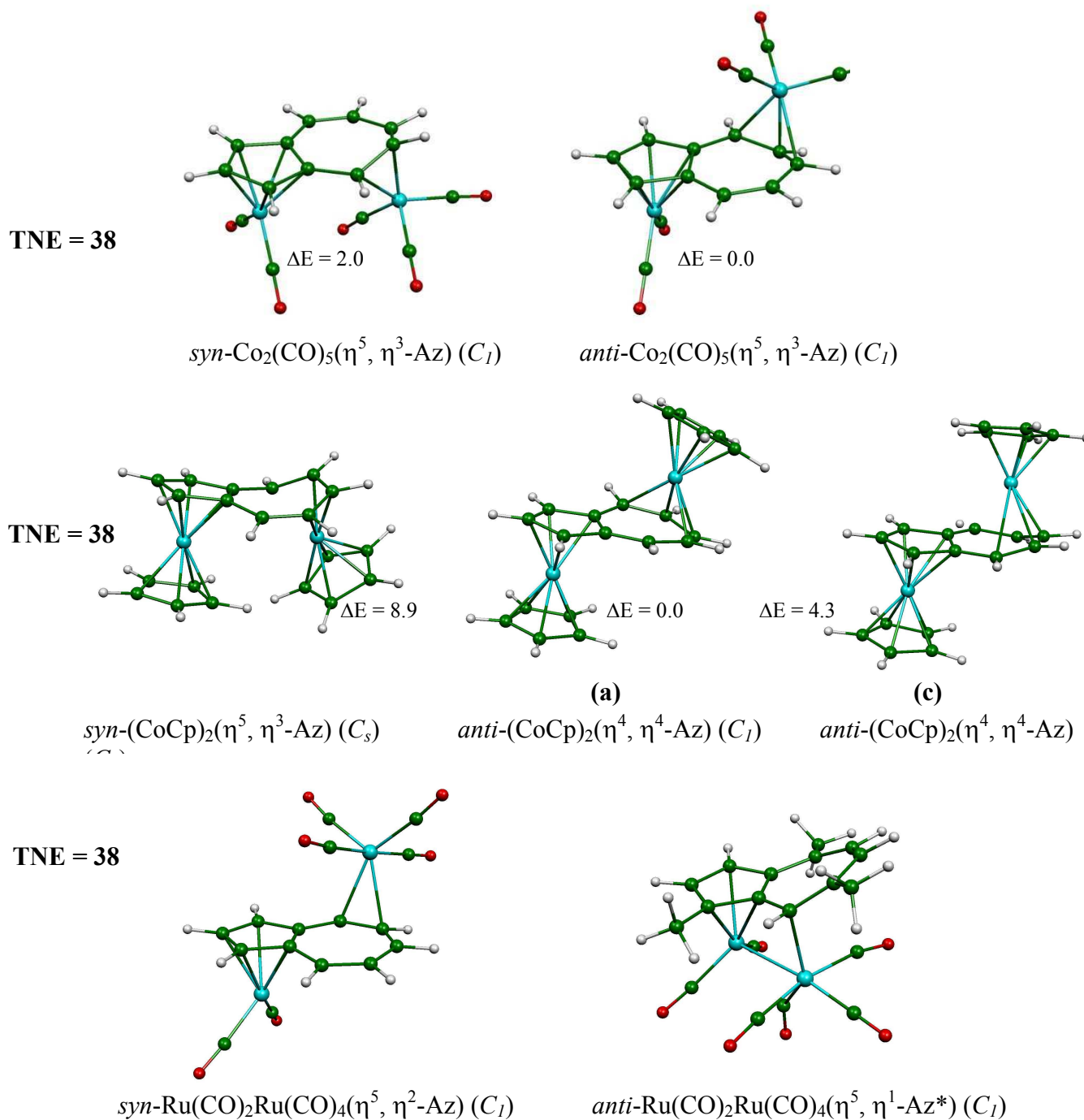


Figure 5. Structures moléculaires optimisées des complexes L_nM_2Az . ($Az^* = 3, 5, 8$ -triméthyl-azulène) à 38-TNE. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

Il faut mentionner également que la structure *syn*-[Ru(CO)₂][Ru(CO)₃L](η^5, η^1 -guaiazulène) (L = PR₃, CNR)[18-25] à NTE = 38 où l'unité Ru(CO)₃L est greffée uniquement à l'atome C(8) avec des liaisons doubles C(4)-C(5) et C(6)-C(7), le guaiazulène formellement neutre peut être décrit par la structure IV dans l'arrangement 1, supposant qu'il reçoit une seule paire d'électron métallique par la formation d'une liaison rétro-dative Ru(2)-C(8). Ce métal reçoit alternativement la seule paire électronique de la part de Ru(1) par la formation d'une liaison Ru-Ru, lui permettant de satisfaire une configuration à 18-électrons. D'une manière surprenante, les calculs sur le modèle isoélectronique [Ru(CO)₂][Ru(CO)₄](Az) donne un arrangement structural différent, à savoir [Ru(CO)₂][Ru(CO)₄](η^5, η^2 -Az), avec les configurations *syn* et *anti* (Tableau 3). Ces isomères, où l'unité Ru(CO)₄ coordinant la liaison double C(7)-C(8), le métal atteint le compte de 18-EVM.

Par conséquent, il n'y a aucun besoin de la liaison métal-métal et la configuration *anti* (Figure 5) est préférée par 11.2 kcal/mol pour des raisons stériques. Contrairement, l'*anti*-[Ru(CO)₂][Ru(CO)₄](η^5, η^2 -Az) est plus stable que son isomère *anti*-[Ru(CO)₃]₂(Az) par 3.1 kcal/mol. D'une manière intéressante, le désaccord entre la structure optimisée du modèle *syn*-[Ru(CO)₂][Ru(CO)₄](η^5, η^2 -Az) et la structure expérimentale *syn*-[Ru(CO)₂][Ru(CO)₃L](η^5, η^1 -guaiazulène) disparaît quand le ligand Azulène du modèle est substitué par des groupes méthyliques sur les atomes C(3), C(5) ou C(8), pour imiter le guaiazulène. La structure optimisée *syn*-[Ru(CO)₂][Ru(CO)₄](Az') (Az' = C₁₀H₅Me₃) reproduit la coordination η^1 sur le cycle C₇ et l'existence d'une liaison Ru-Ru (Tableau 3 et Figure 5). La correspondance de la configuration *anti* montre le mode de coordination η^5, η^2 située à 26.7 kcal/mol au-dessus de son isomère *syn*.

Bien qu'aucun compte NTE plus grand que 38 n'ait été structurellement caractérisé, nous avons étudié la possibilité pour des complexes stables à NET = 40 et 42. Le modèle [Co(CO)₃]Az à NET = 40 est obtenu en adoptant le mode de coordination η^3, η^3 représenté sur la Figure 6, dans toutes les deux configurations *syn* et *anti* plus stables. Pour un tel mode de liaison, assumant le ligand azulène pour être formellement neutre (la formule III de l'arrangement 1), où les centres Co(I) et Co(-I) vérifient la règle des 18-électrons. La même situation se reproduit pour les modèles isoélectroniques (NiCp)₂Az. Cependant, l'écart énergétique HOMO/LUMO est en conformité avec l'existence d'un minimum de l'énergie pour le triplet qui a été identifié pour se trouver à 5 kcal/mol au-dessus de l'état fondamental qui est un singulet (Tableau 4 et Figure 6). Intéressant, les dérivés substitués d'alkyles de (NiCp)₂Az ont été synthétisés et se sont avérés paramagnétique en solution [29].

Tableau3. Les données calculées pour les complexes à 38-TNE. Les Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	$\text{Co}_2(\text{CO})_5(\eta^5, \eta^3\text{-Az}) (\text{S} = 0)$ TNE = 38		$(\text{Cp})_2\text{Co}_2(\eta^4, \eta^4\text{-Az}) (\text{S} = 0)$ TNE = 38			$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\eta^5, \eta^2\text{-Az}) (\text{S} = 0)$ TNE = 38	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\eta^5, \eta^1\text{-Az}^*) (\text{S} = 0)$ TNE = 38
	<i>syn</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>anti</i> (η^5, η^3) (C_1)	<i>syn</i> (η^5, η^3) (C_s)	<i>anti</i> (η^4, η^4) (C_1) (a)	<i>anti</i> (η^4, η^4) (C_1) (b)	<i>syn</i> (η^5, η^2) (C_1)	<i>syn</i> (η^5, η^1) (C_1)
HOMO/LUMO gap (eV)	1.97	1.95	0.64	1.04	0.7	0.98	1.93
L' energie relative des isomers (kcal/mol)	2.0	0.0	8.9	0.00	4.3	11.2	0.0
M(1)-M(2)	-	-	-	-	-	-	2.836 (2.839)
M(1)-C(1)	2.046	2.044 (2.053) ^a	2.020	2.003 (2.023) ^b	2.007 (2.074) ^b	2.302	2.273 (2.253) ^c
M(1)-C(2)	2.076	2.078 (2.102)	1.976	1.969 (1.983)	1.978 (1.997)	2.275	2.295 (2.243)
M(1)-C(3)	2.056	2.060 (2.076)	2.020	2.030 (2.091)	2.025 (2.025)	2.290	2.299 (2.243)
M(1)-C(9)	2.163	2.154 (2.151)	2.226	2.133 (2.155)	2.222 (2.411)	2.403	2.324 (2.268)
M(1)-C(10)	2.171	2.163 (2.155)	2.226	2.302 (2.360)	2.171 (2.170)	2.371	2.271 (2.252)
M(2)-C(4)	2.153	-	2.802	3.015 (3.056)	3.363 (3.474)	2.343	2.315 (2.245)
M(2)-C(5)	1.978	-	2.035	2.142 (2.167)	2.766 (3.091)	2.403	-
M(2)-C(6)	2.138	2.144 (2.128)	1.931	1.958 (1.965)	2.048 (2.058)	-	-
M(2)-C(7)	-	1.984 (1.974)	2.035	1.948 (1.968)	1.920 (1.964)	-	-
M(2)-C(8)	-	2.165 (2.153)	2.802	2.076 (2.094)	2.017 (2.022)	-	-
M(2)-C(9)	-	-	3.423	2.943(3.018)	2.660 (2.270)	-	-
C(1)-C(9)-C(10)-C(4) (°)	177	177 (176)	172	179 (178)	174 (176)	173	170 (172)

compounds.

^aRef. 14

^bRef. 13

^cRef. 15

un mode de coordination de type η^2 , η^2 est adopté par le modèle de $[\text{Ni}(\text{CO})_3]_2\text{Az}$ à NTE = 40, dont les conformations les plus stables sont représentées (Tableau 4 et Figure 6).

3.5. Complexes aux NTE moins de 34.

Pour les comptes inférieurs à NTE = 34, une déficience en électrons se produit, même dans le cas d'une hapticité totale du ligand, à moins qu'il soit compensé par la liaison métal-métal, de ce fait favorisant la configuration syn. Nous avons montré que les NTE de 28 à 32 dans la série du pentalène la liaison M-M créée par cette insuffisance d'électrons est toujours faible, associé à un petit écart HOMO/LUMO et les états [5] triplet. Notre exploration du NTE 28 à 32 $(\text{CpM})_2\text{Az}$ et les séries de $[\text{M}(\text{CO})_3]\text{Az}$ indiquent que la liaison M-M est encore plus faible dans la série de l'azulène, suggérant que de telles espèces soient susceptibles de ne pas être caractérisées [8], à l'exceptions possibles des structures syn- $[\text{V}(\text{CO})_3]_2(\eta^5, \eta^5\text{-Az})$ (NTE = 32) et syn- $(\text{VCp})_2(\eta^5, \eta^5\text{-Az})$ (NTE = 30). Dans ces composés, la distance V-V est plutôt courte 2.817 Å et 2.777 Å pour le premier et le dernier, respectivement.

Cependant, les écarts énergétiques HOMO/LUMO calculés sont faibles ou relativement faibles (0.74 eV et 0.38 eV, respectivement) et les plus basses OM inoccupées sont mieux décrits comme étant des orbitales métalliques nonliantes plutôt qu'antiliantes. Leurs correspondants de configuration *anti* sont moins stables que ceux de la configuration syn par seulement 9.9 kcal/mol et 8.6 kcal/mol, respectivement. Clairement, les contacts V-V qui sont courts dans ces composés ne sont pas la conséquence de la liaison forte métal-métal.

1. Les complexes dinucléaires du bis-azulène

Aucun complexe du type M_2Az_2 n'est connu jusqu'ici. Cependant, les espèces $\text{M}_2(\text{pentalène})_2$ ont été isolées et leurs structures électroniques ont été étudiées [5-30a]. Dans ces composés, le meilleur compte favorisé est à NTE = 34 à couche-fermée et correspond au diagramme qualitatif des OM représenté sur la Figure 7. Assumant la symétrie la plus élevée possible avec une hapticité totale du ligand, les 10 OM occupées de type π du ligand (à gauche) interagissent avec les 18 combinaisons nonliantes M-M du (à droite) dont 10 sont de type d et 8 de type s et p. Dans un schéma d'interaction entre deux orbitales, chacune des 10 OM de ligand cherche une orbitale de même symétrie du fragment M_2 favorisant les interactions avec les orbitales de types s et p.

