

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Université des Frères Mentouri-Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département De Chimie

N° d'ordre : 04/D3C/2022

N° de série : 03/CH/2022

Thèse

Présentée par **Mokrane Zahia**

Pour l'obtention du diplôme de : **Doctorat LMD**

Mention : chimie

Option : Chimie Théorique

Intitulé :

«Etude du mode de coordination, de la structure électronique des complexes de métaux de transition aux ligands carbéniques et des complexes organométalliques apparentés»

Soutenue le : 03/02/2022 : Devant le Jury d'Examen :

Mr H. Merazig	Professeur	Université Frères Mentouri, Constantine 1	Président
Mr A.Beghidja	Professeur	Université Frères Mentouri, Constantine 1	Examineur
Mr B. Zouchoune	Professeur	Université d'Oum el Bouaghi	Directeur de thèse
Mr A. Messaoudi	Professeur	Université de Batna 1	Examineur

Dédicace :

A mon très cher papa « Sebtí » qui n'a pas cessé de m'encourager durant tout mon parcours scolaire

A ma chère mère « Wahíba » qui m'encourage toujours

A ma soeur Khawla qui est toujours là pour moi

A mes deux frères Sid Ali et Sid Ahmed

A mon mari « Mourad » et ma fille « Layene »

A Hallouma

A « Fatíma » et « Hídayette »

A mes copínes : Hanane et Imen

A ma belle famille

... A tous ceux-là, je dédie cette

Thèse.

Remerciements

Béni soit Dieu le tout Puissant. Sans lui, rien ne m'aurait été permis.

Mes remerciements vont, en premier lieu, à mon directeur de thèse Mr. B. Zouchoune responsable du groupe de chimie théorique de l'unité de recherche CHEMS qui m'a accueillie au sein de son équipe, son expérience, sa disponibilité, ses précieux conseils et sa patience ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je remercie Mr. Olivier PARISEL le directeur du laboratoire de chimie théorique (LCT), Université Pierre Marie Curie et CNRS de m'avoir accueilli au sein de son équipe durant 11 mois dans le cadre d'une bourse PNE.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous les membres de jury pour le temps qu'ils m'ont accordé, ainsi que pour les remarques que j'accepterais avec humilité. Je remercie infiniment Mr. Merazig d'avoir accepté de présider mon jury d'examen.

Je suis extrêmement reconnaissante à Mr. A. Zaïter qui n'a épargné aucun effort pour m'aider et m'a fortement soutenue moralement. Je remercie

Enfin, un grand « Merci » à toute ma famille particulièrement mes parents, que dieux les protège.

Abréviations :

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)

ADF : Densité Fonctionnelle Amsterdam (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

EVM : Electrons de Valence Métallique

NTE : Nombre Total d'Electrons

B3LYP : Becke-3, Lee, Yang, Parr Functional

BP86 : Becke and Perdew (1986) Exchange Functional

GGA : Generalized Gradient Approximation

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité, décompte électronique dans les complexes et aperçu sur la chimie organométallique	
Partie A : La Théorie De La Fonctionnelle De La Densité	3
I.1. Méthodes des fonctionnelle de la densité.....	3
I.1.1. L'équation de Schrödinger et l'Hamiltonien moléculaire.....	3
I.1.2. La Densité Electronique.....	5
I.2. Principe des calculs DFT.....	6
I.2.1. L'énergie fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité.....	6
I.2.2 Méthode de Kohn-Sham.....	7
I.3. Les principales méthodes de la DFT	8
I.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	8
I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides	9
I.3.3. Méthodes DFT et méthodes SCF-CI.....	9
I.4. Approximations Hartree-Fock et Born Oppenheimer.....	10
I.4.1. Approximation Born Oppenheimer.....	10
I.4.2. Approximation Hartree-Fock.....	11
I.5. Concept de Corrélation.....	12
Partie B : Décompte électronique dans les complexes	13
I.1. Un métal de transition.....	13
I.2. Règle de 18 électrons.....	14
I.3. Décompte du nombre d'électrons.....	14
I.4. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition.....	15
Partie C : Aperçu sur la chimie organométallique	17
I.1.La configuration électronique et propriétés	17
I.2 .Les différents types de ligands sélectifs.....	21
I.2.1. Le cycle benzénique.....	21
I.2.2. Le cycle phénazine.....	21
I.2.3. Le ligand indényle.....	22
I.2.4. ligand de carbénique.....	22
Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène : évaluation par DFT de la liaison σ et les interactions de la retro donation π.	
II.1. Introduction	24
II.2. détail de calcul.....	25
II.3.Résultats et discussions	26
II.3.1. Complexes de Vanadium	26
II.3.2. Complexes de manganèse et de rhénium.....	29
II.3.3. Complexes de cobalt et de rhodium	32
II.3.4. Complexes de cuivre	34
II.3.5. L'analyse de la décomposition d'énergie	37
II.3.6. Analyse d'orbitale moléculaire	40

II.4. Conclusion	44
------------------------	----

Chapitre III : Etude de la structure moléculaire et électronique du cycle carbène , cycle benzène et les complexes de type (NHC)M(CO)₂Cl, (Bz)M(CO)₂Cl et (C₂H₄)M(CO)₂Cl

III.1. Introduction	45
III.2. Méthode, bases et programme	46
III.3. Etude de complexes M(CO) ₂ Cl(NHC).....	46
III.3.1. Le ligand NHC.....	46
III.3.2. Complexe Mn(CO) ₂ Cl(NHC)	47
III.3.3. Complexe Co(CO) ₂ Cl(NHC)	50
III.3.4. Complexe Cu(CO) ₂ Cl(NHC)	52
III.3.5. Comparaison des trois Complexes Co(CO) ₂ Cl(NHC), Cu(CO) ₂ Cl(NHC) et Mn(CO) ₂ Cl(NHC).....	54
III.3.6. Le ligand du Benzène	56
III.3.7. Complexe Mn(Bz)(CO) ₂ Cl.....	57
III.3.8. Complexe Co(Bz)(CO) ₂ Cl	59
III.A. Complexes Co(C ₂ H ₄) (CO) ₂ Cl	59
III.B. Etude de la structure la plus stable du complexe Co(C ₂ H ₄)(CO) ₂ Cl	61
III.C. Complexes Co(Bz)(CO) ₂ Cl	63
III.3.9. Complexe Cu(Bz)(CO) ₂ Cl	66
III.3.10. Comparaison des BDE entre les complexes Mn(Bz)(CO) ₂ Cl, Co(C ₂ H ₄) (CO) ₂ Cl, Co(Bz)(CO) ₂ Cl, Cu(Bz)(CO) ₂ Cl	67
III.4. Conclusion.....	68

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

IV.1. Introduction	69
V.2 Méthodes de calculs	70
V.3. Etude de complexes de Cuivre	70
V.4. Les complexes du C ₆ H ₆	72
V.5. Les complexes de NHC	75
V.6. Les complexes de C ₄ H ₆	77
V.7 .Les complexes de C ₂ H ₄	79
V.8. Les complexes de C ₂ H ₂	82
V.9. Les complexes de C(O).....	85
V.10. interprétation des résultats obtenus	89

V.11.Conclusion	92
Conclusion générale.....	93
Référence	
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

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

En outre, dans les domaines de la chimie computationnelle et de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1,2] 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 de liaisons au moyen de la méthode DFT (*la théorie de la fonctionnelle de densité*) qui présente de nombreux avantages : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés dans divers domaines de chimie.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à cette méthode dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a littéralement explosée ces dernières années, nous avons consacré le premier chapitre aux fondements de cette méthode (*première partie*) sans oublier de faire appel au décompte électronique dans les complexes de métaux de transition (*deuxième partie*).

La classe des carbènes *N*-hétérocycliques s'est installée depuis quelques d'années comme particulièrement intéressante et efficace pour la chimie et la catalyse homogène. Les propriétés notables des carbènes représentent des candidats très puissants pour la chimie organométallique : ils sont neutres, très riches en électrons ce qui leurs confèrent d'être d'excellents σ -donneur. Leur combinaison avec les métaux de transition conduit à des complexes généralement stables donnant lieu à une activité catalytique extraordinaire surtout en interversion des oléfines qui sont facilement préparés.

Nous nous sommes intéressé à évaluer la stabilisation des complexes organométalliques à base de carbènes en fonction de la richesse et la déficience en électrons des métaux de transition.

Dans le deuxième chapitre, nous allons discuter les résultats de nos recherches théoriques effectués sur la structure électronique des complexes $(NqMes)M[Cl(CO)_2](NqMes) =$

Introduction générale

naphtoquinone-condensée NHC et $M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu$). Récemment, la chimie de coordination carbénique avec des composés aromatiques a été activement développée. Nous avons analysé au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), tous les isomères possibles résultant de la complexation des sites possibles par le fragment de type $M[Cl(CO)_2]$, et ce dans le but d'évaluer les capacités de donneur ou d'accepteur d'électrons de ce ligand, ainsi que l'analyse de sa stabilité. De même, la nature des liaisons métal-ligand est analysée en fonction de la nature du métal et des capacités donneur ou accepteur du ligand auxiliaire lié à l'atome métallique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude structurale d'une série de calculs en méthode DFT sur une série de complexes réels et hypothétiques de type $M(CO)_2Cl(NHC)$ ($M : Mn, Co, Cu$), où les propriétés structurales, les modes de coordination et l'énergie de dissociation dans ces composés ont été analysés. Dans cette partie de la thèse, les effets de la nature du métal et de l'état du spin sont étudiés, démontrant leur influence sur les structures et propriétés électroniques ainsi que l'énergie de dissociation qui varie significativement selon la fonction utilisée.

Le quatrième et dernier chapitre concerne l'étude de la structure moléculaire de certains complexes de cuivre, dans laquelle la chimie de coordination de la liaison NHC dans les composés monométalliques de métaux de transition a été analysée précisément pour aborder la communication métal-carbone. Des comportements très différents et divers ont été mis en évidence selon le type de ligand $C_2H_2, C_2H_4, C_4H_6, C_6H_6$, NHC et CO et le type du fragment métallique du cuivre ($CuCN, CuCl, CuCH_3, Cu^+PH_3, Cu^+CO$ et Cu^+), la nature des différentes liaisons a une grande influence sur les propriétés électroniques des systèmes étudiés.

Chapitre I :

**La théorie de la fonctionnelle de la
densité, décompte électronique dans les
complexes et aperçu sur la chimie
organométallique**

Partie A : La Théorie de La Fonctionnelle de La Densité

I.1. Méthodes des fonctionnelle de la densité

Les méthodes DFT (DensityFunctionalTheory), développées depuis des décennies tendent à concurrencer les méthodes H-F et post H-F. Elles sont fondées sur des équations différentes dans lesquelles l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale. L'avantage principal est d'inclure dans une seule étape le calcul de l'énergie de corrélation.

Il s'agit aussi d'une méthode auto-cohérente par cycles convergent. La densité totale est calculée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base convenable d'orbitale atomique. Dans sa version la moins élaborée (pas toujours la moins performante), les électrons sont considérés localement comme un gaz homogène (LDA : local Density Approximation). Des corrections de gradient ; ainsi que des méthodes d'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation ont donné plusieurs variantes dont le nombre est encore accru par la latitude de l'utilisateur à panacher, les techniques de calcul H-F est utilisée.

Ces méthodes font souvent intervenir des paramètres empiriques dans l'expression de l'Hamiltonien, de sorte que certains lui dénie le qualificatif d'*abinitio*. Les plus classiques, selon leur mot-clé du programme GAUSSIAN sont BP86, BP91, SVWN (voisine LDA) mais surtout B3LYP, méthode mixte très utilisé par les chimistes. Ce dernier sigle signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à 3 paramètres et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr.

I.1.1. L'équation de Schrödinger et l'Hamiltonien moléculaire :

Au début du XX^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [3], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique comme l'équation de Schrödinger qui décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste. La tâche fondamentale

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité, décompte électronique dans les complexes et aperçu sur la chimie organométallique

de toute méthode de chimie quantique est de tenter, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger [4].

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

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 $E[\psi]$ connue sous le nom du principe variationnel,[5].

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 [6] est de la forme (en unité atomique)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{KJ}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{KJ}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

C'est-à-dire la somme d'opérateurs correspondants à l'énergie cinétique des électrons (\hat{T}), l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau (\hat{V}_{Ne}) et l'énergie potentielle de répulsion électron-électron (\hat{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 [7] C'est-à-dire être antisymétrique (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons).

ψ soit normée à l'unité :

$$|\psi(r_n, S_n)|^2 dr_n \quad (r_n = r_1, r_2, r_3 \text{ et } S_n = S_1, S_2, \dots \dots \dots S_n) \quad (4)$$

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

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

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

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

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

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des électrons indépendants [8]. Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens mono électroniques effectifs $\hat{h}^{eff}(r_i)$. 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 le spin orbitale ϕ_i telle que :

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

L'énergie électronique totale du système (E) est alors égale à la somme des énergies mono-électroniques 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 [9], 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 mono-électroniques : les spins orbitaux.

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 [10] :

$$\psi(x^n) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \dots \dots \dots \phi_n(x_n) \quad (10)$$

I.1.2. La Densité Electronique :

Les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [11], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume

peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ) . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3

coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \mathbf{11}$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

I.2. Principe des calculs DFT :

I.2.1. L'énergie fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité :

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde \emptyset normalisée selon :

$$E[\emptyset] = \langle \emptyset | \hat{H} | \emptyset \rangle$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants.

Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point.

L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho]$$

Cet état fondamental est tel que $r(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction F à $3n$ variables d'espace à une fonction r à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister...

I.2.2 Méthode de Kohn-Sham :

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée \mathbf{r}_1 étant $\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{v}_1$, basant sur des notations on trouve :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) d\mathbf{v}_1}{R_{iK}}$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges $\rho d\mathbf{v}$ placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (*self interaction*) !

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham φ_i ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme $Excd'$ échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{iK}} + \sum_{i,j>l} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée. [12].

I.3. Les principales méthodes de la DFT :

Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation.

I.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA):

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

$$E_{XC}^{LSD}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dv$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*) prend le nom de LSD (*Local Spin Density*). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dv$$

Les mots-clés correspondant dans *Gaussian* est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko,

Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles qu'énergies de liaison etc

I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides :

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int f(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla\rho_{\alpha}, \nabla\rho_{\beta})$$

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

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

I.3.3. Méthodes DFT et méthodes SCF-CI :

Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. On estime généralement que leur qualité équivaut à MP2, pour un coût un peu supérieur au HF. En particulier, la méthode B3LYP s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Elles souffrent cependant d'un certain nombre de faiblesses par rapport aux méthodes HF et «postHF».

a) On sait – du moins en théorie – ce qu'il faut faire pour tendre vers l'énergie exacte en HF-SCF-CI : augmenter la base et le nombre de configurations pour améliorer la fonction d'onde, puisqu'on opère avec un hamiltonien exact. Il n'en est pas de même avec les méthodes DFT limitées par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Si les performances augmentent (généralement, mais pas toujours) avec la taille de la base, leur limite est atteinte plus rapidement qu'avec les méthodes HF-CI.

b) L'énergie « absolue » n'a plus en DFT le caractère de critère qu'elle a avec les méthodes variationnelles classiques, toujours en raison de l'approximation sur la fonctionnelle EXC et, pour les méthodes hybrides, le choix des paramètres empiriques. Cette énergie « absolue » peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. Ainsi, l'énergie de H peut-elle même être inférieure à sa valeur exacte de -0.5 ua.

c) Le fait que des paramètres empiriques soient ajustés en fonction d'une grandeur physique particulière ne garantit pas des performances équivalentes lors du calcul d'autres grandeurs. Le vaste choix des fonctionnelles avec les possibilités de panachage qui sont offertes par les programmes comme Gaussian peuvent désorienter l'utilisateur. Si B3LYP est rarement totalement décevante, il faut souvent se reporter à la littérature ou se résoudre à des tâtonnements pour déterminer le meilleur choix dans un type de problème donné.

d) Les systèmes non monodéterminants sont mal traités par la DFT bien que la corrélation soit censée être prise en compte, toujours en raison des approximations sur la fonctionnelle et parce que la fonction d'essai est un unique déterminant provenant d'un calcul HF (INDO). La solution UHF avec guess=mix (brisure de symétrie) est cependant toujours envisageable, par exemple pour le calcul des biradicaux, avec les mêmes risques qu'en HF.

I.4. Approximations Hartree-Fock et Born Oppenheimer:

I.4.1. Approximation Born Oppenheimer :

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [13] Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement alors des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des \vec{R} . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde ψ_{el} ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle. Néanmoins, une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation.

I.4.2. Approximation Hartree-Fock :

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation $H/\Psi = E/\Psi$ que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [14].

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites fermées – correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = -1/2$.

La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'un même orbitale ϕ_i .

De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à N électrons est constitué de N/2 orbitales $\{\phi_1\phi_2 \dots \dots, \phi_{N/2}\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [15] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} \phi_1 \alpha(1) \phi_1 \beta(1) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(1) \phi_{N/2} \beta(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1 \alpha(n) \phi_1 \beta(n) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(n) \phi_{N/2} \beta(n) \end{bmatrix} \quad (12)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde ψ est appelé Hartree-Fock Restreint [16].

Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

I.5. Concept de Corrélation :

D'une façon imagée, semi-classique, le mot corrélation introduit en 1934 par Wigner dans le contexte particulier d'un gaz d'électrons nous rappelle que deux électrons appartenant à un même système ne peuvent pas se trouver au même endroit de l'espace en raison de leur répulsion mutuelle, d'origine coulombienne. Si cette exigence, d'origine physique, n'est pas satisfaite, il faut s'attendre à une élévation de l'énergie totale ainsi calculée par rapport à la valeur qu'on aurait pu espérer pour le système dans le cadre de la théorie utilisée, vice versa, si l'on prend en compte celle-ci même partiellement, on observe un abaissement de l'énergie calculée, ce qui la rapproche de la valeur dite exacte.

Les traitements de champs self-consistant donnent une bonne illustration de la situation : l'antisymétrisation de la fonction d'onde totale, introduite par Fermi afin que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même élément de volume soit nulle, se traduit par une contribution négative à l'énergie du modèle RHF, appelée souvent énergie d'échange et dont la valeur est $-\sum_j K_{jj}$ dans le cas d'un système à couches électroniques complètes. En revanche, aucune restriction de ce genre n'est imposé au départ sur le mouvement d'électrons de spins opposés, et cela entraîne un écart, disons de l'ordre de 1% sur l'énergie varie sans contribution relativiste, qu'on appelle par convention énergie de corrélation :

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{RHF}}$$

L'énergie exacte en question n'est pas celle qu'on pourrait extraire éventuellement de mesures expérimentales, mais la valeur qu'on aurait trouvée si l'on avait su résoudre

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité, décompte électronique dans les complexes et aperçu sur la chimie organométallique

rigoureusement l'équation de Schrödinger non relativiste du système d'électrons considéré dans l'approximation de Born-Oppenheimer à noyaux gelés, La différence E_{cor} correspondante reste le plus souvent inaccessible, mais il est possible d'en avoir une idée dans la mesure où l'on a pu effectuer des calculs plus précis, par exemple MC-SCF, par rapport à la valeur E_{RHF} fournie par la méthode de Hartree-Fock standard.

A ce point, il faut insister sur le fait que l'énergie de corrélation, pas plus que l'énergie d'échange ne sont de véritables observables physiques, puisqu'elles sont définies par rapport à un modèle particulier, celui d'électrons dont l'interaction mutuelle a été moyennée par la théorie de champ self-consistant. En outre, la séparation de l'erreur introduite par ce modèle en une composante d'échange et une composante de corrélation selon les spins de la paire d'électrons dont on parle n'est pas absolument fondée, même si c'est un procédé de calcul fort commode pour certaines théories.

Dans la pratique, la notion même de corrélation électronique apparaît sous un jour assez différent selon qu'on y fait allusion pour décrire certains détails de la structure électronique des atomes ou des molécules, ou pour préciser le domaine de validité de certaines méthodes de calcul concernant l'énergie totale, ou toute autre observable. C'est bien évidemment la juxtaposition de ces deux aspects, structural et énergétique, de la corrélation électronique, qui donne du relief à ce type d'analyse, malgré le caractère assez formel du concept lui-même [17].

Partie B : Décompte électronique dans les complexes

I.1. Un métal de transition

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 constituent les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale **d** des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche **d** partiellement remplie ». Ils ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. Ils en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche **d** de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances

métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal.

I.2. Règle de 18 électrons

Pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, la règle classique précédente est toujours valable en chimie organique juste que ici elle est remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1) d^{10} ns^2 np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordinence. On l'applique pour prédire la stabilité des complexes organométalliques mais elle n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

I.3. Décompte du nombre d'électrons

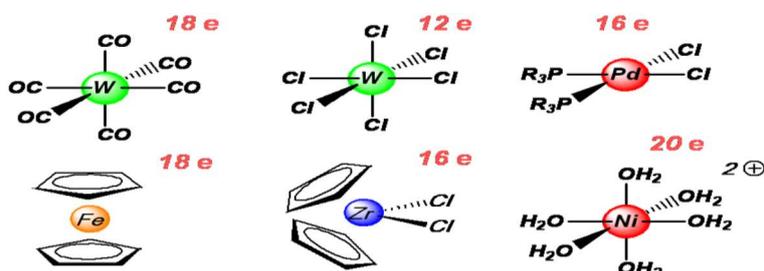


Figure 1

Le décompte électronique donne une lecture très simple sur une base simplifiée c'est le nombre d'électrons présents dans la sphère de coordination du métal, Ce type de décompte est vite insuffisant.

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM :

- NTE : (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et les électrons de valence du métal.

- EVM : (nombre d'Electrons de Valence du Métal) : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal.

Ce nombre dépend de l'haptacité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

I.4. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition :

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition, [18] il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands.

Soit un complexe ML_n ($n \leq 9$) ou L est un ligand à 2 électrons, c'est-à-dire qu'il possède une orbitale frontière (OF) occupées de type δ , c'est à dire de symétrie de révolution par rapport à l'axe M-L. Dans un premier temps on ne considèrera que les interactions de type δ les effets π étant négligés. Le diagramme d'OM du complexe ML_n est représenté sur la figure 2.

L'atome de métal possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. Le fragment (L_n), Polyèdre ou polygone constitué des n ligands, possède donc n OF occupées, combinaisons linéaires des OF de chaque ligands. On fait alors l'hypothèse d'un mode de liaison « localisé », c'est-à-dire que les liaisons sont toutes à 2 centres et 2 électrons, en d'autres termes le complexe peut être décrit par un simple Schéma de Lewis.

Cette description implique que chaque centre atomique fournisse une orbitale par liaison Localisé. Ceci justifie que n ne soit pas supérieur à 9, nombre total d'OA métalliques. Dans ce cas les n orbitales du fragment (L_n) interagissent avec le même nombre n d'OA du métal, pour former n combinaisons liantes et n combinaisons anti liantes. L'atome de métal possédant 9 OA, il reste (9-n) OA métalliques qui n'interagissent pas avec les ligands et demeurent donc non liantes.

Selon le principe de la couche fermée, le compte électronique qui confère à un édifice moléculaire sa plus grande stabilité est celui pour lequel les OM liantes et non liantes sont occupées et OM antiliantes sont vacantes. Il y'a n OM liantes et non liantes sont occupées et les OM antiliantes sont vacantes, il y'a OM liantes et (9-n) OM non liantes, soit donc un total de 9 OM occupées ce qui conduit par conséquent à un compte favorable de 18 électrons occupant des orbitales ayant une localisation significative sur l'atome de métal. On peut noter que la règle de l'octet se démontre de la même façon, par exemple à partir d'une molécule de formule AH_n , ou à A est un élément principal possédant donc 4 OA de valence. On est alors conduit à occuper n OM liante et (4-n) OM non liantes, soit un compte de 8 électrons.

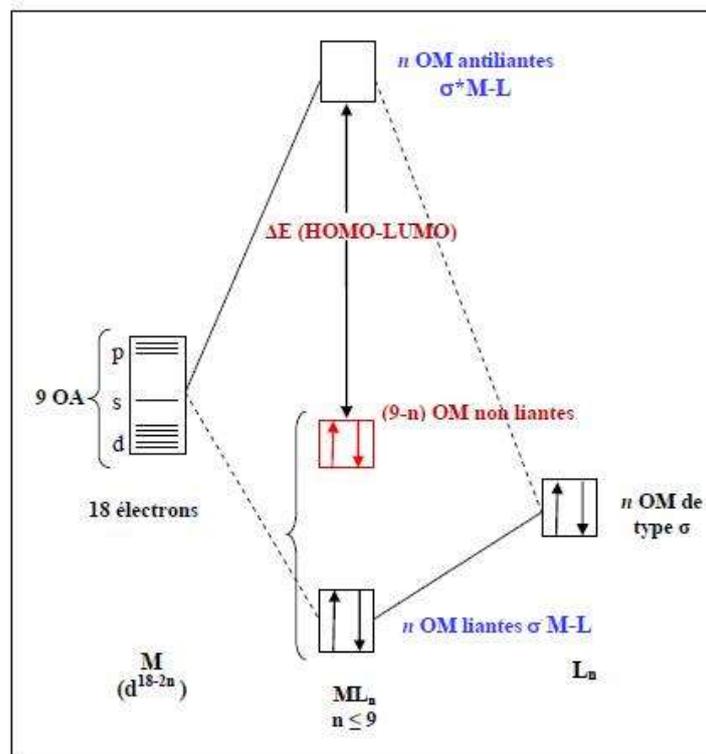


Figure 2 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 électrons

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

Partie C : Aperçu sur la chimie organométallique

Les métaux de transition peuvent former des cations avec plusieurs degrés d'oxydation ; ce qui aide à obtenir des nouvelles espèces ioniques et des nouveaux complexes chimiques. Ils sont 30 éléments situés entre la 3ème et la 11ème colonne dans le tableau périodique : la figure 1.

Ils ont des propriétés communes ; par exemple ; à température ambiante, ils sont durs et solides.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté. Les éléments sont classés par périodes (numérotées 1 à 7) et groupes (numérotés I à VIIA). Les métaux de transition, situés entre les groupes IIIA et VIIA, sont colorés en rose. Les lanthanides (numérotés 57 à 71) et les actinides (numérotés 89 à 103) sont colorés en violet et sont placés en dessous du tableau principal. Les symboles chimiques et les noms des éléments sont indiqués dans chaque case.

Figure 1 : Tableau périodique

I.1 : La configuration électronique et propriétés

Un complexe est un composé poly-atomique formé par un atome ou d'un cation central liés avec des molécules ou des ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend du nombre de liaisons formées par l'atome et les ligands.

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité, décompte électronique dans les complexes et aperçu sur la chimie organométallique

Les métaux de transition sont des éléments qui remplissent progressivement une sous couche d, après une sous couche saturée S. selon la règle de Klechkowski la configuration électronique de quelques éléments est comme suit :

Z	élément	rayon (pm)	Configuration électronique
22	Ti	147	[Ar] 4s ² 3d ²
23	V	134	[Ar] 4s ² 3d ³
24	Cr	128	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵
25	Mn	127	[Ar] 4s ² 3d ⁵
26	Fe	126	[Ar] 4s ² 3d ⁶
27	Co	125	[Ar] 4s ² 3d ⁷
28	Ni	124	[Ar] 4s ² 3d ⁸ ou 4s ¹ 3d ⁹
29	Cu	128	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
44	Rh	134	[Kr] 5s ¹ 4d ⁸
75	Re	137	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵

Les électrons de valence des éléments de transition d'une même période conservent à peu près la même configuration d'un groupe à l'autre, ce qui explique la forte ressemblance des propriétés des métaux de transition le long d'une même période

Leurs orbitales d sont responsables :

Des propriétés magnétiques et optiques qui dépendront de la nature de liaison,

De la variété de leurs états d'oxydation qui leurs permet de former de nombreuses complexes

Et des variables couleurs associées à leurs différents composés ioniques « les facteurs qui déterminent la couleur sont ; la nature de l'ion métallique, la nature de ligands qui l'entourent, la géométrie de ces ligand »

Parlons de la diversités de leurs propriétés : Certains métaux de transition forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes (éventuellement en nanoparticules[19,20] ou sous forme colloïdale [21] .Les métaux de transition, en tant que catalyseurs contribuent à la

production de sulfates dans les nuages et certains smogs (humides et hivernaux, en présence de NO_2 et sans passer par la voie photochimique qui nécessite du soleil) [22]

Ils peuvent entrer dans la composition de semi-conducteurs [23,24]

Le rayon ionique est utilisé pour exprimer la taille des ions, selon une expérience faite par un groupe scientifique [25], il y'a une relation d'inversement proportionnelle entre le rayon ionique et le numéro atomique Z ; Le rayon atomique décroît quand Z augmente comme montre la figure 2 « la variation du rayon ionique de rayon ions de quelques métaux de transition de la 3^{ème} période »

La courbe expérimentale correspond à la variation théorique.

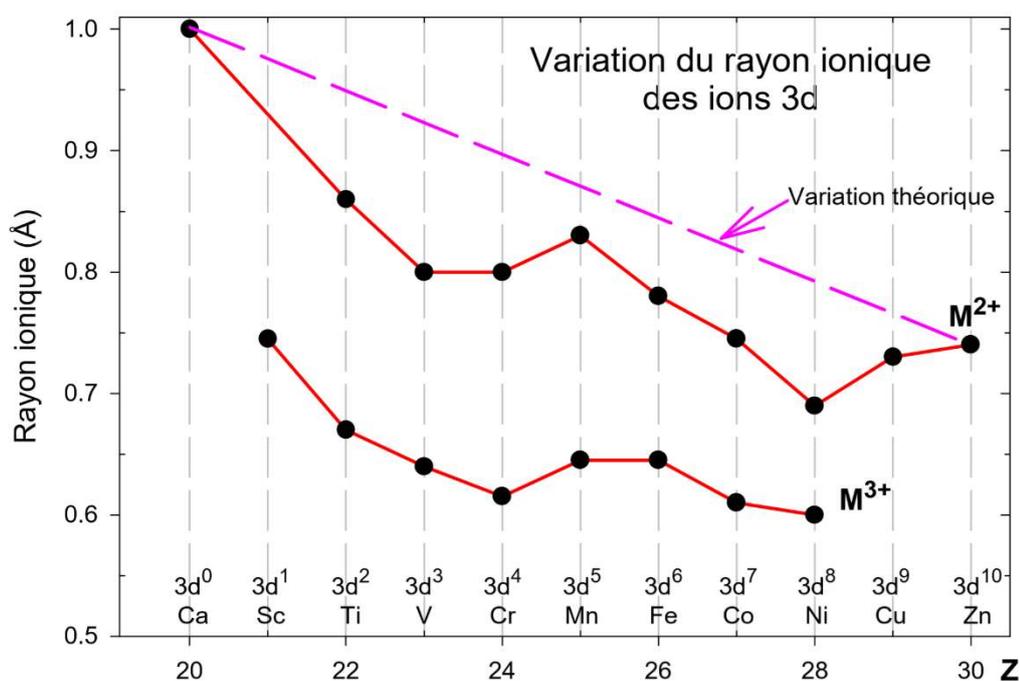


Figure 2 : Variation du rayon ionique des ions 3

Le développement de la chimie organométallique des éléments de transition est très récent même si quelques composés organométalliques sont connus depuis plus d'un siècle. Cette chimie se développe progressivement et continuellement. L'étude des composés organométalliques a souvent aidé la chimie à se développer en se basant sur la chimie théorique comme premier repère expérimental [26]. Dans plusieurs domaines les composés de coordination et les complexes organométalliques sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nouveaux espoirs et nouvelles découvertes. Certaines applications font intervenir

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité, décompte électronique dans les complexes et aperçu sur la chimie organométallique

une interaction entre la molécule et la lumière, le développement de l'optique en informatique, la conversion en énergie électrique... de ce fait, un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme réactifs pour la synthèse organique, comme catalyseurs, comme modèles pour des catalyseurs hétérogènes et comme matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteur, semi-conducteur), optiques et magnétiques, ils sont aussi utilisés en pharmacologie.

Parallèlement, dans les domaines de la chimie computationnelle de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) prend sa place dans le domaine scientifique et 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 claire, par sa densité électronique.

La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques plus proches des composés organiques que des composés inorganiques. Leurs propriétés chimiques varient

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

La connaissance des relations nombre d'électrons / structure et propriétés est donc indispensable à la compréhension de cette chimie. Les chercheurs qui s'intéressent à cette chimie font alors appel à des règles empiriques et outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structures.

Ça existe une grande variété de complexes de métaux de transition, c'est grâce à la sous-couche d de métaux qui leur donne la possibilité de former plusieurs complexes métalliques issus d'une coordination entre le métal et les nombreux types de ligands. Le ligand est un atome ou un groupe d'atomes lié à un atome central, le plus souvent métallique, dans une entité moléculaire poly-atomique. La capacité d'un ligand à se lier à un métal est liée approximativement à sa nucléophilie dans les réactions organiques. Un ligand peut même former des cycles à 5 ou 6 avec le cation central ; l'interaction métal-ligand est du type « acide de Lewis-base de Lewis » la liaison formée est appelée : liaison covalente de

coordination. Ces coordinations entre le métal et le ligand permettent de composer des différents assemblages moléculaires nommés les complexes de coordinations comme nous avons déjà dit.

Les ligands sont de nature très variée, leurs charges, leurs tailles et leurs natures chimique sont Les principaux facteurs qui les caractérisent. Ils sont capables d'influencer les propriétés qui jouent l'important rôle dans la chimie organométallique et ses développements. Vu que l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a explosée ces dernières années, nous allons faire une étude sur quelques complexes de métaux de transition en gardent le même ligand mais en changeant le métal et la position de ligand.

Plusieurs ligands ont été déjà utilisés avant ; on parlera dans la suite de quelques ligands et de quelques complexes étudiés avant.

I.2 .Les différents types de ligands sélectifs

I.2.1. Le cycle benzénique

Le benzène libre de formule brute C_6H_6 , il a formé des complexes monocycliques de types type sandwich monométalliques $M(Bz)_2$ et bimétalliques $[M(Bz)]_2$ dont les métaux dont $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni . Selon le nombre d'électrons et de nature du métal, les deux ligands benzènes peuvent se lier au fragment métallique avec des modes de coordination η^2, η^3, η^4 et η^6 donnant lieu à différents nombres totaux. Certaines espèces présentent des configurations à couche fermée (18 électrons), d'autres préfèrent des configurations à couche ouverte [27]

I.2.2. Le cycle phénazine

La molécule du phénazine est un système aromatique à 14 électrons π , il a formé des complexes de métaux de transition bi-nucléaires de type $(L_3M)_2(Phz)$ dont $M = Mo$ et Mn et $L_3= (CO)_3, (PH_3)_3$ et Cp^- . La communication électronique entre les centres métalliques dépend de leur état d'oxydation et des ligands auxiliaires attachés aux métaux. Les résultats ont montré que ligand phénazine est capable de s'adapter à la demande électronique des métaux, ceci est en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et ceci démontre que cette étude théorique peut être appliquée à un grand nombre de systèmes fusionné de type π [28]

I.2.3. Le ligand indényle

L'indényle de formule $C_9H_7^-$ est un composé aromatique stable donneur de 10 électrons π , sa structure électronique est très connue [29,30]. Il a donné des complexes de type sandwich.

Cette étude théorique a particulièrement montré que le mode de coordination des complexes sandwichs bimétalliques de l'indényle est riche en électrons et coordonnés aux deux métaux selon un mode de coordination π grâce à la participation des orbitales frontières. La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature des liaisons M-L et M-M [31]. La chimie des complexes binucléaires, autorise un grand nombre de comptes électroniques avec ou sans liaison métal-métal auquel des propriétés magnétiques sont souvent attendues.

I.2.4. Ligand carbénique

Des ligands qui font partie de la famille des carbène comme $N_2H_6C_{11}O_2$ et le $N_2H_2C_3$, ils ont différentes formes : monocyclique, bi-cyclique, tricycliques, ex... ils sont des excellents ligands pour les métaux de transition. Nous allons traiter dans ce travail ce type de ligand.

Dans ce travail, on a étudié les énergies de liaisons au moyen de la méthode DFT (la théorie de la fonctionnelle de densité) qui présente de nombreux avantages : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

Les composés chimiques décrits dans cette thèse appartiennent à la chimie organométallique, cette chimie des complexes de métaux de transition est largement dominée par la règle des 18 électrons [32,33]. Où l'interaction entre le métal et le ligand organique est prédominante.

Les travaux décrits portent sur l'interprétation théorique de la structure moléculaire de complexes organométalliques carbéniques qui ont de nombreuses propriétés intéressantes, leurs complexations avec les métaux de transition donnent des meilleurs systèmes pour la catalyse moléculaire.

Le ligand choisi a été déjà étudié par un groupe de recherche, ce ligand carbénique aromatique tricyclique a donné des systèmes stables avec quelques métaux de transition comme le rhodium [34]. De là on a eu l'idée de prendre ce ligand et de jouer sur quatre

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité, décompte électronique dans les complexes et aperçu sur la chimie organométallique

points, changer le méthyl par un atome d'hydrogène, changer les ligands liés au fragment métallique, couper le ligand carbéniques tricycliques et changer la position du fragment métallique . Nous avons appliqué ça sur plusieurs métaux de transitions qui sont : V, Mn, Co, Cu, Rh et Re.

Nous allons consacrer le premier chapitre aux fondements de la méthode DFT avec un petit rappel sur le décompte électronique dans les complexes de métaux de transition.

Dans le 2^{ème} chapitre nous allons commencer par une étude de la structure moléculaire et électronique du ligand carbénique tricyclique libre $N_2H_6C_{11}O_2$, ensuite nous allons discuter les résultats de nos recherches théoriques effectués sur la structure électronique des complexes de métaux de transition. La détermination des géométries optimisées a été effectuée avec aucune symétrie « No Sym ». La stabilité des différentes géométries est prédite par une analyse des énergies obtenues par la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT.

Pour chaque complexe nous avons déterminé :

- les énergies relatives qui nous renseignent sur la stabilité des complexes.
- les fréquences des modes normaux de vibrations qui nous confirment les états stationnaires.
- l'écart énergétique HOMO-LUMO, qui sépare les orbitales moléculaires occupées et les orbitales moléculaires vacantes, cet écart étant lié à la stabilité des différentes géométries.

Dans le 3^{ème} chapitre, nous allons discuter aussi la structure électronique de quelques complexes de métaux de transition mais cette fois en coupant notre ligand carbéniques tricycliques. Nous allons aussi étudier les énergies relatives calculées par différentes fonctionnelles (hybride et non hybride). Nous allons calculer l'énergie de dissociation (BDE) d'une liaison entre un fragment métallique et un ligand pour connaître la force de liaison.

Et on termine par le 4^{ème} Chapitre qui porte sur une étude théorique de quelques complexes de cuivre, ce métal qui n'a pas eu des coordinations avec nos ligands carbéniques présentés dans ce travail.

Chapitre II :

**Etude de structure électronique et les
préférables sites coordinations pour des
complexes monométalliques du N-
hétérocyclique carbène : évaluation par
DFT de la liaison σ et les interactions de
la retro donation π .**

II.1. Introduction

Il est bien connu que les N-hétérocycliques carbéniques (NHC) sont de puissants ligands donateurs σ qui se coordonnent aux métaux de transition ; cependant, la retro donation π dans les complexes de métaux de transition NHC s'est révélé négligeable, comme mentionnés dans travaux expérimentaux et théoriques précédents [35, 36]. En effet, ces ligands ont toujours joué un rôle central dans le développement de la chimie organométallique [37, 38], ils ont trouvé une utilité remarquable pour moduler les activités de métaux de transition [39–41]. Les premiers rapports sur l'isolement des complexes contenant les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont connus depuis plus de quatre décennies [42–47]. Ces travaux de recherche ont ouvert une voie exceptionnelle qui a facilité son développement en raison de leur activité importante en catalyse homogène, où une nouvelle classe de catalyseurs a récemment été développée avec des carbènes N-hétérocycliques plutôt qu'avec des ligands organophosphinés [39]. Une grande variété de complexes NHC– métal (dont : le métal est un métal de transition) existe, et de nombreuses méthodes pour les générer sont connues [46–48]. La compréhension de la nature qui détermine l'interaction entre les métaux et les NHC a fait l'objet de recherches approfondies.

Récemment, de nombreux efforts ont été consacrés aux aspects théoriques et expérimentaux pour clarifier l'importance des contributions stériques et électroniques à la liaison NHC–métal, où plusieurs calculs ont souligné l'existence d'interactions de type σ et π entre le carbène et les ions métalliques [49–55].

L'étude DFT a été réalisée sur une série de complexes neutres de type $(NqMes)M[Cl(CO)_2]$ ($NqMes$ = NHC naphtoquinone condensé «Figure.1» et $M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu$) pour établir un ordre de stabilité entre des différentes conformations pour un même métal de

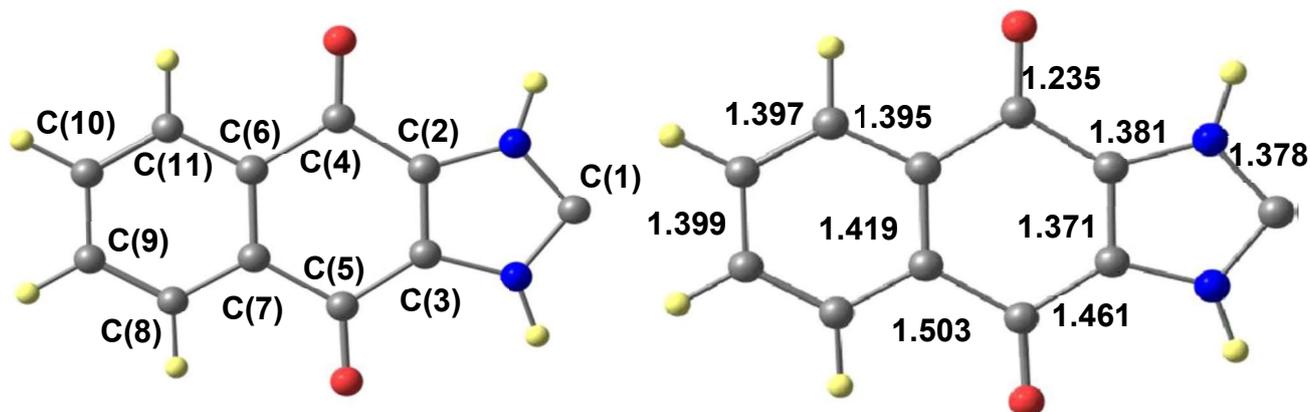


Figure 1. Numérotation des atomes (à gauche) et distances de liaison optimisées avec BP86 en Å (à droite) du ligand NHC ($NqMes$ = NHC naphtoquinone condensé) de symétrie C_{2v}

fonction de l'état de spin et pour fournir un examen approfondi de la nature des interactions déterminant la liaison NHC–métal en fonction de la nature de l'ion métallique et de l'orientation du Fragment $MCl(CO)_2$.

Les fonctionnelles BP86 et B3LYP ont montré leur utilité dans la détermination de structures électroniques et les différents types d'interaction dans des complexes monométalliques de diverses structures moléculaires [56–66].

II.2. Détail de calcul

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la version 2016.01 du programme Amsterdam DensityFunctional (ADF) [67] développé par Baerends et ses collègues au moyen de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [68–72].

La corrélation électronique a été traitée dans le cadre de l'approximation de densité locale (LDA) dans la paramétrisation Vosko – Wilk – Nusair [73].

L'approximation généralisée du gradient BP86 [74–78] et la fonctionnelle de type hybride B3LYP [78, 79] ont été utilisées pour les calculs.

Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par une base d'orbitale de Slater de type triple (STO) définie pour H 1s, C 2s et 2p, N 2s et 2p, O 2s et 2p augmentée d'une polarisation 3D unique pour C, N et O avec une seule polarisation 2p pour les atomes H.

Une base d'orbitale triple zêta de type Slater est définie pour Cl 3s et 3p augmentée d'une polarisation 3D unique pour les atomes P et Cl.

Une base triple zêta de type Slater a été utilisée pour les métaux de transition de première rangée 3d et 4s augmentées avec une seule fonction de polarisation 4p, pour Rh 4d et 5s augmentés avec une seule fonction de polarisation 5p de Rh. Aussi cette base a été utilisée pour Re 5d et 6s augmentés avec une seule fonction de polarisation 6p de Re. L'approximation scalaire relativité régulière d'ordre zéro (ZORA) a été utilisé pour les atomes lourds Rh et Re, avec la base de valence optimisée associée et définie [80–82]. Les calculs BP86 ont été effectués en supposant l'approximation du cœur gelé (Frozencore) jusqu'à 1s pour C, 2p pour Cl, 3p pour les métaux de première rangée, 4p pour Rh et 4f pour Re [68–72]. Des optimisations complètes de la géométrie ont été réalisées en utilisant la méthode d'analyse du gradient réalisée par Versluis et Ziegler [83]. Des calculs de fréquence vibrationnelle ont été effectués sur toutes les géométries optimisées pour vérifier que ces structures sont de vrais minima sur la surface d'énergie potentielle [84, 85]. Toutes les valeurs d'énergie rapportées dans les informations supplémentaires portent une correction d'énergie au point zéro. Les représentations des orbitales et des structures moléculaires ont été réalisées en utilisant les programmes ADF-GUI [67]. Les

données sur la population naturelle (NPA) [86] ont été obtenues par le programme NBO 6.0 [87,88].

II.3.Résultats et discussions

Afin de comprendre le type de liaisons, les structures électroniques et les transferts électroniques dans la série de complexes (NHC)M[Cl(CO)₂], l'optimisation complète de la géométrie et l'analyse de la décomposition de l'énergie ont été réalisés. En effet, deux sites différents de coordination du ligand ont été envisagés pour établir l'ordre de stabilité entre les isomères en fonction de la nature du métal et de l'état de spin.

Le premier site de coordination est relatif aux six carbones de cycle benzène (configuration A), tandis que le second (configuration B) a deux conformations : une symétrique B1 (symétrie C_s) et une autre asymétrique B2 (symétrie C₁) qui sont obtenues l'une de l'autre par rotation comme illustré dans le schéma 1.

II.3.1. Complexes de Vanadium

Plusieurs travaux antérieurs donnant lieu au cation vanadium avec différents états d'oxydation ont été rapportés [44]. Dans le cadre de ces travaux, les structures optimisées des complexes V(I) ont montré que le fragment V[Cl(CO)₂] préfère être lié au site carbène plutôt que le cycle benzène comme rassemblé dans le Tableau 1 et illustré sur la Figure 2. L'isomère asymétrique V-B2(T) dans son état triplet correspond au minimum global obtenu par BP86 et B3LYP en adoptant une géométrie pseudo-tétraédrique avec des courtes distances de liaison V-C(1) et V-Cl de 2,094 et 2,258 Å, respectivement, en mettant l'accent sur les interactions fortes entre le métal et le carbone du Ligand NHC. Cependant, l'isomère V-B2(S) à l'état singulet se situe à 8,7 (BP86) ou 7,6 kcal/mol (B3LYP) au-dessus de son homologue V-B2(T) comme minimum global, il adopte une géométrie pyramidale trigonale autour de l'ion métallique avec des distances de liaison V-C et V-Cl légèrement courtes (Tableau 1) ; il présente aussi un petit écart HOMO – LUMO de 0,20 eV (BP86).

Les complexes symétriques V-B1(S) et V-B1(T) adoptent une géométrie pyramidale trigonale autour du cation vanadium V(I) montrant des ressemblances avec des angles ouverts OC-V-CO d'environ 180 ° et se situant au-dessus de leur homologue du structures asymétriques. La structure V-B1(S) affiche un petit espace HOMO-LUMO de 0,15 (BP86) ou 0,68 eV (B3LYP). Pour V-B1(T) et V-B2 (T), les deux électrons non appariés sont principalement localisés sur

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

l'ion vanadium comme en témoignent les valeurs de densité de spin de 2,02 et 1,91 comme indiqué dans le Tableau 1

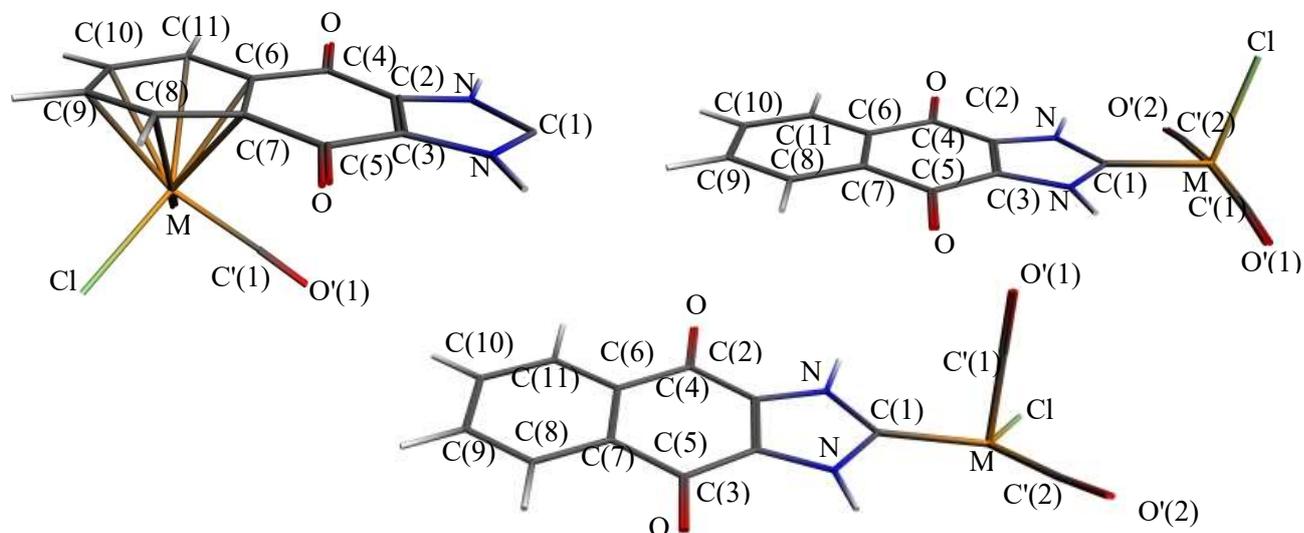


Schéma 1 : Les conformation possibles de la coordination entre le ligand NHC et le fragment M[Cl(CO)₂]

La configuration électronique du métal dans tous les cas de vanadium montre un don important (dépopulation du 3d OA) et une retro donation dans le 4s AO (population du 4s OA) comme indiqué dans le Tableau 1.

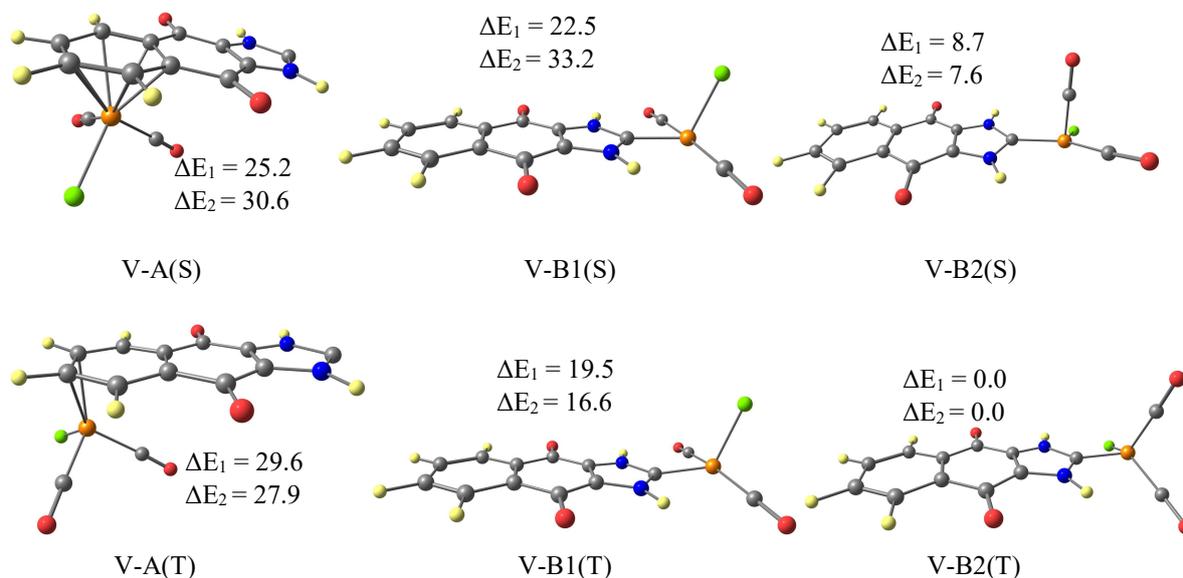


Figure 2. Structures optimisées (BP86) pour les complexes (NHC)V[Cl(CO)₂] pour les états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en kcal / mol

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

L'allongement des longueurs de liaison N–C de 1,378 dans le ligand libre à 1,383 Å dans V-B2(S) est compatible avec la retro-donation π des orbitales remplies du fragment métallique vers les orbitales vacantes π^* C–N du fragment carbénique. Il est important de noter que les barrières énergétiques de la rotation du fragment V[Cl(CO)₂] pour ce type de composés se situent entre 17 et 33 kcal/mol, ainsi que le mouvement de rotation modifie l'ordre de stabilité entre les isomères favorisant les structures asymétriques

Tableau 1 : Principales données calculées pour le Complexes [V(CO)₂Cl(NHC)]

Isomère Spin	V-A(S) S=0	V-A(T) S=1	V-B1(S) S=0	V-B1(T) S=1	V-B2(S) S=0	V-B2(T) S=1
Mode de coordination	η^6	η^2	/	/	/	/
ΔE_{HL1} (eV)	0.26	/	0.02	/	0.20	/
ΔE_{HL2} (eV)	1.74	/	0.68	/	1.44	/
BP86 : ΔE_1 (kcal/mol)	25.23	29.57	22.48	19.53	8.72	0.0
B3LYP: ΔE_2 (kcal/mol)	30.64	27.88	33.20	16.58	7.63	0.0
V-C ₍₁₀₎	2.346	2.266	-	-	-	-
V -C ₍₉₎	2.419	2.402	-	-	-	-
V -C ₍₈₎	2.426	2.971	-	-	-	-
V -C ₍₇₎	2.293	3.417	-	-	-	-
V -C ₍₆₎	2.366	3.324	-	-	-	-
V -C ₍₁₁₎	2.420	2.764	-	-	-	-
V -C ₍₁₎	-	-	2.113	2.111	2.047	2.094
V -Cl	2.260	2.223	2.264	2.256	2.224	2.258
C ₍₁₎ -V-Cl	/	/	105.7	112.5	122.4	106.8
C ₍₁₎ -V-C' ₍₁₎	/	/	90.2	93.3	82.2	92.3
C ₍₁₎ -V-C' ₍₂₎	/	/	90.2	93.3	108.8	94.5
Densité de Spin (Métal)	/	1.587	/	2.023	/	1.913
S ²	/	2.019	/	2.241	/	2.146
Natural Charge (NBO)						
V	-0.169(-0.099)	-0.269(0.354)	0.241(0.305)	0.306(0.424)	0.238(0.361)	0.347(0.409)
Natural Electronic Configuration						
BP86	4S ^{0.30} 3d ^{4.83} 4p ^{0.05} 4d ^{0.05}	4S ^{0.32} 3d ^{4.39} 4p ^{0.02}	4S ^{0.32} 3d ^{4.43} 4p ⁰	4S ^{0.36} 3d ^{4.30} 4p ^{0.04} 4d ^{0.03}	4S ^{0.37} 3d ^{4.37} 4p ^{0.02}	4S ^{0.37} 3d ^{4.26} 4p ^{0.02}
B3LYP	4S ^{0.29} 3d ^{4.76} 4p ^{0.05} 4d ^{0.05}	4S ^{0.30} 3d ^{4.31} 4p ^{0.04} 4d ^{0.04}	4S ^{0.31} 3d ^{4.37} 4p ⁰	4S ^{0.35} 3d ^{4.19} 4p ^{0.04} 4d ^{0.04}	4S ^{0.40} 3d ^{4.22} 4p ^{0.01}	4S ^{0.37} 3d ^{4.19} 4p ^{0.01} 4d ^{0.03}

Malgré son mode de coordination complet η^6 , les espèces V–A(S) et VA–(T) sont trouvées à haute énergie avec les fonctionnelles BP86 et B3LYP. Un petit écart HOMO–LUMO de 0,26

eV avec BP86 contrairement à la fonctionnelle B3LYP qui a donné un écart de 1,74 eV, ce dernier est obtenu très haut en énergie que le minimum global de l'état de spin triplet V–B2(T).

II.3.2. Complexes de manganèse et de rhénium

Les structures optimisées du ligand NHC coordonnées au fragment métallique M[Cl(CO)₂] (M = Mn et Re) de A, B1 et B2 ont montré des différences concernant l'ordre de stabilité entre les isomères dans chaque cas (Tableau 2, Figure 3).

Les métaux Mn et Re du groupe VII n'ont pas le même état fondamental que celui illustré dans le Tableau 2 et la Figure 3, où de nombreux travaux ont été rapportés avec Mn et Re dans un état d'oxydation faible + I [45].

Pour l'élément manganèse, l'état fondamental correspond à un état triplet avec les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP quel que soit le site coordonné. En effet, la structure triplet Mn–B2(T) obtenue sans symétrie se trouve comme étant le minimum global calculé plus stable que son isomère à l'état singulet de 17,5 (BP86) et 17,9 kcal/mol (B3LYP). Mn–B2(S) et Mn–B2(T) présentent une géométrie plane carrée comparable autour du cation métallique Mn (I) correspondant à une configuration déficiente en 14-EVM.

De plus, les isomères symétriques de conformation B1, Mn–B1(S) et Mn–B1(T) se trouvent moins stables que le minimum global de 20,7 et 5,9 (BP86) ou 28,7 et 6,5 kcal/mol (B3LYP), respectivement. Contrairement aux structures de rhénium, l'état fondamental est l'état singulet symétrique Re–B1(S) ; il présente un grand écart HOMO – LUMO de 1,00 (BP86) ou 2,27 eV (B3LYP), conformément au partage d'énergie $\Delta E_{S/T}$ de 34,2 (BP86) ou 38,0 kcal/mol (B3LYP).

Les structures de type B2 sont obtenues à partir de celles de B1 par rotation donnant lieu à des structures moins stables quel que soit l'état de spin. En effet, les espèces Re–B1(S) et Re–B2(S) de la même conformation adoptent une géométrie pseudo tétraédrique autour de l'ion Re(I). Les barrières énergétiques de la rotation du fragment Re[Cl(CO)₂] entre les isomères à l'état singulet sont de 25,0 kcal/mol ; le mouvement de rotation modifie l'ordre de stabilité entre les isomères favorisant la structure symétrique. Ainsi, l'ordre de stabilité est déplacé en faveur pour la symétrie Re–B1(S) dans son état singulet, qui adopte un pseudo tétraèdre géométrie autour du cation métallique Re(I), avec un angle ouvert C(1)–Re–Cl de 119 et 118 ° et C(1)–Re–CO de 90 et 126 °, respectivement.

L'allongement des longueurs de liaison N–C de 1,378 Å dans le ligand libre à 1,392 Å dans Mn–B1(S) est cohérent avec le retour π des orbitales remplies du fragment métallique vers les orbitales vacantes π^* C–N du fragment carbénique. De même, l'allongement des distances des

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

liaisons N–C de 1,376 Å dans Re–B2(S) à 1,389 Å dans Re–B1(S) met clairement en évidence une retro donation π des orbitales occupées du Mn [Cl(CO)₂] aux orbitales vacantes π^* C–N du fragment carbénique. Une coordination η^6 du fragment Mn[Cl(CO)₂] avec le cycle benzène externe pour la structure Mn–A(S) se trouve à haute énergie par rapport à la structure minimale globale de 20,4(BP86) ou 37,8 kcal/mol (B3LYP), donnant des distances de liaison Mn–C comprises entre 2,163 et 2,278 Å, affirmant une configuration EVM =18 du cation Mn (I).

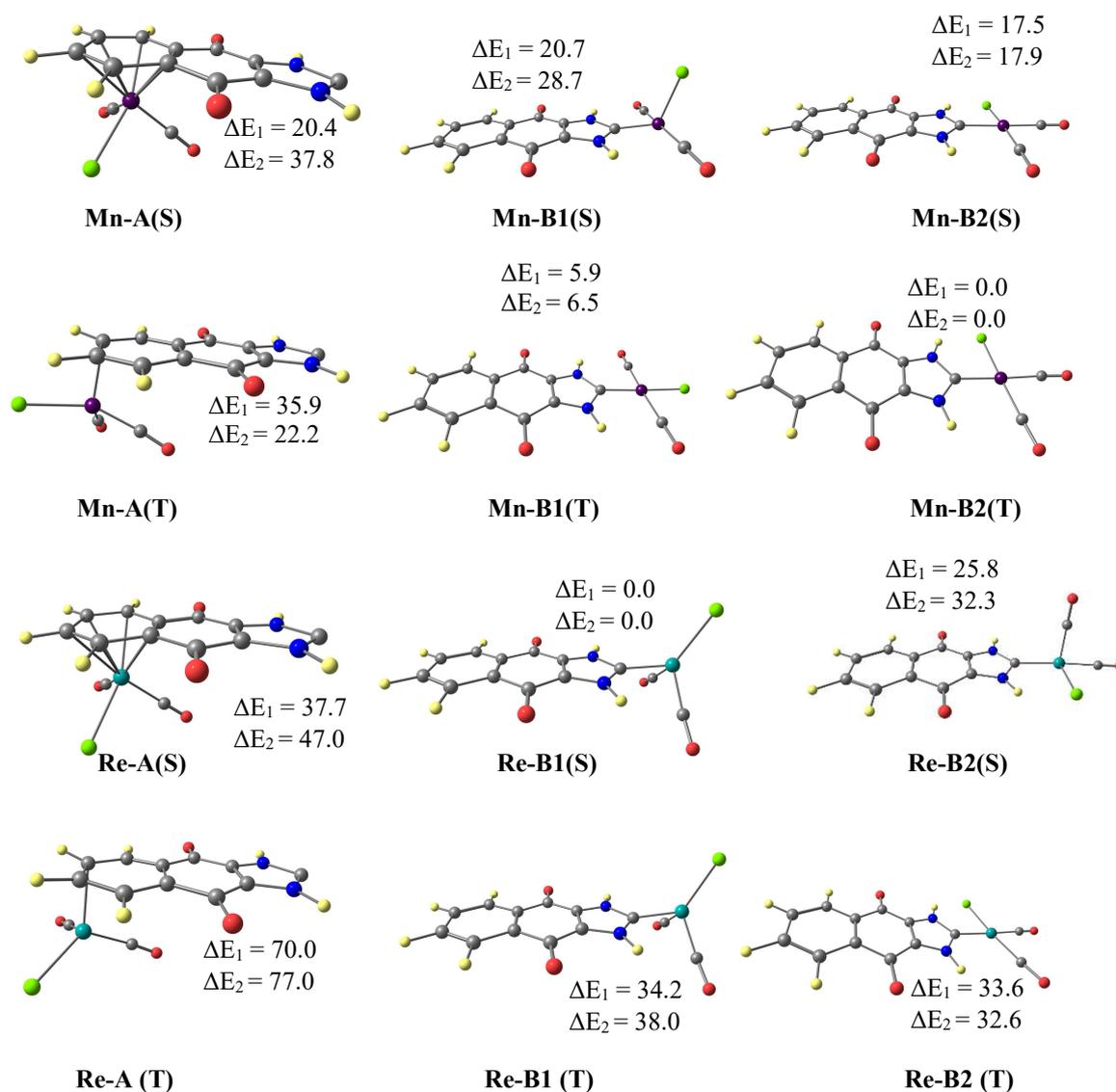


Figure 3. Structures optimisées (BP86) pour les complexes (NHC)M[Cl(CO)₂] (M=Re et Mn) pour les états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en kcal/mol

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

Tableau 2 : Principales données calculées pour les Complexes : [Mn(CO)₂Cl(NHC)] et [Re(CO)₂Cl(NHC)]

Métaux	Mn						Re					
Isomère Spin	Mn-A(S) S=0	Mn-A(T) S=1	Mn-B1(S) S=0	Mn-B1(T) S=1	Mn-B2(S) S=0	Mn-B2(T) S=1	Re-A(S) S=0	Re-A(T) S=1	Re-B1(S) S=0	Re-B1(T) S=1	Re-B2(S) S=0	Re-B2(T) S=1
Mode de coordination	η6	η1	/	/	/	/	η6	η2	/	/	/	/
ΔE _{HLL1} (eV)	1.14	/	0.35	/	0.22	/	1.24	/	1.00	/	0.45	/
ΔE _{HLL2} (eV)	2.71	/	1.80	/	2.42	/	2.60	/	2.27	/	1.74	/
BP86 : ΔE ₁ (kcal/mol)	27.33	42.26	27.63	12.24	24.37	0.0	22.53	54.79	0.0	34.20	10.56	18.42
B3LYP: ΔE ₂ (kcal/mol)	37.80	22.18	28.66	6.52	17.89	0.0	44.99	75.68	0.0	37.98	30.97	31.29
M-C ₍₁₀₎	2.234	2.315	-	-	-	-	2.240	2.366	-	-	-	-
M-C ₍₉₎	2.278	2.644	-	-	-	-	2.438	2.416	-	-	-	-
M-C ₍₈₎	2.271	3.418	-	-	-	-	2.467	3.022	-	-	-	-
M-C ₍₇₎	2.274	3.850	-	-	-	-	2.463	3.584	-	-	-	-
M-C ₍₆₎	2.163	3.602	-	-	-	-	2.310	3.596	-	-	-	-
M-C ₍₁₁₎	2.187	2.868	-	-	-	-	2.350	3.104	-	-	-	-
M-C ₍₁₎	-	-	1.898	2.054	2.050	2.64	-	-	2.008	2.006	2.212	2.198
M-Cl	2.230	2.228	2.236	2.293	2.255	2.320	2.447	2.354	2.298	2.275	2.404	2.449
C ₍₁₎ -M-Cl	/	/	109.6	177.2	90.7	87.3	/	/	118.3	118.1	85.6	84.9
C ₍₁₎ -M-C' ₍₁₎	/	/	92.9	92.2	173.3	176.1	/	/	89.5	126.5	177.3	177.1
C ₍₁₎ -M-C' ₍₂₎	/	/	92.9	92.2	93.6	97.7	/	/	89.5	126.5	92.6	98.2
Densité de Spin (Métal)	-	2.195	-	2.352	-	2.321	-	1.048	-	0.352	-	1.960
S ²	/	2.046	/	2.174	/	2.078	/	2.005	/	2.005	/	2.011
Natural Charge (NBO)												
Charge Métal	-0.310(-0.256)	0.362(0.522)	0.008(0.122)	0.237(0.275)	0.065(0.335)	0.305(0.399)	0.153(0.170)	0.452(0.510)	0.227(0.261)	0.333(0.390)	0.245(0.286)	0.373(0.412)
Natural Electronic Configuration												
BP86	4S ^{0.33} 3d ^{6.95} 4p ⁰ 4d ^{0.03}	4S ^{0.36} 3d ^{6.254} p ⁰	4S ^{0.37} 3d ^{6.604} p ⁰	4S ^{0.40} 3d ^{6.344} p ⁰	4S ^{0.37} 3d ^{6.564} p ^{0.02}	4S ^{0.39} 3d ^{6.274} p ^{0.02}	6S ^{0.42} 5d ^{6.406} p ⁰ 6d ^{0.03}	6S ^{0.45} 5d ^{6.08} 6p ⁰	6S ^{0.52} 5d ^{6.276} p ⁰	6S ^{0.50} 5d ^{6.18} 6p ⁰	6S ^{0.45} 5d ^{6.32} 6p ^{0.01}	6S ^{0.56} 5d ^{6.05} 6p ⁰ 016d ^{0.02}
B3LYP	4S ^{0.32} 3d ^{6.904} 4p ⁰ 4d ^{0.03}	4S ^{0.35} 3d ^{6.094} p ^{0.02}	4S ^{0.36} 3d ^{6.504} p ⁰	4S ^{0.38} 3d ^{6.324} p ⁰	4S ^{0.32} 3d ^{6.324} p ^{0.02}	4S ^{0.37} 3d ^{6.194} p ^{0.02} 4d ^{0.03}	6S ^{0.40} 5d ^{6.406} p ⁰ 6d ^{0.03}	6S ^{0.43} 5d ^{6.05} 6p ⁰	6S ^{0.50} 5d ^{6.256} p ⁰	6S ^{0.48} 5d ^{6.14} 6p ⁰	6S ^{0.44} 5d ^{6.29} 6p ^{0.01}	6S ^{0.54} 5d ^{6.04} 6p ⁰ 016d ^{0.02}

II.3.3. Complexes de cobalt et de rhodium

Pour les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, les structures B2 ont été trouvés plus stables que les structures A et B1 quel que soit l'état de spin (Tableau 3, Figure 4).