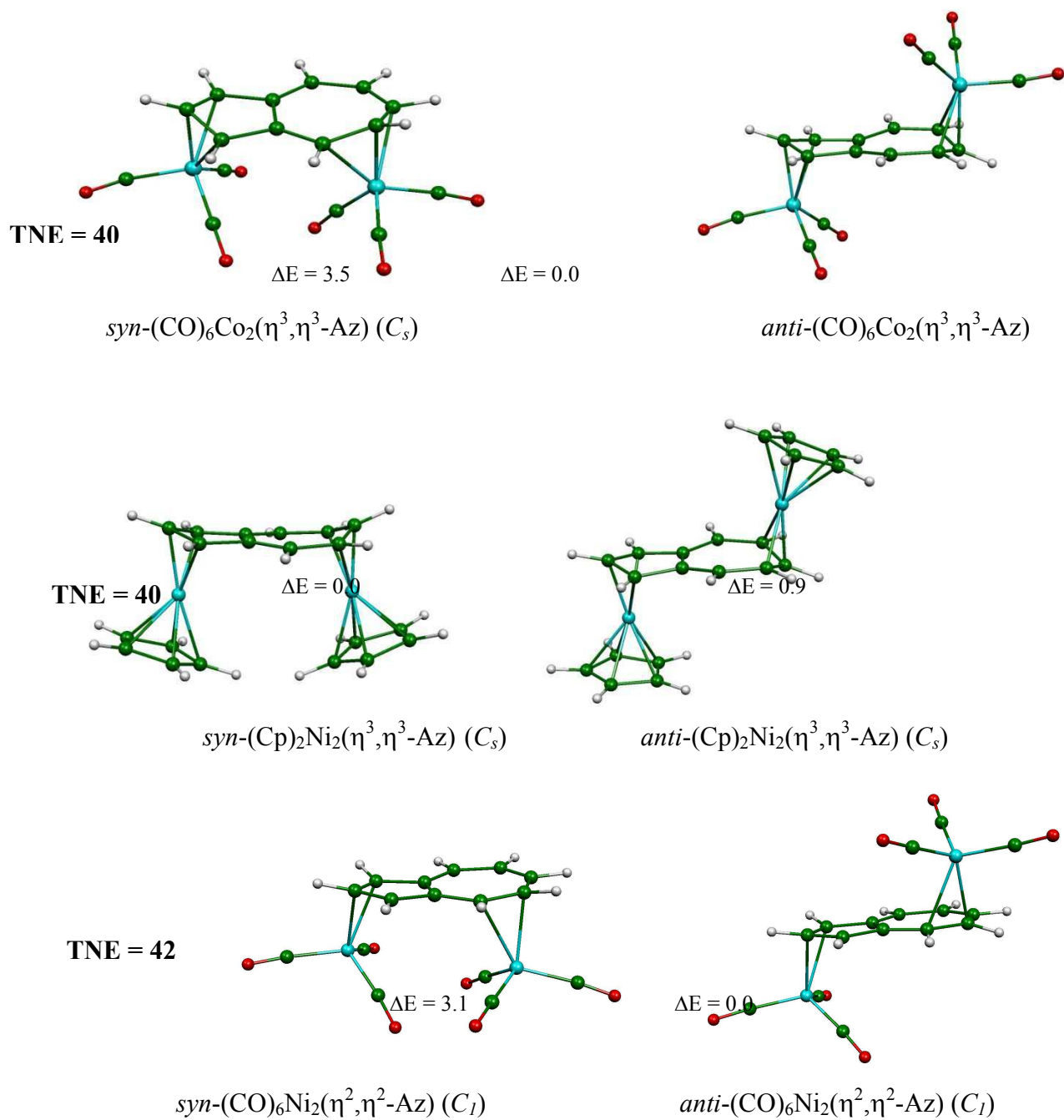


Figure 6 : Structures moléculaires optimisées des complexes L_nM_2Az à 40 et 42 NTE. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

Tableau 4. Les données calculées pour les complexes optimisés L_5M_2Az , $(Cp)_2M_2Az$ et L_6M_2Az à 40 et 42-NTE.

	$(CO)_6Co_2(\eta^3, \eta^3-Az) (S = 0)$ TNE = 40		$(Cp)_2Ni_2(\eta^3, \eta^3-Az)$ TNE = 40			$(CO)_6Ni_2(\eta^2, \eta^2-Az) (S = 0)$ TNE = 42	
	<i>syn</i> (η^3, η^3) (C_s)	<i>anti</i> (η^3, η^3) (C_s)	<i>syn</i> (η^3, η^3) (C_s) (S = 0)	<i>anti</i> (η^3, η^3) (C_s) (S = 0)	<i>anti</i> (η^3, η^3) (C_s) (S = 1)	<i>syn</i> (η^2, η^2) (C_I)	<i>anti</i> (η^2, η^2) (C_I)
HOMO/LUMO gap (eV)	1.36	1.73	1.00	0.90	-	1.66	1.61
L' energie relative des isomers (kcal/mol)	3.5	0.0	0.0	0.9	5.3	3.1	0.0
M(1)-C(1) (Å)	2.160	2.154	2.057	2.020	2.132	-	-
M(1)-C(2) (Å)	2.008	1.984	1.915	1.976	2.009	2.257	2.268
M(1)-C(3) (Å)	2.160	2.154	2.057	2.020	2.132	2.211	2.208
M(2)-C(5) (Å)	2.201	2.173	2.062	2.035	2.114	-	-
M(2)-C(6) (Å)	2.006	1.984	1.904	1.931	1.925	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.201	2.173	2.062	2.035	2.114	2.156	2.190
M(2)-C(8) (Å)	-	-	-	-	-	2.286	2.292
C(1)-C(9)-C(10)-C(4) (°)	174	169	175	177	176	178	177

dont seulement 7 peuvent interagir par symétrie. Ainsi, 3 orbitales de ligand ont besoin de contre-partie de type d, donc 3 combinaisons métalliques d restent nonliantes. Le remplissage du bloc d nonliant correspond au NTE = 34 et fournit à la molécule un écart énergétique HOMO-LUMO significatif. Avec un NTE > 34, une décoordination partielle est prévue par le remplissage des niveaux antiliants métal-ligand. Avec NTE < 34, la dépopulation du type d induit la formation de la liaison métal-métal. On s'attend à ce que la situation demeure semblable dans le cas de M_2Az_2 hypothétique. En effet, l'azulène est un donneur aromatique de 10 électrons π tel que le naphthalène ou le dianion pentalène. D'ailleurs, la raison pour laquelle une combinaison de type s/p demeure nonliante dans le diagramme de la Figure 10 devrait demeurer dans le cas des complexes bis-azulène. C'est la raison pour laquelle une seule combinaison parmi les deux de caractère s et p_σ est nécessaire pour interagir avec les ligands. Une série de modèles M_2Az_2 avec $28 < NTE < 40$ a été étudiée avec les deux conformations possibles **a** et **b**. La symétrie la plus élevée possible est C_{2v} et C_{2h} pour la conformation **a** et **b**, respectivement. Les principaux résultats sont donnés sur les Figures 8 et 9, et dans les Tableaux 5 et 6.

4.1. Complexes à NTE = 34:

Nous commençons par ce complexe à couche-fermée comme référence pour lequel le $M_2(\eta^5, \eta^5-Az)_2$ (M = Mn, Re) 34-MVE la structure représentée sur la Figure 8 est obtenue, en accord avec le schéma général d'interaction de la Figure 7. La conformation **b** qui garde les atomes métalliques équivalents est préférée. Bien qu'aucune liaison formelle à 2-électrons/2-centre M-M ne soit présente, la distance intermétallique se trouve en dessous des valeurs des liaisons (2.78 Å et 2.92 Å pour Mn et Re, respectivement). C'est la conséquence d'un effet de contrainte géométrique et de la présence d'une stabilisation significative à travers la liaison semblable à l'interaction existant dans les complexes *syn*-(ML_3) $_2(\eta^5, \eta^5-Az)$ NTE = 34.

4.2. Complexes avec NTE > 34:

Pour les plus à NTE > 34, la situation de la couche-fermée illustrée sur la Figure 9 disparaît et on s'attend à ce qu'une certaine déformation se produise afin de reconstituer un écart significatif HOMO/LUMO. En effet, plutôt dissymétrique la structure $M_2(\eta^5, \eta^4-Az)_2$

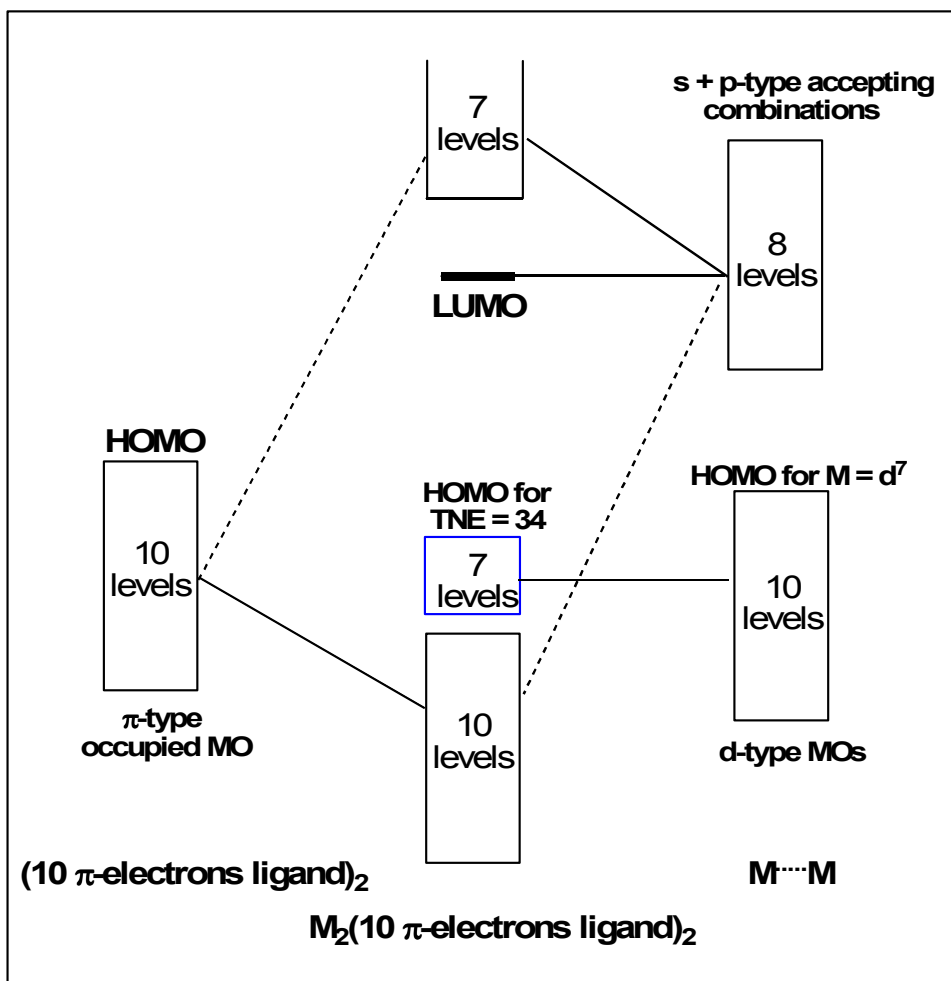


Figure 7. Diagramme simplifié des OM pour les complexes $M_2(\text{Ligand à } 10 \text{ électrons } \pi)_2$ à NTE-34 où le métal est d^7 .

(M = Fe, Re) les structures **a** et **b** ont été trouvées pour un NTE = 36, dans lesquelles chaque centre métallique se trouve dans un environnement pseudo-ML₅ (la Figure 9 et Tableau 5). Ne considérant pas la liaison M-M, chaque métal est un centre à 18-EVM. Pour la structure **b**, où les deux métaux ont un même état d'oxydation est la plus stable. La distance M-M est plus longue que dans les complexes à NTE = 34, tandis que les rayons métalliques sont plus petits, ceci indique une plus faible interaction à travers la liaison (si elle existe). Dans le cas de M = Co (NTE = 38), les structures mènent à des modes de coordination différents pour les deux ligands, à savoir Co₂(η³,η³-Az) (η⁵,η⁵-Az) Supposant que le métal lié à C₅ est Co(I) et l'autre lié à C₇ est Co(-I), le premier est un centre à 18-EVM, tandis que le dernier est un centre à 16-EVM. La donation d'une seule paire électronique du premier au second permet à ce dernier d'atteindre le compte de 18-EVM par la formation d'une liaison Co-Co (Co-Co = 2.62 Å).

Pour la structure **b** la plus stable, les deux centres métalliques sont équivalents. Ils atteignent le compte de 18-EVM par la formation de la liaison Co-Co (2.81 Å) plutôt longue en allant vers M = Ni (NTE = 40) mène à une structure **a** (c-à-d Ni₂(η³,η³-Az)₂) d'énergie élevée parce qu'elle exige une grande réorganisation interne pour les centres métalliques pour atteindre le compte de 16-EVM. Dans l'isomère Ni₂(η⁴,η²-Az)(η³,η³-Az) plus stable (structure **a**), les ligands azulène sont mieux décrits par des structures de Lewis II et XII, respectivement, et les atomes de Ni peuvent être vus en tant que des centres ML₄ à 16-EVM.

4.3. Complexes avec NTE < 34:

L'abaissement du NTE en-dessous de 34 crée une déficience électronique qui en principe devrait induire la liaison métal-métal. C'est ce que se produit dans le cas de M = Mo, où la structure **a** est plus stable, avec un écart énergétique HOMO/LUMO faible de 0.50 eV, plutôt petit, tandis que l'état triplet de la structure **b** se trouve presque à la même énergie (Tableau 6 et Figure 8). Ces résultats suggèrent une liaison faible métal-métal. La même situation se reproduit pour les modèles à NTE = 30 (M = V) qui s'avèrent avoir des états triplets fondamentaux. Seulement dans le cas de la structure **b** le modèle à NTE = 28 (Ti₂Az₂) est ayant un écart HOMO/LUMO significatif. Cette situation est semblable à celle rencontrée pour la série M₂(pentalene)₂ [5], dont les espèces à NTE = 28 ont été isolées et structurellement caractérisées [30].

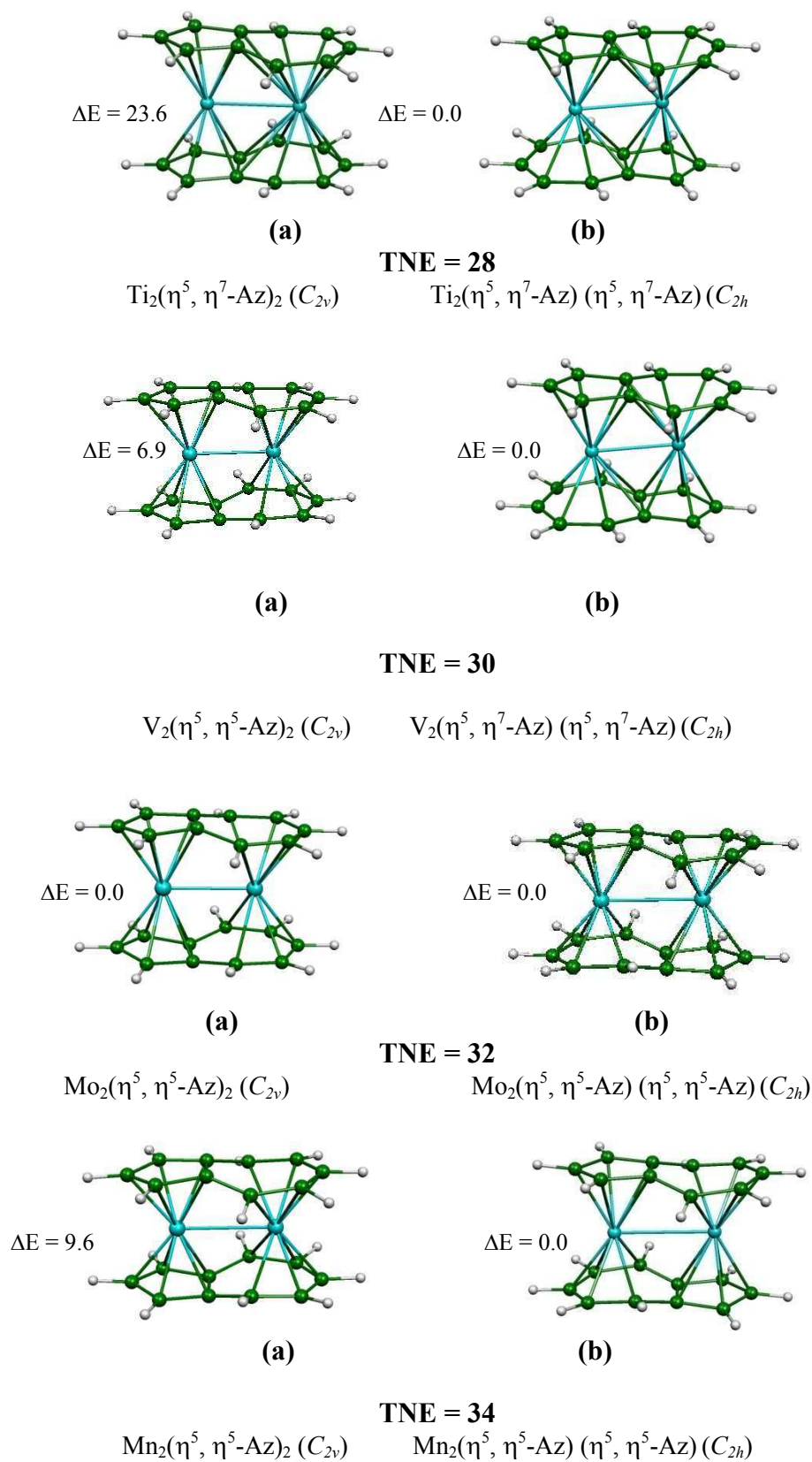


Figure 8 : Géométries optimisées des complexes M_2Az_2 à 28, 30, 32, et 34-NTE, avec les conformations **(a)** et **(b)** .

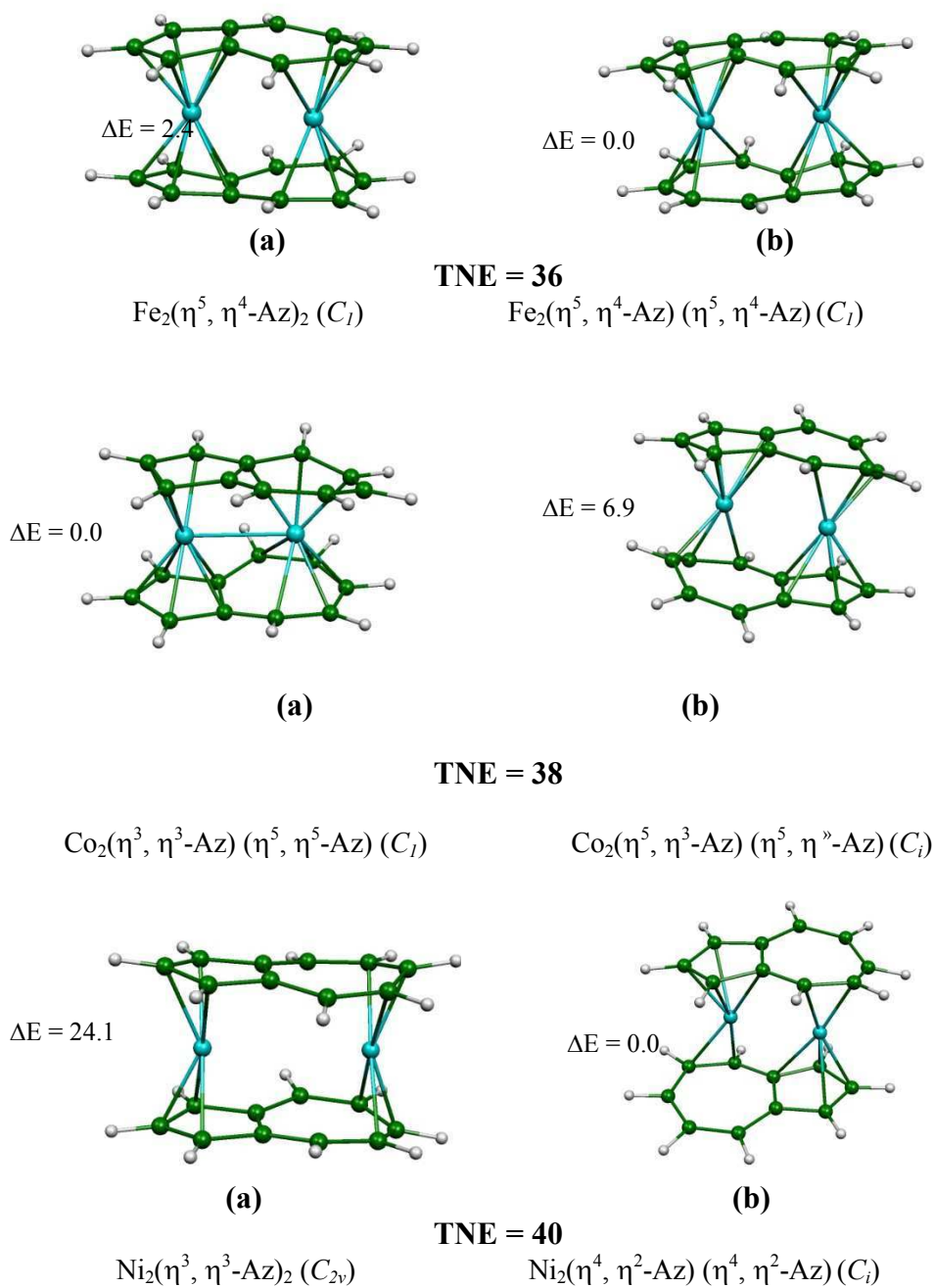


Figure 9 : Géométries optimisées des complexes M_2Az_2 à 36, 38, 40-NTE, avec les conformations **(a)** et **(b)** .

Tableau 5. Les données calculées pour les complexes optimisés M_2Az_2 à 34, 36, 38, et 40-NTE.

Aptitude et symétrie moléculaire de l'Az	Mn_2Az_2 (S=0) TNE = 34		Fe_2Az_2 (S=0) TNE = 36		Co_2Az_2 (S=0) TNE = 38	
	$(\eta^5, \eta^5)_2$ (C_{2v}) (a)	$(\eta^5, \eta^5)(\eta^5, \eta^5)$ (C_{2h}) (b)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_i) (a)	$(\eta^5, \eta^4)(\eta^5, \eta^4)$ (C_i) (b)	$(\eta^3, \eta^3)(\eta^5, \eta^5)$ (C_i) (a)	(η^5, η^3) (C_i) (b)
HOMO/LUMO gap (eV)	0.85	1.35	1.09	1.27	0.96	1.1
L' énergie relative des isomères (kcal/mol)	9.6	0.0	2.4	0.0	3.0	0.0
M(1)-M(2)	2.733	2.784	2.860	2.845	2.693	2.8
M(1)-C(1)	2.084	2.106	2.062	2.070	2.086	2.0
M(1)-C(2)	2.068	2.055	2.020	2.020	1.988	2.0
M(1)-C(3)	2.084	2.106	2.024	2.022	2.010	2.0
M(2)-C(4)	2.212	2.153	2.117	2.102	-	2.0
M(2)-C(5)	2.120	2.082	1.983	2.002	-	1.9
M(2)-C(6)	2.055	2.079	2.026	2.032	-	2.0
M(2)-C(7)	2.120	2.082	2.286	2.284	2.068	-
M(2)-C(8)	2.212	2.153	-	-	1.939	-
M(1)-C(9)	2.072	2.142	2.153	2.085	-	2.1
M(1)-C(10)	2.072	2.142	2.121	2.135	-	2.1
M(2)-C(9)	-	-	-	-	2.175	-
M(2)-C(10)	-	-	-	-	-	-
M(1)-C(1') / M(2)-C(1')	2.084	2.106	2.062	2.067	2.079	2.0
M(1)-C(2') / M(2)-C(2')	2.068	2.055	2.021	2.023	2.062	2.0
M(1)-C(3') / M(2)-C(3')	2.084	2.106	2.024	2.025	2.055	2.0
M(2)-C(4') / M(2)-C(4')	2.212	2.153	2.116	2.109	2.171	2.0
M(2)-C(5') / M(2)-C(5')	2.120	2.082	1.983	2.005	2.077	1.9
M(2)-C(6') / M(2)-C(6')	2.055	2.079	2.025	2.030	2.051	2.0
M(2)-C(7') / M(1)-C(7')	2.120	2.082	2.286	2.243	2.096	-
M(2)-C(8') / M(1)-C(8')	2.212	2.153	-	-	2.233	-
M(1)-C(9')	2.072	2.142	2.153	2.079	2.081	-
M(1)-C(10')	2.072	2.142	2.121	2.118	2.052	-
M(2)-C(9')	-	-	-	-	-	2.1
M(2)-C(10')	-	-	-	-	-	2.1

Tableau 6. Les données calculées pour les complexes optimisés M_2Az_2 à 28, 30, et 32-NTE.