La fonctionnelle non hybride BP86 a donné un état singulet Co– B2(S) avec un minimum global malgré son petit écart HOMO–LUMO de 0,36 eV. Cependant, l'état triplet Co–B2(T) a donné un minimum global par la fonctionnelle hybride B3LYP. Pour les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, le partage d'énergie $\Delta E_{LS / HS}$ d'environ 6 kcal/mol suggère leur inter-conversion en solution. Il est intéressant de noter les différences entre les structures issues d'une rotation du fragment Co[Cl (CO)₂] pour chaque cas.

Comme on peut le voir sur les structures représentées sur la Figure 4, dans le complexe Co-B2 (S), la partie Co[Cl(CO)₂] adopte une géométrie plane carrée prouvée par les deux angles C(1)–Co–C'(1) de 90° et C–Co–Cl de 176° (angle linéaire), tandis la structure Co–B2(T), a un fragment Co[Cl (CO)₂] avec une géométrie tétraédrique déformée.

Même chose pour les deux structures Co–B1(S) et Co–B1(T), leur fragment Co[Cl (CO)₂] est dans un environnement différent, qui est dans un premier placement un plan carré déformé, avec deux ligands donneurs au-dessus et deux autres au-dessous du plan qui contient l'anion cobalt constaté par les deux angles C(1)–Co –C'(1) de 94 ° et C–Co–Cl d'environ 176° et qui est dans la suite un plan tétraédrique déformé ce qui permette aux ligands de minimiser les inter-ligands répulsions.

L'allongement de distance de liaison N–C de 1,378 Å dans le ligand libre à 1,381 Å dans

Co-B1(S) explique une retro-donation π des orbitales métalliques occupées CoCl(CO)₂ aux orbitales π^* C-N vacantes du ligand NHC.

Pour les espèces Rh, la structure la plus stable correspond à la structure asymétrique Rh–B2(S) avec une structure plane convenable à une géométrie carrée et plane autour de l'ion Rh avec un angle Cl–Rh–CO de 175 °.

Ce minimum global Rh –B2(S) donne un écart HOMO–LUMO significatif de 0,96 avec la fonctionnelle BP86 et 2,48 eV avec la fonctionnelle B3LYP reproduisant les paramètres géométriques expérimentaux [89]. Tandis que tous les autres isomères des conformations A, B1 et B2 se trouvent à haute énergie comme rassemblés dans le Tableau 3 et illustrés sur la Figure 4. Les cations deux Co(I) et Rh (I) atteignent une configuration EVM=16.

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

Tableau 3 : Principales données calculées pour les Complexes : [Co(CO)₂Cl(NHC)] et [Rh(CO)₂Cl((NHC))]

Métaux	Co						Rh					
Isomère Spin	Co-A(S) S=0	Co-A(T) S=1	Co-B1(S) S=0	Co-B1(T) S=1	Co-B2(S) S=0	Co-B2(T) S=1	Rh-A(S) S=0	Rh-A(T) S=1	Rh-B1(S) S=0	Rh-B1(T) S=1	Rh-B2(S) S=0	Rh-B2(T) S=1
Mode de coordination	η ⁴	η ⁰	/	/	/	/	η ²	η ⁰	/	/	/	/
ΔE _{HL1} (eV)	0.99	/	0.61	/	0.36	/	1.33	/	0.69	/	0.93	/
ΔE _{HL2} (eV)	2.94	/	2.00	/	2.26	/	2.86	/	2.09	/	2.48	/
BP86 : ΔE ₁ (kcal/mol)	55.17	41.71	9.64	23.50	0.0	6.89	52.23	70.00	13.19	48.75	0.0	36.60
B3LYP: ΔE ₂ (kcal/mol)	67.77	32.71	17.25	18.05	6.55	0.0	57.83	70.93	13.88	53.20	0.0	35.26
M-C ₍₁₀₎	2.103	2.352	-	-	-	-	3.103	2.577	-	-	-	-
M-C ₍₉₎	2.266	2.966	-	-	-	-	3.756	3.100	-	-	-	-
M-C ₍₈₎	2.911	3.678	-	-	-	-	3.793	3.768	-	-	-	-
M-C ₍₇₎	2.928	3.888	-	-	-	-	3.204	3.989	-	-	-	-
M-C ₍₆₎	2.220	3.439	-	-	-	-	2.365	3.585	-	-	-	-
M-C ₍₁₁₎	2.081	2.650	-	-	-	-	2.316	2.862	-	-	-	-
M-C ₍₁₎	-	-	1.880	1.982	1.958	1.998	-	-	2.014	2.032	2.095	2.126
M-Cl	2.306	2.186	2.231	2.282	2.262	2.227	2.376	2.381	2.417	2.392	2.432	2.468
C ₍₁₎ -M-Cl	/	/	166.2	104.3	90.0	98.8	/	/	177.5	176.0	86.9	88.5
C ₍₁₎ -M-C' ₍₁₎	/	/	94.5	103.1	175.9	101.2	/	/	95.0	94.0	175.0	98.3
C ₍₁₎ -M-C' ₍₂₎	/	/	94.5	103.1	90.6	101.0	/	/	95.0	94.0	91.0	99.7
Densité de Spin (Métal)	-	1.712	-	1.588	-	1.653	-	1.225	-	0.315	-	1.182
S ²	/	2.021	/	2.022	/	2.022	/	2.004	/	2.005	/	2.004
Natural Charge (NBO)												
Charge Métal	0.327(0.387)	0.617(0.709)	0.166(0.159)	0.948(1.166)	0.085(0.122)	0.563(0.682)	0.173(0.183)	0.474(0.535)	0.055(0.042)	0.252(0.340)	0.061(0.071)	0.455(0.500)
Natural Electronic Configuration												
BP86	4S ^{0.37} 3d ^{8.274} 4p ^{0.4} d ⁰	4S ^{0.41} 3d ^{7.944} 4p ^{0.034} d ⁰	4S ^{0.44} 3d ^{8.384} 4p ^{0.4} d ⁰	4S ^{0.21} 3d ^{3.334} 4p ^{0.034} d ⁰	4S ^{0.42} 3d ^{7.984} 4p ^{0.034} d ⁰	4S ^{0.42} 3d ^{7.984} 4p ^{0.034} d ⁰	5S ^{0.43} 4d ^{8.385} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.36} 4d ^{8.145} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.53} 4d ^{8.415} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.27} 4d ^{3.975} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.53} 4d ^{8.395} 5p ^{0.015} d ⁰	5S ^{0.39} 4d ^{8.135} 5p ^{0.035} d ⁰
B3LYP	4S ^{0.36} 3d ^{8.224} 4p ^{0.024} d ⁰	4S ^{0.38} 3d ^{7.874} 4p ^{0.034} d ⁰	4S ^{0.43} 3d ^{8.394} 4p ^{0.4} d ⁰	4S ^{0.20} 3d ^{3.124} 4p ^{0.4} d ⁰	4S ^{0.44} 3d ^{8.414} 4p ^{0.014} d ⁰	4S ^{0.41} 3d ^{7.874} 4p ^{0.034} d ⁰	5S ^{0.41} 4d ^{8.395} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.34} 4d ^{8.105} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.52} 4d ^{8.435} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.26} 4d ^{3.895} 5p ^{0.035} d ⁰	5S ^{0.52} 4d ^{8.405} 5p ^{0.015} d ⁰	5S ^{0.38} 4d ^{8.105} 5p ^{0.025} d ⁰

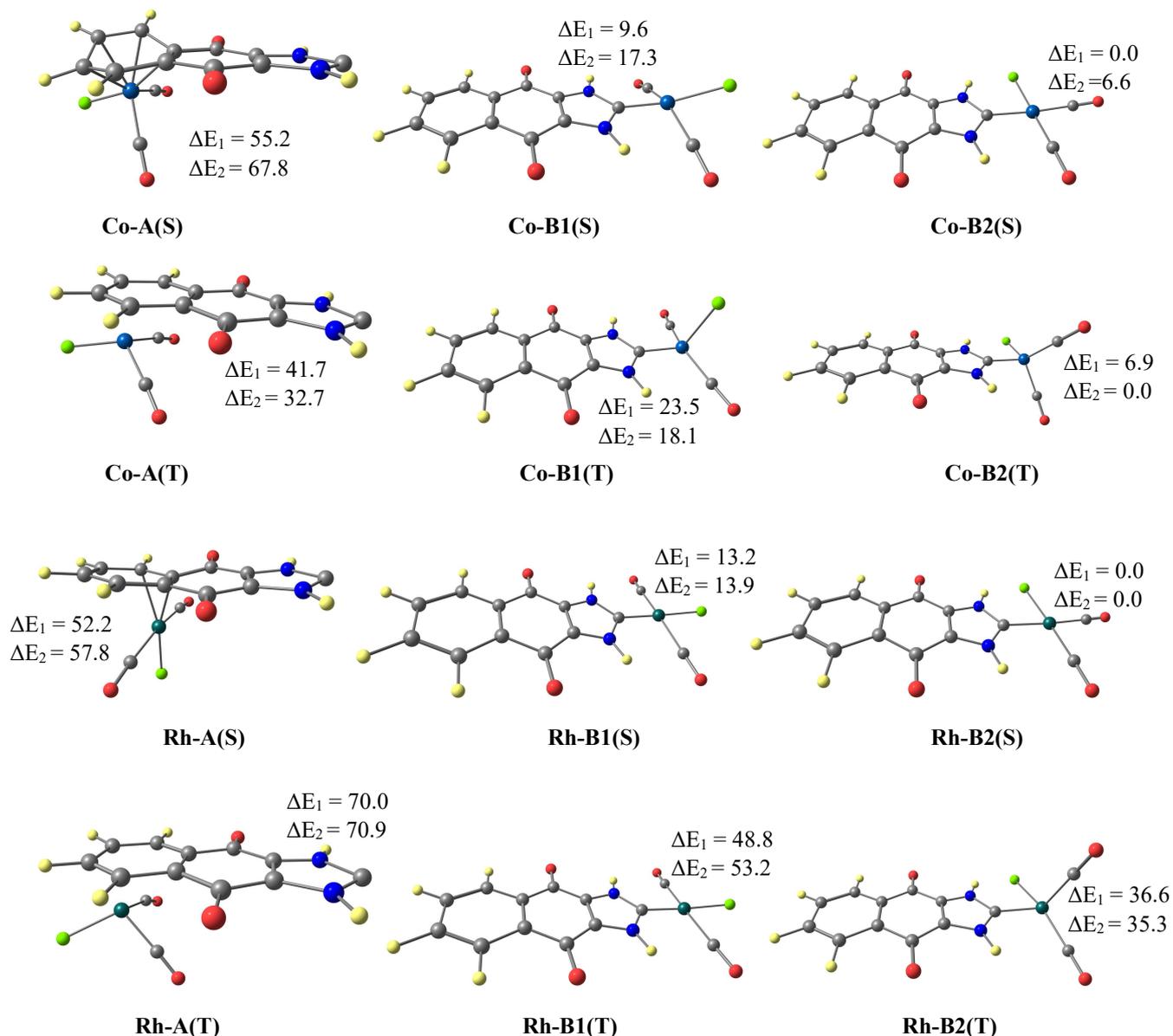


Figure 4. Structures optimisées (BP86) pour les complexes $(\text{NHC})\text{M}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ ($\text{M}=\text{Co}$ et Rh) pour les états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en kcal/mol.

II.3.4. Complexes de cuivre

Les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP ont montré que la structure Cu-B2(S) dans son état singulet a un minimum global, comme montre le Tableau 4 et la Figure 5.

La structure Cu-B2(S) obtenue sans aucune symétrie a donné un minimum global avec un écart HOMO-LUMO considérable de 1,17 (BP86) ou 2,67 eV (B3LYP) donnant une configuration

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

de 18 EVM au centre Cu(I) dans un environnement pseudo-tétraédrique. La population naturelle a été évaluée à + 0,79 (BP86) ou + 0,78 (B3LYP), en accord avec le dépeuplement des orbitales 4s et 3d avec une population très faible d'orbitales 4p comme illustré dans le Tableau 4. La distance de liaison relativement longue Cu–Cl de 2,389 Å (BP86) est conforme aux rayons atomiques des éléments Cu et Cl.

Tableau 4 : Principales données calculées pour le Complexes [Cu(CO)₂Cl(NHC)]

Isomère Spin	Cu-A(S) S=0	Cu-A(T) S=1	Cu-B1(S) S=0	Cu-B1(T) S=1	Cu-B2(S) S=0	Cu-B2(T) S=1
Mode de coordination	η^0	η^0	/	/	/	/
ΔE_{HL1} (eV)	1.30	/	0.52	/	1.17	/
ΔE_{HL2} (eV)	2.87	/	2.08	/	2.67	/
BP86 : ΔE_1 (kcal/mol)	27.75	65.86	6.87	28.85	0.0	49.67
B3LYP: ΔE_2 (kcal/mol)	22.00	66.00	6.59	56.04	0.0	55.30
Cu-C ₍₁₀₎	3.364	3.075	-	-	-	-
Cu-C ₍₉₎	4.336	3.979	-	-	-	-
Cu-C ₍₈₎	4.933	4.427	-	-	-	-
Cu-C ₍₇₎	4.735	4.136	-	-	-	-
Cu-C ₍₆₎	3.841	3.237	-	-	-	-
Cu-C ₍₁₁₎	3.051	2.612	-	-	-	-
Cu-C ₍₁₎	-	-	2.033	2.002	2.037	2.004
Cu-Cl	2.214	2.233	2.319	2.258	2.389	2.307
C ₍₁₎ -Cu-Cl	/	/	104.5	105.6	94.6	90.8
C ₍₁₎ -Cu-C' ₍₁₎	/	/	118.3	111.9	117.7	170.0
C ₍₁₎ -Cu-C' ₍₂₎	/	/	118.3	111.9	120.3	95.2
Densité de Spin (Métal)	/	0.05	/	0.104	/	0.42
S ²	/	3.608	/	2.005	/	2.003
Natural Charge (NBO)						
Charge (métal)	0.764(0.756)	0.876(1.146)	0.802(0.781)	0.865(0.916)	0.792(0.776)	0.908(1.012)
Natural Electronic Configuration						
BP86	4S ^{0.49} 3d ^{9.69} 4p ^{0.05}	4S ^{0.47} 3d ^{9.61} 4p ^{0.04}	4S ^{0.47} 3d ^{9.67} 4p ^{0.05}	4S ^{0.48} 3d ^{9.60} 4p ^{0.05}	4S ^{0.48} 3d ^{9.67} 4p ^{0.05}	4S ^{0.49} 3d ^{9.53} 4p ^{0.07}
B3LYP	4S ^{0.45} 3d ^{9.75} 4p ^{0.04}	4S ^{0.41} 3d ^{9.40} 4p ^{0.03}	4S ^{0.44} 3d ^{9.73} 4p ^{0.04}	4S ^{0.45} 3d ^{9.59} 4p ^{0.04}	4S ^{0.45} 3d ^{9.73} 4p ^{0.04}	4S ^{0.45} 3d ^{9.46} 4p ^{0.08}

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

Le passage du minimum global de Cu–B2(S) dans son état singulet à une structure triplet Cu–B2(T) conduit à des modifications structurales notoires qui consistent en un raccourcissement des distances de liaison Cu–Cl de 2,389 à 2,307 Å et correspondant à l'ouverture des angles

C(1)–Cu–C'(1) et Cl–Cu–C'(1) donnant au final une géométrie plane carrée autour du cation métallique Cu(I), cet isomère est modélisé moins stable que le minimum global par 49,7 (BP86) ou 55,3 kcal/mol (B3LYP). La rotation du fragment métallique Cu[Cl(CO)₂] conduisant à l'isomère symétrique Cu–B1(S) s'accompagne d'une perte d'énergie de liaison totale (Tableau 4). La structure symétrique Cu–B1(S) qui est trouvée moins stable de 6,9 (BP86) ou 6,6 kcal/mol (B3LYP), montrant l'influence de la rotation du Cu[Cl(CO)₂]. Et les deux isomères ne sont pas sur une énergie potentielle plate.

Une comparaison des distances des liaisons N–C dans le ligand NHC indique une faible retro-donation π dans le Cu–B1(S) (1,370 Å) que dans le Cu–B2(S) (1,363 Å). Étonnamment, il n'y a pas de coordination entre le fragment CuCl(CO)₂ et le cycle benzène externe, tandis qu'une coordination η^2 fournirait au cation du cuivre une configuration EVM=18.

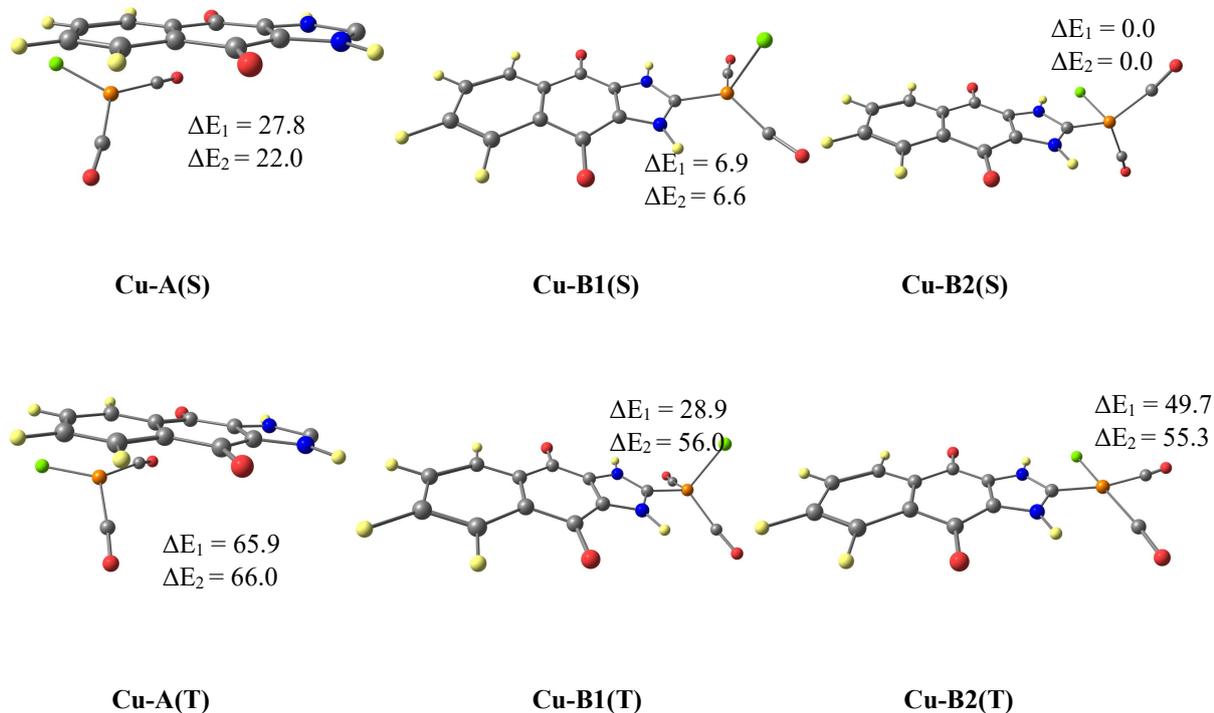


Figure 5. Structures optimisées (BP86) pour les complexes (NHC)Cu[Cl(CO)₂] pour les états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en kcal/mol.

II.3.5. L'analyse de la décomposition d'énergie

Afin d'expliquer la liaison entre le ligand NHC et le fragment métallique $M[Cl(CO)_2]$ ($M = V, Mn, Re, Co, Rh$ et Cu), l'analyse de la décomposition d'énergie (EDA) de Morokuma – Ziegler [90–92] a été appliquée pour tous les complexes dans leurs état singulet.

(La méthode EDA est bien détaillée dans la littérature). Pour les deux fonctionnelles B3LYP et BP86 L'énergie de liaison totale entre les fragments est formulée comme la somme de trois composantes : la répulsion de Pauli (ΔE_{Pauli}), l'énergie d'interaction électrostatique (ΔE_{elstat}) et l'énergie d'interaction orbitale (ΔE_{orb}) (les résultats sont donnés dans le Tableau 5) : selon la formule suivante : $\Delta E_{int} = \Delta E_{pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$

Les énergies de liaison ΔE_{int} entre les interactions des fragments sont négativement équivalentes aux effets stabilisants pour les complexes étudiés.

Pour les complexes des métaux de transition de première ligne (V, Mn, Co et Cu), l'interaction de liaison atteint son maximum pour le complexe symétrique $Mn-B1(S)$, contrairement, elle atteint son minimum pour le complexe $Cu-B1(S)$. L'évolution de l'énergie de liaison ΔE_{int} en fonction des électrons de valence du métal est représentée sur la Figure 6a,b, qui montre une diminution du vanadium au manganèse. Par la suite, elle augmente légèrement pour le cobalt, arrivant à la valeur la plus élevée pour le cuivre. Comme le montre le Tableau 5, l'interaction répulsive positive de Pauli est contrecarrée par l'interaction attractive regroupant les composantes électrostatique et orbitales. La contribution attractive est orientée par la contribution électrostatique, qui varie de 66% (deux tiers) à 75% (trois quarts) de l'énergie stabilisante attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) comparée aux résultats obtenus pour les complexes organométalliques [93, 94]. Cependant, les résultats du Tableau 5 montrent de fortes interactions de 3.96 eV entre les fragments d'élément rhénium pour le complexe $Re-B1(S)$ contrairement aux fragments d'élément manganèse qui fait partie du même groupe VI des interactions de - 2,88 eV pour son complexe : $Mn-B1(S)$. (Fig. 6a).

L'énergie ΔE_{int} pour le complexe : $Re-B1(S)$ est composée de 9,23, - 8,87 et - 4,79 eV (BP86) qui sont la répulsion de Pauli (ΔE_{Pauli}), l'énergie d'interaction électrostatique (ΔE_{elstat}) et l'énergie d'interaction orbitale (ΔE_{orb}), respectivement ; Qui sont comparées avec les énergies obtenues par la fonctionnelle B3LYP. En effet ; la quantité ΔE_{elstat} de - 8,87 eV représente 65% de l'énergie attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) contrairement à la quantité ΔE_{orb} de - 4,79 eV : elle correspond à 35% de la contribution ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$). De plus, le ΔE_{int} augmente à - 2,6 eV

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

pour le complexe asymétrique Re–B2(S) qui montre sa faiblesse en le comparant avec celle de Re–B1(S). Pour tous les complexes, la force de l'énergie de liaison répond à la séquence suivante : $\text{Cu} < \text{V} < \text{Rh} \approx \text{Co} < \text{Mn} < \text{Re}$ (BP86). Le Tableau 5 montre que les valeurs de ΔE_{elstat} sont plus importantes que les valeurs de ΔE_{orb} donnant lieu à un caractère ionique prononcé qu'un caractère covalent pour tous les complexes. il apparaît que le fragment métallique $\text{Cu}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ de $\Delta E_{\text{orb}} = -1,52 \text{ eV}$ (25%) est le moins lié de manière covalente au ligand NHC et c'est probablement à cause de la grande différence d'électronégativité entre le cuivre et le carbone en comparant aux autres différences d'autres métaux et l'atome de carbone du carbène, tandis que pour les complexes de vanadium, manganèse et rhénium, le ΔE_{orb} correspond aux complexes les plus covalents.

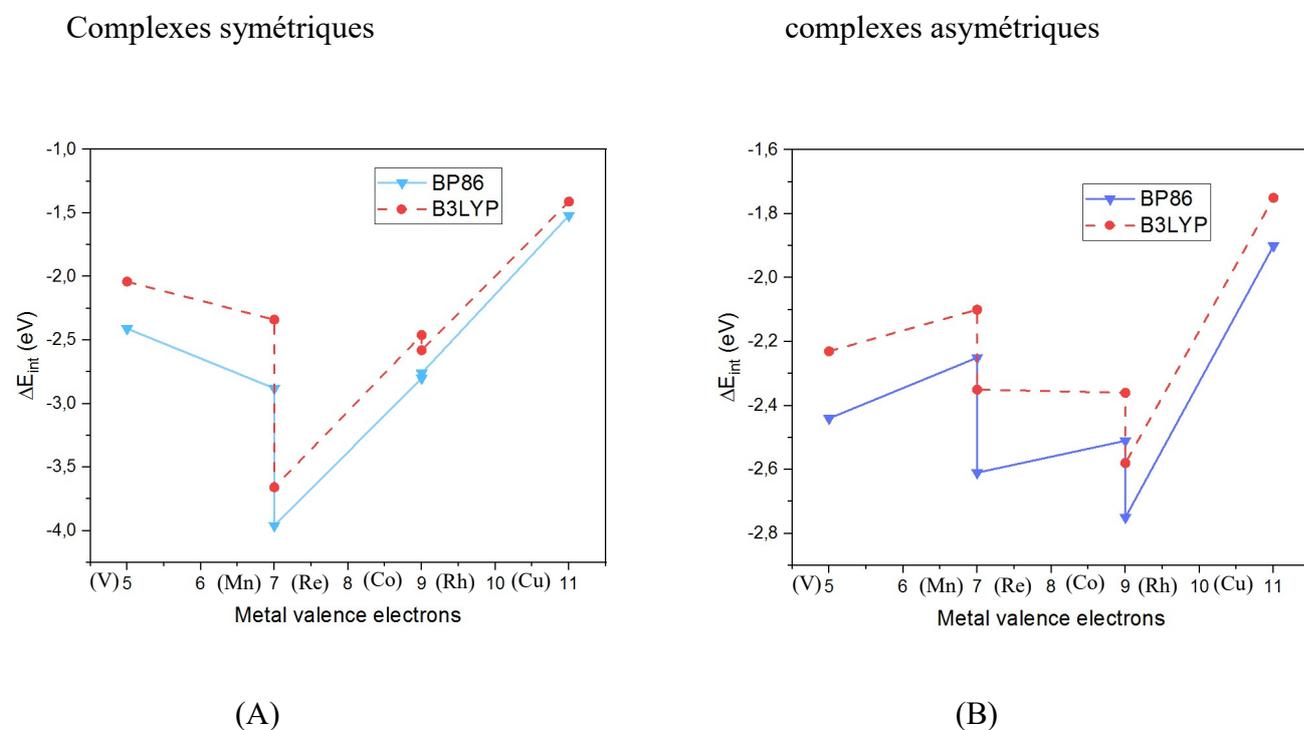


Figure 6. Variation des énergies d'interaction ΔE_{int} (eV) en fonction des électrons de valence métallique pour les complexes M-B1 (S) (a) et M-B2 (S) (b).

Tableau 5 : Données calculées pour la série (NHC)M[Cl (CO)₂] (M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu)

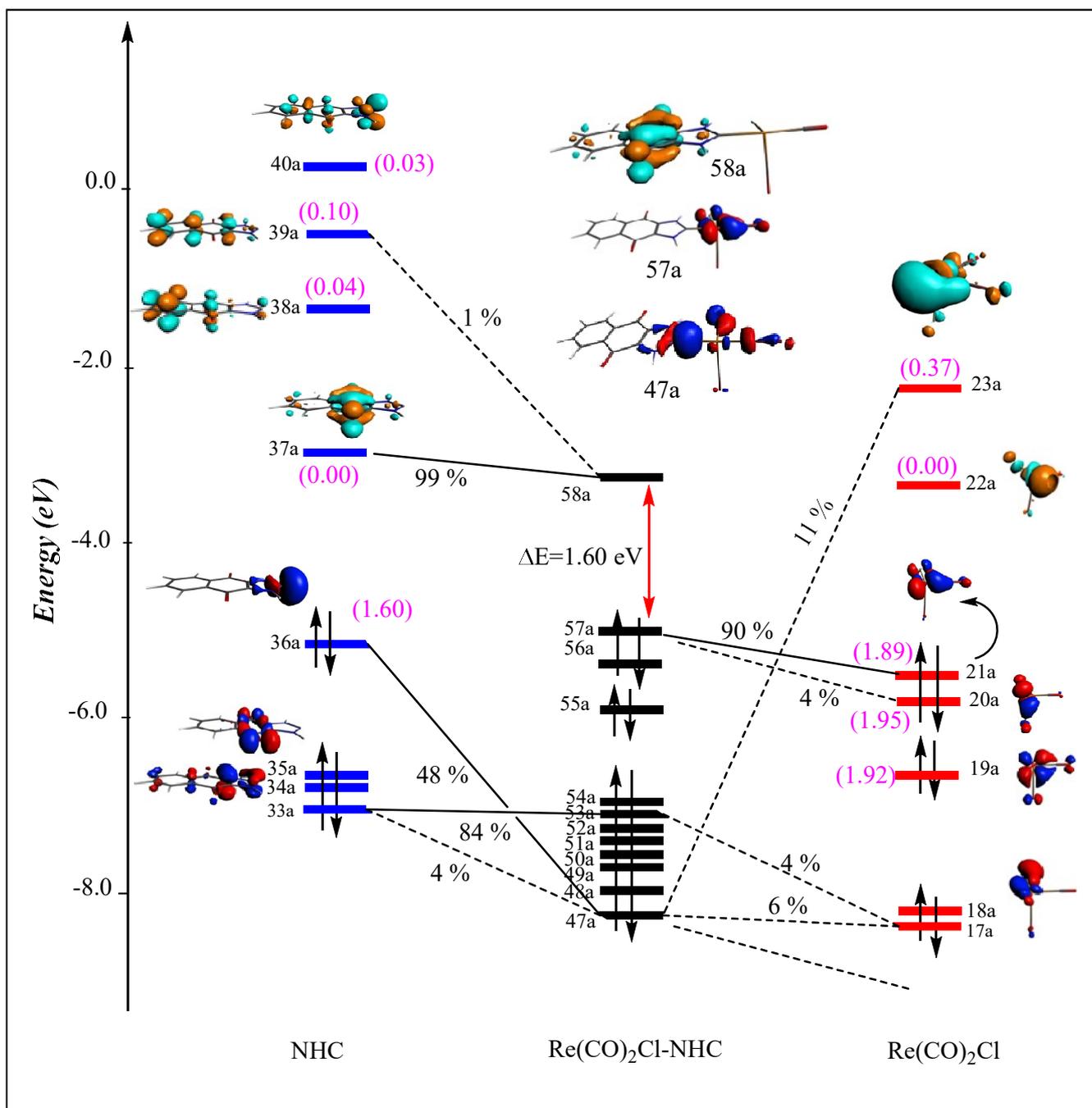
		Décomposition de l'énergie											
		V-B1	V-B2	Mn-B1	Mn-B2	Re-B1	Re-B2	Co-B1	Co-B2	Rh-B1	Rh-B2	Cu-B1	Cu-B2
ΔE_{int}	BP86 (eV) (Kcal/mol)	-2.41 (-55.79)	-2.44 (-56.33)	-2.88 (-66.43)	-2.06 (-47.55)	-3.96 (-91.31)	-2.61 (-60.24)	-2.80 (-64.59)	-2.51 (-57.99)	-2.76 (-63.70)	-2.75 (-63.51)	-1.52 (-34.98)	-1.90 (-43.91)
	B3LYP (eV) (Kcal/mol)	-2.04 (-47.16)	-2.23 (-51.46)	-2.34 (-53.93)	-2.10 (-48.49)	-3.66 (-84.33)	-2.35 (-54.12)	-2.46 (-56.83)	-2.36 (-54.44)	-2.58 (-59.58)	-2.58 (-59.50)	-1.41 (-32.44)	-1.75 (-40.32)
ΔE_{pauli} (eV)	BP86	3.99	5.05	8.25	5.18	9.70	5.82	6.31	6.01	6.81	6.17	4.18	4.78
	B3LYP	3.40	4.21	6.05	5.04	9.23	6.70	5.95	5.68	7.05	6.49	4.17	4.58
ΔE_{elec} (eV)	BP86	-4.23	-4.79	-6.88	-5.00	-8.87	-5.74	-6.05	-5.79	-6.55	-6.14	-4.26	-4.84
	B3LYP	-3.80	-4.30	-5.52	-4.99	-8.62	-6.44	-5.78	-5.61	-6.73	-6.39	-4.19	-4.67
ΔE_{orb} (eV)	BP86	-2.18	-2.70	-4.25	-2.24	-4.79	-2.69	-3.05	-2.73	-3.02	-2.79	-1.44	-1.84
	B3LYP	-1.64	-2.15	-2.87	-2.15	-4.26	-2.60	-2.63	-2.44	-2.90	-2.68	-1.39	-1.65
σ	BP86	1.53	1.56	1.41	1.52	1.39	1.60	1.39	1.40	1.65	1.68	1.59	1.58
	B3LYP	1.83	1.81	1.76	1.79	1.67	1.80	1.76	1.77	1.77	1.78	1.89	1.88
π	BP86	0.02	0	0.13	0	0.18	0	0.13	0	0.13	0	0.04	0
	B3LYP	0.01	0	0.11	0	0.16	0	0.10	0	0.12	0	0.03	0

II.3.6. Analyse d'orbitale moléculaire

L'analyse des populations des orbitales moléculaires pourrait fournir une compréhension plus approfondie de la liaison entre les différents interactions du fragment. Pour les complexes :

M–B1(S) et M–B2(S) (M = V, Mn, Re, Co, Rh et Cu).

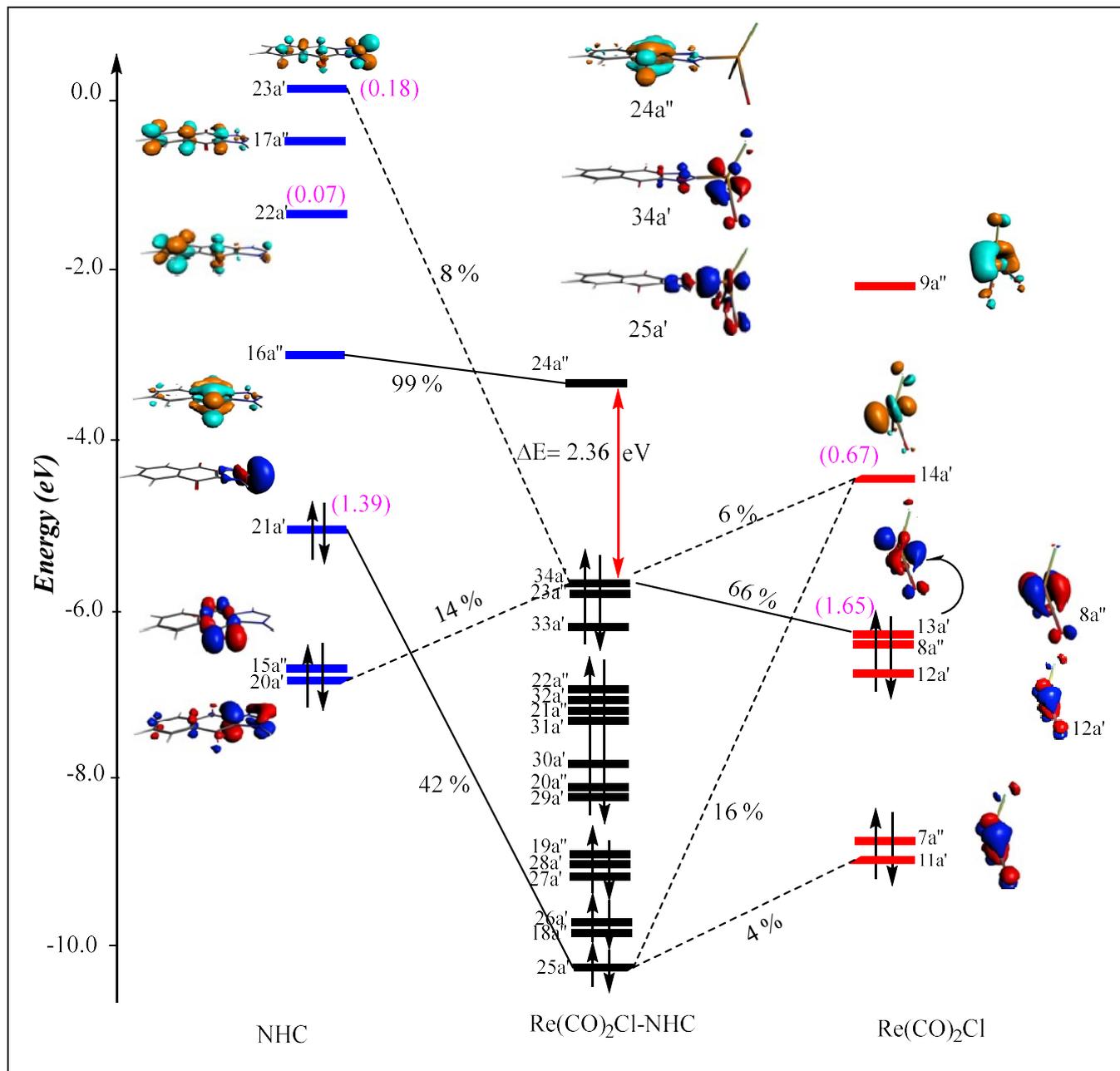
les populations naturelles des orbitales frontières NHC (Tableau 5) indiquent qu'un seul orbital de type σ (HOMO du fragment NHC) est impliqué dans le don des électrons, et donc une participation significative de cette orbitale au collage quelle que soit la nature du métal Tandis que la retro-donation π est relativement plus marquée pour les complexes symétriques M–B1(S), contrairement aux complexes asymétrique M–B2(S) qui donnent des valeurs faibles sauf pour le complexe V–B2(S) il présente une occupation de 0,12 électrons d'une orbitale ayant un caractère $\pi^*C - N$.



Figures 7. Diagramme d'interaction orbitales pour le Composé $\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{NHC})$ en symétrie C_1 ; les populations des orbitales en interaction sont entre parenthèses, et leurs pourcentages de contribution sont indiqués.

En fait, nous avons considéré les symétriques et les dissymétriques complexes de rhénium comme exemples, où les diagrammes des orbitales moléculaires sont présentés sur les Figures

7 et 8, chacun construit à partir du fragment $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ et le cycle NHC des complexes $(\text{NHC})\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ de symétries C_s et C_1 . L'occupation la plus basse de cette orbitale est de



Figures 8. Diagramme d'interaction orbitales pour le Composé $\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{NHC})$ en symétrie C_s ; les populations des orbitales en interaction sont entre parenthèses, et leurs pourcentages de contribution sont indiqués

1,39 (21a'), ce qui donne 0,61 (BP86) électrons au fragment métallique obtenu par le complexe symétrique $\text{Re}-\text{B1}(\text{S})$ suivi des deux complexes $\text{Co}-\text{B1}(\text{S})$ et $\text{Mn}-\text{B1}(\text{S})$ avec 0,60 et 0,59, respectivement, Cependant, ces interactions sont relativement moins fortes dans les espèces de

Chapitre II : Etude de structure électronique et les préférables sites de coordinations pour des complexes monométalliques du N-hétérocyclique carbène

géométries symétriques, où leurs correspondants V, Rh et Cu interagissent faiblement avec un don d'électrons de 0,47, 0,35 et 0,41. En opposition, l'une des orbitales vacantes les plus basses [23a' qui est de nature π^* (C – N)] reçoit 0,18 (BP86) ou 0,16 (B3LYP) électrons du fragment métallique Re [Cl (CO)₂], en accord avec l'allongement de la longueur de la liaison N–C comme discuté avant, dû à la retro donation π qui est produite entre l'orbitale métallique occupée d et l'orbitale de caractère π^* du ligand NHC.

Le ligand NHC dans Co–B1(S) se comporte de manière similaire en ce qui concerne le don d'électrons, mais avec des capacités différentes de retro donation π comme s'est indiqué dans le Tableau 5. Cependant, les faibles valeurs de la retro donation π dans l'orbitale vacante du ligand NHC pour les complexes asymétriques M-B2(S) dans la rangée 0,02–0,12 sont dues à l'orientation de l'orbitale 21a du fragment Re[Cl(CO)₂], qui est presque perpendiculaire à l'orbitale 40a du ligand NHC qui ne permet pas les interactions. L'électron de la retro donation π suit la séquence V < Cu < Mn \approx Co \approx Rh < Re.

Par conséquent, les populations orbitales montrent que l'électron de la retro donation π est moins important que l'électron de donation pour tous les complexes étudiés tels que rassemblés dans le Tableau 5.

Il est à noter que pour les espèces symétriques M– B1(S), les interactions sont dominées par celles de type σ (\approx 85%) comparées à celles calculées dans les travaux précédents [14]. Alors que les interactions de type π sont moins importants (10-15%) et négligeables dans les géométries asymétriques (moins de 7%) à part le complexe du vanadium.

II.4. Conclusion

Le cation métallique coordonné au centre carbénique du cycle à cinq du ligand NHC est en géométrie pseudo tétraédrique, trigonale pyramidale ou plane carrée selon la nature du métal, l'état de spin et l'orientation du fragment $M[Cl(CO)_2]$. Les résultats obtenus par les fonctionnelles BP86 et B3LYP montrent des tendances comparables par rapport aux paramètres géométriques, à la stabilité des isomères, aux interactions énergétiques entre fragments et aux populations d'orbitales moléculaires. L'analyse des orbitales moléculaires souligne des fortes interactions de type σ pour les deux espèces symétriques et non symétriques, et des interactions variables π entre les ions métalliques et les orbitales π^* du carbène. L'analyse de la décomposition de l'énergie des complexes modèles nous a permis de conclure que les interactions sont plus électrostatiques que covalentes, où la contribution électrostatique représente 65 à 75% (près des deux tiers) de la contribution attractive totale. L'étude de la retro-donation du fragment métallique aux orbitales π^* des ligands NHC est utile pour comparer les paramètres structuraux du cycle carbénique C_3N_2 dans une série de complexes NHC isostructuraux contenant des métaux pauvres en électrons (V), des métaux moyennement riches en électrons (Mn, Re, Co et Rh) et un métal riche en électrons (Cu). Les longueurs moyennes des liaisons C–N augmentent de 1,378 Å dans le ligand libre à 1,385–1396 Å dans les complexes symétriques M–B1(S). Ces changements structuraux confirment l'existence d'une retro-donation π métal–NHC, tandis que les modifications structurales sont négligeables pour les complexes de Cu. Il a été constaté que les interactions du retour π dans ces espèces contribuent à environ 15–20% de l'énergie d'interaction orbitalaire pour les espèces symétriques, en accord avec la retro-donation π . Ainsi, cette retro-donation π du métal au ligand NHC existe, et elle aurait porté une augmentation de la liaison C–N pour les cations métalliques moyennement riches en électrons, où les énergies de liaison les plus fortes sont calculées. Il est important de noter qu'il n'y a pas de retro-donation π d'orbitales occupées π N–C aux orbitales vacantes d du fragment métallique.

Chapitre III :

**Etude de la structure moléculaire et
électronique du cycle carbène, cycle
benzène et les complexes de type
(NHC)M(CO)₂Cl, (Bz)M(CO)₂Cl et
(C₂H₄)M(CO)₂Cl**

III.1. Introduction

Le benzène et les ligands carbéniques N-hétérocycliques (NHC) [95, 96] ont toujours joué un rôle crucial dans le développement de la chimie organométallique [97–99]. Les premiers résultats sur l'isolement et la caractérisation des complexes contenant les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont connus depuis longtemps [100–103]. Ce développement a ouvert une voie exceptionnelle qui a facilité l'élargissement de ses domaines d'application en raison de leur activité importante en catalyse homogène, où une nouvelle classe de catalyseurs a récemment été développée avec des carbènes N-hétérocycliques plutôt qu'avec des ligands organophosphinés [97]. Une grande variété de complexes présentant des liaisons carbène–métal existent, qui sont synthétisés par diverses procédures [104–106]. La compréhension de la nature qui détermine l'interaction entre les métaux et les ligands carbéniques a fait l'objet de recherches approfondies.

Les carbènes hétérocycliques sont des ligands fortement σ -donneurs qui se coordonnent facilement aux métaux de transition ; cependant, la retro donation π dans les complexes de métaux de transition NHC s'est révélé négligeable, comme expliqué dans les expériences expérimentales et théoriques cités dans la littérature [107, 108].

De nombreux efforts ont été consacrés aux aspects théoriques et expérimentaux pour identifier l'importance des contributions stériques et électroniques de la liaison NHC–métal, où plusieurs travaux ont mis l'accent sur l'existence des interactions de type σ et π entre le carbène et les ions métalliques [109–115].

L'étude DFT a été réalisée sur une série de complexes neutres de type (NHC)M[Cl(CO)₂], (C₆H₆)M[Cl(CO)₂] et (C₂H₄)M[Cl(CO)₂] (M = Mn, Co, Cu) pour établir un ordre de stabilité entre des différentes conformations pour un même métal de transition en fonction de l'état de spin et pour fournir un examen approfondi de la nature des interactions régissant les liaison carbène–métal en fonction de la nature de l'ion métallique et de l'orientation du Fragment MCl(CO)₂. Le mode de liaison entre le fragment métallique MCl(CO)₂ est comparé entre le ligand NHC et les ligands benzène et l'éthylène sur la base des distances de liaisons et les énergies de dissociation y afférentes.

Les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BP86 et PW91PW91 ont montré leur fiabilité dans la détermination des structures électroniques et les différents types d'interaction dans des

complexes monométalliques de diverses structures comme rapportée dans la littérature [116–126].

III.2. Méthode, bases et programme

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour toute la série de complexes de métaux de transition, les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués dans le cadre d'une représentation tous électrons en utilisant la base 6-31++G** avec les fonctionnelles hybrides B3LYP, B3PW91 et non hybrides BP86, PW91PW91, dans leur formalisme non restreint pour les systèmes à couche ouverte. Pour les états singulets, un calcul restreint est réalisé sans symétrie brisée. Le programme Gaussian09 a été utilisé dans sa version D01. Les géométries ont été optimisées totalement, sans contrainte de symétrie. La nature des minima a été systématiquement vérifiée en faisant un calcul de fréquence, et en s'assurant qu'aucune fréquence imaginaire n'était présente. Les visualisations et les représentations des structures moléculaires ont été effectuées à l'aide des programmes Molden et Gaussview.

III.3. Etude de complexes M(CO)₂Cl(NHC)

III.3.1. Le ligand NHC

En chimie organométallique, le NHC est l'un des ligands les plus utilisés dans la synthèse, grâce à ses nombreuses propriétés intéressantes et uniques, résumant du fait que sa complexation avec les métaux de transition fournit de meilleurs systèmes pour la catalyse moléculaire. Pour cela le NHC est un excellent ligand pour les métaux de transition.

Si nous parlons de ses propriétés électroniques, nous pouvons dire que les NHC sont des ligands neutres, très forts donneurs et sont riches en électrons. Ils sont stabilisés de manière stérique et électronique.

Les ligands carbéniques possèdent des propriétés catalytiques originales et supérieures à celles des complexes phosphinés ; ils peuvent être considérés comme des analogues des phosphines, en particulier pour leurs applications en catalyse homogène. » [127]

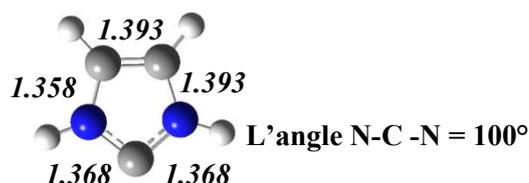


Figure 1.1 : Structure-B3LYP du ligand NHC. Les distances C-C et C-N sont Å.

Le calcul d'optimisation de la structure du ligand NHC à l'état singulet avec la fonctionnelle B3LYP sans contraintes de symétrie a donné une distance de la double liaison C=C de 1.358 Å, les distances C-N sont les mêmes, elles sont de 1.393 Å et de 1.368 Å pour les deux côtés et avec un angle de liaison N-C-N de 100°. Le Tableau 1.1 montre les distances avec le reste des fonctionnelles, l'écart est très faible entre les résultats obtenus par les différentes fonctionnelles. Il est entre 0.001 Å et 0.005 Å pour les hybrides et entre 0.003 Å et 0.004 Å pour les GGA.

Tableau 1.1. Distances (Å) et énergies relatives du ligand libre NHC et énergies relatives $\Delta E_{T/S}$ en (kcal.mol⁻¹) entre l'état singulet et l'état triplet.

Fonctionnelles	C-N	N-C	C= C	$\Delta E_{T/S}$
B3LYP	1.36 8	1.393	1.358	85.20
BP86	1.379	1.399	1.370	82.47
B3PW91	1.365	1.388	1.357	82.13
PW91PW91	1.375	1.395	1.367	83.18

L'état singulet est plus stable que l'état triplet avec toutes les fonctionnelles. L'énergie relative $\Delta E_{T/S}$ entre structure singulet et celle du triplet est calculée en kcal/mol (Tableau 1.1).

Nous avons dans la suite étudié la complexation entre le NHC et quelques fragments métalliques de composition M(CO)₂Cl, avec M = Mn, Co et Cu, où M se présente avec un degré d'oxydation +I.

III.3.2. Complexe Mn(CO)₂Cl(NHC)

Ce complexe est un complexe du Mn(I) qui est formellement une espèce à 14 électrons (6 e⁻ d sur le métal et 2 apportés par chacun des 4 ligands).

Six structures isomères ont été obtenues comme montré sur la Figure 1.2:

- Trois structures pour l'état singulet, une structure papillon avec des groupes CO en position cis (l'angle est de 91°), une structure papillon avec des groupes CO en position trans (l'angle est de 173°) et une pyramidale à base trigonale avec le NHC en position apicale (l'angle 90 °, notée PBT)

- Trois structures pour l'état triplet, une structure papillon avec des groupes CO en position cis (l'angle est de 83.71°), une structure papillon avec des groupes CO en position trans (l'angle OC-Mn-OC est de 123° et l'angle OC-Mn-C_(NHC) est de 142) et une PBT, également avec le NHC en position apicale (l'angle OC-Mn-OC est de 120°,

l'angle OC-Mn-C_(NHC) est de 97°

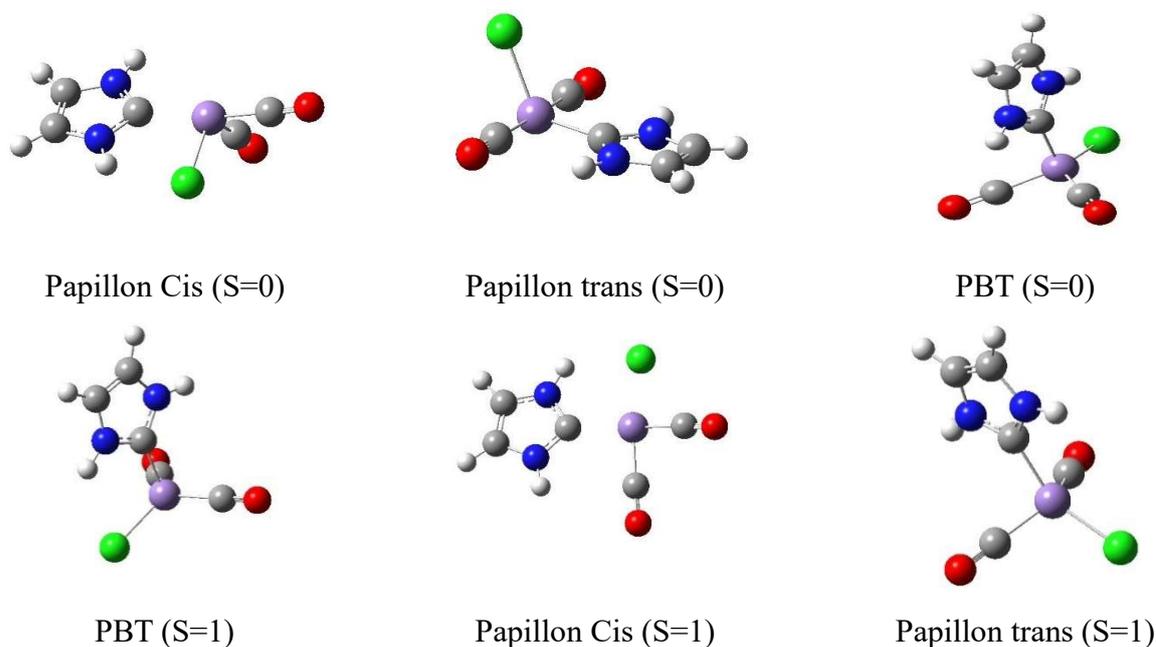


Figure 1.2. Les structures optimisées en B3LYP pour les complexes $Mn(CO)_2Cl(NHC)$

La structure pyramidale à base trigonale à l'état singulet est la plus stable avec la fonctionnelle hybride B3LYP qui est un résultat comparable à des travaux antérieurs. Nous avons calculé l'énergie relative à cette structure pour les cinq autres structures avec la fonctionnelle B3LYP (Tableau 1.2)

Tableau 1.2. Energies relatives à la structure PBT en singulet avec la B3LYP.

Structure	Spin	CO-CO	Energie kcal / mol
papillon	S=0	Cis	19.4
papillon		Trans	32.9
PBT		/	0.0
papillon	S=1	Cis	15.9
papillon		Trans	2.0
PBT		/	16.3

Nous avons calculé l'énergie relative entre les structures singulet et triplet. L'isomère correspondant à la structure PBT est calculé le plus stable par rapport aux isomères de différents états de spin avec toutes les fonctionnelles, une grande similitude des valeurs entre les fonctionnelles hybrides et même entre les non-hybrides, (tabelau1.3).

Tableau 1.3. Distances en Å et les énergies relatives ΔE en kcal/mol des complexes Mn-C(NHC) et énergies relatives.

Fonctionnelles	Mn-C (S=0)	Mn-C (S=1)	ΔE	ΔE
B3LYP	1.943	2.068	0.0	2.0
BP86	1.895	2.025	0.0	13.7
B3PW91	1.918	2.054	0.0	2.0
PW91PW91	1.890	2.022	0.0	13.8

La longueur d'une liaison entre deux atomes a une influence sur la force de cette dernière, les liaisons courtes sont fortes, alors que les longues sont faibles. Ce qui nous intéresse dans cette étude c'est le lien entre la distance d'une liaison et son énergie, donc c'est de connaître l'énergie de dissociation d'une liaison entre un fragment métallique et un ligand, en changeant le métal et le ligand pour trouver le quel des fragments métalliques a la plus grande énergie (le plus coordinant), il faut trouver l'énergie globale du système dans son état stable et les énergies des fragments qui le compose,

Nous avons évalué l'énergie de la liaison entre les fragments Mn(CO)₂Cl et NHC dans sa structure PBT singulet la plus stable. Pour connaître l'énergie de liaison, notée par la suite BDE (Bond Dissociation Energy), nous avons calculé la différence entre l'énergie totale du complexe et la somme des énergies des fragments isolés et optimisés, selon la formule suivante :

$$E_{\text{complexe}} - (E_{\text{fragment}} + E_{\text{ligand}}) = \Delta E_{\text{BDE}}$$

Nous avons examiné la géométrie et l'énergie de liaison dans la structure la plus stable, soit la PBT à l'état singulet (Tableau 1.3). La longueur de liaison Mn-C(NHC) est similaire pour les non-hybrides (0.005 Å d'écart). L'écart est aussi petit entre la PB86 et B3PW91 (0.02 Å d'écart) et entre les fonctionnelles hybrides (environ 0.02 Å).

Le calcul de l'énergie de liaison a montré que ce métal est fortement lié au ligand : des BDE sont calculées entre 63.80 kcal / mol et 75.5 kcal / mol, comme montre le Tableau 1.4.

L'écart énergétique entre les fonctionnelles hybrides est un peu plus élevé par rapport aux fonctionnelles non-hybrides (2.5 kcal / mol entre les non-hybrides, 4.2 kcal / mol entre les

Chapitre III : Etude de la structure moléculaire et électronique du cycle carbène , cycle benzène et les complexes de type(NHC)M(CO)₂Cl, (Bz)M(CO)₂Cl et (C₂H₄)M(CO)₂Cl

hybrides). Il est de 5.2 kcal / mol entre l'énergie de PB86 et de la B3PW91, (Tableau 1.4).

Tableau 1.4. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol).

Fonctionnelles	BDE (kcal/mol)
B3LYP	63.8
BP86	73.2
B3PW91	68.0
PW91PW91	75.7

Les fréquences de vibration CO de ces deux isomères (les deux structures Pyramidales) mènent à deux fortes bandes intenses, nous avons évalué cet écart en fonction de la multiplicité de spin. L'écart est plus fort dans la structure triplet avec toutes les fonctionnelles. Les fonctionnelles non hybrides donnent des écarts proches, alors que les hybrides donnent des plus grands écarts, environ 4 cm⁻¹, (Tableau 1.5).

Pour le singulet, les deux fonctionnelles hybrides ont des valeurs proches (environ 1 cm⁻¹ d'écart), alors que les deux autres donnent des écarts un peu élevés, environ 2 cm⁻¹ d'écart, (Tableau 1.5).

Tableau 1.5. Différence entre les deux fréquences de vibration CO.

Delta : Δ (Freq Cm ⁻¹)	PBT (S=0)	PBT (S=1)
B3LY P	58	90
BP86	62	106
B3PW91	57	94
PW91PW91	60	107

III.3.3. Complexe Co(CO)₂Cl(NHC)

Ce complexe est un complexe du Co(I) qui est formellement une espèce à 16 électrons (8 e⁻d sur le métal, et 2 apportés par chacun des 4 ligands).

Trois structures ont été obtenues sont représentées sur la Figure 1.3 :

- deux structures pour l'état singulet, une plane avec des groupes CO en cis (l'angle OC-Cu-OC est de 93.40°, l'angle OC-Co-Cl est de 179.72°, l'angle OC -Co-NHC est de 176.67°) et une structure papillon avec des groupes CO en trans (143.91°).
- une structure tétraédrique pour l'état triplet

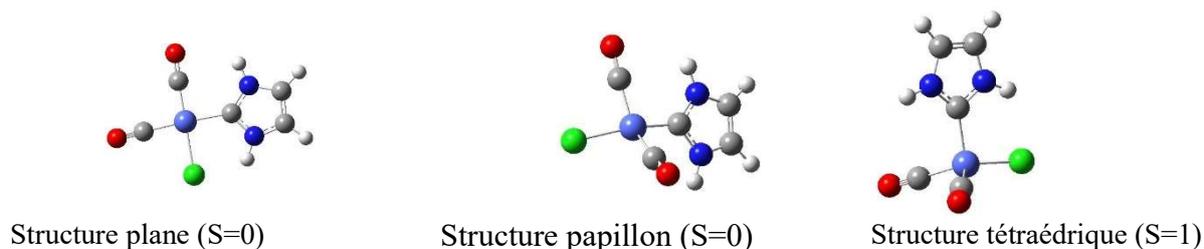


Figure 1.3. Les trois structures-B3LYP du complexe Co(CO)₂Cl(NHC)

Nous avons essayé d'obtenir une structure plane) l'état singulet avec des groupes CO en trans en inversant les groupes CO-Cl de la structure Cis plane optimisée en singulet. L'optimisation de cette géométrie a donné la même structure papillon que celle décrite précédemment.

La structure tétraédrique triplet est la plus stable avec les fonctionnelles hybrides (B3LYP et B3PW91) et alors que la structure plane est la plus stable avec les fonctionnelles non hybrides (BP86 et PW91PW91). Nous avons calculé l'énergie relative à la structure plane avec les 4 fonctionnelles, (le Tableau 1.6).

Tableau 1.6. Energies relatives à la structure plane pour les trois structures.

Fonctionnelles	Structure plane (S=0) ΔE (kcal/ mol)	Structure papillon (S=0) Δ E (kcal / mol)	Structure tétraédrique (S=1) Δ E (kcal / mol)
B3LYP	0.0	11.34	-5.35
BP86	0.0	10.26	7.61
B3PW91	0.0	11.54	- 4.58
PW91PW91	0.0	10.44	8.02

La longueur de liaison Co–C(NHC) varie avec chaque fonctionnelle. L'écart ne dépasse pas 0.005 Å entre les deux fonctionnelles non hybrides, et il est significativement plus grand entre les deux hybrides (0.03 Å), (Tableau 1.7). Il est aussi remarquable que les deux fonctionnelles qui donnent le triplet plus stable (hybride) sont celles qui donnent la liaison Co-C(NHC) la plus longue dans le triplet, (Tableau1.7).

Tableau 1.7. Distances Co-C(NHC) (en Å) pour les trois structures optimisées.

Fonctionnelles	Structure plane (S=0)	Structure papillon (S=0)	Structure tétraédrique (S=1)
B3LYP	1.965	1.903	2.037
BP86	1.944	1.872	1.963
B3PW91	1.945	1.883	2.010
PW91PW91	1.941	1.869	1.958

Nous avons examiné la liaison entre le fragment métallique Co(CO)₂Cl et le NHC pour regarder le lien entre les distances et l'énergie de liaison dans la structure plane, (Tableau 1.8).

Le calcul de l'énergie de liaison a montré que ce métal est fortement lié au ligand dans la structure plane (S=0) : des BDE sont calculées entre 52.78 kcal / mol et 59.89 kcal / mol.

L'énergie avec la PB86 est plus proche de l'énergie avec B3PW91 (1.6 kcal / mol d'écart) que de l'énergie avec PW91PW91 (2.7 kcal / mol d'écart), l'écart entre les deux valeurs de B3LYP et B3PW91 est de 2.8 kcal / mol, (Tableau 1.8).

Tableau 1.8: Distances Co-C(NHC) (en Å) et les énergies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol)

Fonctionnelles	Distance Co-C(NHC) (Å)	BDE (kcal / mol)
B3LYP	1.965	52.8
BP86	1.944	57.2
B3PW91	1.945	55.6
PW91PW91	1.941	59.9

Les fréquences de vibration CO conduisent à des bandes de forte intensité qui sont utilisées pour caractériser les complexes. Dans le cas des complexes dicarbonyl, deux bandes apparaissent, dont nous avons évalué en fonction de la géométrie de la fonctionnelle. Cet écart est le plus fort dans les structures singulet, la forme plane conduisant au plus grand écart, et ce quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Les deux fonctionnelles hybrides ont des valeurs proches (environ 1 cm⁻¹ d'écart) alors que les deux autres donnent des écarts plus faibles, mais là aussi proches, (Tableau 1.9)

Tableau 1.9 . Différence entre les deux fréquences de vibration CO.

Delta (Freq Cm ⁻¹)	Plane	Papillon	Tétraédrique
B3LYP	89.73	61.16	52.50
BP86	80	61.39	43.20
B3PW91	88.35	63.49	52.13
PW91PW91	80.64	61.92	43.45

III.3.4. Complexe Cu(CO)₂Cl(NHC)

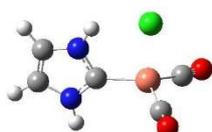
Ce complexe est un complexe du Cu(I) qui est formellement un complexe à 18 électrons (10 e⁻ d sur le métal et 2 apportés par chacun des 4 ligands).

Deux structures ont été obtenues sont représentées sur la Figure 1.4

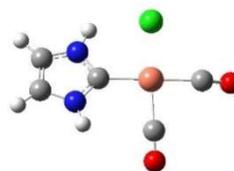
- Une structure plane en triplet avec des groupes CO en cis (l'angle OC-Cu-OC est de 91°,

l'angle OC-Co-Cl est de 177°, l'angle OC-Co-NHC est de 176.62°)

- Une structure tétraédrique pour l'état singulet,



Structure tétraédrique (S=0)



Structure Plane (S=1)

Figure 1.4 : Les structures-(B3LYP du complexe Cu(CO)₂Cl(NHC)

La structure tétraédrique en singulet est plus stable avec toutes les fonctionnelles que la structure plane en triplet.

Nous avons fait des calculs pour l'état singulet, partant d'une structure tétraédrique du cobalt optimisée en triplet, d'une géométrie papillon avec des groupes CO en trans. Ces deux structures ont convergé vers la structure tétraédrique représentée sur la Figure 1. 4.

Nous avons fait des calculs triplet, en partant de la géométrie tétraédrique optimisée en singulet et d'une structure plane avec des groupes CO en trans. L'optimisation de ces dernières en triplet a donné la structure plane représentée précédemment, avec les CO en cis.

Tableau 1.10. Energies relatives à la structure tétraédrique la plus stable.

Fonctionnelles	Structure tétraédrique (S=0) ΔE (kcal / mol)	Structure plane (S=0) ΔE (kcal / mol)
B3LYP	0.0	56.32
BP86	0.0	55.20
B3PW91	0.0	56.08
PW91PW91	0.0	54.35

Nous avons calculé l'énergie relative à la structure tétraédrique singulet qui est la plus stable avec toutes les fonctionnelles (Tableau 1.10). L'écart énergétique entre les fonctionnelles hybrides est très faible, il est de 0.24 kcal / mol, il est aussi faible pour les non-hybrides (0.8 kcal/mol d'écart, et c'est le même écart entre les énergies de BP86 et B3PW91).

Pour la structure tétraédrique la longueur de liaison Cu–C(NHC) a été déterminée pour toute les fonctionnelles (Tableau 1.10). Comme pour le cas de Co, des faibles écarts sont observés entre les fonctionnelles non-hybrides (environ 0.004 Å) et une valeur plus grande est obtenue entre les fonctionnelles hybrides (environ 0.02 Å). La longueur de liaison de la BP86 est plus proche de la B3PW91 que de la PW91PW91 (0.007 Å d'écart).

Nous avons à nouveau regardé le lien entre les distances et l'énergie de liaison du NHC au fragment Cu(CO)₂Cl, les deux fonctionnelles BP86 et B3PW91 ont les énergies les plus proches (environ 1.9 kcal / mol d'écart), l'écart entre les fonctionnelles hybrides est de 2.2 kcal / mol et entre les non hybrides il est de 2.3 kcal / mol, (le Tableau 1.11).la plus longue distance donne (2.016 Å)la plus petite énergie.

Le calcul de l'énergie de liaison a montré que ce métal est moins fortement lié dans sa structure tétraédrique en singulet : des BDE sont calculées entre 32.8 kcal / mol et 39.2 kcal/ mol.