Aptitude et symétrie moléculaire de l'Az	Ti_2Az_2 (S=0) TNE = 28		V_2Az_2 (S=0) TNE = 30		Mo_2Az_2 TNE = 32		
	$(\eta^5, \eta^7)_2$ (C_{2v}) (a)	$(\eta^5, (\eta^5)$ (η^5, η) (C_{2h}) (b)	$(\eta^5, \eta^5)_2$ (C_I) (a)	(η^5, η^7) (η^5, η^7) (C_I) (b)	$(\eta^5, \eta^5)_2$ (S=0) (C_{2v}) (a)	$(\eta^5, \eta^5)_2$ (S=0) (C_{2h}) (b)	(η^5, η^5) η^5, η^5 (S=1) (C_{2h}) (b)
HOMO/LUMO gap (eV)	0,50	0.86	-	-	0.50	0.16	-
L' energie relative des isomeres (kcal/mol)	23,6	0.0	6.9	0.0	0.0	7.6	0.1
M(1)-M(2)	2,645	2.528	2.584	2.548	2.666	2.665	2.873
M(1)-C(1)	2.308	2.284	2.220	2.213	2.296	2.923	2.324
M(1)-C(2)	2.339	2.334	2.220	2.240	2.273	2.23	2.279
M(1)-C(3)	2.308	2.284	2.220	2.213	2.296	2.293	2.324
M(2)-C(4)	2.418	2.295	2.358	2.211	2.441	2.475	2.301
M(2)-C(5)	2.314	2.330	2.241	2.199	2.330	2.357	2.252
M(2)-C(6)	2.239	2.323	2.160	2.209	2.238	2.275	2.272
M(2)-C(7)	2.314	2.330	2.241	2.199	2.330	2.357	2.252
M(2)-C(8)	2.417	2.295	2.375	2.211	2.441	2.475	2.301
M(1)-C(9)	2.271	2.304	2.207	2.277	2.313	2.307	2.437
M(1)-C(10)	2.270	2.304	2.207	2.277	2.313	2.307	2.437
M(2)-C(9)	2.713	2.416	2.682	2.370	-	-	-
M(2)-C(10)	2.713	2.416	2.681	2.370	-	-	-
M(1)-C(1') / M(2)-C(1')	2.308	2.284	2.220	2.213	2.296	2.293	2.324
M(1)-C(2') / M(2)-C(2')	2.339	2.334	2.220	2.240	2.273	2.230	2.279
M(1)-C(3') / M(2)-C(3')	2.308	2.284	2.220	2.213	2.296	2.293	2.324
M(2)-C(4') / M(2)-C(4')	2.418	2.295	2.358	2.211	2.240	2.475	2.301
M(2)-C(5') / M(2)-C(5')	2.315	2.330	2.241	2.199	2.329	2.357	2.252
M(2)-C(6') / M(2)-C(6')	2.239	2.323	2.160	2.211	2.238	2.275	2.272
M(2)-C(7') / M(1)-C(7')	2.314	2.330	2.241	2.199	2.338	2.357	2.252
M(2)-C(8') / M(1)-C(8')	2.417	2.295	2.235	2.209	2.441	2.475	2.301
M(1)-C(9')	2.270	2.304	2.207	2.277	2.312	2.307	2.437
M(1)-C(10')	2.271	2.304	2.207	2.277	2.313	2.307	2.437
M(2)-C(9')	2.712	2.416	2.682	2.370	-	-	-
M(2)-C(10')	2.712	2.416	2.681	2.370	-	-	-

Conclusion

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes $[(L_3)M]_2Az$ et M_2Az_2 pour une gamme très large de comptes électroniques et une rationalisation complète de la liaison dans cette famille très riche en composés synthétisés. La chimie de coordination particulièrement riche de l'azulène, même beaucoup plus riche qu'on l'imaginait sur le plan structures expérimentales. La raison pour cette diversité vient en partie de la dissymétrie marquée de l'azulène qui est composé de deux cycles condensés de taille très différente. Il vient également pour une grande partie de la flexibilité électronique et structurale très grande de l'azulène (contrairement à son isomère naphthalène) qui peut s'adapter à la demande électronique du métal(s) d'une manière beaucoup plus facile que son isomère naphthalène par exemple, qui a une aromaticité très grande, mais beaucoup plus rigide. Il s'avère que quelques de ses formules de Lewis montrées dans l'arrangement (I) peuvent être gelées pour l'azulène complexé par le fragment métallique ML_n . Ces propriétés favorisent la possibilité d'existence de plusieurs isomères d'énergie semblable et de leur interconversion en solution [31], en particulier par l'interconversion haptotrope des groupes ML_n . L'interconversion entre les énantiomères, par exemple, *syn*-(CO)₅Fe₂(η^5 , η^3 -Az) (Figure 4), et *anti*-(CO)₅Co₂(η^5 , η^3 -Az) (le Figure 5) ou sur les complexes apparentés substitués (pour ralentir quelques processus) devrait être également un chemin à explorer. Nous étudions actuellement par les moyens des calculs en méthode DFT que la dynamique de plusieurs des systèmes décrits dans ce mémoire, y compris l'espèce dinucléaire dans laquelle la liaison M-M est en concurrence avec la liaison M-azulène, la situation qui n'est pas commune en chimie organométallique où la liaison M-L est souvent la liaison en grande partie préférée que la liaison M-M. La communication électronique entre les deux centres métalliques dans l'espèce dinucléaire où aucun liaison M-M n'est présente, est également à étudier. Le fait que les deux atomes métalliques se situent dans l'environnement plutôt différent (parfois des états d'oxydation différents) devrait conférer à ces propriétés de systèmes qui sont différentes de l'analogue du naphthalène, de pentalene ou d'indacence, par exemple. Les espèces paramagnétiques et les complexes à 34-NET devraient être particulièrement intéressants. En conclusion, il est intéressant de mentionner que, bien qu'aussi général que possible, une recherche théorique ne puisse pas être entièrement approfondie, particulièrement dans le domaine des espèces dinucléaires pauvres en électrons (NET < 34) où seulement les états de plus bas spin (singulet et triplet) ont été considérés.

Références:

- [1] Maxwell, G. *Chem. Rev.* 50 (1952) 127.
- [2] See the following, for example, and references therein: (a) Sklar, A. L. *J. Chem. Phys.* 5(1937) 669. (b) Berthier, G.; Pulman, A. *C. R. Acad. Sci.* 229 (1949) 761. (c) Julg, A. *C. R. Acad. Sci.* 239(1954)1498. (d) Pariser, R. *J. Chem. Phys.* 25(1956) 1112. (e) Murakami, A.; Kobayashi, T.; Goldberg, A.; Nakamura, S. *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1245. (f) Amatatsu, Y.; Komura, Y. *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 174311. (g) Verdal, N.; Rivera, A.; Hudson, B. S. *Chem. Phys. Lett.* 437 (2007) 38. (h) Bravaya, K. B.; Grigorenko, B. L.; Nemukhin, A. V.; Zhu, Y.-J.; Zhang, J.-P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 855 (2008) 40.
- [3] See, for example, and references therein: Robinson, R. E.; Holovics, T.C.; Deplazes, S. F.; Powell, R.P.; Lushington, G.H.; Thompson, W.T.; Barybin, M. V. *Organometallics* 24 (2005) 2386.
- [4] Selected examples of naphthalene complexes: (a) Carter, O. L.; McPhail, A. T.; Sim, G. A. *J. Chem. Soc. A*(1968) 1866. (b) Albright, J. O.; Datta, S.; Dezube, B.; Kouba, J. K.; Marynick, D. S.; Wreford, S. S.; Foxman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* 101(1979) 611. (c) Hull, J.W., Jr.; Gladfelter, W. L. *Organometallics* 3 (1984) 605. (d) K€undig, E. P.; Perret, C.; Spichiger, S. *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) 183. (e) Sch€aufele, H.; Hu, D.; Pritzkow, H.; Zenneck, U. *Organometallics* 8 (1989) 396. (f) Thompson, R. L.; Lee, S.; Rheingold, A. L.; Cooper, N. J. *Organometallics* 10 (1991) 1657. (g) Pomije, M. K.; Kurth, C. J.; Ellis, J. E.; Barybin, M. V. *Organometallics* 16 (1997) 3582. (h) Bochkarev, M. N. *Chem. Rev.* 102 (2002) 2089. (i) K€undig, E. P.; Jeger, P.; Bernardinelli, G. *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 1909. (j) Reingold, J. A.; Virkaitis, K. L.; Carpenter, G. B.; Sun, S.; Sweigart, D. A.; Czech, P. T.; Overly, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11146.
- [5] Bendjaballah, S.; Kahlal, S.; Costuas, K.; Bévillon, E.; Saillard, J.-Y. *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2048.
- [6] (a) Calhorda, M. J.; Romao, C. C.; Veiros, V. *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 868. (b) Calhorda, M. J.; Felix, V.; Veiros, L. F. *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 49. (c) Zagarian, D. *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 157.
- [7] Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 683.
- [8] Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer, H. F. *III Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008).
- [9] Edelman, F.; Tofke, S.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27.
- [10] Churchill, M. R.; Bird, P. H. *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1545.

- [11] Cotton, F. A.; Lahuerta, P.; Stults, B. R. *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1866.
- [12] Cotton, F. A.; Hanson, B. E. *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2806.
- [13] Tofke, S.; Behrens, U. J. *Organomet. Chem.* 338 (198) 29.
- [14] (a) Churchill, M. R.; Bird, P. H. *Chem. Comm.* (1967) 746. (b) Churchill, M. R. *Inorg. Chem.* 6 (1967) 190.
- [15] McKechnie, J. S.; Paul, I. C. *Chem. Commun.* (1967) 747.
- [16] Schlueter, A. W.; Jacobson, R. A. *Inorg. Chim. Acta* 2 (1968) 241.
- [17] Cotton, F. A.; Hanson, B. E.; Kolb, J. R.; Lahuerta, P.; Stanley, G. G.; Stults, B. R.; White, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3673.
- [18] Matsubara, K.; Oda, T.; Nagashima, H. *Organometallics* 20 (2001) 881.
- [19] Arce, A. J.; De Sanctis, Y.; Galarza, E.; Garland, M. T.; Gobetto, R.; Machado, R.; Manzur, J.; Russo, A.; Spodine, E.; Stchedroff, M. J. *Organometallics* 20(2001) 359.
- [20] Cabeza, J. A.; del Rio, I.; Garcia-Granda, S.; Martinez-Mendez, L.; Moreno, M.; Riera, V. *Organometallics* 22 (2003) 1164.
- [21] Matsubara, K.; Mima, S.; Oda, T.; Nagashima, H. *J. Organomet. Chem.* 650 (2002) 96.
- [22] Churchill, M. R.; Bird, P. H. *Inorg. Chem.* 7(1968) 1793.
- [23] Schneider, J. J.; Wolf, D.; Janiak, C.; Heinemann, O.; Rust, J.; Kruger, C. *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 1982.
- [24] Klein, H.-F.; Hammerschmitt, B.; Lull, G.; Florke, U.; Haupt, H.-J. *Inorg. Chim. Acta* (1994) 218,
- [25] Matsubara, K.; Mima, S.; Oda, T.; Nagashima, H. *J. Organomet. Chem.* 650 (2002) 96.
- [26] Bunel, E. E.; Valle, L.; Jones, N. L.; Carrol, P. J.; Barra, C.; Gonz_alez, M.; Mu_noz, N.; Visconti, G.; Aizman, A.; Manri´quez, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 410(1988) 6596.
- [27] Jones, S. C.; Hascall, T.; Barlow, S.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002) 11610.
- [28] CSD version 2009: Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B* 58(2002) 380.
- [29] Schneider, J. J.; Denninger, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004)1908.
- [30] (a) Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Jardine, C. N.; Kuchta, M. C. *Organometallics* 18(1999) 1087.(b) Balazs, G.; Cloke, F. G. N.; Harrison, A.; Hitchcock, P. B.; Green, J.; Summerscales, O. T. *Chem. Commun.* (2007) 873.
- [31] (a) Benn, R.; Mynott, R.; Topalovic, I.; Scott, F. *Organometallics* 8(1989) 2299. (b) Stanger, A. *Organometallics* 10(1991) 2979.
- (32) Wang, H.; Sun, Z.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F. *Organometallics* 29 (2010) 630.

- (33) (a) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. J. *Comput. Chem.* 22 (2001) 931. (b) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* 99(1998) 391. (c) ADF2007.01; Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands; SCM, www.scm.com.
- (34) Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* 58 (1990)1200.
- (35) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- (36) Versluis, L.; Ziegler, T. J. *Chem. Phys.* 88(1988) 322.
- (37) van Lenthe, E.; Ehlers, A. W.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943.
- (38) (a) Fan, L.; Ziegler, T. J. *Chem. Phys.* 96 (1992) 9005. (b) Fan, L.; Ziegler, T. J. *Phys. Chem.* 96 (1992) 6937.
- (39) Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *Molekel 4.1*; Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2002.

Chapitre IV

Structure et analyse de mode de liaison dans les clusters d'aluminiums à six sommets

1. Introduction

Dans la chimie des clusters organométalliques et les clusters métalliques, le nombre d'électrons associés au squelette de la cage cluster détermine la manière dont les atomes s'arrangent entre eux dans l'espace. Connaître ce nombre d'électrons permet de rationaliser, voire même de prédire la conformation des clusters.

Parmi les différentes méthodes développées pour rationaliser la géométrie des clusters et donc leur mode de liaison, deux sont communément employées. La plus simple et la plus ancienne est la règle des dix-huit électrons [1] qui associe deux électrons par liaison entre deux atomes. Ce schéma localisé a largement été utilisé dans les complexes à nombre précis d'électrons. Mais cette description de la structure électronique des clusters en terme de liaisons localisées entre deux centre s'avère souvent inadéquate dans les composés riches ou déficients en électrons, il faut faire appel à d'autres théories, en l'occurrence la théorie des paires électroniques de squelette des polyèdres (en anglais, Polyhedral Skeletal Electron Pair theory : PSEP) [2]. Cette méthode, popularisée par Wade [3], délocalise les électrons de squelette sur l'ensemble de la cage cluster. Des règles simples, dont les fondements électroniques commencent à être bien compris [4], relie la géométrie des clusters à leur nombre total d'électrons de squelette. Ces règles ont tout d'abord été établies pour les clusters boranes, puis étendues à un très grand nombre d'autres clusters moléculaires, en particulier organométalliques.

2. Géométrie des clusters boranes

Les clusters boranes se divisent en quatre catégories principales appelées closo, nido, arachno, et hypho. Cependant quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelés deltaèdres) dont toutes les faces sont triangulaires. Quelques exemples de cette classe de polyèdres sont représentés sur la Figure 1. Notons que les plus simples de ceux-ci sont des bipyramides (à base triangulaire, carrée ...).

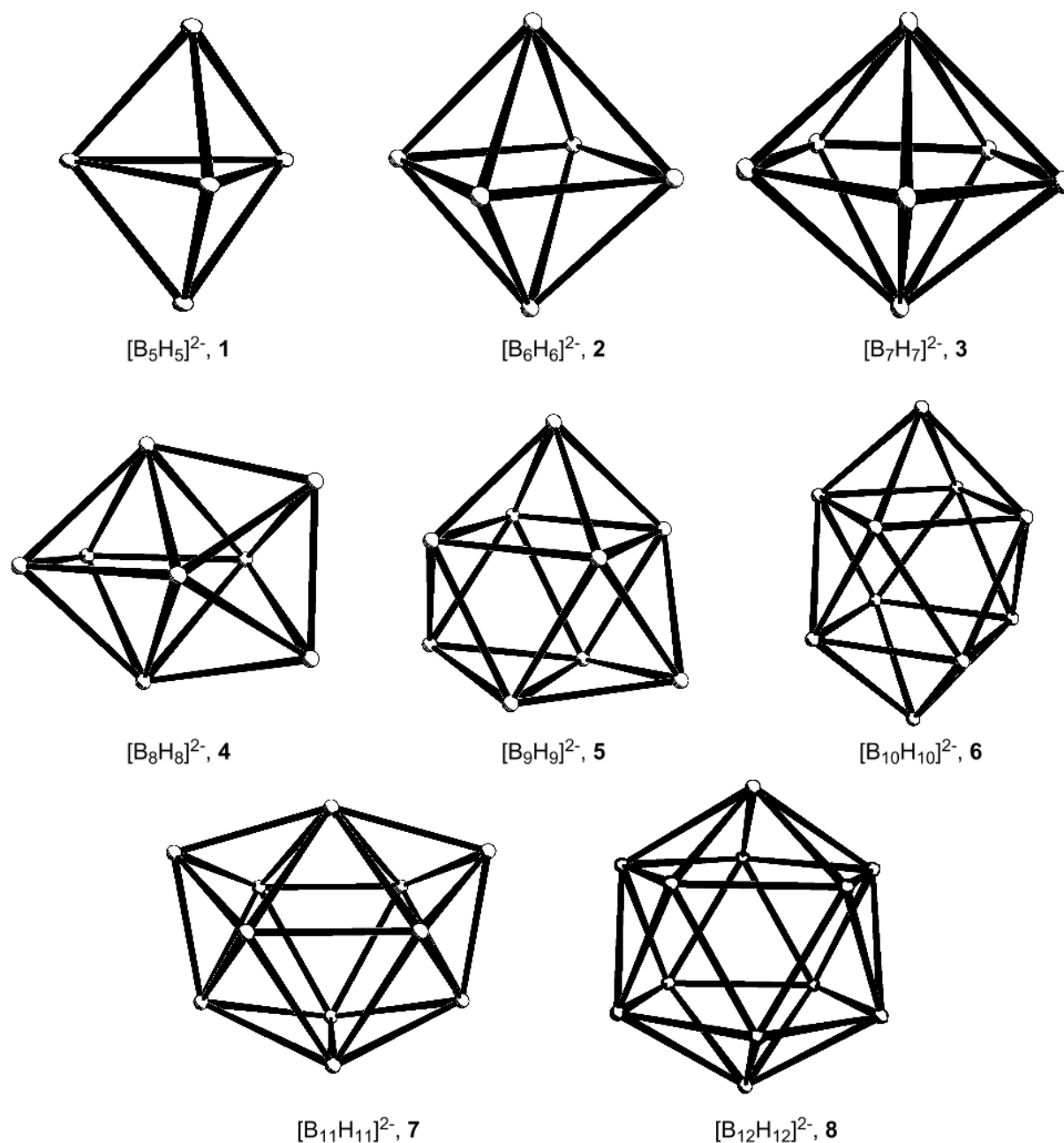


Figure 1 : Structures des *closo*-boranes de formule $B_n H_n^{2-}$

2.1. Les clusters boranes $B_n H_n^{2-}$

La série la plus simple des boranes est celle des clusters *closo* de formule $B_n H_n^{2-}$ ou chaque sommet du deltaèdre est occupé par un fragment B-H. L'axe de la liaison B-H pointe vers le centre du polyèdre (voir Figure 1). Dans ce cas la cage cluster se confond avec le deltaèdre dans lequel elle s'inscrit. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation *closo*.

2.2. Les clusters *nido* $B_n H_{n+4}$

Il existe d'autres séries de clusters boranes adoptant des géométries plus ouvertes. Les clusters de formule générale B_nH_{n+4} s'inscrivent dans des deltaèdres dont tout les sommets sont occupés par un fragment B-H sauf un seul qui reste donc vacant. La géométrie est notée nido en raison de sa forme de nid. Les atomes d'hydrogène en sus, (c'est-à-dire ceux qui n'appartiennent pas en propre à un groupement B-H), souvent ponteurs, peuvent être considérés en approximation comme des protons. La formule déprotonée des boranes nido est donc $B_nH_n^{4-}$.

2.3. Les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypno B_nH_{n+8}

Une généralisation similaire peut être faite sur les deux catégories restantes, les boranes arachno B_nH_{n+6} ($B_nH_n^{-6}$ si déprotoné), en forme d'araignée et hypno B_nH_{n+8} . Les polyèdres correspondent respectivement à des polyèdres à deux et trois sommets vacants. Notons enfin qu'un problème d'isomérisie se pose pour les géométries ouvertes (nido, arachno et hypno) puisque plusieurs choix du ou des sites vacants sont souvent possibles. L'isomère le plus stable est généralement l'isomère le plus compact.

3. La théorie PSEP

Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières, une de symétrie σ et deux de symétrie π (voir Figure 2). Pour un cluster donné, le nombre d'orbitales moléculaires de squelette sera donc égal à trois fois le nombre de fragments B-H. Comme dans tout édifice moléculaire stable, cet ensemble d'orbitales moléculaires se subdivise en deux groupes bien séparés énergétiquement : les orbitales antiliantes d'une part et les orbitales liantes et non liantes d'autre part. Un composé possédant un nombre fixé d'électrons adoptera une géométrie présentant un nombre de niveaux moléculaires liants (ou non-liants) égal au nombre de paires électroniques de squelette. Ce nombre de paires électroniques est simple à déterminer sachant que chaque unité B-H fournit deux électrons au cluster (Figure 2) et en tenant compte de la charge totale du cluster (sous sa forme déprotonée). Le nombre de niveaux moléculaires liants (ou non-liants) de squelette cluster est directement lié à sa géométrie. Quelle que soit la géométrie adoptée (closo, nido ...) un cluster qui s'inscrit dans un deltaèdre, possède un nombre d'orbitales moléculaires liants (ou non-liants) de squelette égal aux sommets du deltaèdre considérés. Par conséquent il résulte qu'un cluster closo à n

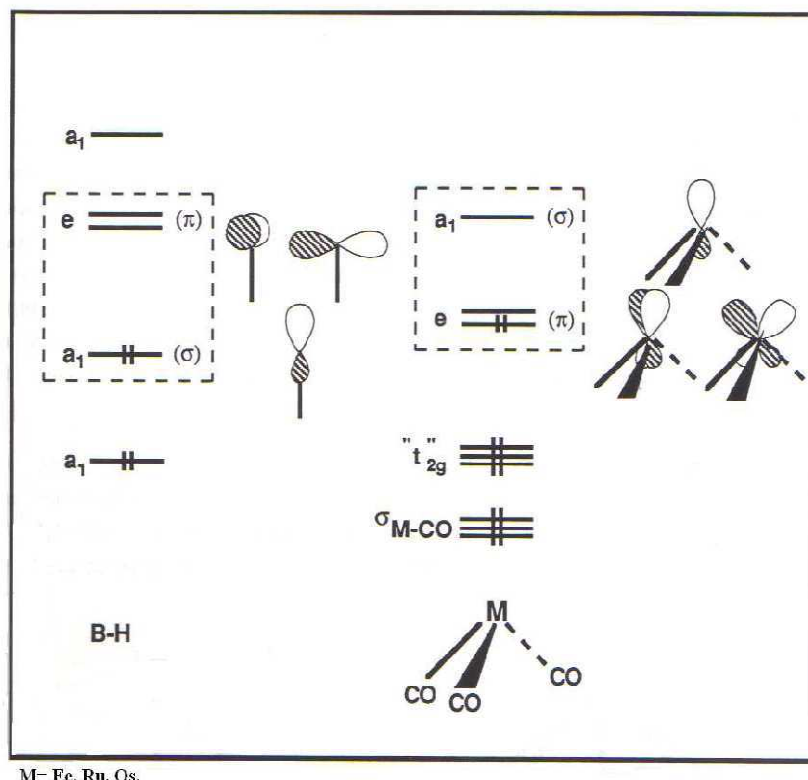


Figure 2 : Orbitales moléculaires frontières de fragments isolobaux

atomes de squelette possède $n+1$ orbitales liantes (ou non liantes) et donc $n+1$ paires électroniques de squelette. Par exemple le borane $B_6H_6^{2-}$ adopte une géométrie bipyramidale à base carrée avec $6 + 1 = 7$ paires électroniques.

Un cluster nido à n atomes de squelette s'inscrit dans un deltaèdre à $n+1$ sommets présentant $n+2$ orbitales liantes (ou non liantes) et par suite possédant $n+2$ paires électroniques de squelette. Le borane B_5H_9 , pyramide à base carrée possède sept paires d'électrons de squelette. Le cluster arachno B_4H_{10} , qui se présente sous forme d'un papillon, s'inscrit dans un octaèdre porte sept soit $n+3$ électrons de squelette.

Tableau 1 : Résumé des règles PSEP

Géométrie	Nombre de sommets vacants sur le polyèdre fondamental	Nombre de paires électroniques de squelette	exemple	
clos	0	$n+1$	$B_6H_6^{2-}$	$Al_6H_6^{2-}$
nido	1	$n+2$	B_5H_9	Al_5H_9
arachno	2	$n+3$	B_4H_{10}	Al_4H_{10}
hypho	3	$n+4$	B_3H_{11}	Al_3H_{11}

Le nombre n représente le nombre de sommets du polyèdre fondamental dans lequel s'inscrit le cluster.

4. Extension aux clusters mixtes et organométalliques

Cette approche n'est limitative aux boranes [2,3,4]. On peut substituer un fragment B-H par un groupement CH^+ ou Al-H qui lui sont isolobaux [5,6,7]. Rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, d'énergie et de forme voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu la structure électronique du cluster. Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier une série de complexes dérivés du cluster à 7 PES, en l'occurrence $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ qui est isoélectronique à $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$.

4.1. Résultats et discussion

4.1.1. Le cluster $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$

L'optimisation de la géométrie du cluster octaédrique $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ de symétrie O_h (Figure 3 et Tableau 3), donne lieu à des distances Al-Al et Al-H de 2,362 Å et de 1,500 Å, respectivement, montre ainsi une contraction très importante de la cage du cluster en accord avec la taille de l'atome d'aluminium plus volumineuse que celle de l'atome de bore dans la structure de $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, où les distances de liaisons B-B et B-H sont de l'ordre de 1,746 et de 1,212 Å, respectivement. La structure optimisée est donnée sur la Figure 3, les données et les paramètres structuraux sont regroupés dans le Tableau. La haute symétrie du cluster $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ donne lieu à des distances de liaisons équivalentes. L'écart énergétique HOMO/LUMO de 2,26 eV est très important et très significatif conférant une grande stabilité thermodynamique de la structure et une distorsion de Jahn-Teller est envisageable, mais qui pourrait conduire à des structures de haut spin moins stables. Le diagramme des orbitales moléculaires présenté sur la Figure 5 montre une localisation importante de la HOMO sur la cage du cluster ayant un caractère liant Al-Al très prononcé, alors que la LUMO est localisée hors de la cage du cluster, elle est purement une orbitale localisée sur les atomes d'hydrogène. Le diagramme des OM de $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ présente beaucoup de ressemblances à celui de $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, mais avec un plus faible écart énergétique comme montré sur la Figure 5. Il faut noter que les atomes d'aluminium acquièrent des charges positives (0,044) contrairement à celles obtenues pour les atomes d'hydrogène (-0,523) en accord avec les règles de stabilisation des charges énoncées par Gimarc et ses collaborateurs [8].

A partir de la structure du cluster $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ nous avons essayé d'étudier en première étape les effets de la déprotonation et en seconde étape la réduction successive pour déterminer l'influence de charge sur la cage du cluster.