Tableau 1.11. Distances Cu-C(NHC) en Å et énergies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol).

Fonctionnelles	Distance Cu-C(NHC)	Les énergies BDE (kcal / mol)
B3LYP	2.016	32.8
BP86	1.991	36.9
B3PW91	1.998	35.0
PW91PW91	1.987	39.2

III.3.5. Comparaison des trois Complexes Co(CO)₂Cl(NHC), Cu(CO)₂Cl(NHC) et Mn(CO)₂Cl(NHC)

Nous allons maintenant examiner l'effet du métal sur la structure électronique des complexes comme dans le cas de Co, l'état le plus dépend de la fonctionnelle, nous avons aussi choisi de travailler avec un état singulet dans tous les cas, qui est l'état le plus stable avec tous les complexes et la fonctionnelle PB86 qui sera utilisée dans la suite de la thèse avec ADF.

Nous pouvons maintenant comparer les énergies de liaison. Nous avons comparé les distances Mn-C(NHC) (Tableau 1.12) et l'énergie de liaison. Les énergies de liaison augmentent quand les distances diminuent, comme cela était attendu ; En outre, elles diminuent quand le nombre d'électrons dans le complexe augmente.

Tableau.1.12. Distances M-C(NHC) (en Å) pour les trois complexes.

Les fonctionnelles	Mn-C(NHC)	Co-C(NHC)	Cu-C(NHC)
Structure S=0	PBT, NHC apical	Plane, CO en cis	Tétraédrique
B3LYP	1.943	1.965	2.016
BP86	1.895	1.944	1.991
B3PW91	1.918	1.945	1.998
PW91PW91	1.890	1.941	1.987

Nous avons comparé les énergies de liaison, en regardant les BDE des complexes précédents, nous avons trouvé que le fragment Mn(CO)₂Cl est le plus lié au ligand NHC, par contre le fragment Cu(CO)₂Cl est le moins lié, pour le fragment Co(CO)₂Cl, il est fortement lié aussi mais moins lié que le fragment Mn(CO)₂Cl.

C'est remarquable aussi que la différence de la BDE entre les complexes de Co(CO)₂Cl(NHC) et Cu(CO)₂Cl(NHC) est la même pour toutes les fonctionnelles (ΔE 20 kcal/mol), par contre la différence de la BDE entre les complexes Co(CO)₂Cl(NHC), Mn(CO)₂Cl(NHC) est différente, mais elle reste proche entre les hybrides (1.4 kcal/mol) , (Tableau 1.13)

Tableau1.13. Energies de liaison ΔE_{BDE} pour les trois complexes.

Les fonctionnelles	Mn(CO) ₂ Cl(NHC) kcal / mol	Co(CO) ₂ Cl(NHC) kcal / mol	Cu(CO) ₂ Cl(NHC) kcal / mol	ΔE Co/Cu	ΔE Mn/Co
B3LYP	63.8	52.8	32.8	20.0	11
BP86	73.2	57.2	36.9	20.3	16
B3PW91	68.0	55.6	35.0	20.6	12.4
PW91PW91	75.7	59.9	39.2	20.6	15.9

Nous avons voulu visualiser plus en détail l'importance de ces écarts. Pour cela, nous avons tracé un graphe représentant la BDE des trois complexes dans une fonctionnelle en fonction de celle obtenue pour le même complexe en B3LYP. Le graphe montre une bonne corrélation : il est ainsi possible de mettre en évidence des écarts systématiquement entre fonctionnelles, et donc que les différences entre deux complexes sont moins importantes que les écarts entre valeurs absolues ; On remarque en particulier que toutes les droites sont au-dessus de celle de B3LYP, qui est donc la fonctionnelle la moins coordinante. Nous avons voulu quantifier les écarts entre fonctionnelles en déterminant l'équation de la droite de régression : on observe que les ordonnées à l'origine sont toutes inférieures à 2 kcal/mol alors que les coefficients directeurs varient entre 1.06 et 1.16, conduisant à des écarts à la B3LYP d'environ 5 kcal/mol pour des énergies de liaison de l'ordre de 30 kcal/mol (ordre de grandeur du cuivre) et donc 10 pour des BDE de l'ordre de 60 kcal/mol (ordre de grandeur de Mn). C'est cette variation de coefficient directeur qui est donc la cause de la plus grande partie de l'écart entre fonctionnelles.

1.13. Coefficients de détermination R² et les équations pour le graphe.

Les fonctionnelles	L'équation	R ²
B3LYP	F (x) = x	1
BP86	F (x) = 1,152x - 1,6041	0.990
B3PW91	F (x) = 1,0603x + 0,0625	0.999
PW91PW91	F (x) = 1,1601x + 0,4926	0.992

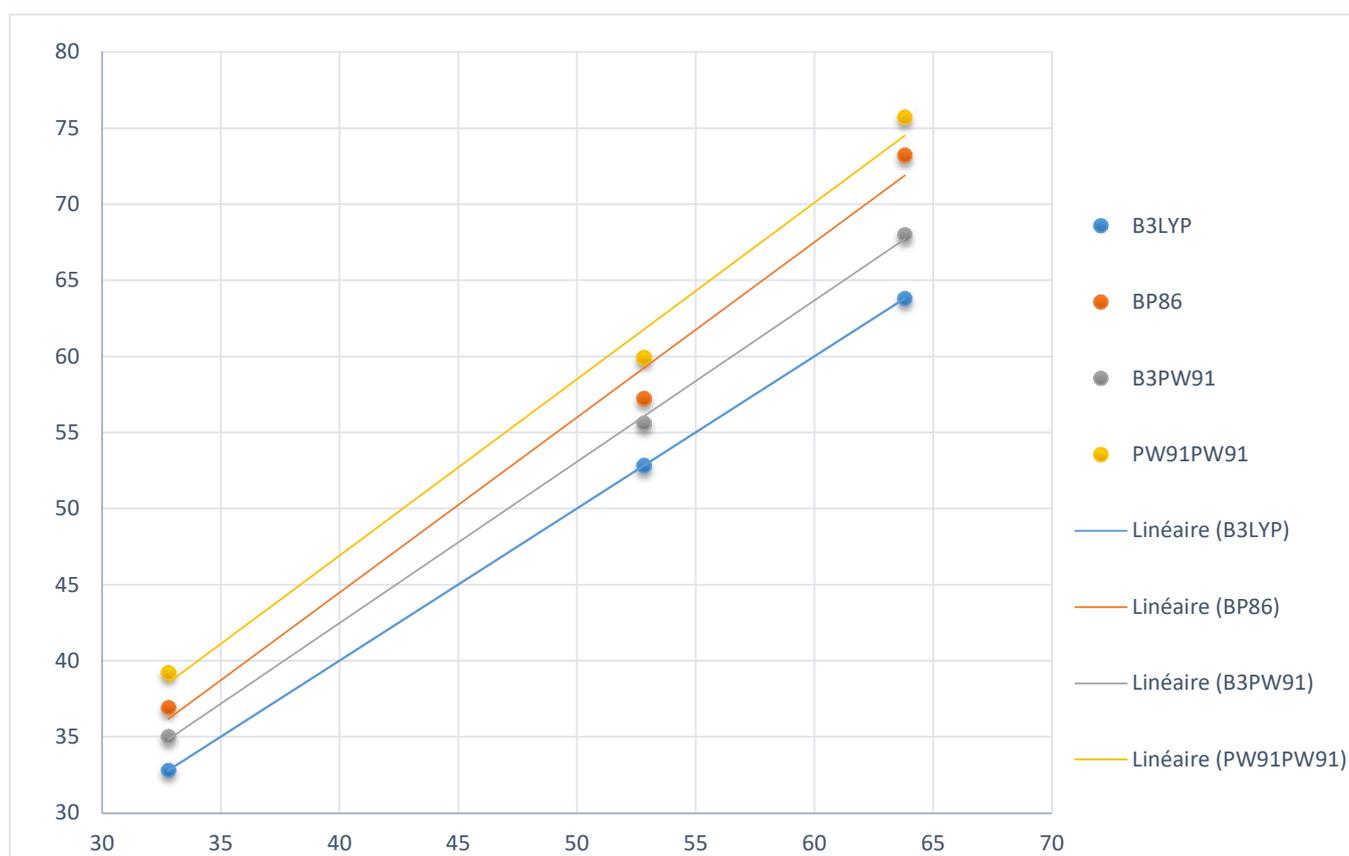


Figure 1.6: Représentation graphique des BDE de B3PW91, BP86 et PW91PW91 en fonction de B3LYP pour Co(CO)₂Cl(NHC), Cu(CO)₂Cl(NHC) et Mn (CO)₂Cl(NHC).

III.3.6. Le ligand du Benzène

Le benzène est un ligand cyclique de formule C₆ H₆, son cycle porte six atomes de carbones et comporte six électrons de type π délocalisés. Le calcul d'optimisation de ce composé à l'état singulet avec la fonctionnelle hybride B3LYP a donné la structure représentée sur la Figure 1.6. Les distances de liaisons C-C du cycle sont identiques elles sont de 1.398 Å correspondant un ordre de liaison de 1.5 synonyme de délocalisation des électrons π et les différents angles de liaison C-C-C sont de 120°. Le Tableau montre les distances avec les trois autres fonctionnelles, l'écart est très faible il est de 0.003 Å entre les hybrides, il est de même entre les non-hybrides.

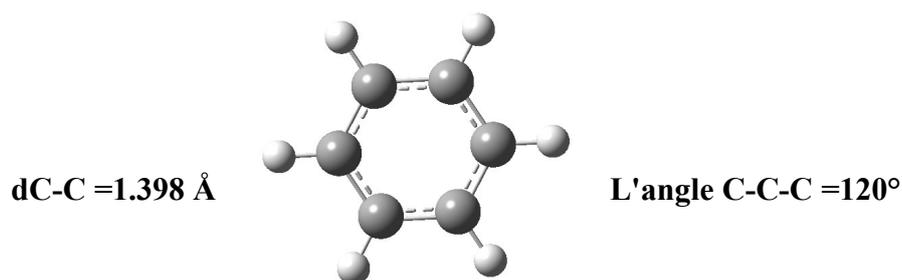


Figure 1.6. Représentation de la géométrie du ligand C_6H_6 (DFT, B3LYP/ 6-31++G**)

L'état singulet est le plus stable que l'état triplet pour toutes les fonctionnelles. L'énergie relative à la structure la plus stable est calculée, elle est décrite au Tableau 1.14.

L'écart énergétique est faible entre les fonctionnelles hybrides (0.6 kcal/mol), et il est très faible pour les non-hybrides (0.05 kcal /mol). On observe aussi que les longueurs de liaisons sont vraiment très proche (0.003 Å d'écart entre les hybrides, et entre les non-hybrides).

Tableau 1.14. Distances et énergies du ligand benzène.

Fonctionnelles	Distance C-C (Å)	$\Delta E_{T/S}$ (kcal/mol)
B3LYP	1.398	88.55
BP86	1.406	88.58
B3PW91	1.395	87.95
PW91PW91	1.403	88.63

Nous avons étudié la complexation entre le benzène (noté par la suite Bz) et quelques fragments métalliques de compositions $M(CO)_2Cl$, avec : $M = Mn, Co$ et Co , en passant par l'éthylène C_2H_4 dans certains cas. Cette étude est détaillée dans la suite de ce chapitre.

III.3.7. Complexe $Mn(Bz)(CO)_2Cl$

Deux structures ont été obtenues : Une structure à l'état singulet et une structure à l'état triplet sont représentées 1.7

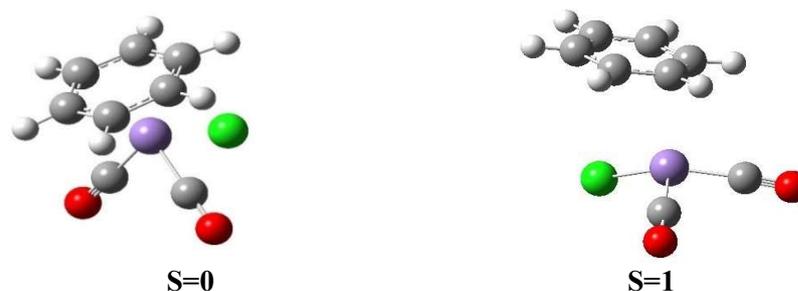


Figure 1.7 : Représentation des deux structures du complexe Mn(Bz)(CO)₂Cl obtenues avec B3LYP

Pour l'état singulet, le calcul d'optimisation a donné une structure tétraédrique avec des courtes distances de liaisons entre le métal et le cycle benzène, ce qui confirme une coordination de type (n⁶) avec toutes les fonctionnelles. La variation des distances entre les atomes de carbones et le métal en changeant la fonctionnelle reste très faible (0.036 Å d'écart entre le métal et C₁ pour la B3LYP et la BP86), comme montré dans le Tableau 1.15.

Pour l'état triplet et avec toutes les fonctionnelles, les distances entre le métal et le cycle benzène sont longues.

Tableau 1.15. Distances en (Å) pour les deux structures singulet et triplet.

Distances (Å)	B3LYP		BP86		B3PW91		PW91PW91	
	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
M-C ₁	2.164	2.627	2.128	2.244	2.124	2.500	2.122	2.222
M-C ₂	2.227	2.775	2.205	2.527	2.185	3.034	2.195	2.489
M-C ₃	2.223	3.434	2.197	3.099	2.179	3.601	2.187	3.044
M-C ₄	2.223	3.880	2.197	3.383	2.179	3.709	2.188	3.325
M-C ₅	2.226	3.764	2.203	3.099	2.185	3.268	2.194	3.044
M-C ₆	2.164	3.178	2.131	2.527	2.124	2.627	2.122	2.488
M-Cl	2.371	2.193	2.357	2.187	2.348	2.186	2.351	2.187
M-CO	2.822	1.830	1.795	1.793	1.807	1.830	1.792	1.789
M-CO	2.882	1.854	1.796	1.793	1.807	1.812	1.792	1.789

L'état singulet est plus stable que l'état triplet avec toutes les fonctionnelles. Nous avons calculé l'énergie relative à la structure la plus stable pour toutes les fonctionnelles, les énergies des fonctionnelles hybrides sont proches (1.09 kcal /mol d'écart), même choses pour les fonctionnelles non-hybrides (1.12 kcal/mol d'écart), comme il est décrit au Tableau 1.16.

Nous avons aussi regardé les énergies de liaisons de ce complexe avec toutes les fonctionnelles, ce complexe donne des énergies de liaison avec une grande différence entre les fonctionnelles hybrides (11 kcal /mol), et des énergies avec une petite différence entre les non - hybrides ,4 kcal /mol). (Tableau 1.16).

Tableau 1.16.Energies relatives par rapport à la structure la plus stable et BDE (kcal/mol).

Fonctionnelles	ΔE_S	ΔE_T	BDE (kcal/mol)
B3LYP	0.0	13.89	28.8
BP86	0.0	23.51	43.8
B3PW91	0.0	14.98	39.8
PW91PW91	0.0	24.63	47.9

III.3.8. Complexes Co(Bz)(CO)₂Cl

Nous avons essayé de former une structure partant directement d'une structure benzène-Cobalt, mais nous n'avons pas pu obtenir de bonnes structures ou des structures non déformées, Nous avons donc examiné la coordination d'un ligand plus simple : l'éthylène. La coordination ainsi obtenue pourrait ensuite servir pour construire un benzène coordonné en (n²).

III.A. Complexes Co(C₂H₄) (CO)₂Cl

Nous avons voulu tester toutes les structures possibles, nous sommes partis de cinq géométries d'éthylène, deux géométries avec un éthylène dans le plan (des groupes CO en cis et en trans), deux géométries avec un éthylène hors le plan (des groupes CO en cis et en trans), et une géométrie papillon.

Quatre structures en singulet ont été obtenues :

- Deux structures avec un groupement éthylène hors le plan (Structure 1, Structure2)
- Une structure avec un groupement éthylène dans le plan (Structure 3)

- Une structure papillon (Structure 4)

Ces quatre structures sont représentées sur la Figure 1.8.

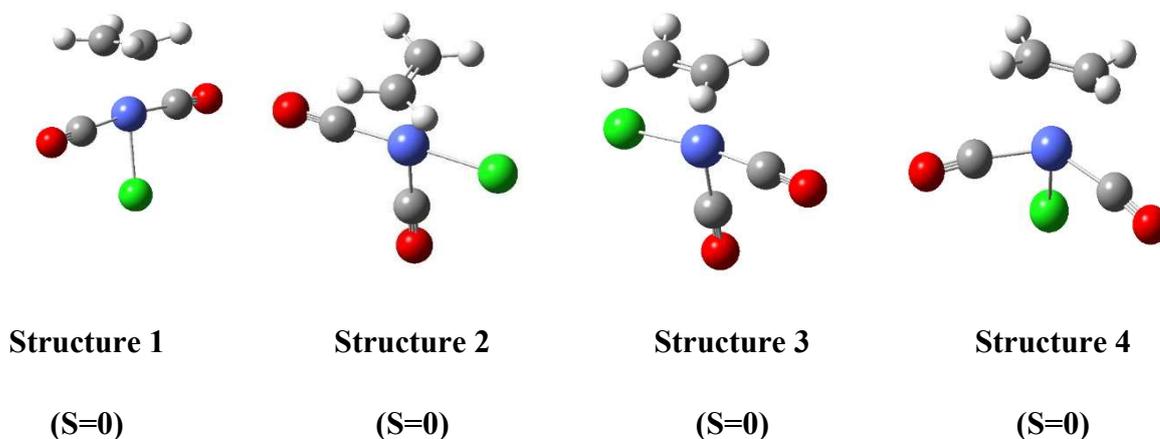


Figure 1.8. Représentation des différentes géométries du Complexe $Co(C_2H_4)(CO)_2Cl$ (B3LYP).



Figure 1.9. Représentation des différentes géométries du Complexe $Co(C_2H_4)(CO)_2Cl$

La structure 2, un complexe de $Co(C_2H_4)(CO)_2Cl$ avec un éthylène hors du plan est la plus stable en B3LYP, Nous avons calculé l'énergie relative pour les différentes structures avec les états singulet et triplet en utilisant la fonctionnelle B3LYP, (Tableau 1.17).

Les distances entre les deux carbones d'éthylène et le métal sont identiques pour toutes les structures sauf pour la 3^{ème} structure (un écart de 0.1Å). La différence des longueurs de liaison entre les structures est faible, (Tableau 1.17)

Nous avons testé les états triplet de ces quatre complexes d'éthylène, à chaque fois, le singulet est le plus stable avec les fonctionnelles non hybrides, alors que le triplet est plus stable avec les hybrides, (B3LYP).

Tableau 1.17. Distances Co-C₁, Co-C₂ et énergies relatives à structure la plus stable en B3LYP

Structures	Distances (Å)		Energie kcal/mol
	dCo-C ₁	dCo-C ₂	
Structure 1	2.068	2.068	2.80
Structure 2	2.223	2.223	0.0
Structure 3	2.226	2.326	5.5
Structure 4	2.134	2.134	8.10

III.B. Etude de la structure la plus stable du complexe $Co(C_2H_4)(CO)_2Cl$

Deux structures obtenues :

Une structure à l'état singulet et une autre à l'état triplet sont représentées sur la Figure 1.9

Pour l'état singulet, le calcul d'optimisation a donné une structure avec des courtes distances entre le métal et l'éthylène, ce qui confirme une coordination de type : η^2 avec toutes les fonctionnelles. La différence entre les longueurs de la même liaison en changeant la fonctionnelle reste faible, plus proche entre les hybrides qu'entre les non-hybrides. Pour l'angle C(O)-Co-C(O), il est identique pour toutes les structures singulets quel que soit la fonctionnelle, pour le 1^{er} angle C(O)-Co-Cl : il a une valeur identique pour les hybrides et même pour les non hybrides (85°, 88.3°), par contre le 2^{ème} angle C(O)-Co-Cl, il a une petite différence en changeant la fonctionnelle mais sa valeur reste proche entre les hybrides et proche aussi entre les non-hybrides. Pour l'état triplet, de courtes distances sont obtenues, ce qui confirme un état η^2 (Tableau 1.18).

Tableau 1.18 : Distances Co-C_n, C=C en (Å) pour le complexe Co(C₂H₄)(CO)₂Cl.

Distances(Å)	B3LYP		BP86		B3PW91		PW91PW91	
	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
État de Spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
C=C	1.365	1.357	1.400	1.383	1.368	1.362	1.398	1.382
M-C ₁	2.223	2.328	2.104	2.191	2.173	2.263	2.113	2.113
M-C ₂	2.223	2.328	2.122	2.191	2.173	2.263	2.096	2.096
M-Cl	2.211	2.1920	2.192	2.159	2.192	2.172	2.188	2.188
M-CO	1.757	1.885	1.739	1.818	1.739	1.865	1.735	1.735
M-CO	1.793	1.885	1.739	1.818	1.739	1.865	1.735	1.735
CO-CO (angle°)	92.5	/	92	/	92	/	92	/
CO-Cl (angle°)	85.8	/	88.3	/	85.6	/	88.3	/
CO-Cl (angle°)	178.3	/	169.9	/	177.7	/	170.4	/

L'état singulet est plus stable avec les fonctionnelles non-hybrides, par contre l'état triplet est plus stable avec les fonctionnelles hybrides (Tableau 1.19). Nous avons calculé l'énergie relative à la structure singulet pour toutes les fonctionnelles, les énergies des fonctionnelles hybrides sont proches (1.4 kcal /mol d'écart), même choses pour les fonctionnelles non-hybrides (0.3 kcal/mol d'écart), comme explique le Tableau 1.19. Nous avons aussi regardé les énergies de liaisons de ce complexe avec toutes les fonctionnelles pour examiner la force des liaisons, ce complexe donne des énergies de liaison avec une différence de 3.2 kcal /mol entre les fonctionnelles hybrides et une différence de 2.7 kcal/mol entre les non hybrides. Les énergies de la BP86 et la B3PW91 sont proches : 2.7 kcal/mol d'écart, (Tableau 1.19).

Tableau 1.19 : Energies relatives et BDE en (kcal/mol)

Fonctionnelles	ΔE _S	ΔE _T	BDE (kcal/mol)
B3LYP	0.0	-13.4	15.8
BP86	0.0	1.1	21.7
B3PW91	0.0	-12	19.0
PW91PW91	0.0	1.4	24.4

III.C. Complexes Co(Bz)(CO)₂Cl

Nous avons formé plusieurs complexes du benzène, pour tester toutes les géométries possibles : pour une 1^{ère} structure, nous sommes partis d'une structure d'éthylène la plus stable, pour une 2^{ème} structure nous avons formé un benzène partant d'une structure papillon d'éthylène

($\Delta E = 8.10$ kcal / mol), et pour une 3^{ème} nous avons inversé les groupes CO.Cl de la structure optimisée en gardant toujours la position Cis des groupes CO, au final nous avons obtenu trois structures de benzène possibles, elles sont représentées sur la Figure 1.10

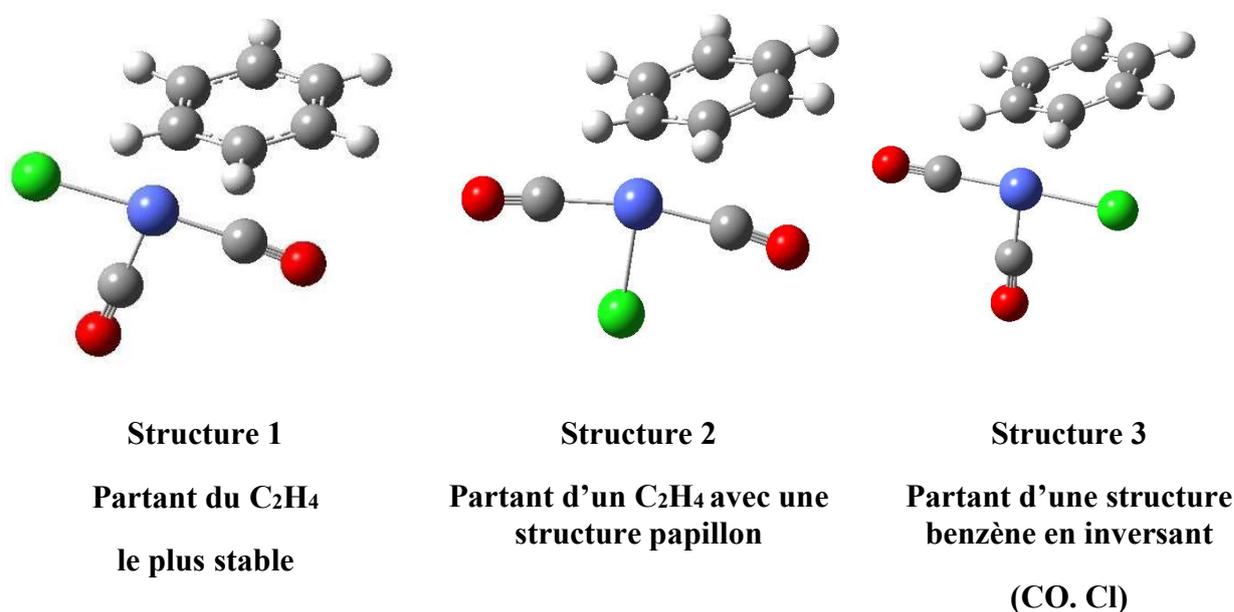


Figure 1.10 Représentation des différentes géométries du Complexe : Co(Bz) (CO)₂Cl, pour des états singulet (DFT, B3LYP/ 6-31++G**)

Pour toutes les géométries, il y' a deux liaisons faiblement liées entre le cycle benzène et le métal, donc un η^2 , sauf pour la 3^{ème} structure : des liaisons un peu plus longues (2.594 Å).

Tableau 1.20. Distances Co-C_n (Å) pour les 3 complexes du benzène

Distance (Å)	Structure 1	Structures 2	Structure 3
M-C ₁	2.426	2.199	2.594
M-C ₂	2.426	2.198	2.594
M-C ₃	3.261	3.051	3.370
M-C ₄	3.261	3.696	3.370
M-C ₅	3.917	3.696	3.986
M-C ₆	3.917	3.052	3.986

La structure 1, est la plus stable avec toute les fonctionnelles. Nous avons calculé l'énergie relative à cette structure pour les deux autres structures, (Tableau1.21).

Tableau 1.21. Energies relatives à la structure 1 la plus stable

Fonctionnelles	Structure 1	Structures 2	Structure 3 (Inverse)
B3LYP	0.0	10.1	4.1
BP86	0.0	9.7	3.8
B3PW91	0.0	9.9	4.5
PW91PW91	0.0	9.8	4.6

Nous avons pris la structure la plus stable, qui est formée d'une structure d'éthylène plus stable, Pour tester les deux états de spin: singulet et triplet, représentées sur la Figure 1.11)

Deux structures possibles sont obtenues :



Figure 1.11 : Représentation des différentes géométries du Complexe Co(Bz)(CO)₂Cl.

Chapitre III : Etude de la structure moléculaire et électronique du cycle carbène , cycle benzène et les complexes de type(NHC)M(CO)₂Cl, (Bz)M(CO)₂Cl et (C₂H₄)M(CO)₂Cl

Pour l'état singulet, le calcul d'optimisation a donné une structure avec deux courtes distances entre le métal et le cycle du benzène, ce qui donne la possibilité de l'existence de quelques liaisons, donc ce métal est lié avec deux liaisons un état : n^2 , avec toutes les fonctionnelles. La différence des distances entre les carbones et le métal en changeant la fonctionnelle reste faible, (0.09 Å d'écart) entre la B3LYP et la B3PW91, (0.05 Å d'écart) entre la BP86, et la PW91PW91 (Tableau 1.22). Pour l'état triplet et pour toutes les fonctionnelles, cinq longues distances entre le métal et le cycle benzène, (Tableau 1.22).

Tableau 1.22. Distances en (Å) pour les deux structures singulet et Triplet

Distances(Å)	B3LYP		BP86		B3PW91		PW91PW91	
	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
M-C ₁	2.426	2.546	2.318	2.915	2.333	2.371	2.264	2.254
M-C ₂	2.426	3.001	2.281	2.273	2.333	2.962	2.300	2.895
M-C ₃	3.261	3.067	3.181	3.658	3.161	2.714	3.101	2.566
M-C ₄	3.261	3.849	3.125	2.600	3.161	3.694	3.159	3.628
M-C ₅	3.917	3.798	3.125	3.877	3.810	3.504	3.774	3.380
M-C ₆	3.917	4.163	3.826	3.422	3.810	3.928	3.798	3.838
M-Cl	2.216	2.187	2.215	2.168	2.204	2.179	2.212	2.164
M-CO	1.752	1.885	1.732	1.817	1.739	1.862	1.729	1.814
M-CO	1.760	1.885	1.734	1.821	1.742	1.865	1.730	1.818

L'état singulet est plus stable avec les fonctionnelles non-hybrides, par contre l'état triplet est plus stable avec les fonctionnelles hybrides (Tableau 1.23). Nous avons calculé l'énergie relative à la structure singulet pour toutes les fonctionnelles, les énergies des fonctionnelles hybrides sont proches (1.9 kcal /mol d'écart), même choses pour les fonctionnelles non-hybrides (0.4 kcal/mol d'écart), Tableau 1.23.

Nous avons regardé les énergies de liaisons de ce complexe avec toutes les fonctionnelles, ce complexe donne des énergies de liaison avec une différence de 2.5 kcal/mol entre les

fonctionnelles hybrides et une différence de 3 kcal /mol entre les non hybrides. Les énergies de liaison entre la BP86 et la B3PW91 sont proches, 1 kcal / mol, (Tableau 1.23).

Tableau 1.23. Energies relatives à la structure la plus stable et BDE (kcal/mol)

Fonctionnelles	ΔE_S	ΔE_T	BDE (kcal/mol)
B3LYP	0.0	-15.4	8.5
BP86	0.0	0.5	12
B3PW91	0.0	-13.5	11
PW91PW91	0.0	0.9	15

III.3.9. Complexe $Cu(Bz)(CO)_2Cl$

Nous sommes partis d'une structure du cobalt optimisée en triplet, nous avons changé le métal. Le calcul d'optimisation de cette dernière a donné une structure non coordonnée au benzène soit pour l'état singulet ou pour l'état triplet. Cette structure en singulet est représentée sur la Figure 1.

Dans ce cas aussi, nous avons examiné la coordination avec l'éthylène pour construire un benzène, nous avons fait des calculs avec toutes les fonctionnelles, la structure benzène formée d'un éthylène a convergé vers la même structure qu'avant. On peut dire : Le benzène ne coordonne pas avec le fragment $Cu(CO)_2Cl$.



Figure 1.12. Représentation de la géométrie du Complexe $Cu(Bz)(CO)_2Cl$.

Pour le singlet, des distances vraiment longues entre les carbones et le métal (entre 2.784 Å et 4.207 Å), ce qui élimine la coordination entre le benzène et le fragment métallique $Cu(CO)_2Cl$, même chose pour l'état triplet, des distances longues (entre 3.527 Å et 4.555 Å), Tableau 1.24

Tableau 1.24 : Distances en (Å) pour les deux structures singulet et Triplet

Distances (Å)	B3LYP	
	S=0	S=1
État de Spin		
M-C ₁	2.784	4.555
M-C ₂	2.572	3.936
M-C ₃	4.207	3.527
M-C ₄	4.207	4.146
M-C ₅	3.572	4.796
M-C ₆	2.784	4.555

Le calcul de l'énergie de liaison a montré que le fragment Mn(CO)₂Cl est plus fortement lié au ligand NHC que le ligand Benzène. Il est aussi le plus coordonnant par rapport aux autres fragments métalliques Co(CO)₂Cl et Cu(CO)₂Cl

III.3.10. Comparaison des BDE entre les complexes Mn(Bz)(CO)₂Cl, Co(C₂H₄)(CO)₂Cl, Co(Bz)(CO)₂Cl, Cu(Bz)(CO)₂Cl

Nous avons comparé les énergies de liaison, en regardant les BDE des complexes précédents, nous avons trouvé que le fragment Mn(CO)₂Cl est le plus coordonnant au benzène par rapport aux autres fragments métalliques, Le fragment Cu(CO)₂Cl ne coordonne pas du tout , l'éthylène est plus coordonnant avec le fragment métallique que le benzène, (Tableau 1.25).

Tableau 1.25. Energies de liaison ΔE_{BDE} pour les quatre complexes

Les fonctionnelles	Mn(Bz)(CO) ₂ Cl kcal / mol	Co(C ₂ H ₄)(CO) ₂ Cl kcal / mol	Co(Bz)(CO) ₂ Cl kcal / mol
B3LYP	28.8	15.8	8.5
BP86	43.8	21.7	12
B3PW91	39.8	19.0	11
PW91PW91	47.9	24.4	15

III.4. Conclusion

Ce chapitre a trait à une étude théorique basée sur la méthode DFT. En effet, des complexes de formules (NHC)M(CO)₂Cl, (Bz)M(CO)₂Cl et (C₂H₄)M(CO)₂Cl ont été optimisées à l'aide des fonctionnelles B3PW91, BP86, PW91PW91 et B3LYP, afin d'analyser les résultats qui en découlent. La majorité des structures sont de bas spin, où l'état singulet est trouvé plus stable que l'état triplet. La structure moléculaire dépend essentiellement de la nature du métal, c'est-à-dire qu'elle dépend exclusivement du nombre d'électrons du fragment métallique lié au ligand organique. Il est à noter que l'orientation du fragment métallique M(CO)₂Cl joue un déterminant dans la stabilité des différents isomères. Il s'est révélé que quel que soit la nature du métal, la liaison carbène-métal est plus forte que la liaison carbone-métal sur la base des énergies de dissociation.