4.2. Effets de la déprotonation

4.2.1. Les clusters $\text{Al}_6\text{H}_5^{2-}$

Pour cette famille obtenue par la perte d'un atome d'hydrogène tout en gardant la même charge, un seul isomère a été identifié comme un minimum de l'énergie vu que les autres positions sont équivalentes par la symétrie C_{4v} , comme montré sur la Figure. La structure ayant une multiplicité $S = \frac{1}{2}$ (un doublet) est déterminée comme étant l'isomère qui correspond au minimum global. La structure optimisée de cet isomère montre des distances de liaisons Al-Al et Al-H de l'ordre de 2,621-2,774 Å et 1,649-1,690 Å plus longues que celles rencontrées dans le cluster $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$, en accord avec le dépeuplement d'une orbitale liante occupée, ce qui provoque des allongements de ces distances. Les atomes d'aluminium tétra-connectés liés aux hydrogène acquièrent des charges positives (0,049) contrairement à celui qui est nu tri-connecté ayant une charge négative (-0.019) en accord avec les règles de stabilisation des charges énoncées par Gimarc et ses collaborateurs [8], ainsi que la règle de Williams énonçant que les atomes ayant des charges négatives préfèrent les sites les moins connectés et vice-versa [9].

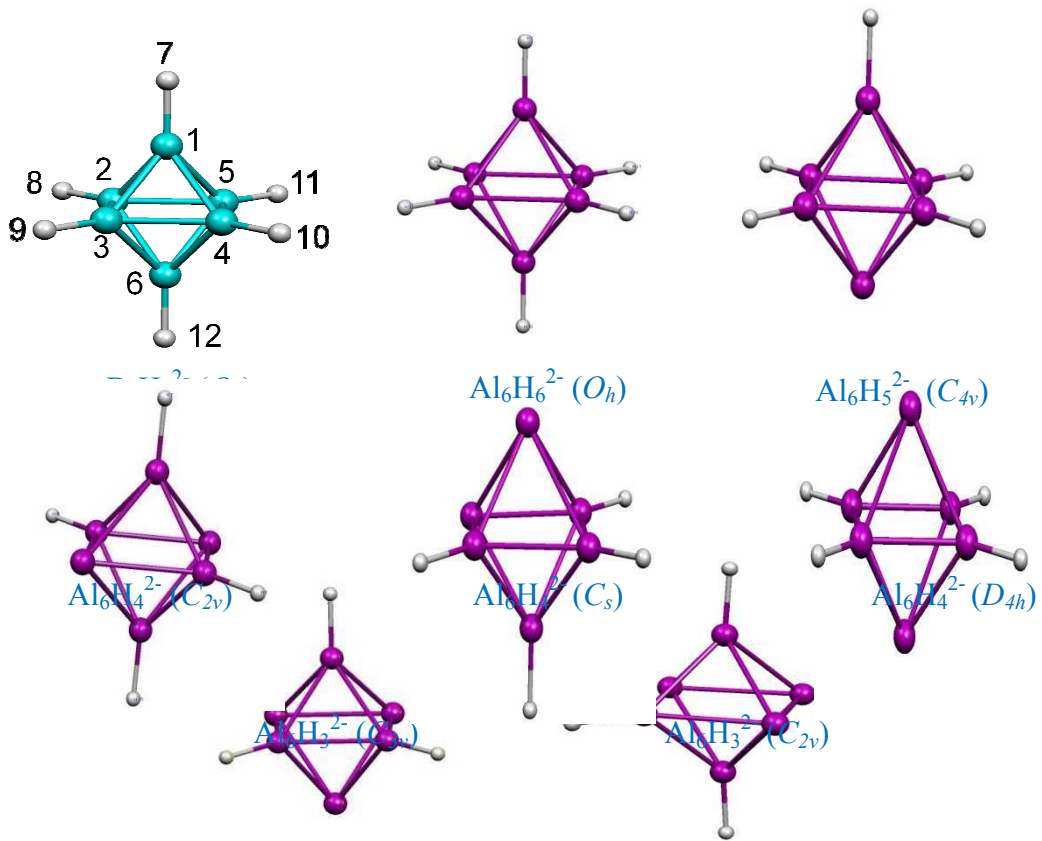
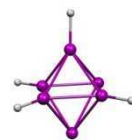
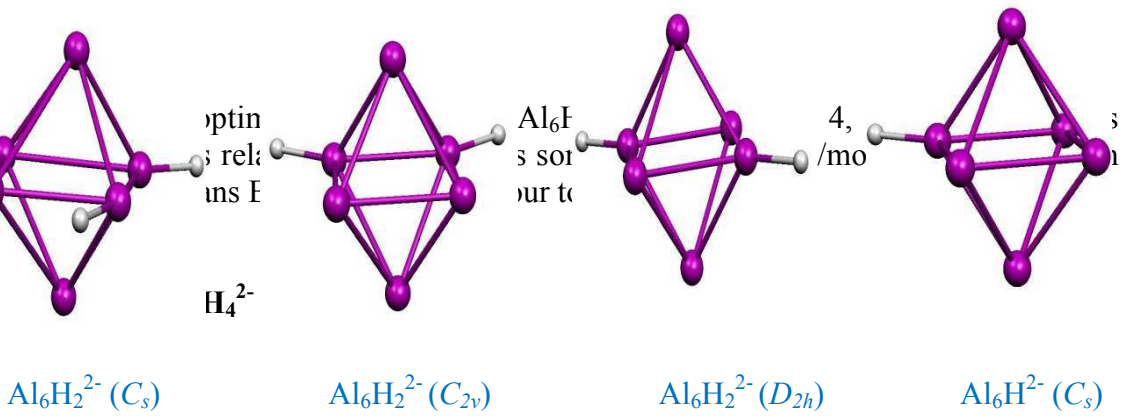


Fig
symé
des p

4.2.2



Alane	Al ₆ H ²⁻ (S = 1)	Al ₆ H ₂ ²⁻ (S = 0)			Al ₆ H ₃ ²⁻		Al ₆ H ₄ ²⁻ (S = 0)			Al ₆ H ₅ ²⁻	
		C _{4v}	D _{2h}	C _{2v}	C _s	C _{3v}	C _{2v}	C _s	D _{4h}		C _{2v}
symétrie moléculaire											
Ecart HOMO-LUMO (eV)	-	1.06	1.02	0.95	-	-	1.08	1.09	0.26	-	
Energie relative (kca/mol)	-	7.5	0.0	9.8	2.2	0.0	0.0	3.2	5.4	-	
Al ₁ -Al ₂	2.362	2.362	2.664	2.821	2.362	2.664	2.614	2.680	2.362	2.774	
Al ₁ -Al ₃	2.362	2.362	2.817	2.985	2.362	2.817	2.847	2.680	2.362	2.774	
Al ₁ -Al ₄	2.362	2.362	2.664	2.821	2.362	2.664	2.614	2.680	2.362	2.774	
Al ₁ -Al ₅	2.362	2.362	2.817	2.958	2.362	2.817	2.847	2.680	2.362	2.774	
Al ₂ -Al ₃	2.362	2.362	2.762	2.790	2.362		2.847	2.678	2.362	2.621	
Al ₂ -Al ₅	2.362	2.362	2.762	2.790	2.362	2.762	2.847	2.678	2.362	2.621	
Al ₂ -Al ₆	2.362	2.362	2.728	2.788	2.362	3.587	2.614	2.679	2.362	2.788	
Al ₃ -Al ₄	2.362	2.362	2.762	2.790	2.362	2.762	2.847	2.678	2.362	2.621	
Al ₃ -Al ₆	2.362	2.362	3.002	3.128	2.362	2.762	2.847	2.679	2.362	2.788	
Al ₄ -Al ₅	2.362	2.362	2.762	2.790	2.362	2.728	2.847	2.678	2.362	2.621	
Al ₄ -Al ₆	2.362	2.362	2.728	2.788	2.362	4.198	2.614	2.679	2.362	2.788	
Al ₅ -Al ₆	2.362	2.362	3.002	3.128	2.362	3.002	2.847	2.679	2.362	2.788	
Al ₁ -H ₇	-	1.692			1.692	1.692	1.660		1.500	1.690	
Al ₂ -H ₈	-	1.500	1.667	1.695	1.500	1.667	1.660	1.628	1.500	1.649	
Al ₃ -H ₉	1.500	-	-	-	1.500	-	-	1.628	1.500	1.649	
Al ₄ -H ₁₀	-	1.500	-	1.695	1.500	1.667	1.660	1.628	-	1.649	
Al ₅ -H ₁₁	-	-	-	-	-	-	-	1.628	-	1.649	
Al ₆ -H ₁₂	-	-	-	-	-	-	1.660	-	-	-	

Cette série de clusters est obtenue par la perte de deux atomes d'hydrogène tout en gardant la même charge. Trois isomères ont été identifiés comme des minimums de l'énergie, à savoir les structures de symétries C_s , D_{4h} et C_{2v} comme montré sur la Figure 3. La structure de symétrie C_s est calculée comme étant l'isomère qui correspond au minimum global, il est plus stable que les isomères de symétries D_{4h} et C_{2v} de 3,2 et 5,4 kcal/mol, respectivement. La structure optimisée de l'isomère le plus stable montre des distances de liaisons Al-Al et Al-H de 2,614-2,847 Å et de 1,660 Å, qui sont plus longues que celles rencontrées dans la structure de $Al_6H_6^{2-}$. L'écart énergétique HOMO/LUMO calculé est de 1,08 eV significatif, mais pouvant permettre des structures à haut spin après distorsion de Jahn-Teller.

Tableau 2 : Les données structurales et énergétiques obtenues pour les clusters $Al_6H_n^{2-}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

Pour le cluster $Al_6H_3^{2-}$ de symétrie C_s calculé plus stable, les quatre atomes d'aluminium tétra-connectés liés aux hydrogène acquièrent des charges positives (0,048), alors que les deux autres atomes nu tri-connectés ayant des charges négatives très fortes (-0.352) en accord avec les règles de stabilisation des charges énoncées par Gimarc et ses collaborateurs [8], ainsi que la règle de Williams énonçant que les atomes ayant des charges négatives préfèrent les sites les plus connectés et vice-versa [9].

4.2.3. Les clusters $\text{Al}_6\text{H}_3^{2-}$

Pour les clusters $\text{Al}_6\text{H}_3^{2-}$ qui sont obtenus par la perte de trois atomes d'hydrogène tout en gardant la même charge, Deux isomères triplets ($S = 1$) ont été identifiés comme des minimums de l'énergie, à savoir la structure de symétrie C_{2v} et celle de symétrie C_{3v} comme montré sur la Figure 2. La structure $\text{Al}_6\text{H}_3^{2-}$ de symétrie C_{2v} est déterminée comme étant l'isomère qui correspond au minimum global de l'énergie est calculée plus stable que celle de symétrie C_{3v} de 2,2 kcal/mol. La structure optimisée de l'isomère le plus stable montre des distances de liaisons Al-Al et Al-H plus longues que celles rencontrées pour $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ et celles calculées pour le deuxième isomère, ce qui diminue sa stabilité relative par rapport à la structure protonée, ceci est en accord avec le dépeuplement d'orbitales moléculaires liantes localisées sur la cage du cluster ayant un caractère prépondérant en atomes d'aluminium. La perte d'hydrogène fait diminuer les charges positives des atomes liés aux atomes d'hydrogène, alors que les trois atomes nus voient leurs charges négatives augmentés en valeurs absolues en conformité avec la règle de Williams [9].

4.2.4. Les clusters $\text{Al}_6\text{H}_2^{2-}$

Quatre isomères ont été identifiés comme des minimums de l'énergie pour le cluster $\text{Al}_6\text{H}_2^{2-}$ de symétries D_{2h} , C_{2v} et C_s comme montré sur la Figure 3, affichant des écarts énergétiques HOMO/LUMO moyennement significatifs et comparables de 1,06 Å, 1,02 Å et de 0.95 eV, respectivement, indiquant, ainsi une très bonne stabilité thermodynamique de ces trois isomères. La structure $\text{Al}_6\text{H}_2^{2-}$ de symétrie C_{2v} est déterminée comme étant l'isomère qui correspond au minimum global de l'énergie est calculée plus stable que celles de symétries D_{2h} et C_s de 7,5 et 9,8 kcal/mol, respectivement. La structure optimisée de l'isomère le plus stable montre des distances de liaisons Al-Al et Al-H de 2,664 Å et 1,667 Å, respectivement, qui plus longues que celles rencontrées pour $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ et celles calculées pour le deuxième isomère, ce qui diminue sa stabilité relative par rapport à la structure protonée.

4.3. Effets de charges

4.3.1. Les clusters $\text{Al}_6\text{H}_5^{3-}$

Dans cette partie nous avons entamé une étude théorique à l'aide de la méthode DFT par un processus simultané de déprotonation et de réductions successives effectuées sur le cluster de départ $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$, afin d'évaluer l'influence de la charge négative en compensation de la déprotonation. En effet, l'optimisation de géométrie donne lieu à un seul isomère vu que toutes les positions sont tétra-coordonnées équivalentes par symétrie C_{4v} induisant de légers allongements des distances de liaisons Al-Al, du fait de la cassure d'une liaison Al-H,

remplacée par l'occupation d'une orbitale non liante localisée sur l'aluminium. Le diagramme des orbitales moléculaires montre la présence d'un écart énergétique HOMO/LUMO important de 1,17 eV (Tableau 3). Ces données géométriques et structurales sont synonymes d'une stabilité de cet isomère pour une éventuelle caractérisation. Pour le cluster $\text{Al}_6\text{H}_5^{3-}$ de symétrie C_{4v} , les quatre atomes d'aluminium tétra-connectés liés aux hydrogène acquièrent cette fois-ci des charges négatives (-0,047) ce qui déroge à la règle de Williams [9], alors que l'atome nu tri-connecté acquit une charge négatives plus forte (-0.284) en accord avec les règles de stabilisation des charges énoncées par Gimarc et ses collaborateurs [8], ainsi que la règle de Williams énonçant que les atomes ayant des charges négatives préfèrent les sites les plus connectés et inversement [9].