Chapitre IV :

Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre

(Etude de corrélation)

IV. Introduction

D'une manière générale, les métaux de transition ont tendance d'avoir une plus haute coordination que les éléments du groupe principal, cependant des exemples avec basse coordination sont connus dans littérature [128]. Les complexes à faible coordonnée (souvent tri-coordinés) sont des objectifs de longue date pour la synthèse car ils possèdent habituellement une réactivité élevée ainsi que des propriétés intéressantes [129–134] particulièrement pour le cuivre (II) tri-coordiné.

Pour Cu(I), la dicoordination est l'un des modes de coordination les plus fréquents, où l'exemple expérimental peut être cité $[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2][\text{CuMe}_2]$ [133] contrairement au cuivre (I), le cuivre (II) généralement adopte une plus haute coordination. Compte tenu du développement de liaisons appropriées qui nécessitent une forte demande, Power a prédit en 2012 qu'il pourrait être possible « d'étendre deux formats aux dérivés divalents des éléments de première qualité qui restent, scandium, titane, vanadium et cuivre en utilisant des liaisons suffisamment grandes » .[135] De tels complexes sont des cibles intéressantes pour la synthèse en raison de leur réactivité élevée. Un des complexes retrouvé dans la littérature est celui du groupe Power découvert en 2016 utilisant ligand le Wigley $-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}$ (R' , $\text{Dipp}=2,6\text{-diisopropylphenyl}$).[136,137] Le groupe de Power avait l'idée de concevoir d'une manière unique par l'exploitation de la disproportion de l'amido Cuivre (I) $\text{R}'\text{Cu}$ en cuivre élémentaire pour l'obtention du complexe $\text{R}'_2\text{Cu}$ du Cuivre (II).

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à une investigation théorique basée sur la méthode DFT utilisant plusieurs fonctionnelles dans un but de rationaliser des structures de plusieurs complexes du cuivre (I) de formule RCuR' ($\text{R} =$ et $\text{R}' =$). L'un des principaux objectifs concerne la détermination du mode de coordination qui s'établit entre le fragment métallique RCu et le fragment organique R' .

La détermination de l'énergie de dissociation de liaisons est d'une grande importance dans la formation et la rupture de liaisons ; En effet, La formation et la rupture des liaisons sont la base de toutes les transformations chimiques. Une bonne connaissance de l'énergie nécessaire pour casser les liaisons et les énergies libérées pour leur formation est fondamentale à la compréhension des procédés chimiques [138]. L'énergie nécessaire pour le clivage de liaison à 298 K correspond à l'enthalpie $\Delta H^{298}(1)$ de la réaction 1, qui est par définition [139] l'enthalpie de dissociation de liaisons de la molécule AB, $\Delta H^{298}(\text{AB})$:



IV.2 Méthodes de calculs

Les calculs utilisent la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Ont été effectués sur tous les composés à l'aide du programme gaussian09 dans sa version D01. en utilisant la base 6-31++G** avec les fonctionnelles hybrides B3LYP, B3PW91 et non hybrides BP86. PW91PW91 dans leur formalisme non restreint pour les systèmes à couche ouverte. Les représentations des structures moléculaires ont été représentées à l'aide des programmes Molden et Gaussview. La nature des minima a été systématiquement vérifiée par des calculs de fréquences, où aucune fréquence imaginaire n'est présente.

IV.3. Etude de complexes de Cuivre

Le cuivre est un métal de transition, il fait partie d'éléments noble. Il a une orbitale S occupée par un seul électron et une sous couche d totalement remplie.

Sa configuration électronique est : Ar 3d¹⁰ 4s¹. Il a un rayon atomique faible et un important potentiel d'ionisation grâce à la sous couche d. comme nous avons vu dans les chapitres précédents, le cuivre n'a pas pu faire des liaisons avec nos ligands proposés dans cette thèse. La complexation a toujours donné des coordinations état η^0 .

On prend juste comme exemple : le benzène avec le fragment Cu(CO)₂Cl, le fragment s'est éloigné du ligand avec une distance moyenne de 3.354 Å. Même chose pour le tricyclic de Carbone, le fragment de cuivre s'est éloigné, où longues distances ayant une moyenne de : 4.00 Å ont été enregistrées.

C'est pour cela nous avons décidé de mener une étude supplémentaire sur des complexes du cuivre et de tester sa coordination avec d'autres ligands. En liant des fragments métalliques de Cuivre avec différents ligands. La complexation a été faite entre six ligands et six fragments métalliques ce qui donne au final trente-six complexes de cuivre. Les ligands envisagés sont : C₂H₂. C₂H₄. C₄H₆. C₆H₆. NHC et CO et les fragments métalliques ayant 12 électrons de valence métalliques sont : CuCN, CuCl, CuCH₃. Cu⁺PH₃. Cu⁺CO et Cu⁺

Ce qui donne des complexe de type RMR' : M = Cu, Cu⁺

R' : C₂H₂. C₂H₄. C₄H₆. C₆H₆. NHC et CO.

R : CN, Cl, CH₃. PH₃. CO

Les ligands et les fragments métalliques sont présentés sur la Figure 1.

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

Pour ces complexes nous les avons étudié que dans leur état de spin singulet, l'intérêt de cette étude et de calculer la force de l'énergie de liaison entre le fragment métallique et le ligand proposé et trouver le fragment le plus coordinant dans cette série.

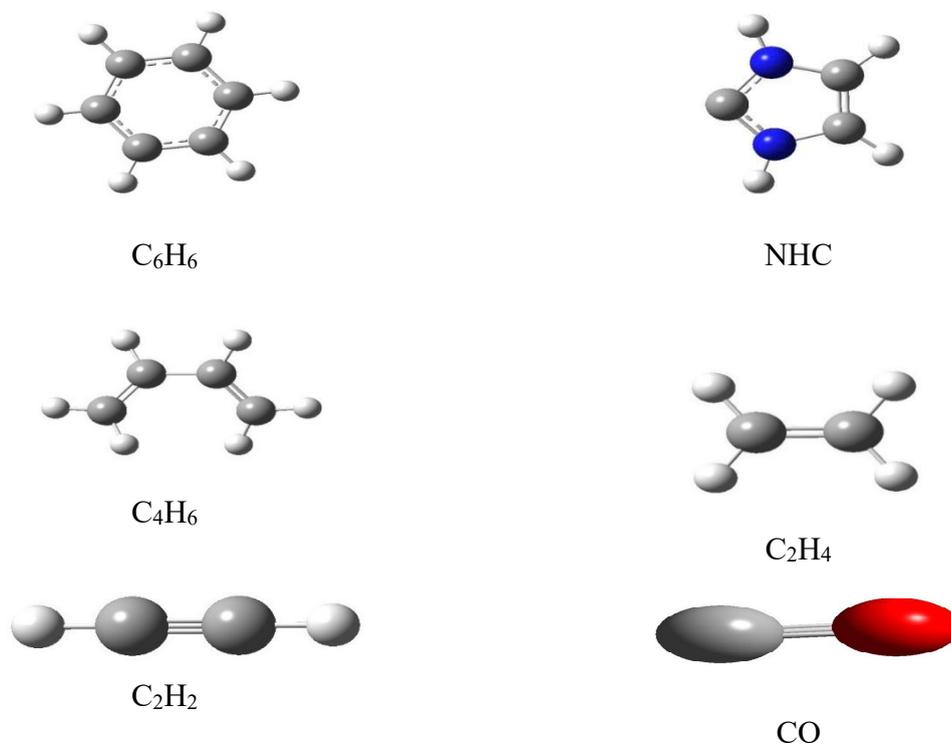


Figure 1. Les différents ligands organiques R'

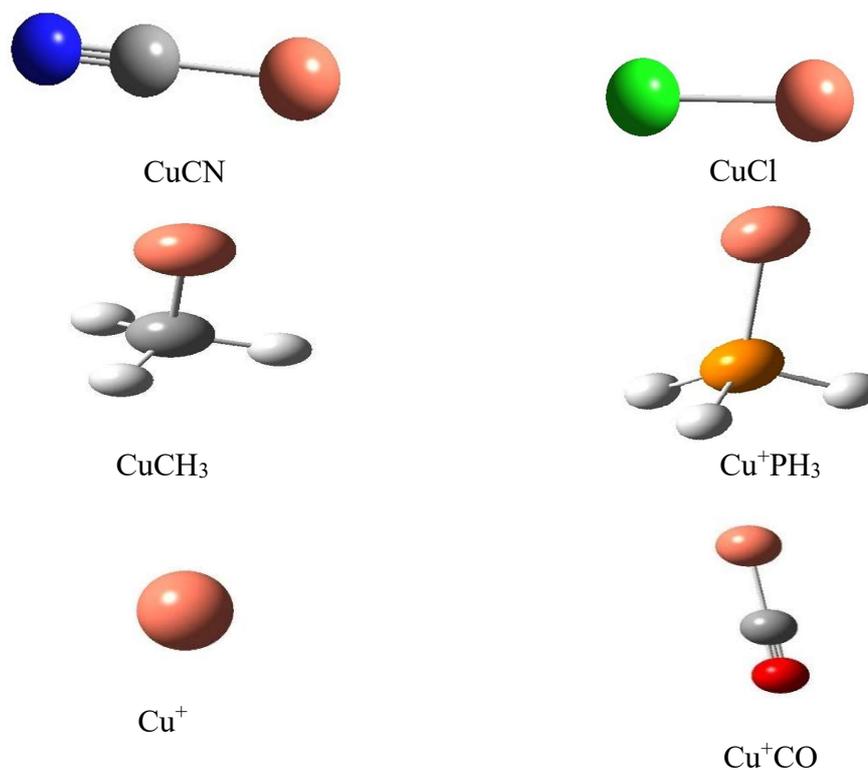


Figure 2. Les différents types de fragments métalliques RCu.

IV.4. Les complexes du C₆H₆

Nous avons entamé notre étude par l'analyse de la coordination du benzène avec toute la série de fragments métalliques. Les distances entre les carbones du benzène et le cuivre sont regroupées dans le Tableau 1.

Commençant par le Cu⁺, où des distances Cu-C sont de 2.605 Å et de 3.035 Å, considérées comme longues, par contre les deux restantes sont évaluées à 2.104 Å ce qui donne une coordination η^2 comme montré sur la Figure 3.

Tableau 1. Distances en Å entre le benzène et les différents fragments métalliques à base de Cu obtenues par la méthode DFT/B3LYP.

R' = C ₆ H ₆	Cu ⁺	CuCH ₃	Cu ⁺ CO	Cu ⁺ PH ₃	CuCN	CuCl
Mode de coordination	η^2	η^2	η^6	η^4	η^4	η^2
Cu-C ₁	2.605	2.157	2.298	2.164	2.126	2.126
Cu-C ₂	2.104	2.157	2.297	2.514	2.739	2.779
Cu-C ₃	2.104	2.818	2.297	2.838	3.241	3.32
Cu-C ₄	2.605	3.348	2.296	2.835	3.241	3.32
Cu-C ₅	3.035	3.348	2.296	2.509	2.739	2.779
Cu-C ₆	3.035	2.818	2.298	2.161	2.126	2.096

Passant au deuxième fragment métalliques qui est le CuCH₃, où l'optimisation de la géométrie révèle des distances Cu-C identiques deux à deux, quatre sont longues entre 2.818 et 3.348 Å et deux sont courtes égale à 2.157 Å ce qui donne une coordination η^2 .

Pour le fragment métallique Cu⁺CO, des distances Cu-C identiques égales à 2.29 Å ont été obtenues et qui sont considérées comme courtes, la coordination a donné une forme géométrique rangée avec une coordination η^6 où tous les carbones se sont engagés pour faire des liaisons.

Le fragment Cu⁺PH₃ a donné lieu à des distances identiques deux à deux : quatre sont courtes dans l'intervalle 2.16-2.50 Å et les deux restantes sont longues de 2.830 Å. Ce qui donne une coordination de type η^4 .

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

L'avant dernier fragment CuCl a donné quatre distances Cu-C identiques deux à deux : 2.779 et 3.320 Å qui sont considérées comme longues, deux courtes liaisons : 2.126 et 2.096 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

L'optimisation du dernier fragment CuCN, a donné lieu à des distances identiques deux à deux ; quatre sont longues : 2.739 et 3.241 Å et deux sont courtes de 2.126 Å ce qui donne un mode de coordination de type η^2 .

L'objectif de cette étude est de connaître le fragment métallique le plus coordinant dans cette série de complexes, et pour cela nous avons calculé les différentes énergies de liaison entre les fragments métalliques et les ligands.

Toutes les énergies de dissociation de liaisons (BDE en anglais) sont calculées par la formule : $\Delta E_{BDE} = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{fragment}} + E_{\text{ligand}})$ sont présentées dans le Tableau 2. Ces énergies correspondent à l'énergie nécessaire pour casser les liaisons entre les deux fragments.

Tableau 2. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol) obtenues par les différentes fonctionnelles.

R' = C₆H₆	Cu⁺	Cu⁺PH₃	Cu⁺CO	CuCH₃	CuCN	CuCl
B3LYP	53.61	40.65	51.53	13.2	25.87	25.85
BP86	62.67	47.22	61.18	18.35	31.15	32.95
B3PW91	54.16	40.02	55.27	16.2	28.08	22.21
PW91	63.79	48.61	62.8	20.29	32.8	34.66

Toutes les énergies regroupées dans le Tableau 2 sont positives montrent qu'elles sont endothermiques. Nous avons examiné la liaison entre les différents fragments métalliques et le ligand C₆H₆. Pour regarder le lien entre la nature du fragment et les ligands proposés et pour voir aussi les différentes possibilités de coordinations du fragment métallique à base de cuivre. A partir des énergies BDE qui sont calculées pour tous les complexes, nous avons trouvé que l'énergie avec BP86 est proche de l'énergie avec PW91/PW91 (les fonctionnelles hybrides), et que l'énergie avec B3LYP est proche de l'énergie de B3PW91 (les fonctionnelles non hybrides). Nous prenons par exemple : les complexes de Cu⁺, les énergies avec BP86 et PW91/PW91 sont proches avec un écart de 1.12 kcal/mol, aussi les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 0.55 kcal/mol. Autre exemple : les

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

complexes de CuCN, les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 1.65 kcal/mol, et les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 3.64 kcal/mol.

Passant aux différentes BDE entre les fragments métalliques et le C₆H₆ : Pour la B3LYP la plus grande énergie est attribuée au fragment Cu⁺ : 53.61 kcal/mol suivi par Cu⁺CO : 51.53 kcal/mol ensuite Cu⁺PH₃ : 40.65 Kcal/mol puis CuCN et CuCl qui ont des valeurs proches environ 25 Kcal/mol les deux, et en dernier CuCH₃ : 13.2Kcal/mol.

Même chose pour les autres fonctionnelles la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu⁺ et la dernière est donnée par CuCH₃ sauf pour la B3PW91 la plus grande valeur est donnée pour Cu⁺PH₃ : 55.27 kcal/mol même si elle est vraiment proche à la valeur donnée par Cu⁺ : 54.16 kcal/mol. Toutes les structures optimisées sont représentées sur la figure 3

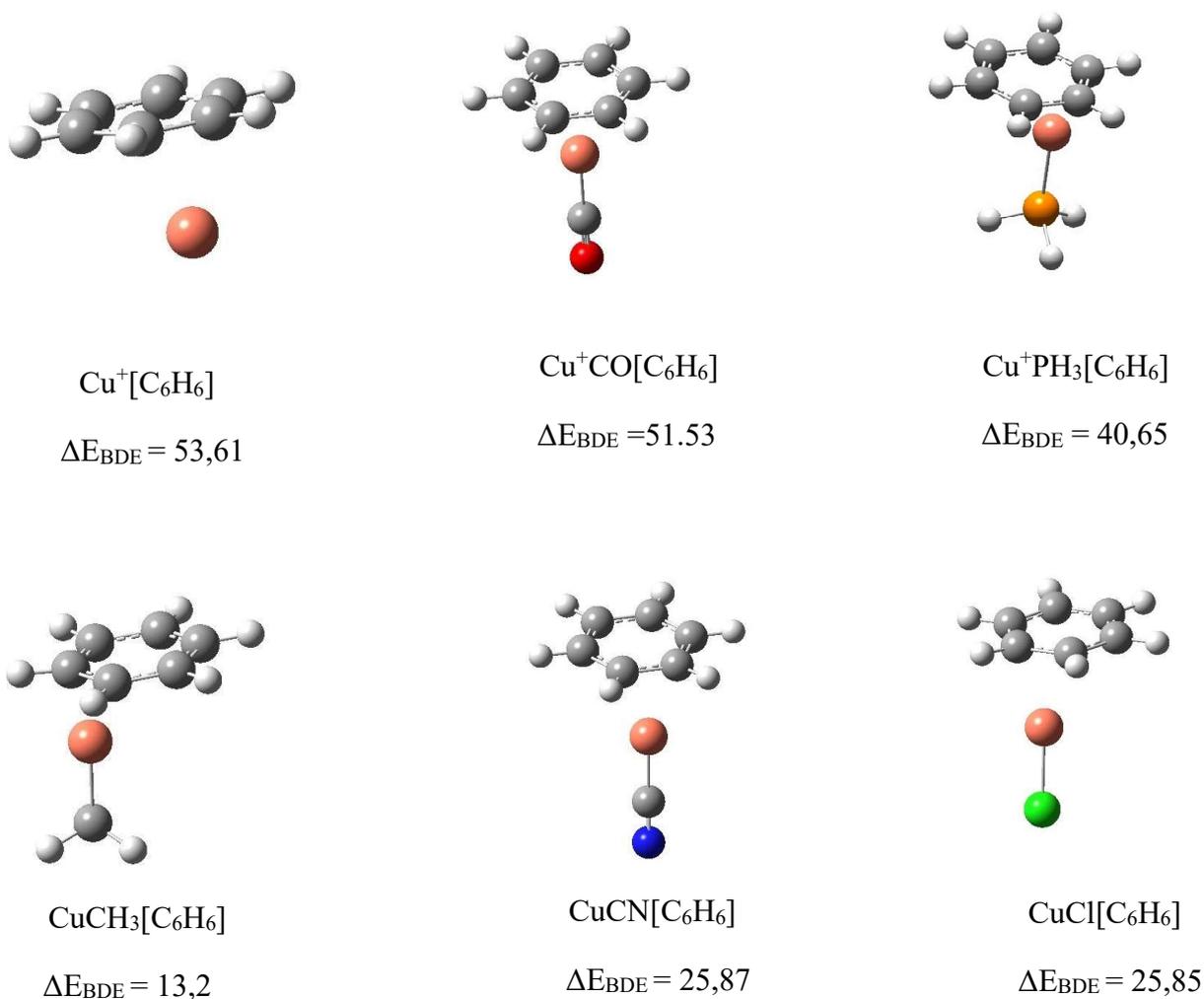


Figure 3. Géométries optimisées pour les complexes du benzène avec la B3LYP : les énergies sont données en kcal/mol

IV.5. Les complexes de NHC

Cette partie sera portée sur le carbène NHC, que nous avons essayé d'analyser ses modes de coordination avec toute la série de ligands par des optimisations de géométries ; les distances entre le carbone du carbène et le cuivre sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3. Distances entre le carbène et les différents fragments métalliques Cu obtenues par B3LYP pour l'état de spin singulet.

R' = NHC	Cu ⁺	CuCH ₃	Cu ⁺ CO	Cu ⁺ PH ₃	CuCN	CuCl
Cu-C (Å)	1.891	1.909	1.920	1.921	1.900	1.879

Les longueurs de liaison entre les atomes de carbone et les fragments métalliques sont entre 1.879 et 1.921 Å, elles présentent des valeurs très proche l'une à l'autre, sont considérées comme courtes liaisons Cu-C. La distance de liaison la plus courte est rencontrée dans le complexe CuCl(NHC), par contre la plus longue et rencontrée dans le complexe CuCO(NHC)⁺.

Pour connaître le fragment métallique le plus coordonnant dans cette série de complexes, nous avons calculé les différentes énergies de liaison entre les fragments métalliques et le ligand NHC, où les énergies y afférentes sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol) obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BP86, B3PW91 et PW91PW91.

R' = NHC	Cu ⁺	Cu ⁺ PH ₃	Cu ⁺ CO	CuCH ₃	CuCN	CuCl
B3LYP	94.80	80.67	93.11	43.23	60.44	60.31
BP86	106	86.59	100	48	64.98	66.64
B3PW91	95.88	81.41	93	45.5	61.48	61.77
PW91PW91	106.97	87.61	101	49.5	66.3	68

Nous avons examiné le mode de liaison entre les différents fragments métalliques et le ligand NHC pour évaluer le lien entre les différents fragments et le ligand proposé. Les BDE sont calculées : pour tous les complexes nous avons trouvé que l'énergie avec BP86 est proche de l'énergie avec PW91PW91 (les fonctionnelles hybrides), et que l'énergie avec B3LYP est

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

proche de l'énergie avec B3PW91 (les fonctionnelles non hybrides). Nous prenons par exemple : les complexes de Cu^+PH_3 les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 1.02 Kcal/mol, aussi les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 0.74 Kcal/mol. Autre exemple : les complexes de CuCl , les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 1.36 kcal/mol, et les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 1.46 kcal/mol.

Passant aux différentes BDE entre les fragments métalliques et le NHC : Pour la BP86 la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ : 106 kcal/mol suivi par Cu^+CO : 100 kcal/mol ensuite Cu^+PH_3 : 86.59 Kcal/mol puis CuCN et CuCl qui ont des valeurs proches environ 64.98 et 66.64 Kcal/mol, et en dernier CuCH_3 : 48 Kcal/mol.

Même chose pour les autres fonctionnelles la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ et la dernière est donnée par CuCH_3 . Toutes les structures optimisées sont représentées sur la Figure 4.

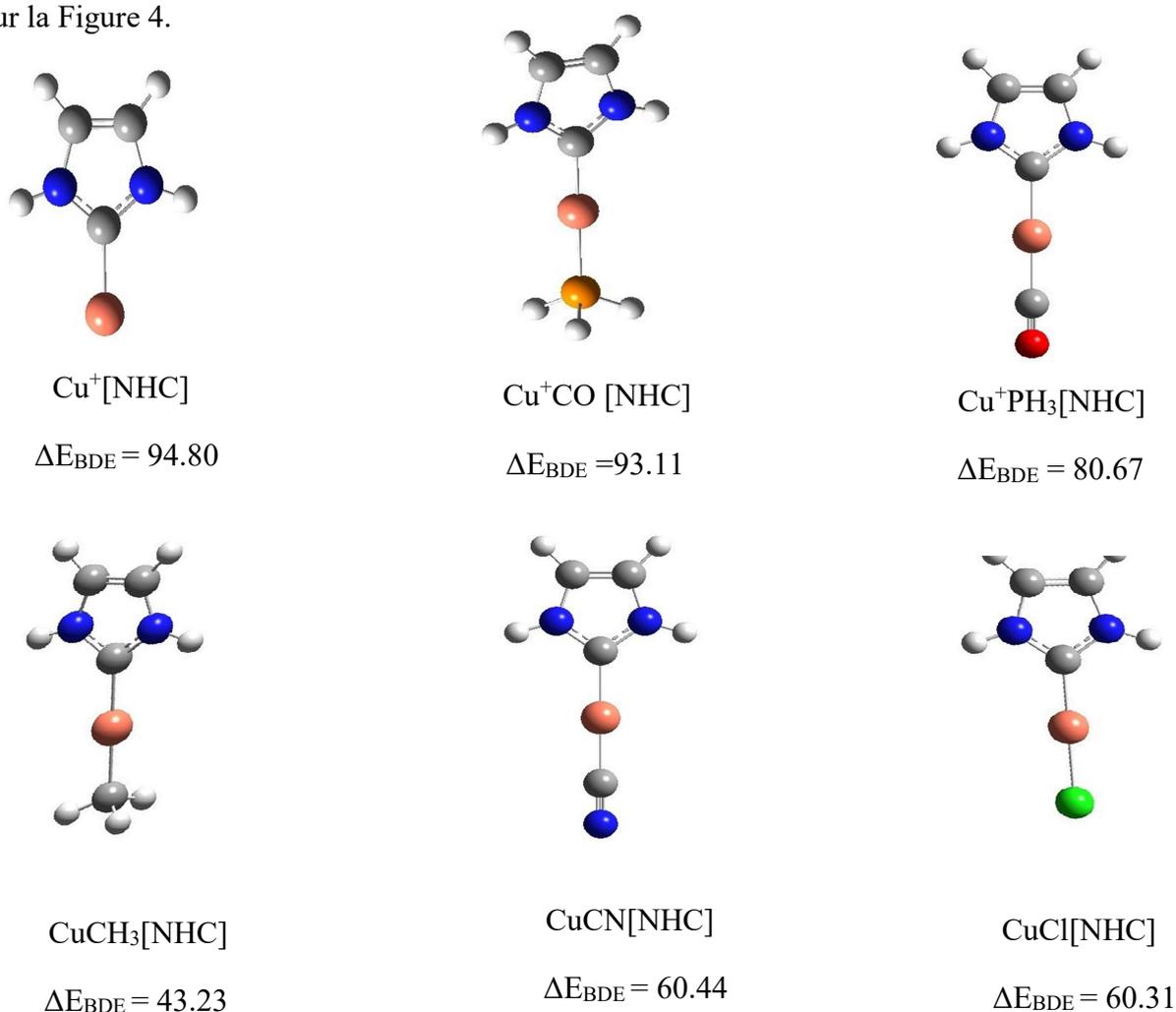


Figure 4. Structures optimisées pour les complexes du Carbène avec la B3LYP : les énergies sont données en kcal/mol .

Pour les quatre fonctionnelles, la même tendance est obtenue pour la coordination les ligand NHC et les différents ligands, où le fragment Cu^+ est le plus coordinant suivi par $(\text{CuCO})^+$, $(\text{CuPH}_3)^+$, CuCN , CuCl et enfin CuCH_3 est le fragment le moins coordinant.

IV.6. Les complexes de C_4H_6

Nous avons évalué la coordination de tous les fragments métalliques avec ligand butadiène ; les distances entre les carbones du ligand et le cuivre sont représentées dans le Tableau 5.

La double liaison $\text{C}=\text{C}$ reste presque inchangée avec tous les fragments métalliques : elle est de 1.370 Å.

Pour le Cu^+ , deux liaisons courtes : 2.025 et 2.151 Å, deux liaisons longues 2.976 et 2.803 Å ce qui donne une coordination η^2 .

Tableau 5. Distances entre le butadiène et les différents fragments métalliques du Cuivre.

$\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_6$	Cu^+	CuCH_3	Cu^+CO	Cu^+PH_3	CuCN	CuCl
Mode de coordination	η^2	η^2	η^4	η^2	η^2	η^3
$\text{C}=\text{C}$ (Å)	1.362	1.371	1.379	1.368	1.371	1.377
$\text{Cu}-\text{C}_1$ (Å)	2.025	2.071	2.361	2.080	2.057	2.044
$\text{Cu}-\text{C}_2$ (Å)	2.151	2.106	2.150	2.162	2.094	1.969
$\text{Cu}-\text{C}_3$ (Å)	2.976	2.878	2.150	2.909	2.866	2.450
$\text{Cu}-\text{C}_4$ (Å)	2.803	3.773	2.361	3.734	3.753	3.140

Passant au deuxième fragment qui est le CuCH_3 , deux liaisons courtes : 2.071 et 2.106 Å, deux liaisons longues 2.878 et 2.773 Å ce qui donne une coordination η^2 .

Pour le fragment métallique Cu^+CO , quatre liaisons identiques deux à deux : égales à 2.361 et 2.361 Å, ces dernières sont courtes, la coordination a donné une forme géométrique rangée avec une coordination η^4 tous les carbones se sont engagés pour faire des liaisons.

Le fragment Cu^+PH_3 a donné deux liaisons courtes : 2.080 et 2.162 Å, deux liaisons longues 2.909 et 3.734 Å ce qui donne une coordination η^2 .

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

L'avant dernier fragment CuCl a donné trois liaisons courtes entre : 1.969 et 2.450Å, une seule liaison longue de 3.140 Å ce qui donne au final une coordination η^3 .

Dernier fragment CuCN, il a donné deux liaisons courtes : 2.057 et 2.094 Å, deux liaisons longues 2.866 et 2.753 Å ce qui donne une coordination η^2 .

Nous avons trouvé le fragment métallique le plus coordonnant dans cette série de complexes, par calculer les énergies de liaisons entre les fragments métalliques et les ligands. Toutes les BDE calculées sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol).

R' = C₄H₆	Cu⁺	Cu⁺PH₃	Cu⁺CO	CuCH₃	CuCN	CuCl
B3LYP	55.27	40.11	50.44	19.21	30.99	32.87
BP86	65.25	48.24	57.81	25.31	36.99	41.07
B3PW91	55.25	43.34	51.51	22.57	33.18	31.55
PW91	66.28	49.61	59.23	27.22	38.57	42.73

Nous avons examiné la coordination entre les différents fragments métalliques et le C₄H₆. Pour regarder le lien entre la nature de fragment et les ligands proposés et pour voir aussi les différentes possibilités de cuivre pour faire des coordinations.

Des BDE sont calculées : pour tous les complexes nous avons trouvé que l'énergie avec BP86 est proche de l'énergie avec PW91/PW91 (les fonctionnelles hybrides), et que l'énergie avec B3LYP est proche de l'énergie avec B3PW91 (les fonctionnelles non hybrides). Nous prenons par exemple : les complexes de Cu⁺CO les énergies avec BP86 et PW91/PW91 sont proches avec un écart de : 1.42 kcal/mol, aussi les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 1.07 kcal/mol. Autre exemple : les complexes de CuCH₃. Les énergies avec BP86 et PW91/PW91 sont proches avec un écart de : 1.89 Kcal/mol, et les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 3.36 Kcal/mol.

Passant aux différentes BDE entre les fragments métalliques et le Cyclo-Butène : Pour la B3LYP la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu⁺ : 55.27 Kcal/mol suivi par Cu⁺CO : 50.44 Kcal/mol ensuite Cu⁺PH₃ : 40.11 Kcal/mol puis CuCN et CuCl qui ont des valeurs proches : 30.99 et 32.87 Kcal/mol, et en dernier CuCH₃ : 19.21 Kcal/mol.

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

Même chose pour les autres fonctionnelles la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ et la dernière est donnée par CuCH_3 . Toutes les structures optimisées sont représentées sur la figure 5.

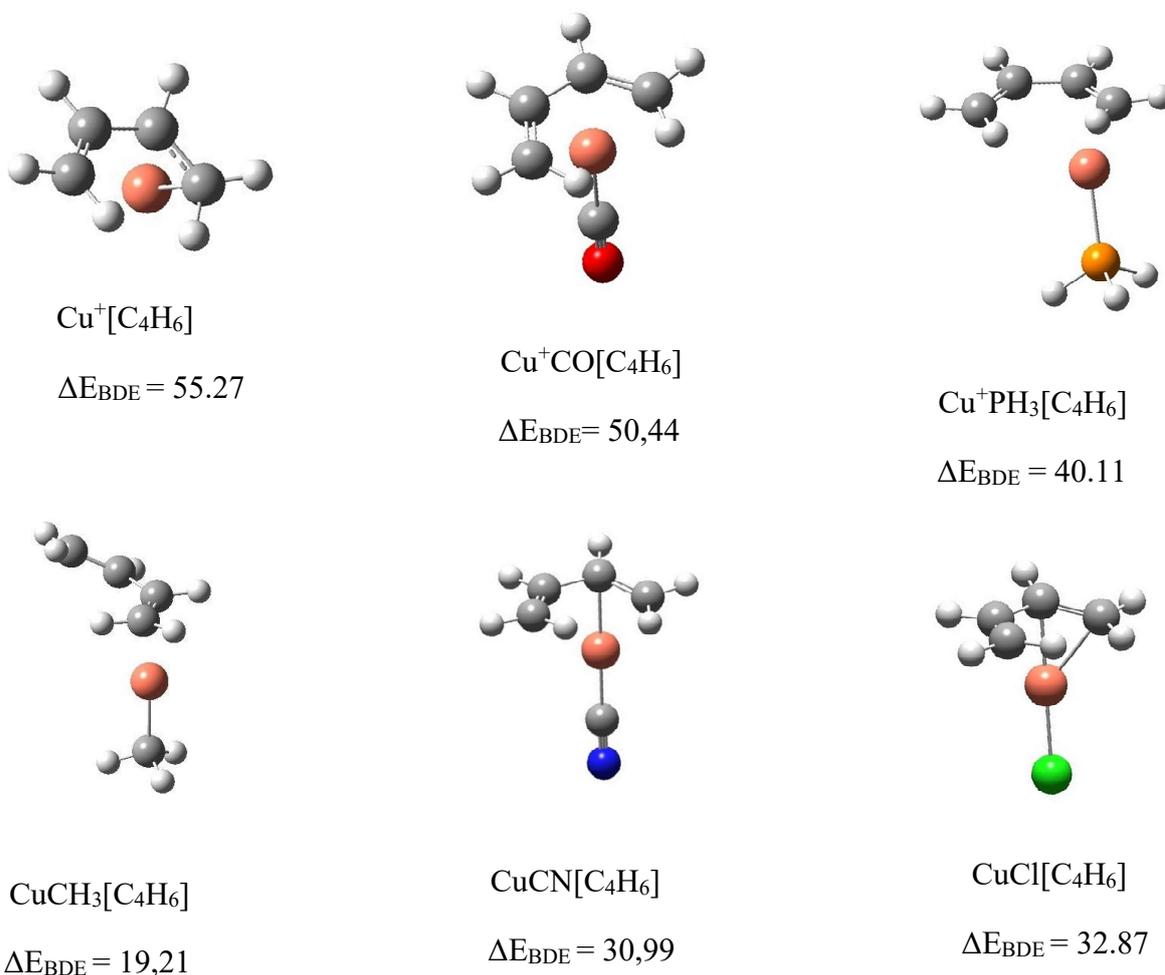


Figure 5. Structures optimisées pour les complexes du butadiène avec la B3LYP : les énergies sont données en kcal/mol .