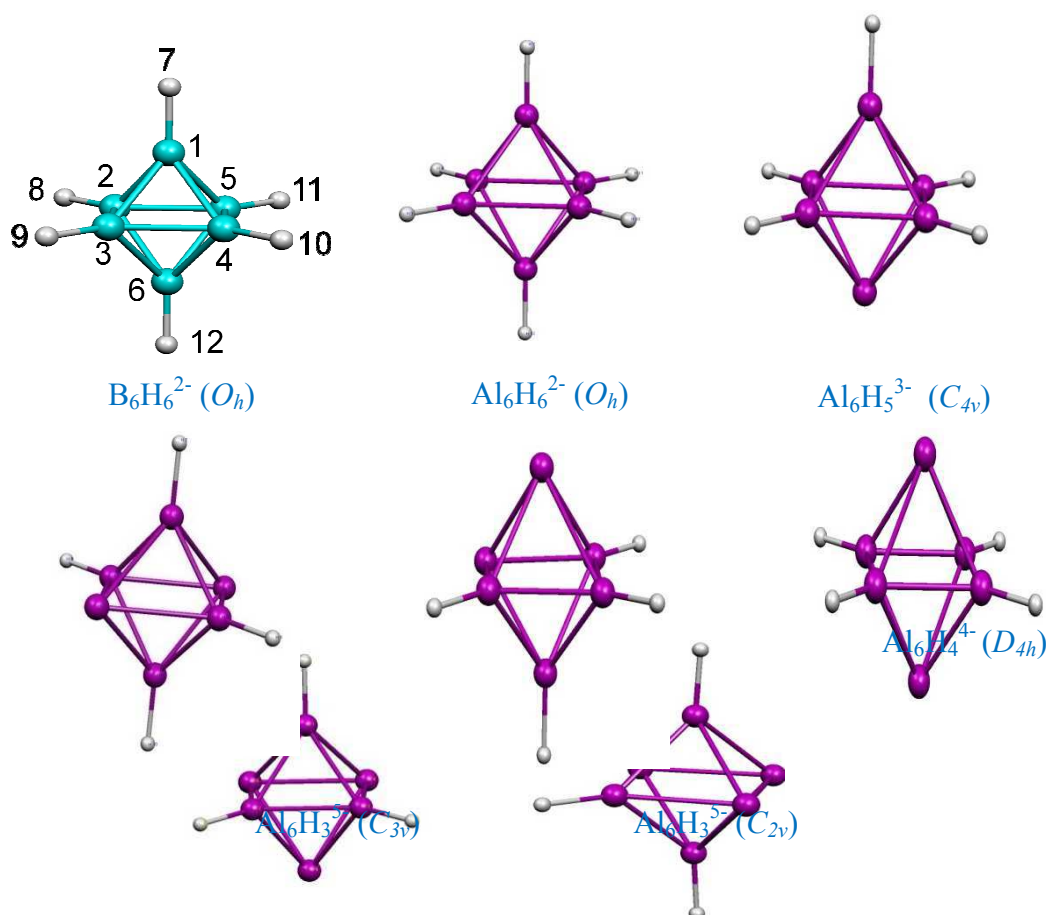


Figure 4 : Structure optimisées des clusters $\text{Al}_6\text{H}_n^{m-}$ ($n = 3, 4, 5, 6$ et $m = 2, 3, 4, 5$) avec différentes symétries. Les énergies relatives entre isomères sont données en (kcal/mol). La numérotation des positions atomes dans $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ est adoptée pour toutes les structures.

4.3.2. Les clusters $\text{Al}_6\text{H}_4^{4-}$

Cette série de clusters est obtenue par la perte de deux atomes d'hydrogène est compensée par la charge négative de (4-). Trois isomères ont été identifiés comme des minimums de l'énergie, à savoir la structures de symétries D_{4h} , C_{2v} et C_s comme montré sur la Figure 3. La structure de symétrie D_{4h} est obtenue comme étant l'isomère qui correspond au minimum global est calculé plus stable que ceux de symétries C_{2v} et C_s de 0,4 et 20,1 kcal/mol, respectivement. Ces données énergétiques obtenues par l'abaissement de symétrie induit une instabilité remarquable, ainsi, ces résultats montrent la préférence d'une structure

Tableau 2 : Les données structurales et énergétiques obtenues pour les clusters $\text{Al}_6\text{H}_n^{m-}$ ($n = 3, 4, 5, 6$ et $m = 2, 3, 4, 5$)

Alane	$\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$ (S = 0)	$\text{Al}_6\text{H}_5^{3-}$ (S = 0)	$\text{Al}_6\text{H}_4^{4-}$ (S = 0)			$\text{Al}_6\text{H}_3^{5-}$ (S = 0)		$\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$
	O_h	C_{4v}	C_{2v}	D_{4h}	C_s	C_{3v}	C_{2v}	O_h
Ecart HOMO-LUMO(eV)	2.26	1.17	0.60	0.65	0.31	0.19	0.56	3.94
Energie relative (kcal/mol)	-	-	0.4	0.0	20.3	8.2	0.0	-
Al ₁ -Al ₂	2.362	2.362	2.658	2.744	2.744	2.362	2.614	1.748
Al ₁ -Al ₃	2.362	2.362	2.766	2.744	2.744	2.362	2.847	1.748
Al ₁ -Al ₄	2.362	2.362	2.658	2.744	2.744	2.362	2.614	1.748
Al ₁ -Al ₅	2.362	2.362	2.852	2.744	2.744	2.362	2.847	1.748
Al ₂ -Al ₃	2.362	2.362	2.658	2.621	2.621	2.362	2.847	1.748
Al ₂ -Al ₅	2.362	2.362	2.744	2.621	2.621	2.362	2.847	1.748
Al ₂ -Al ₆	2.362	2.362	2.744	2.788	2.788	2.362	2.614	1.748
Al ₃ -Al ₄	2.362	2.362	2.852	2.621	2.621	2.362	2.847	1.748
Al ₃ -Al ₆	2.362	2.362	2.852	2.788	2.788	2.362	2.847	1.748
Al ₄ -Al ₆	2.362	2.362	2.744	2.788	2.788	2.362	2.614	1.748
Al ₄ -Al ₅	2.362	2.362	2.744	2.621	2.621	2.362	2.847	1.748
Al ₅ -Al ₆	2.362	2.362	2.929	2.788	2.788	2.362	2.847	1.748
Al ₁ -H ₇	1.500	1.500	1.697	-	1.690	1.500	1.660	1.213
Al ₂ -H ₈	1.500	1.500	1.656	1.649	-	1.500	1.660	1.213
Al ₃ -H ₉	1.500	1.500	1.697	1.649	1.649	1.500	-	1.213
Al ₄ -H ₁₀	1.500	1.500	1.656	1.649	1.649	-	1.660	1.213
Al ₅ -H ₁₁	1.500	1.500	-	-	1.649	-	-	1.213
Al ₆ -H ₁₂	1.500	-	-	-	-	-	-	1.213

homogène qu'une structure distordue. La structure optimisée de l'isomère le plus stable montre des distances de liaisons Al-Al de l'ordre 2,621 Å et 2,744 Å et Al-H 1,649 Å plus longues à celles rencontrées pour $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$. Notons que les écarts énergétique (Tableau 3) calculés pour cette série de clusters sont très faibles en accord la faible levée de

dégénérescence. Par conséquent, l'augmentation de la charge négative induit une distribution de charge disproportionnée sur les atomes d'aluminium et les atomes d'hydrogène, ceci est contradictoire aux règles de Gimarc et de Williams.

4.3.3. Les clusters $\text{Al}_6\text{H}_3^{5-}$

Pour les clusters $\text{Al}_6\text{H}_3^{5-}$ obtenus par la perte de trois atomes d'hydrogène avec une charge négative de (5-). Deux isomères ont été identifiés comme des minimums de l'énergie, à savoir la structure de symétrie C_{2v} et celle de symétrie C_{3v} comme montré sur la Figure 4, qui présentent des écarts énergétiques HOMO/LUMO très faibles de 0,56 et 0,19 eV, respectivement, ce qui laisse suggérer des espèces à haut spin qui pourraient avoir une meilleure stabilité. La structure $\text{Al}_6\text{H}_3^{2-}$ de symétrie C_{2v} est déterminée comme étant l'isomère qui correspond au minimum global de l'énergie est calculée plus stable que celle de symétrie de 8,2 kcal/mol. La structure optimisée de l'isomère le plus stable montre des distances de liaisons Al-Al et Al-H comparables à celles rencontrées pour $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$.

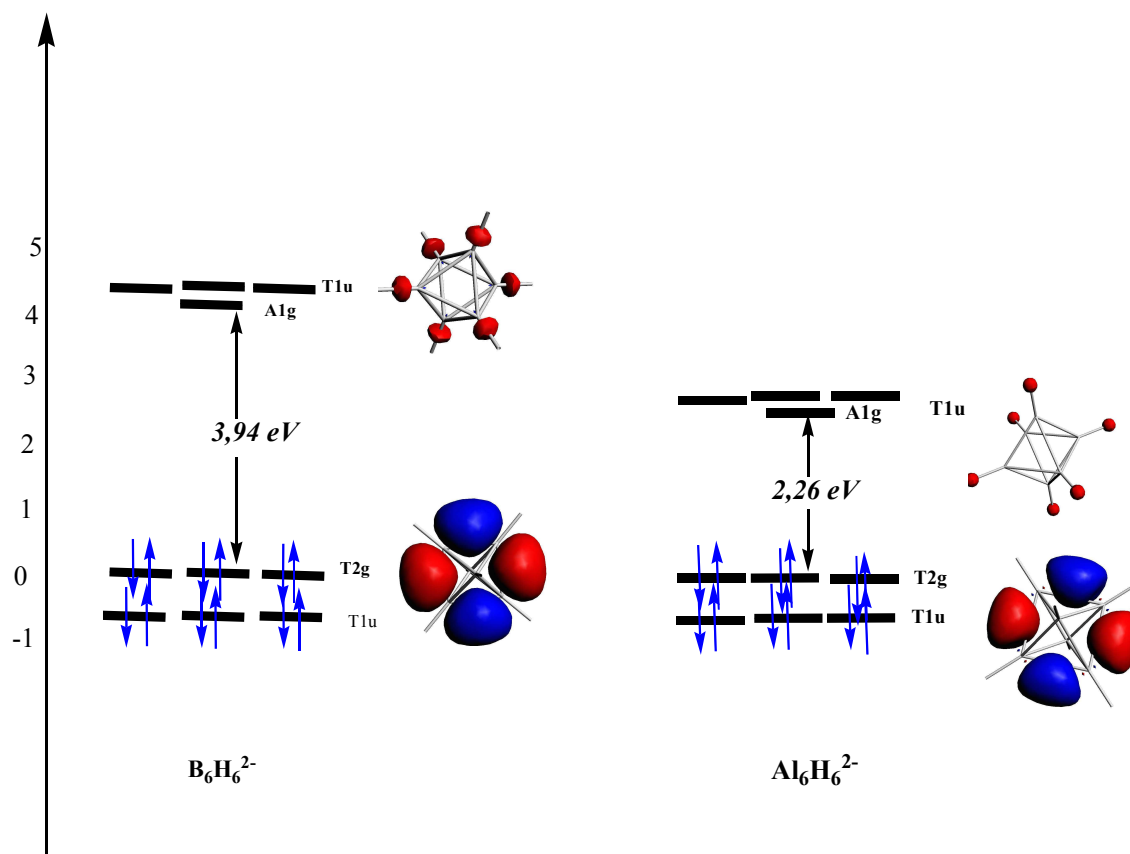


Figure 5 : Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters octaédriques $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ et $\text{Al}_6\text{H}_6^{2-}$.

Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre nous a permis de mettre en évidence de nouvelles structures apparentées au cluster $Al_6H_6^{2-}$ ayant 7 pes et adoptant une forme closo comme prévu par les règles PSEP. La déprotonation de $Al_6H_6^{2-}$ conduit à des espèces de moindre stabilité témoignées par des allongements des distances Al-Al et Al-H et la fermeture progressive des écarts énergétiques HOMO/LUMO. En effet, les structures obtenues de formule $Al_6H_n^{2-}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) montrent que les atomes d'aluminium de faible connectivité acquièrent de fortes charges négatives, alors que ceux de plus grande connectivité possèdent des charges positives, ceci est en accord avec les règles de Gimarc et Williams. Pour les clusters chargés de $Al_6H_n^{m-}$ ($n = 3, 4, 5, 6$ et $m = 2, 3, 4, 5$), les calculs en méthode DFT montrent que ces structures présentent des écarts énergétiques plus faibles comparativement à leurs homologues déprotonés, ceci montre que l'effet de charge induit une instabilité, favorisant par conséquent des structures à haut spin.