Pour les quatre fonctionnelles, la même tendance est obtenue pour la coordination entre le ligand butadiène et les différents fragments métalliques, où le fragment Cu^+ est le plus coordonnant suivi par $(\text{CuCO})^+$, $(\text{CuPH}_3)^+$, CuCN , CuCl et enfin CuCH_3 est le fragment le moins coordonnant.

IV.7. Les complexes de C_2H_4

Dans cette partie, nous avons étudié la complexation entre les ligands métalliques du cuivre et l'éthylène C_2H_4 .

Les distances entre les carbones de C_2H_4 et le cuivre sont regroupées dans le Tableau 7.

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

La double liaison C=C reste presque inchangée avec tous les fragments métalliques : elle est dans l'intervalle 1.362-1.375 Å et les distances de liaisons Cu-C sont l'intervalle 2.036-2.132.

Pour le Cu⁺, deux liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.079 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Tableau 7. Distances entre l'éthylène et les différents fragments métalliques Cu en B3LYP.

R'= C ₂ H ₄	Cu ⁺	CuCH ₃	Cu ⁺ CO	Cu ⁺ PH ₃	CuCN	CuCl
Mode de coordination	η^2	η^2	η^2	η^2	η^2	η^2
C=C	1.375	1.364	1.362	1.363	1.365	1.372
Cu-C ₁	2.079	2.082	2.132	2.119	2.070	2.036
Cu-C ₂	2.072	2.080	2.132	2.119	2.070	2.036

Pour le deuxième fragment CuCH₃, deux distances de liaisons identiques et courtes qui sont égales à 2.082 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Pour le fragment métallique (CuCO)⁺, deux liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.132Å, ce qui donne une coordination de type η^2 .

Le fragment Cu⁺PH₃ a donné deux liaisons courtes et identiques qui sont égales à 2.079 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

L'avant dernier fragment CuCl a donné deux liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.079 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Dernier fragment CuCN, il a donné liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.079 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Avec tous les fragments métalliques précédents, le C₂H₄ a fait deux liaisons, les longueurs de liaisons entre les deux carbones est les fragments métalliques sont proches avec une moyenne de 2.086 Å

L'évaluation de la coordination entre les fragments métalliques et l'éthylène a été réalisée par des calculs des énergies de liaisons. Toutes les BDE calculées sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol) avec les fonctionnelles B3LYP, BP86, B3PW91 et PW91PW91.

$R^* = \text{C}_2\text{H}_4$	Cu^+	Cu^+PH_3	Cu^+CO	CuCH_3	CuCN	CuCl
B3LYP	49.5	38.55	45.55	19.5	32.18	33.11
BP86	59.07	44.34	51.2	24	36.58	41.1
B3PW91	50.05	39.27	46.2	22.77	32.95	35.87
PW91PW91	60.19	45.53	52.34	27	38.10	42.69

Nous avons examiné la liaison entre les différents fragments métalliques et le C_2H_4 . Pour regarder le lien entre la nature de fragment et les ligands proposés et pour voir aussi les différentes possibilités de coordinations.

Des BDE sont calculées : pour tous les complexes nous avons trouvé que l'énergie avec BP86 est proche de l'énergie avec PW91PW91 (les fonctionnelles hybrides), et que l'énergie avec B3LYP est proche de l'énergie avec B3PW91 (les fonctionnelles non hybrides). Nous prenons par exemple : les complexes de Cu^+ les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 1.12 Kcal/mol, aussi les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 0.55 Kcal/mol. Autre exemple : les complexes de Cu^+PH_3 , les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 1.19 Kcal/mol, et les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 0.72 Kcal/mol.

Passant aux différentes BDE entre les fragments métalliques et l'éthylène : Pour la B3LYP la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ : 49.50 Kcal/mol suivi par Cu^+CO : 45.55 Kcal/mol ensuite Cu^+PH_3 : 38.55 Kcal/mol puis CuCN et CuCl qui ont des valeurs proches : 32.18 et 33.11 Kcal/mol, et en dernier CuCH_3 : 19.5Kcal/mol.

Même chose pour les autres fonctionnelles la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ et la dernière est donnée par CuCH_3 . On prend comme un autre exemple la fonctionnelle non hybride PW91PW91 la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ : 60.19 Kcal/mol suivi par Cu^+CO : 52.34 Kcal/mol ensuite Cu^+PH_3 : 45.53 Kcal/mol puis CuCN et CuCl qui ont des valeurs proches : 42.69 et 38.10 Kcal/mol, et en dernier CuCH_3 : 27Kcal/mol.

Toutes les structures optimisées sont représentées sur la figure 6

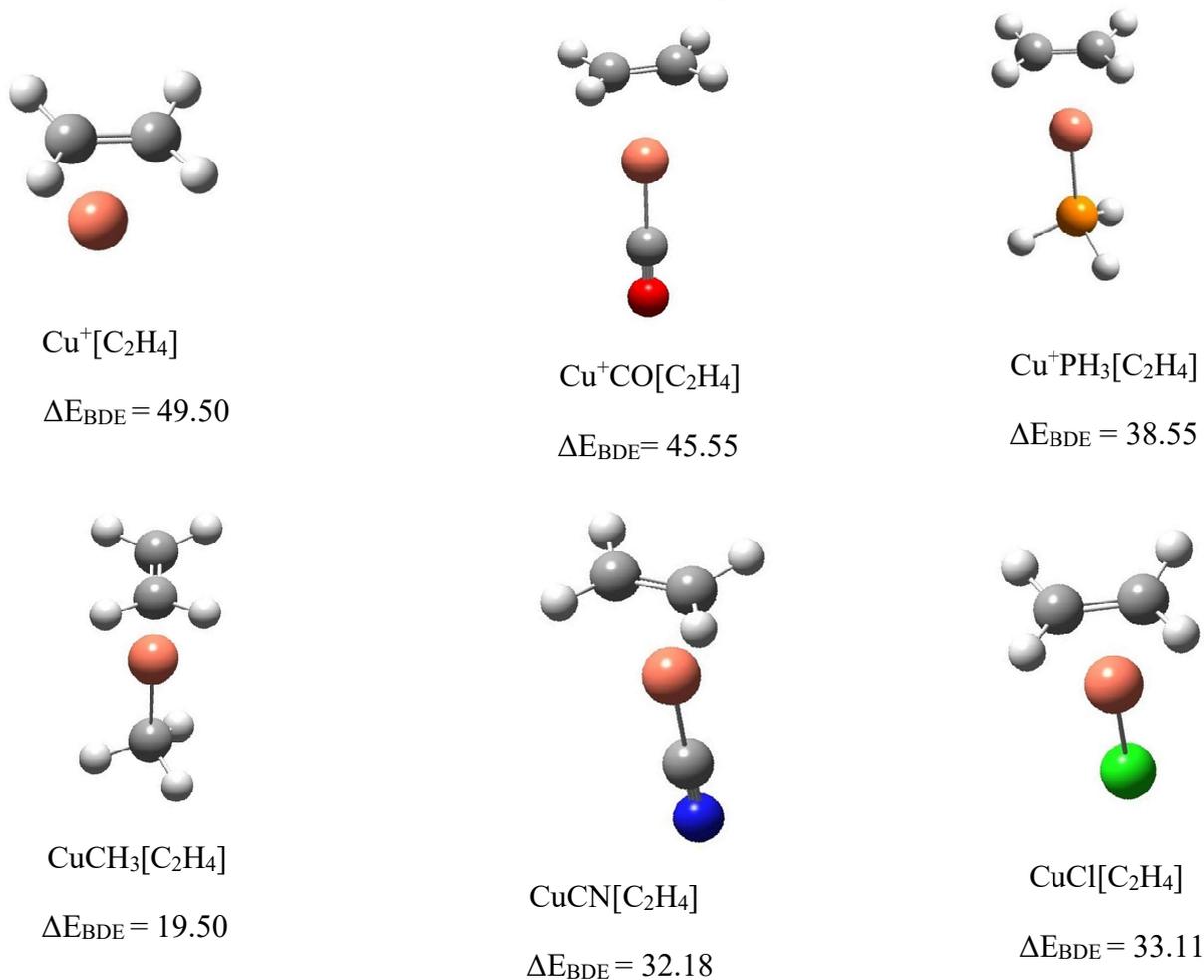


Figure 6. Structures optimisées pour les complexes d'éthylène avec la B3LYP : les énergies sont données par kcal/mol.

IV.8. Les complexes de C_2H_2

Là nous avons ensuite étudié la complexation entre les ligands métalliques du cuivre et l'acétylène. Les distances entre deux carbones et le cuivre sont représentées dans le Tableau 9.

La triple liaison $\text{C} \equiv \text{C}$ reste presque inchangée avec tous les fragments métalliques : elle est d'environ 1.230 Å.

Pour le Cu^+ , deux liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.040 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Tableau 9. Distances entre l'acétylène et les différents fragments métalliques Cu.

$R' = C_2H_2$	Cu^+	$CuCH_3$	Cu^+CO	Cu^+PH_3	$CuCN$	$CuCl$
Mode de coordination	η^2	η^2	η^2	η^2	η^2	η^2
$C \equiv C$	1.231	1.230	1.225	1.232	1.229	1.234
Cu-C ₁	2.040	2.026	2.080	2.070	2.019	1.988
Cu-C ₂	2.040	2.028	2.080	2.070	2.019	1.988

Pour le $CuCH_3$, deux liaisons identiques courtes qui sont presque égales à 2.028 et 2.026 Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Pour le fragment métallique Cu^+CO , deux liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.080Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Le fragment Cu^+PH_3 a donné deux liaisons courtes et identiques qui sont égales à 2.070Å, ce qui donne une coordination η^2 .

L'avant dernier fragment $CuCl$ a donné deux liaisons identiques courtes qui sont égales à 2.019Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Dernier fragment $CuCN$, il a donné liaisons identiques courtes qui sont égales à 1.988Å, ce qui donne une coordination η^2 .

Avec tous les fragments métalliques précédents, l'acétylène a fait deux liaisons, les longueurs de liaisons entre les deux carbones est les fragments métalliques sont proches avec une moyenne de : 2.035 Å

Pour trouver le fragment métallique le plus coordinant dans cette série de complexes, nous avons calculé les différentes énergies de liaison entre les fragments métalliques de Cuivre et les ligands proposés au début d'étude.

Toutes les BDE calculées sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol) :

$R' = C_2H_2$	Cu^+	Cu^+PH_3	Cu^+CO	$CuCH_3$	$CuCN$	$CuCl$
B3LYP	46.63	37.34	44.1	19.21	30.28	32.00
BP86	56.02	43.58	50.26	25.53	36.55	40.64
B3PW91	46.79	38.58	44.62	24.37	32.95	34.77
PW91PW91	56.98	44.62	51.25	27.2	37.91	42.08

Nous avons examiné la liaison entre les différents fragments métalliques et le C_2H_2 . Pour regarder le lien entre la nature de fragment et les ligands proposés et pour voir aussi les états de coordinations.

Des BDE sont calculées : pour tous les complexes nous avons trouvé que l'énergie avec BP86 est proche de l'énergie avec PW91PW91 (les fonctionnelles hybrides), et que l'énergie avec B3LYP est proche de l'énergie avec B3PW91 (les fonctionnelles non hybrides). Nous prenons par exemple : les complexes de Cu^+CO les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 0.99 kcal/mol, aussi les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 0.52 kcal/mol. Autre exemple : les complexes de Cu^+CH_3 , les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 3.00 kcal/mol, et les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 3.27 kcal/mol.

Passant aux différentes BDE entre les fragments métalliques et l'acétylène : Pour la B3LYP la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ : 46.63 Kcal/mol suivi par Cu^+CO : 44.10 Kcal/mol ensuite Cu^+PH_3 : 37.34 Kcal/mol puis $CuCN$ et $CuCl$ qui ont des valeurs proches : 30.28 et 32 Kcal/mol, et en dernier $CuCH_3$: 19.21Kcal/mol.

Même chose pour les autres fonctionnelles la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ et la dernière est donnée par $Cu.CH_3$. on prend comme un autre exemple la fonctionnelle non hybride PW91PW91 la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu^+ : 56.98 Kcal/mol suivi par Cu^+CO : 51.25 Kcal/mol ensuite Cu^+,PH_3 : 44.62 Kcal/mol puis $CuCN$ et $CuCl$ qui ont des valeurs proches : 37.91 et 42.08 Kcal/mol, et en dernier Cu,CH_3 : 27.20 Kcal/mol.

Toutes les structures optimisées sont représentées sur la figure 7.

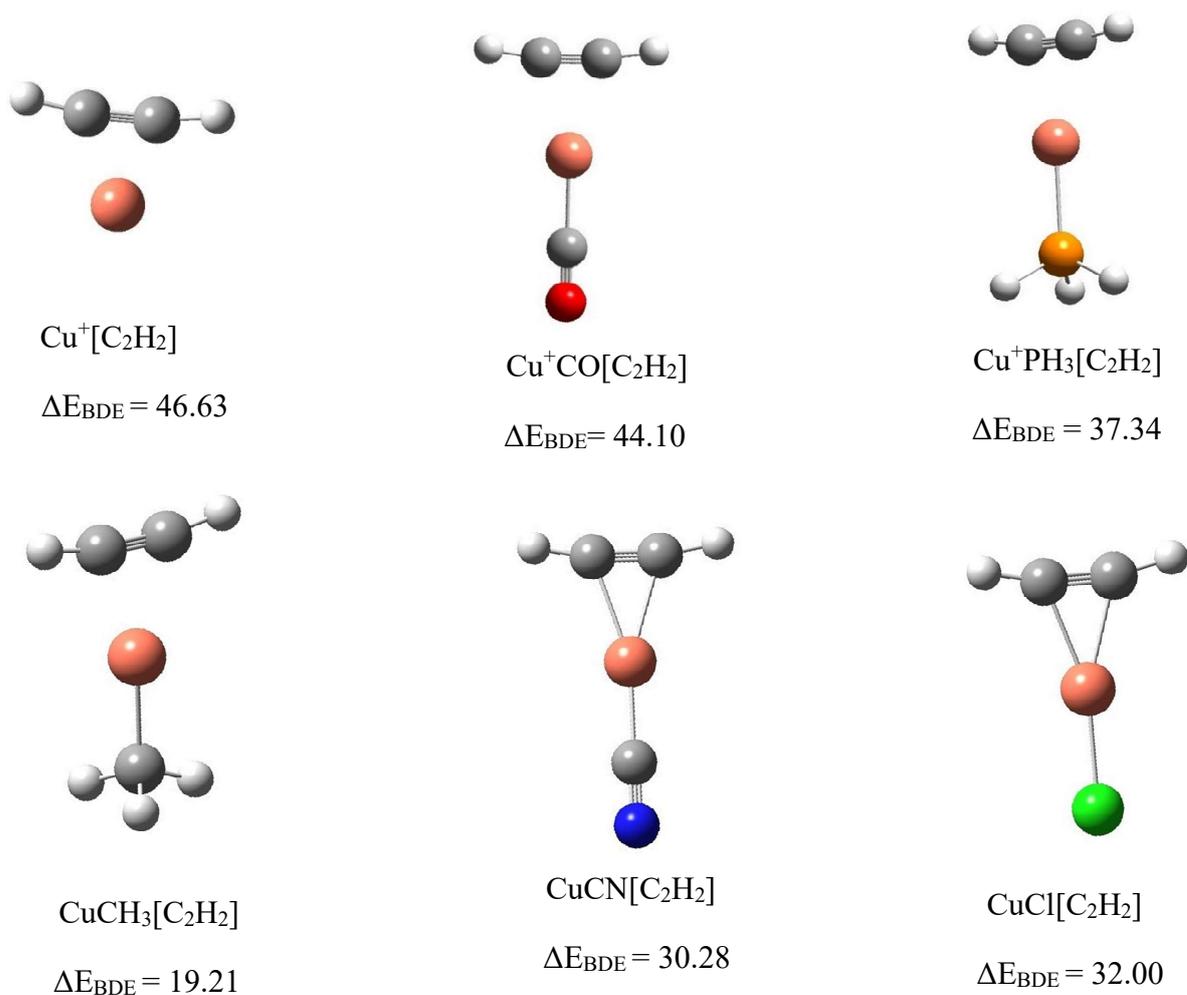


Figure 7. Structures optimisées pour les complexes d'Acétylène avec la B3LYP : les énergies sont données par kcal/mol

IV.9. Les complexes de CO

Nous avons terminé notre étude par la coordination de tous ligands métalliques du cuivre avec CO. Les distances entre le carbone lié avec CO et le cuivre sont représentées dans le Tableau 11.

La distance entre le cuivre et le carbone à côté est aussi représenté dans le Tableau 11.

La liaison Cu–CO porte des valeurs très proches pour tous nos complexes métalliques avec une moyenne de : 1.884 Å.

Pour les cinq ligands : Cu^+ , CuCH_3 , Cu^+CO , CuPH_3 , CuCl sa valeur est environ 1.880 Å, elle dépasse un petit peu avec Cu^+CO en donnant une valeur de : 2.076 Å.

Tableau 11. Distances entre l'acétylène et les différents fragments métalliques Cu.

R' = CO	Cu⁺	CuCH₃	Cu⁺CO	Cu⁺PH₃	CuCN	CuCl
Cu-CO	1.884	1.827	2.076	1.890	1.826	1.802
Cu- C (Ligand)	////	1.916	2.076	3.137	1.866	2.076

Nous avons aussi trouvé les distances de liaison entre le métal et les le carbone des ligands : la liaison se varie en changeant le ligand bien sûr ; des courtes liaisons entre le : 1866 et 2.076 Å

Sauf pour Cu⁺PH₃, elle est longue de : 3.137 Å.

Pour trouver le fragment métallique le plus coordonnant dans cette série de complexes, nous avons calculé les différentes énergies de liaison entre les fragments métalliques de Cuivre et les ligands. Toutes les BDE calculées sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Energies de liaison ΔE_{BDE} (en kcal/mol).

R' =CO	Cu⁺	Cu⁺PH₃	Cu⁺CO	CuCH₃	CuCN	CuCl
B3LYP	38.40	34.18	38.56	25.59	34.13	37.21
BP86	47.43	40.60	44.35	33.34	41.46	47.17
B3PW91	38.86	34.66	38.41	27.96	35.15	38.81
PW91PW91	48.62	41.82	45.62	35.00	42.90	48.00

Nous avons examiné la liaison entre les différents fragments métalliques et le CO. Pour regarder le lien entre le fragment et les ligands.

Des BDE sont calculées : pour tous les complexes nous avons trouvé que l'énergie avec BP86 est proche de l'énergie avec PW91PW91 (les fonctionnelles hybrides), et que l'énergie avec B3LYP est proche de l'énergie avec B3PW91 (les fonctionnelles non hybrides).

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

Nous prenons par exemple : les complexes de CuCN les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de 1.44 Kcal/mol, aussi les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 1.02 Kcal/mol.

Autre exemple : les complexes de Cu⁺Cl, les énergies avec BP86 et PW91PW91 sont proches avec un écart de : 0.83 Kcal/mol, et les énergies avec B3LYP et B3PW91 sont proches avec un écart de 1.60 Kcal/mol.

Passant aux différentes BDE entre les fragments métalliques et CO : Pour la B3PW91 la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu⁺ : 38.86 Kcal/mol suivi par CuCl : 38.81 Kcal/mol ensuite Cu⁺CO : 38.41 Kcal/mol puis Cu⁺PH₃ : 34.66 Kcal /mol ensuite : CuCN: 35.15 Kcal/mol, et en dernier CuCH₃ : 27.96Kcal/mol.

Même chose pour les autres fonctionnelles la plus grande énergie est donnée par le fragment Cu⁺ et la dernière est donnée par Cu.CH₃.

On prend comme un autre exemple la fonctionnelle non hybride PW91PW91. Cu⁺ : 48.62 Kcal/mol suivi par CuCl : 48 Kcal/mol ensuite Cu⁺CO : 45.62 Kcal/mol puis Cu⁺PH₃ : 41.82 Kcal /mol ensuite : CuCN: 42.90 Kcal/mol, et en dernier CuCH₃ : 35Kcal/mol.

Sauf pour la B3LYP la plus grande valeur est donnée par Cu⁺CO : 38.56 Kcal/mol suivi par Cu⁺ : 38.40 Kcal/mol puis CuCl : 37.21 Kcal/mol, ensuite Cu⁺PH₃ : 34.18 Kcal/mol puis CuCN : 34.13 et en dernier : CuCH₃ : 25.59 Kcal/mol.

Toutes les structures optimisées sont représentées sur la figure 8.

Nous avons calculé les différentes distances du complexe de Cu⁺CO[CO] et l'angle avec les différentes fonctionnelles , les résultats sont présentées dans le Tableau 13.

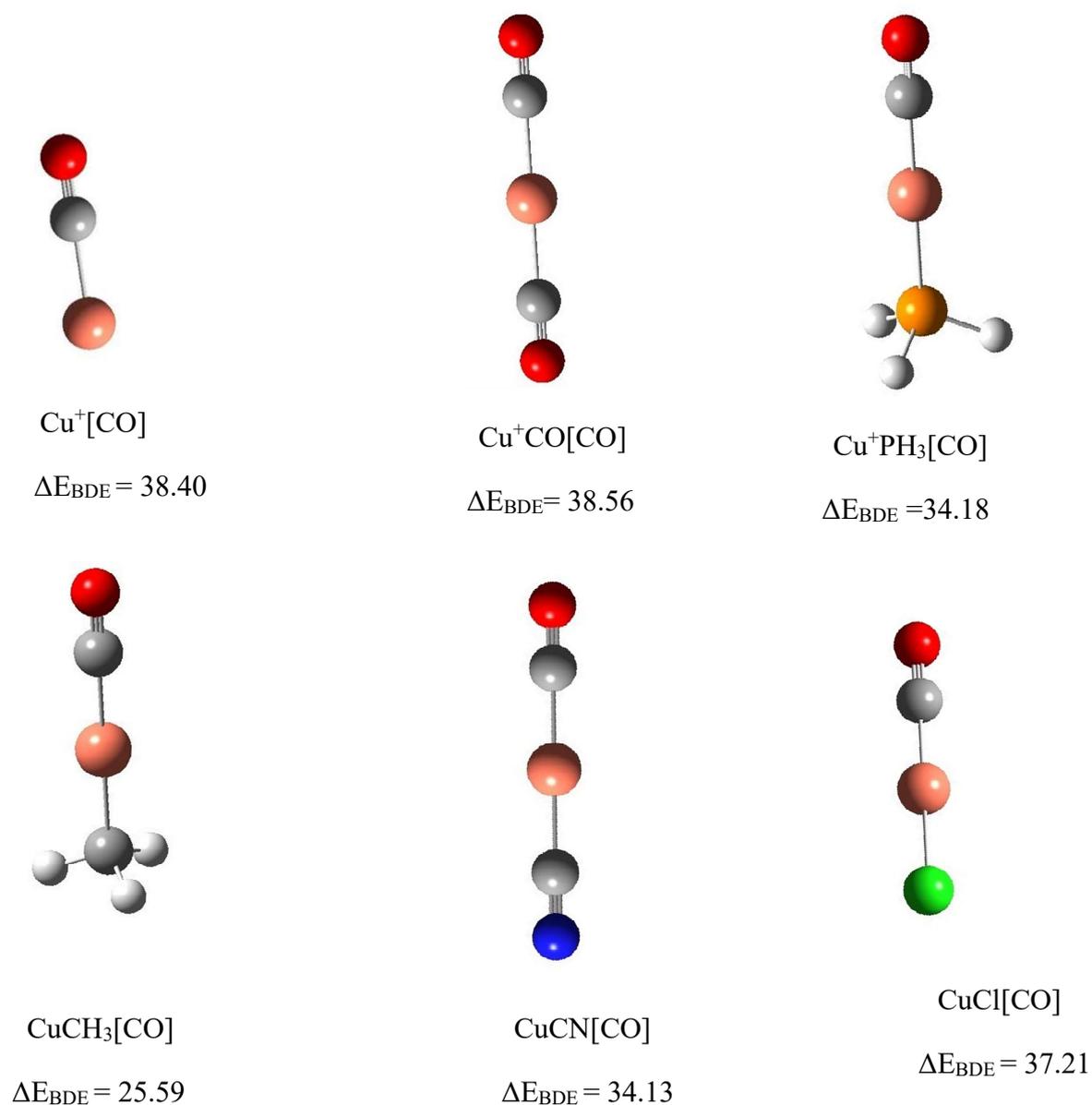


Figure 8. Structures optimisées pour les complexes CO avec la B3LYP : les énergies sont données en kcal/mol

Tableau 13. Différents distance en Å du complexe ($\text{Cu}^+\text{CO})\text{CO}$

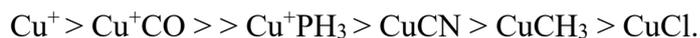
distance	C-O	C-Cu	Cu-O	Angle (°)
B3LYP	1.13	1.90	3.03	180
BP86	1.14	1.84	2.98	180
B3PW91	1.12	1.88	3.00	180

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

Au niveau de la structure du Cu^+CO , elle correspond à une structure linéaire avec un angle de 180° , et des distances de liaisons qui sont proches et parfois identiques.

IV.10. Interprétation des résultats obtenus

Nous avons remarqué que pour la majorité des cas que pour le même fragment organique ; le fragment métallique e plus coordinant suit l'ordre suivant :



Le diagramme suivant : porte sur une représentation graphique de tous les BDE obtenues précédemment : une représentation de l'ensemble des BDE en B3PW91. BP86 et PW91PW91 en fonction de B3LYP.

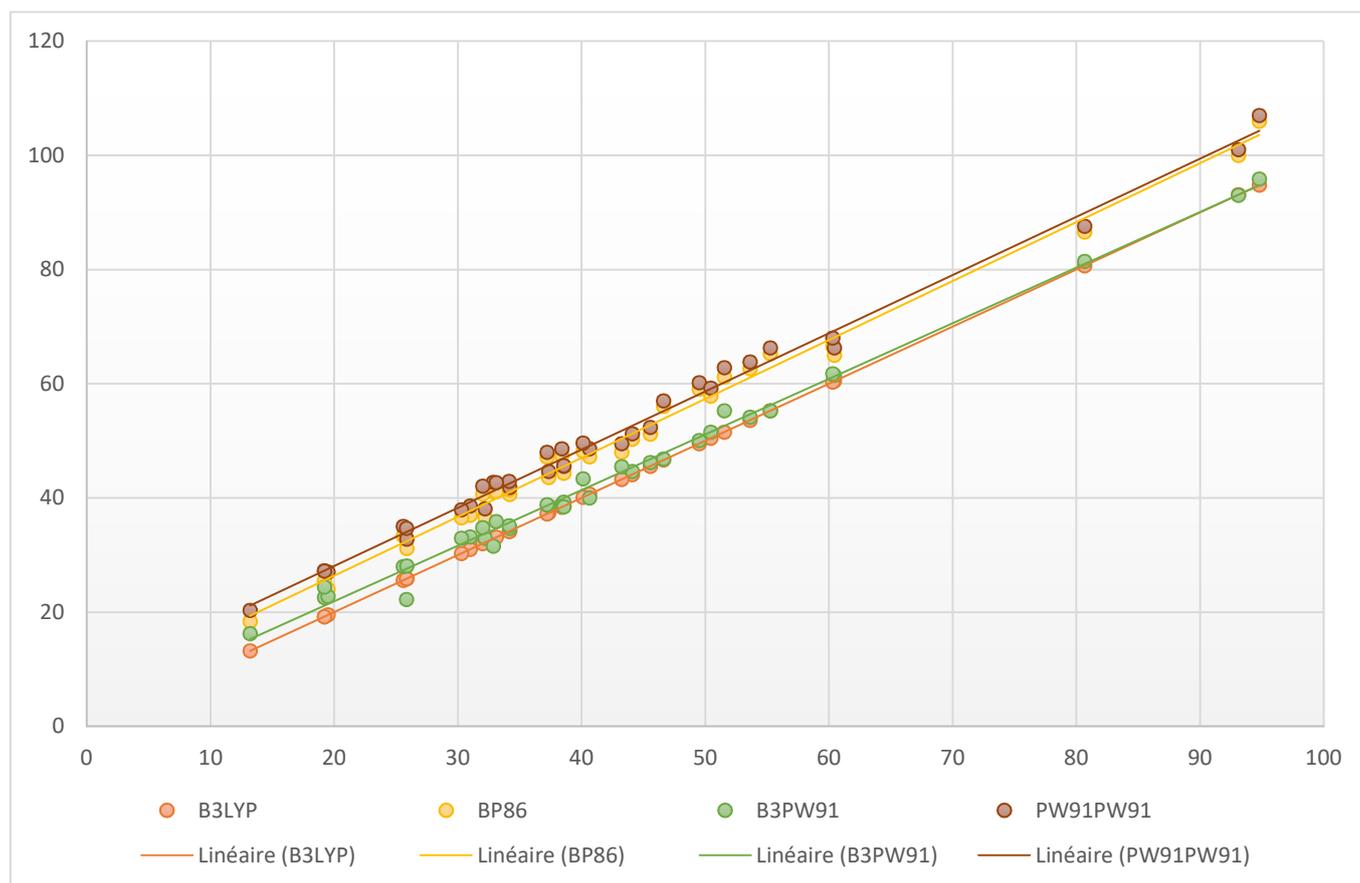


Figure 9. Représentation graphique des BDE avec B3PW91.BP86 et PW91PW91 en fonction de B3LYP pour les complexes précédents

En fonction d'elle-même (B3LYP) , on a eu une droite qui passe par l'origine : Une représentations d'une fonction linéaire : $f(x)=x$ avec $R^2 = 1$

Chapitre IV : Etude de la structure moléculaire de quelques complexes du cuivre (Etude de corrélation)

La corrélation avec la B3PW91 est très proche à la référence B3LYP : Une fonction affine : $f(x) = 0.97 x + 2.39$ avec $R^2 = 0.99$

La corrélation est proche aussi avec la PW91PW91 son équation de la fonction affine est : $f(x) = 1.01x+7.67$ avec $R^2 = 0.99$

La corrélation est proche aussi avec la BP86 l'équation de sa fonction affine est :

$$f(x) = 1.03 x + 5.75 \text{ avec } R^2 = 0.99$$

Ce qui est remarquable : le R^2 des trois fonctionnelles est de 0.99 ce qui montre le rapprochement de corrélation entre les fonctionnelles par rapport à la référence : B3LYP.

Les équations sont présentées dans le Tableau : 14

Tableau 14. Equations de quatre droites tracées :

Fonctionnelle	B3LYP	BP86	B3PW91	PW91PW91
R^2	1	0.99	0.99	0.99
Equation : $f(x)$	x	$1.03 x + 5.75$	$0.97 x + 2.39$	$1.01 x + 7.67$

Ce qu'on peut conclure au final :

Les valeurs des énergies de coordination en B3LYP et en B3PW91 sont proches, même chose pour les valeurs de BP86 et PW91PW91.

Pour les complexes du benzène, les plus coordinant sont ceux liés aux fragments Cu^+ que les fragments Cu, même chose pour les complexes de NHC. Le Cu^+ seul est le plus coordinant aux ligands par rapport aux Cu^+CO et Cu^+PH_3 il a toujours donnée la plus grande valeur BDE pour tous les complexes

Les deux fragments CuCN et CuCl ont donné des énergies de liaison très proches les uns des autres pour tous les complexes, les complexes du fragment $CuCH_3$ sont les moins coordnants dans toute la série.

La PW91PW91 donne toujours la plus grande énergie pour toute la série des complexes.

Dans la suite : nous allons représenter graphiquement les énergies de liaisons avec B3PW91 en fonction de B3LYP pour les complexes précédents et toujours avec B3LYP comme référence

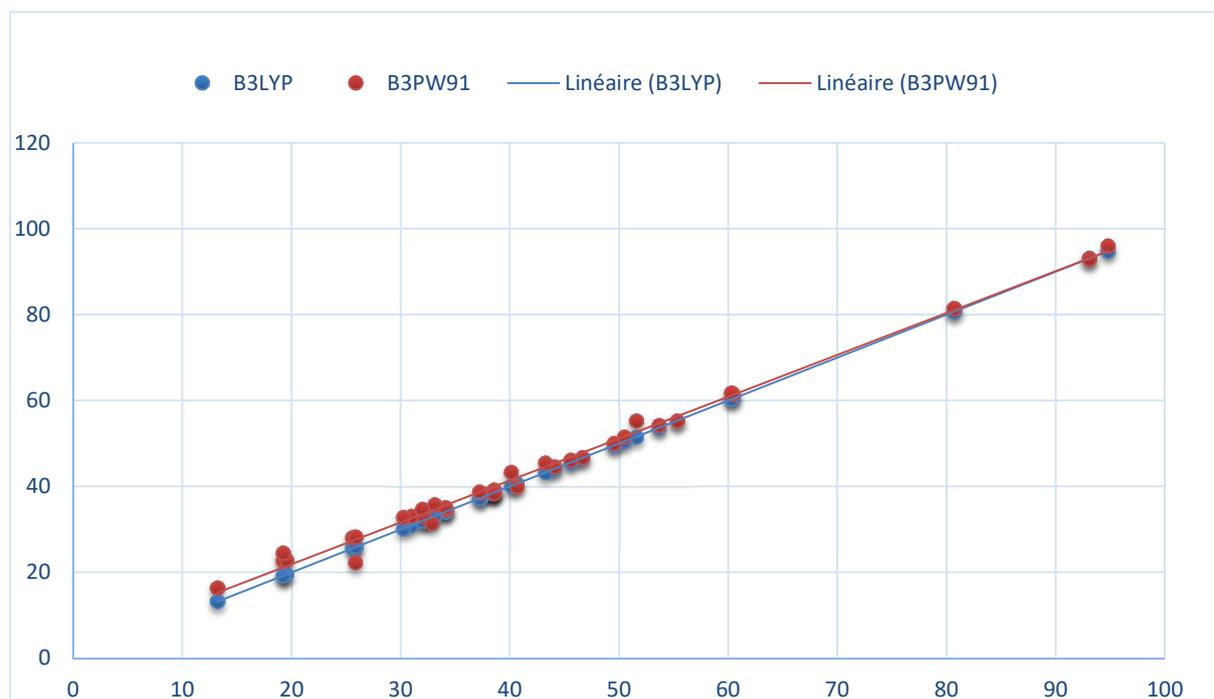


Figure 10 . Représentation graphique des BDE avec B3PW91 en fonction de B3LYP pour les complexes précédents « référence B3LYP »

La méthode utilisée est la DFT (base 6-31 ++G**), nous remarquons : une bonne corrélation qui est vraiment proche à la référence B3LYP avec la B3PW91 ; on peut dire alors que les deux fonctionnelles B3PW91 et B3LYP sont cohérents.