Références :

- [1] N. V. Sidgwick, H. E. Powell, Proc. Roy. Soc., A176 (1940) 153.
- [2] D. M. P. Mingos, K. J. Wade, Introduction to cluster chemistry, Prentice-Hall International Editions, (1990).
- [3] (a) K. J. Wade, Chem. Commun, (1971) 792; (b) K. J. Wade, B. F. G. Johnson, Transition Metal Clusters, Ed. Wiley & Sons: New-York, (1981) 193.
- [4] (a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, Stru. and Bond. Verlag, 68 (1987) 29; (b) D. M. P. Mingos, Acc. Chem. Res., 17 (1984) 311; (c) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 3802; (d) D. M. P. Mingos, Nature (London) Phys. Sci., 236 (1972) 99.
- [5] R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 711.
- [6] M. Elia, M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem., 15 (1976) 1148.
- [7] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Wangbo, Orbital Interactions in Chemistry; John Wiley: New York, (1985).
- [8] J. J. Ott, B. M. Gimarc, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4303.
- [9] R. E. Williams, Inorg. Chem. 1971, 10, 210-214.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique de complexes inorganiques, l'étude des relations entre le compte électronique, la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques.

Le manuscrit est divisé en quatre parties. La première est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les grandes lignes de cette méthode de chimie quantique sont décrites et comparées à celles des méthodes ab initio de type Hartree-Fock.

L'arrangement structural des complexes étudiés dans la deuxième partie se compose d'un octaèdre légèrement distordu centré par un métal de transition et entouré de deux ligands bidentés DHA situés en positions équatoriales et des molécules de solvant en positions axiales. Les diagrammes des OM sont d'une configuration à couche-fermée présentant de larges écarts énergétiques

Le ligand DHA se comporte en tant que ligand bidentate coordonné par l'oxygène phénolique déprotoné et de l'oxygène carboxylique du groupe acétyle. Les spectres électroniques, pour le complexe [1] montre que les transitions électroniques principales sont de caractère d(M) mélangé aux orbitales π (L) vers l'orbitale $\pi^*(L)$, tandis que les transitions électroniques pour [2] et [3] sont de types MLCT et ILCT, qui sont des transitions faibles en accord avec la localisation des orbitales occupées et vacantes.

Dans la troisième partie de la thèse, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes M_2AZ_2 pour une gamme très large de comptes électroniques et une rationalisation complète de la liaison dans cette famille très riche en composés synthétisés. La chimie de coordination particulièrement riche de l'azulène sort, même beaucoup plus riche qu'on l'imaginait sur le plan structures expérimentales.

Nous étudions actuellement par les moyens des calculs de DFT que la dynamique de plusieurs des systèmes a décrit en cette mmoire, y compris l'espèce dinuclear dans laquelle la liaison M-M est en concurrence avec la liaison M-azulène, la situation qui n'est pas commune en chimie organométallique où la liaison M-L est souvent la liaison en grande partie préférée que la liaison M-M.

L'étude menée dans le dernier chapitre nous a permis de mettre en évidence de nouvelles structures apparentées au cluster $Al_6H_6^{2-}$ ayant 7 pes et adoptant une forme closo comme prévu par les règles PSEP. La déprotonation de $Al_6H_6^{2-}$ conduit à des espèces de

moins stabilité témoignées par des allongements des distances Al-Al et Al-H et la fermeture progressive des écarts énergétiques HOMO/LUMO.

les calculs en méthode DFT montrent que ces structures présentent des écarts énergétiques plus faibles comparativement à leurs homologues décrottons, ceci montre que l'effet de charge induit une instabilité, favorisant par conséquent des structures à haut spin.

En conclusion, il est intéressant de mentionner que, bien qu'aussi général que possible, une recherche théorique ne puisse pas être entièrement approfondie.

1. Introduction.

Le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'Université de Vrije à Amsterdam par Baerends et Collaborateurs [1], Une bande séparée de programme est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces, et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique. La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*), qui se base sur l'approche de Kohn-Sham (voir partie DFT, chapitre I partie A).

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair [2] alors que les corrections de gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de Becke B88 [3] et de Perdew P86 [4] que nous avons utilisées dans notre travail. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] (chapitre III) sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds (l'osmium en ce qui nous concerne).

2. Bases d'orbitales utilisées.

2.1. Les fonctions de bases de Slater (STO).

Trois fonctions de bases de type Slater (STO) de type $n\zeta$ sont utilisées [6]. Ces orbitales de Slater ressemblent plus aux véritables orbitales atomiques que les orbitales de type Gaussien (GTO) plus communes. Par conséquent, moins de STO que GTO sont nécessaires pour un niveau donné de précision; ceci mène à une description plus précise et plus intuitive des orbitales moléculaires à la même taille de l'ensemble de bases.

$$\psi(r) = Y_{l,m} r^n e^{-\zeta r} \quad (1)$$

Ces orbitales sont centrées sur les noyaux, les $Y_{l,m}$, sont les harmoniques sphériques, et le facteur exponentiel ζ (zêta) détermine la décroissance à longue portée de la fonction.

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (*SZ*) à la quadruple-zêta (*QZ*) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation (voir détails ci-dessous). Les ensembles de base «tout électron» et «coeur gelé» sont disponibles pour tous les éléments. L'approximation du «coeur gelé» peut être employée d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

2.2. Acronymes des bases d'orbitales.

- *SZ*: « single zeta »
- *DZ*: « double zeta »
- *DZP*: « double zeta + 1 fonction de polarisation »
- *TZP* : « triple zeta + 1 fonction de polarisation »
- *TZ2P*: « triple zeta + 2 fonctions de polarisation »
- *TZ2P+*: « *TZ2P* + extra d (métaux 3d) or extra f »
- *pVQZ*, *QZ3P*: «quadruple zeta + 3 fonctions de polarisation, even tempered»
- *QZ3P-nD*: « *QZ3P* + n diffuse sets of s, p, d, and f functions, even tempered»
- *QZ4P*: « quadruple zeta + 4 fonctions de polarisation function, relativistically optimized»

3. Utilisation du logiciel ADF.

Ce programme de calcul est utilisé pour le calcul:

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitations, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplage spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken.

Références :

- [1] (a) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.A.G. van Gisbergen, G.C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 22, 931; (b) G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5] (a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, 38 (1979) 1909.
- [6] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 931.

Abstract

DFT calculations with full geometry optimization have been carried out on a series of real and hypothetical compounds of the type L_nM_2Az , and M_2Az_2 ($Az = azulene$). The analysis of their electronic and molecular structures in relation to their electron counts allows a comprehensive rationalization of the bonding within this very large family of compounds. A very rich coordination chemistry of azulene is apparent, even much richer than one could determine from the available experimental data. The reason for this diversity comes in part from the marked dissymmetry of azulene, which is made up of two fused rings of very different sizes. It comes also in large part from the very large electronic and structural flexibility of azulene (in contrast to its isomer naphthalene), which is able to adapt to the electronic demand of the metal(s). Any of the fused C_5 and C_7 rings of azulene can be coordinated in various hapticities and symmetries, depending on the nature of the ML_n moiety (or moieties) they are bonded to. This flexibility favors the possibility of existence of several isomers (sometimes enantiomers) of similar energy and of their interconversion in solution, in particular through haptotropic shifts. The azulene asymmetry causes dinuclear complexes to exhibit very different coordination environments (sometimes different oxidation states). In some of them, M–M bonding is preferred over M–azulene bonding. Most of the investigated complexes are expected to exhibit a rich fluxional behavior.

The density functional theory (DFT) calculations were carried out on $Cu(DHA)_2(DMSO)_2$ [**1**], $Zn(DHA)_2(DMSO)_2$ [**2**] and $Cd(DHA)_2(DMSO)_2$ [**3**], where their structural arrangement of which consists of a slightly distorted octahedron centred by a transition-metal with bidentate DHA ligands situated in equatorial positions and solvent molecules in axial positions. Results reveal the presence of one MO in the middle of large gap in [**1**], which allows its oxidation and its reduction. Thus two redox couples are envisageables. The electronic structure of closed-shell anion [**1**][−] is calculated and compared to that of the related [**2**] and [**3**] complexes, where substantial HOMO–LUMO gaps are computed.

A bonding analysis of these species shows the weakness of M–O (solvent) bonds compared to M–O (DHA) ones. The calculated vibrational data have been found in good agreement with experimental results. TD-DFT calculations rationalize the long-range electronic communication as a main characteristic of the DHA transition-metal species and as a key to improve MLCT and LMCT charge transfers.

Key word : The density functional theory(DFT);the electronic structure of closed;schell 18 ès

ملخص

تتمحور الأعمال المنجزة في هذه المذكرة حول الدراسة بواسطة نظرية الكثافة الإلكترونية للمعقدات الغير عضوية. تنقسم المذكرة إلى أربعة أجزاء .

الجزء الأول يتمثل في مقدمة نبين فيها نظرية DFT مع توضيح لطرق الحساب في الكيمياء الكوانتية . تطرقنا في الجزء الثاني إلى عائلة من المعقدات المعدنية ذات المرتبط (DHA), والتي تدرس من اجل خصائص الانتقال الإلكتروني. من هذه المعقدات خصصنا بالدراسة لسلوك المرتبط (DHA) في تواجد مع المذيب DMSO. في الجزء الثالث قمنا بدراسة معقدات ذات المرتبط azulène حيث بينت الدراسة النظرية بواسطة معلمات الهندسية، والبنيات الإلكترونية، لسلسلة من المركبات ذات الصيغة العامة $(CpM)_2(C_{10}H_8)$ و $[(CO)_3M]_2$ معدن انتقالي $M=$ (Cp = C₅H₅, C₁₀H₈ = azulène)

بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية أنه يمكن المرتبط azulène ربط المعادن من خلال وضع تنسيق η^1 إلى η^{10} بموجب عدد الإلكترونات وطبيعة المعدن التي تبين قدرتها على تكييف نفسها مع الطلب الإلكتروني للمعدن، وكذلك للهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات. تفضل النماذج المدروسة السلسلة المغلقة (closed-shell) 18 إلكترون باستثناء نماذج Sc و التيتانيوم (Ti) والفياناديوم (V) الفقيرة التي تفضل السلسلة المفتوحة ذات الترتيب 16 إلكترون . وقد أظهرت هذه الدراسة الاختلاف في قدرة التنسيق لهذا المرتبط ، وذلك بالاتفاق مع موقع كثافة الإلكترونات π . أظهرت معظم هذه المركبات سلوك مروني غني. تشجع هذه المرونة إمكانية وجود تماكبات عدة.

حيث بينت الدراسة ان نزع البروتون يؤدي $Al_6H_6^{2-}$ الجزء الرابع تمكنا من دراسة و اضهار بنيات جديدة للمركبات و الانغلاق التدريجي في الفرق الطاقوي Al-H و Al-Al الى مركبات اقل طاقة يتمثل ذلك في زيادات في المسافة بين HOMO-LUMO

كلمات المفتاح:

نظرية DFT - نظرية الكثافة الإلكترونية - للمعقدات الغير عضوية - قاعدة 18 إلكترون

Résumé

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique de complexes inorganiques, l'étude des relations entre le compte électronique, la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques.

Le manuscrit est divisé en quatre parties. La première est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les grandes lignes de cette méthode de chimie quantique sont décrites et comparées à celles des méthodes ab initio de type Hartree-Fock.

Dans le deuxième chapitre nous nous sommes intéressés à une famille de complexes métalliques à ligand DHA, qui sont largement étudiés pour leurs propriétés de transfert d'électrons au travers de la chaîne carbonée (fils moléculaires) et de polarisabilité (optique non linéaire). Parmi ces complexes, Nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement du complexe à Transmetteur DHA en présence de solvant DMSO. Ce composé se révèle sensible à la présence de l'anion DHA, il a été montré que l'existence de répulsions exercées par les groupements carbonyles est à l'origine de la sélectivité originale de ce motif vis-à-vis du ligand DHA, par rapport à d'autres anions cycliques inorganiques.

La troisième partie aborde l'étude des complexes du ligand Azulène. Les systèmes de formule générale, $(CpM)_2(\text{azulène})$, $\{(CO)_3M\}_2(\text{azulène})$ et $M_2(\text{azulène})_2$, ont fait l'objet d'une analyse théorique. Il en résulte que la chimie structurale de cette famille est encore plus riche que ce que l'on constate au vu des données expérimentales, avec des modes de coordination de l'azulène variant de η^2 à η^{10} . La chimie des complexes binucléaires, quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auquel des propriétés magnétiques sont souvent associées.

Dans le dernier chapitre l'étude nous a permis de mettre en évidence de nouvelles structures apparentées au cluster $Al_6H_6^{2-}$ ayant 7 pes et adoptant une forme closo comme prévu par les règles PSEP. La déprotonation de $Al_6H_6^{2-}$ conduit à des espèces de moindre stabilité témoignées par des allongements des distances Al-Al et Al-H et la fermeture progressive des écarts énergétiques HOMO/LUMO.

Mots clés :La théorie de la fonctionnel (DFT);la règle des 18 és;méthode électronique des complexes inorganiques