Nous avons pris les BDE de complexes de benzène et de NHC, et nous avons fait une représentation graphique des énergies de liaison de benzène en fonction de NHC. Les BDE sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 Les BDE en B3LYP des complexes de NHC et C₆H₆

B3LYP	Cu ⁺	Cu ⁺ PH ₃	Cu ⁺ CO	CuCH ₃	CuCN	CuCl
NHC	94,8	80,67	93,11	43,23	60,44	60,31
Benzène	53,61	40,65	51,53	13,2	25,87	25,85

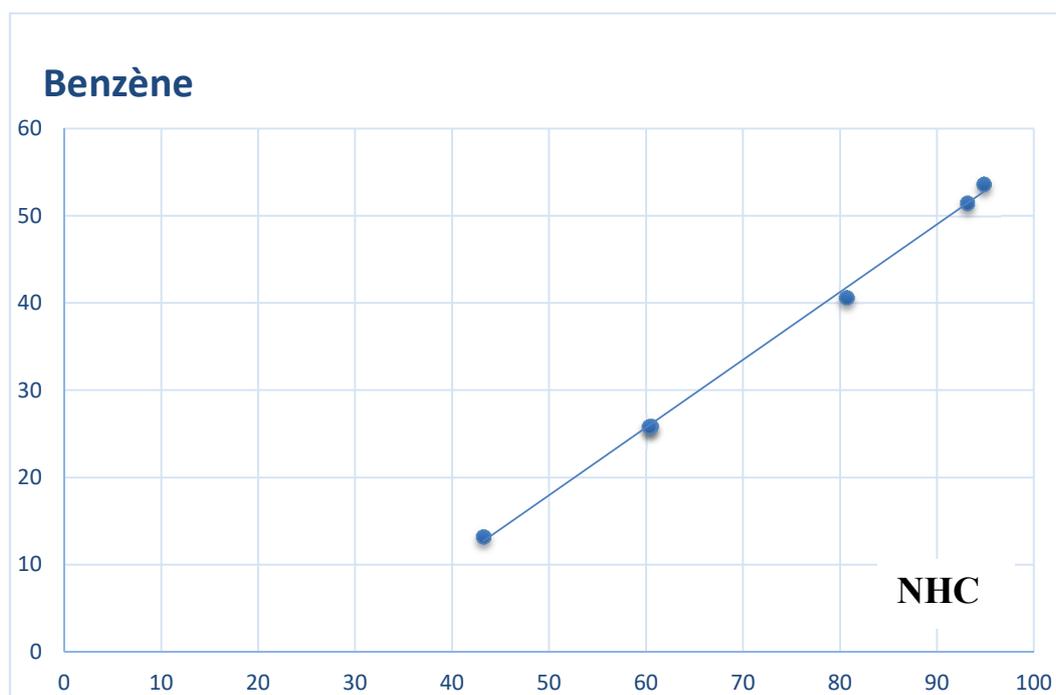


Figure 11. Représentation graphique des BDE de C₆H₆ en fonction BDE de NHC

La représentation graphique de BDE de C₆H₆ en fonction de NHC a donné une droite avec un $R^2 = 0.99$ ce qui montre une cohérence.

IV.11. Conclusion

Cette étude a montré que pour cette série de complexes, nous avons trouvé que le Cu⁺ seul est le plus coordinant par rapport au même ligand organique et que la fonctionnelles PW91PW91 donne toujours les plus grandes valeurs des énergies de dissociation des liaisons. Par contre, le ligand organique NHC donne lieu aux complexes les plus stables de la série vu les énergies de dissociations qui lui sont associées sont les plus élevées. Nous avons trouvé une très bonne corrélation entre les fonctionnelles utilisées surtout entre B3LYP et B3PW91 qu'on a trouvé qu'elles sont cohérentes. Les quatre fonctionnelles utilisées donnent le même ordre de stabilité concernant des fragments métalliques.

Conclusion

Conclusion générale

Les calculs théoriques basés sur la méthode DFT (*théorie de la fonctionnelle de la densité*) donnent une meilleure description quantitative et une meilleure compréhension des complexes pour différents métaux de transition en relation étroite structure/compte électronique.

Le 2^{ème} chapitre a porté sur une étude de structure électronique et la préférence des sites de coordination pour des complexes monométalliques du carbène tricyclique (NqMes)M[Cl(CO)₂] (NqMes = naphtoquinone-condensée NHC et M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu) accompagné d'une évaluation de la liaison σ et les interactions de la retro donation- π .

Pour tous les ligands aromatiques utilisés lors de cette étude, il a été observé que le $M_{Ln} = M[Cl(CO)_2]$ se lie préférentiellement au site carbénique, alors que la coordination du cycle C₆ est très défavorisé malgré que le mode de coordination très élevé.

Les optimisations des structures des complexes étudiés ont montré que les liaisons C-C et C-N des cycles coordonnés s'allongent après la coordination au fragment métallique M[Cl(CO)₂], ce qui indique que la rétro-donation des OM de type π occupées des fragments vers les OM- π^* du NHC, induit une perte de l'aromaticité du ligand.

Le cation métallique coordonné au centre carbénique du cycle à cinq du ligand NHC est en géométrie pseudo tétraédrique, trigonale pyramidale ou plane carrée selon la nature du métal, l'état de spin et l'orientation du fragment M[Cl(CO)₂]

Les résultats obtenus par les fonctionnelles BP86 et B3LYP montrent des tendances comparables par rapport aux paramètres géométriques, à la stabilité des isomères, aux énergies d'interactions entre fragments et aux populations d'orbitales moléculaires. L'analyse des orbitales moléculaires soulignent de fortes interactions de type σ pour les deux espèces symétriques et non symétriques, et des interactions variables de type π entre les ions métalliques et les orbitales π^* du carbène.

Dans un autre volet nous avons étendu notre étude aux complexes de type (NHC)M(CO)₂Cl, (Bz)M(CO)₂Cl et (C₂H₄)M(CO)₂Cl dont : M = Mn, Co, Cu en utilisant la DFT ces derniers ont été optimisées à l'aide des fonctionnelles B3PW91, BP86, PW91PW91 et B3LYP, afin d'analyser les propriétés structurales, les modes de coordination et l'énergie de dissociation.

Dans cette partie de la thèse, la structure moléculaire dépend essentiellement de la nature du métal, c'est-à-dire qu'elle dépend exclusivement du nombre d'électrons du fragment métallique lié au ligand organique. l'orientation du fragment métallique M(CO)₂Cl joue un rôle déterminant dans la stabilité des différents isomères., Il s'est révélé que quel que soit la nature

Conclusion générale

du métal, la liaison carbène-métal est plus forte que la liaison carbone-métal sur la base des énergies de dissociation. L'étude théorique a montré l'influence de la fonctionnelle utilisée qui fait varier d'une manière significative l'énergie de dissociation.

Le dernier chapitre a traité l'étude de la structure moléculaire de quelques complexes de cuivre, où la chimie de coordination du ligand NHC dans les complexes mono-métalliques de métaux transition a été minutieusement vérifiée pour analyser la communication métal-carbone. Des comportements différents et très variés ont été mis en évidence en fonction du type de ligand (CO, C₂H₂ et C₆H₆). En effet, le caractère des différents ligands ont impact significatif sur les propriétés électroniques des systèmes étudiés, où le caractère de donneur σ du ligand CO est très prononcé avec une faible contribution des orbitales π^* C-O dans l'effet retour π . Alors que pour les ligands C₂H₂ et C₆H₆ l'effet retour π est très important où les populations des orbitales π^* C-C sont très significatives.

Cette étude a montré que pour cette série de complexes, le Cu⁺ seul est le plus coordinant par rapport au même ligand organique et que la fonctionnelles PW91PW91 donne toujours les plus grandes valeurs des énergies de dissociation des liaisons. Par contre, le ligand organique NHC donne lieu aux complexes les plus stables de la série vu les énergies de dissociations les plus élevées qui lui sont associées. Une très bonne corrélation est obtenue entre les fonctionnelles utilisées surtout entre B3LYP. Les quatre fonctionnelles utilisées donnent le même ordre de stabilité concernant les fragments métalliques.

Références

- [1] ADF2010.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [2] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys. 2 (1973) 41.
- [3] W. Heisenberg, Z. Physik 431927, 172.
- [4] E. Schrödinger. Ann. Physik, (1926) 79 : 361.
- [5] T. Epstein. The variation method in Quantum Chemistry, Academic Press: New-York, (1974).
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann. Physik, (1927) 84 : 457.
- [7] J. L. Rivail. Eléments de chimie quantiques à l'usage des chimistes ; Inter Editions/Editions du CNRS : Paris (1989).
- [8] R. Hoffmann. J. Chem. Phys (1963) 39:1397.
- [9] J. C. Slater. Phys. Rev (1929) 34 : 1293.
- [10] D. R. Hartree. Proc. Camb. Phil. Soc (1928) 24 :89. (b) V. Z. Fock. Physik (1930) 24 :89.
- [11] L. de Broglie, Ann. Physik (1925) 22.
- [12] P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique.
- [13] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik84, (1927).
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev (1929) 34, 1293.
- [15] W. Pauli, Z. Physik (1925) 31, 765.
- [16] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc. 24, 89 (1928)] [V. Z. Fock, Z. Physik. 61, 126 (1930).
- [17] P. von Herigonte, Electron correlation in the seventies. Structures and bonding, Springer-Verlag, 12(1972) 1- 47, W.Kutzelnigg, P.vonHerigonte Electron correlation at the dawn of the 21st, century, Adv. Quan.Chem., AcademicPress, 36 (1999) 185-229.
- [18] Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) (2008- 2009).

[19] J. Dupont, G.S Fonseca, A.P. Umpierre, P. F. Fichtner , S.R Teixeira , Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *Journal of the American Chemical Society* (2002) 124(16), 4228-4229.

[20] S.T. Hunt, M.Milina, A.C,Alba-Rubio, C.H Hendon, J.A. Dumesic, Y. Román-Leshkov, Self-assembly of noble metal monolayers on transition metal carbide nanoparticle catalysts. *Science* (2016) 352(6288), 974-978.

[21] A.Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts *Chemical reviews* (2002) 102(10), 3757-3778.

[22] Y Cheng & al, Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China; *Science Advances* ; Vol.2, n°12, e1601530 DOI: 10.1126/sciadv.1601530. (2016).

[23] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, A. Kis, (2016). High-quality synthetic 2D transition metal di chalcogenide semiconductors. In *Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, oct (2016) 46th European (pp. 284-286). IEEE.

[24] J.Gao, Y.D. Kim,L. Liang,J.C. Idrobo, P. Chow, J. Tan, V. Meunier, Transition-Metal Substitution Doping in Synthetic Atomically Thin Semiconductors. *Advanced Materials*, (2016) 28(44), 9735-9743.

[25] Cours; faculté des sciences, Université de Maine, généralités sur les éléments de transition

[26] J.L. Werdell, organometallic compounds. Ed, Champman and Hall. London (1985).

[27] Z. mokrane, Mode de coordination dans les complexes monocycliques de

métaux de transition : Etude théorique, mémoire master,, université Constantine1 faculté des sciences exactes département de chimie ,p44 (2013).

[28] S.M. Zendaoui , Etude des propriétés électroniques et structurales des Clusters de métaux de transition, thèse doctorat, université Constantine1 faculté des sciences exactes département de chimie ,p23 (2014).

[29] (a) L.-N. Ji, M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* 3 (1984) 740.

[30] (a) A. Decken, J.F. Britten, M.J. McGlinhey, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7275.

[31] S.M. Zendaoui , Etude des propriétés électroniques et structurales des Clusters de métaux de transition, thèse doctorat, université Constantine1 faculté des sciences exactes département de chimie ,p76 (2014) .

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

[33] H. Jiao, K. Costuas, J. A Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Synthesis of new mer,trans-rhodium(III) hydrido-bis(acetylide) complexes: Structure of mer,trans-[(PMe₃)₃Rh(CC-C₆H₄-4-NMe₂)₂H] *J Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 2859–2863.

[34] Khramou et al, N-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complex : Spectroscopic and Crystallographic Analyses of π Back bonding Interactions, *Organometallics* ,vol 26, no 24 June (2007) 6046.

[35] M.J. Clarke, H. Taube, *J Am Chem Soc* (1975) 97:1397–1403.

[36] C. Boehme, G Frenking, *Organometallics* (1998)17:5801–5809.

[37] D. Bourissou, O Guerret, FP Gabbai, G Bertrand *ChemRev* (2000)100:39–91

[38] A. Arduengo, J III Looking for stable carbenes: the difficulty in starting a new. *AccChemRes* (1999) 32:913–922.

[39] W.A. Herrmann, N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. *AngewChem Int Ed* (2002) 41:1290–1309.

[40] KJ. Cavell, DS. Mc Guinness, Review Redox processes in involving hydrocarbyl metal (N-heterocycliccarbene) complexes and associated imidazolium salts: ramifications for catalysis. *CoordChemRev* (2004) 248:671–681.

[41] E. Peris, RH. Crabtree, Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes. *Coord ChemRev* (2004) 248:2239–2246.

[42] T. Weskamp , VPW. Böhm, WA. Herrmann, N-heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis. *J OrganometChem* (2000) 600:12–22.

[43] HW. Wanzlick, H-J. Schonherr,Electronic structure and reactivity of metal carbenes. *AngewChem Int Engl Ed* (1968) 7:141–142.

[44] K. Öfele, Coordination chemistry of organozinc compounds RZnX. *J OrganometChem* (1968) 12:42–43.

[45] DJ. Cardin,B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, MF. Lappert,Carbene complexes. Part 1111. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of carbene complexes of 1,3-diorganoimidazolidin-2-ylidenes. *J Chem Soc, Dalton Trans* (1973) 19:1982–1985.

[46] S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne. Group 1 and 2 and early transition metal complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands: coordination chemistry, reactivity, and applications. *ChemRev* (2014) 114:8747–8774.

[47] SJ. Hock, LA. Schaper, WA. Herrmann, FE. Kühn. Group 7 transition metal complexes with *N*-heterocyclic carbenes, Chem Soc (2013) Rev 42:5073–5090.

[48] FE. Hahn, MC. Jahnke, Pape T Synthesis of pincer type bis(benzimidazolin-2-ylidene) palladium complexes and their application in C-C coupling reactions. Organometallics 2007, 26:150–154.

[49] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen Steric and electronic effects in the bonding of *N*-heterocyclic ligands to transition metals. J OrganometChem (2005) 690:5407–5413.

[50] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, Silver complexes of a novel tripodal *N*-heterocyclic carbene ligand: evidence for significant metal-carbene π -interaction. Organometallics (2007) 22:612–614.

[51] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, Group 11 metal complexes of *N*-heterocyclic carbene ligands: nature of the metal-carbene bond. Organometallics (2004) 23:755–764.

[52] AC. Hillier, WJ. Sommer, BS. Yong, JL. Petersen, L. Cavallo, SP. Nolan SP A combined experimental and theoretical study examining the binding of *N*-heterocyclic carbenes (NHC) to the Cp* RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) moiety: insight into stereo electronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. Organometallics (2003) 22:4322–4326.

[53] MS. Viciu, O. Navarro, RF. Germaneau, RA III. Kelly, W. Sommer, N. Marion, ED. Stevens, L. Cavallo, SP. Nolan, Synthetic and structural Studies of (NHC)Pd(allyl)Cl complexes (NHC = *N*-heterocyclic carbene). Organometallics (2004) 23:1629–1635.

[54] R. Dorta, D. Stevens, NM. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, CD. Hoff, SP. Nolan J Am Chem Soc (2005) 127:2485.

[55] NM. Scott, R. Dorta, ED. Stevens, Correa. A, L. Cavallo, SP. Nolan Interaction of a bulky *N*-heterocyclic carbene ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C-H activation and isolation of bare 14-electron Rh(III) and Ir(III) complexes. J Am Chem Soc (2005) 127:3516–3526.

[56] F. Chekkal, SM. Zendaoui, B. Zouhoune, JY. Saillard Structural and spin diversity of M (indenyl)₂ transition-metal complexes: a DFT investigation. New J Chem (2013) 37:2293–2302.

[57] S. Farah, H. Korichi, SM. Zendaoui, JY. Saillard, B. Zouhoune The coordination of azepine to transition-metal complexes: a DFT analysis. Inorg Chim Acta (2009) 362:3541–3546.

[58] A. Saiad, B. Zouchoune Electronic structure and bonding analysis of transition metal sandwich and half-sandwich complexes of the triphenylene ligand. *Can J Chem* (2015) 93:1096–1108.

[59] S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune Theoretical investigation of the coordination of dibenzazepine to transition-metal complexes: a DFT study. *Polyhedron* (2010) 29:2722–2730.

[60] A. Benmachiche, SM. Zendaoui, SE. Bouaoud, B. Zouchoune Electronic structure and coordination chemistry of phenanthridine ligand in first-row transition metal complexes: a DFT study. *Int J Quant Chem* (2012) 113:985–996.

[61] S. Farah, N. Bouchakri, SM. Zendaoui, JY. Saillard, B. Zouchoune Electronic structure of bis-azepine transition-metal complexes: a DFT investigation. *J Mol Struct Theochem* (2010) 953:143–150.

[62] SM. Zendaoui, B. Zouchoune. Coordination chemistry of mixed M(benzene)(cyclopentadienyl) sandwich complexes: electronic properties and bonding analysis. *New J Chem* (2016) 0:2554–2564.

[63] B. Zouchoune, L. Mansouri. Electronic structure and UV–Vis spectra simulation of square planar bis(1-(4-methylphenylazo)-2-naphthol)-transition metal complexes $[M(L)_2]_x$ (M = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag). *Struct Chem* (2017) 30(3):691–701.

[64] L. Tabrizi, B. Zouchoune, A. Zaiter. Experimental and theoretical investigation of cyclometalated platinum(II) complex containing a damantane methyl cyanamide and 1,4-naphthoquinone derivative as ligands). *RSC Adv* (2018) 9:287–300.

[65] L. Tabrizi, B. Zouchoune, A. Zaiter. Theoretical and experimental study of gold (III), palladium (II), and platinum (II) complexes with 3-((4-nitrophenyl)thio)phenyl cyanamide and 2,2'-bipyridine ligands. *Inorg Chim Acta* (2019) 499:119211.

[66] M. Merzoug, B. Zouchoune. Molecular models of monometallic-phenazine sandwich complexes $M(\text{phz})_2$ (M = Ti, Cr, Fe and Ni; phz = C₁₂H₈N₂): a DFT investigation. *J New Tech Mat* (2018) 8:44–54.

[67] ADF2016, SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

[68] EJ. Baerends, DE. Ellis, PJCP. Ros. Self-consistent molecular Hartree–Fock Slater calculations I. The computational procedure. *Chem Phys* (1973) 2:41–51.

[69] G. TeVelde, EJ Baerends. Numerical integration for polyatomic systems. *J Comput Phys* (1992) 99:84–98.

- [70] CF. Guerra, JG. Snijders, GT. teVelde, EJ. Baerends .Towards an order-N DFT method. *TheorChemAcc* (1998) 99(6):391–403.
- [71] FM. Bickelhaupt, EJ. Baerends. Kohn–Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Rev Comput Chem* (2000) 15:1–86.
- [72] GT. TeVelde, FM. Bickelhaupt, EJ. Baerends, C. Fonseca Guerra, SJ. van Gisbergen, JG. Snijders, T. Ziegler .Chemistry with ADF. *J Comput Chem* (2001) 22:931–967.
- [73] SH. Vosko, L.Wilk, M. Nusair .Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* (1980) 58:1200–1211.
- [74] AD. Becke. Density functional calculations of molecular bond energies. *J ChemPhys* (1986) 84:4524–4529.
- [75] AD. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *PhysRev A* (1988) 38:3098–3100.
- [76] JP. Perdew .Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *PhysRev B* (1986) 33:8822–8824.
- [77] JP. Perdew. Erratum: density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *PhysRev B* (1986) 34:7406.
- [78] AD. Becke . Becke's three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J ChemPhys* (1993) 98:5648–5652.
- [79] C. Lee, W. Yang, RG. Parr RG .Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *PhysRev B* (1988) 37:785–789.
- [80] E. vanLenthe, EJ. Baerends, JG. Snijders. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J ChemPhys* (1993) 99:4597–4610.
- [81] E. vanLenthe, EJ. Baerends, JG. Snijders. Relativistic total energy using regular approximations. *J ChemPhys* (1994) 101:9783–9792.
- [82] E. vanLenthe, EJ. Baerends, JG. Snijders . Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J ChemPhys* (1999) 110:8943–8953.
- [83] L. Versluis, T. Ziegler. The determination of molecular structures by density Functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration. *J ChemPhys* (1988) 88:322–328.

[84] L. Fan, T. Ziegler. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. *J ChemPhys* (1992) 96:9005–9012.

[85] L. Fan, T. Ziegler. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls. *J PhysChem* (1992) 96:6937–6941.

[86] K.B. Wiberg. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclo propyl carbanyl and cyclo butyl cation and to bi cyclobutane. *Tetrahedron* (1968) 24:1083–1096.

[87] F. Weinhold, C.R. Landis. Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective Cambridge University Press, Cambridge (2005).

[88] F. Weinhold, E.D. Glendening. NBO 5.0 program manual: natural bond orbital analysis programs. Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison (2001) WI 53706.

[89] M.D. Sanderson, J.W. Kamplain, C.W. Bielawski. Quinone annulated *N*-heterocycliccarbene transition-metal complexes: observation of p-back bonding using FT-IR spectroscopy and cyclic voltammetry. *J Am Chem Soc* (2006) 128:16514–16515.

[90] K. Morokuma. Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C = O H–O hydrogen bond in H₂CO H₂O and H₂CO 2H₂O. *J ChemPhys* (1971) 55:1236–1244.

[91] T. Ziegler, A. Rauk. Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methylisocyanide as sigma donors and pi acceptors. A theoretical study by the Hartree–Fock–Slater transition-state method. *InorgChem* (1979) 18:1755-1759.

[92] T. Ziegler, A. Rauk. A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper (1+), silver (1+), gold (1+), platinum (0) or platinum (2+) and ethylene, based on the Hartree–Fock–Slater transition-state method. *InorgChem* (1979) 18:1558–1565.

[93] A. Zaiter, B. Zouhoune. Electronic structure and energy decomposition of binuclear transition metal complexes containing β -diketiminato and imido ligands: spin state and metal's nature effects. *StructChem* (2018) <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1112-6>

[94] S. Mecheri, B. Zouhoune, S.M. Zendaoui. Bonding and electronic structures in dinuclear (X)[(Ind)_{M2}L₂] complexes (M = Ni, Pd, L = CO, PEt₃, X = Cl, Allyl, Ind = indenyl, Cp = cyclopentadienyl): analogy between four-electron donor ligands. *TheorChem* (2020) Acc. <https://doi.org/10.1007/s00214-019-2526-y>

[95] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *ChemRev* (2000) 100:39–91

- [96] AJ III. Arduengo Looking for stable carbenes: the difficulty in starting a new. *AccChemRes* (1999) 32:913–922.
- [97] WA. Herrmann. N-heterocycliccarbenes: a new concept in organometallic catalysis. *AngewChem Int Ed* (2002) 41:1290–1309.
- [98] KJ. Cavell, DS. McGuinness .Review Redox processes involving hydrocarbyl metal (N-heterocycliccarbene) complexes and associated imidazolium salts: ramifications for catalysis. *CoordChemRev* (2004) 248:671–681.
- [99] E. Peris, RH. Crabtree . Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocycliccarbenes. *CoordChemRev* (2004) 248:2239–2246.
- [100] T. Weskamp, VPW. Böhm , WA. Herrmann. N-heterocycliccarbenes: state of the art in transition-metal-complexsynthesis. *J OrganometChem* (2000) 600:12–22.
- [101] HW. Wanzlick , H-J .Schonherr H-J. Electronic structure and reactivity of metalarbenes. (1968) 7:141–142.
- [102] K. Öfele. Coordination chemistry of organozinc compounds RZnX. *J OrganometChem* (1968) 12:42–43.
- [103] DJ. Cardin, B. Çetinkaya ,E. Çetinkaya , MF. Lappert . Carbene complexes. Part 1111. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of carbene complexes of 1,3-diganoimidazolidin-2-ylidenes. *J Chem Soc, Dalton Trans* (1973) 19:1982–1985.
- [104] S. Bellemin-Lapponnaz, S. Dagorne . Group 1 and 2 and early transition metal complexes bearing N-heterocycliccarbene ligands: coordination chemistry, reactivity, and applications. *ChemRev* (2014) 114:8747–8774.
- [105] SJ. Hock. LA. Schaper, WA. Herrmann, FE, Kühn FE .Group 7 transition metal complexes with N-heterocycliccarbenes. *Chem Soc* (2013) Rev 42:5073–5090.
- [106] FE. Hahn, MC. Jahnke, T. Pape . Synthesis of pincer type bis(benzimidazolin-2-ylidene) palladium complexes and their application in C-C coupling reactions. *Organometallics* (2007) 26:150–154.
- [107] MJ. Clarke, H. Taube. *J Am Chem Soc* (1975) 97:1397–1403.
- [108] C. Boehme, G. Frenking. *Organometallics* (1998) 17:5801–5809.
- [109] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen. Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals. *J OrganometChem* (2005) 690:5407–5413.

[110] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer. Silver complexes of a novel tripodal*N*-heterocycliccarbene ligand: evidence for significant metal-carbene π -interaction. *Organometallics* (2003) 22:612–614.

[111] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer. Group 11 metal complexes of *N*-heterocycliccarbene ligands: nature of the metal-carbene bond. *Organometallics* (2004) 23:755–764.

[112] AC. Hillier, WJ. Sommer, BS. Yong, JL. Petersen, L. Cavallo, SP. Nolan. A combined experimental and theoretical study examining the binding of *N*-heterocycliccarbenes (NHC) to the Cp* RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) moiety: insight into stereoelectronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. *Organometallics* (2003) 22:4322–4326.

[113] MS. Viciu, O. Navarro, RF. Germaneau, AR III. Kelly, W. Sommer, N. Marion, ED. Stevens, ED, L. Cavallo, SP. Nolan. Synthetic and structural Studies of (NHC)Pd(allyl)Cl complexes (NHC = *N*-heterocycliccarbene). *Organometallics* (2004) 23:1629–1635.

[114] R. Dorta, D. Stevens, NM. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, CD. Hoff, SP. Nolan. *J Am Chem Soc* (2005) 127:2485.

[115] NM. Scott, R. Dorta, ED. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, SP. Nolan. Interaction of a bulky *N*-heterocycliccarbene ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C-H activation and isolation of bare 14-electron Rh(III) and Ir(III) complexes. *J Am Chem Soc* (2005) 127:3516–3526.

[116] F. Chekkal, SM. Zendaoui, B. Zouchoune, JY. Saillard. Structural and spin diversity of M (indenyl)₂ transition-metal complexes: a DFT investigation. *New J Chem* (2013) 37:2293-2302.

[117] S. Farah, H. Korichi, SM. Zendaoui, JY. Saillard, B. Zouchoune. The coordination of azepine to transition-metal complexes: a DFT analysis. *InorgChim Acta* (2009) 362:3541–3546.

[118] A. Saiad, B. Zouchoune. Electronic structure and bonding analysis of transition metal sandwich and half-sandwich complexes of the triphenylene ligand. *Can J Chem* (2015) 93:1096–1108.

[119] S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune. Theoretical investigation of the coordination of dibenzazepine to transition-metal complexes: a DFT study. *Polyhedron* (2010) 29:2722–2730.

[120] A. Benmachiche, SM, Zendaoui, SE. Bouaoud, B. Zouchoune. Electronic structure and coordination chemistry of phenanthridine ligand in first-row transition metal complexes: a DFT study. *Int J Quant Chem* (2012) 113:985–996.

[121] S. Farah, N. Bouchakri, SM. Zendaoui, JY Saillard, B. Zouchoune. Electronic structure of bis-azepine transition-metal complexes: a DFT investigation. *J Mol StructTheochem* (2010) 953:143–150.

[122] SM. Zendaoui, B. Zouchoune. Coordination chemistry of mixed M(benzene)(cyclopentadienyl) sandwich complexes: electronic properties and bonding analysis. *New J Chem* (2016) 40:2554–2564.

[123] B. Zouchoune, L. Mansouri. Electronic structure and UV–Vis spectra simulation of square planar bis(1-(4-methylphenylazo)-2-naphthol)-transition metal complexes $[M(L)_2]_x$ (M = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag). *StructChem* (2017) 30(3):691–701.

[124] L. Tabrizi, B. Zouchoune, A. Zaiter. Experimental and theoretical investigation of cyclometalated platinum(II) complex containing adamantane methyl cyanamide and 1,4-naphthoquinone derivative as ligands). *RSC Adv* (2018) 9:287–300.

[125] L. Tabrizi, B. Zouchoune, A. Zaiter. Theoretical and experimental study of gold (III), palladium (II), and platinum (II) complexes with 3-((4-nitrophenyl)thio)phenyl cyanamide and 2,2'-bipyridine ligands. *InorgChim Acta* (2019) 499:119211.

[126] M. Merzoug, B. Zouchoune. Molecular models of monometallic-phenazine sandwich complexes $M(phz)_2$ (M = Ti, Cr, Fe and Ni; $phz = C_{12}H_8N_2$): a DFT investigation. *J New Tech Mat* (2018) 8:44–54.

[127] Vicent César et Stéphane Bellemin - Laponnaz. Les carbènes N- hétérocycliques. *Actualité Chimiques*, n° 326, Janvier (2009) 8, 9, 10, 11.

[128] A. Hinz, *J. Chem. Eur* (2019) 25, 3267–3271.

[129] L. J. Taylor, D. L. Kays, *Dalton Trans* (2019) 48, 12365–12381.

[130] E. Carter, D. M. Murphy, *Top. Catal* (2015) 58, 759–768.

[131] S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev* (1999) 193–195, 13–41.

[132] S. E. Creutz, K. J. Lotito, G. C. Fu, J. C. Peters, *Science* (2012) 338, 647–651.

[133] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 4337–4338.

[134] M. F. Lappert, A. Protchenko, P. P. Power, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2008).

[135] P. P. Power, *Chem. Rev* (2012) 112, 3482–3507.

[136] C. L. Wagner, L. Tao, E. J. Thompson, T. A. Stich, J. Guo, J. C. Fettinger, L. A. Berben, R. D. Britt, S. Nagase, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2016) 55, 10444–10447; *Angew. Chem* (2016) 128, 10600–10447.

[137] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* (1998) 37, 3785–3791.

[138] Benson, S. W. *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed; Wiley-Interscience: New York (1976)

[139] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu. *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1988. This reference lists the IUPAC's guidelines concerning thermochemical symbols, which we adopt. Instead of the more common expressions $\Delta G_{\text{rxn } 298}(1)$, $\Delta H_{\text{f } 0^{\circ}}(\text{R})$, or $\Delta H_{\text{f } 298^{\circ}}(\text{RH})$, the use of $\Delta G_{\text{rxn}298}(1)$, $\Delta H_{\text{f}0}(\text{R})$, or $\Delta H_{\text{f}298}(\text{RH})$ is recommended.



Coordination's preference and electronic structure of *N*-heterocyclic carbene–monometallic complexes: DFT evaluation of σ -bonding and π -backbonding interactions

Zahia Mokrane¹ · Bachir Zouchoune^{1,2} · Abdallah Zaiter^{1,2}

Received: 20 April 2020 / Accepted: 8 June 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

The geometrical parameters, the electronic structures and the nature of the chemical bonding for complexes of the type (NqMes)M[Cl(CO)₂] (NqMes = naphthoquinone-annulated NHC ligand and M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu) which possess even electron counts have been investigated at the BP86 and B3LYP levels of theory using orbital molecular and energy decomposition analyses. The coordination of the six-membered ring is strongly disfavoured (structures A), while the structures B1 and B2 which differ by the orientation of the M[Cl(CO)₂] unit are in competition with regard to the metal's nature and the spin state. The carbene–metal bonds are governed chiefly by electrostatic attractions contributing 65–75% of the bonding attractive interactions. The carbene–metal bonds are strong in electron-moderately rich Re element and weak in electron-rich Cu metal. In the most cases, orbital interactions are more important in symmetrical species than in the unsymmetrical ones, which are mainly described by σ -bonding with the π -backbonding part less than 20%.

Keywords Molecular bonding · Energy decomposition · Oxidation state · Isomers' stabilities

1 Introduction

The *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) [1, 2] ligands have always played a central role in the development of organometallic chemistry and have found remarkable usefulness for modulating the activities of transition metals [3–5]. The first reports on the isolation of the complexes containing *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) are known since more than four decades [6–9]. This breakthrough has opened an outstanding route facilitating its development due to their significant activity in homogeneous catalysis, where a new class of catalysts has lately been developed with *N*-heterocyclic carbenes rather than organophosphine ligands [3]. A wide variety of NHC–metal complexes with early and late transition metals exist, and many methods to generate them

are known [10–12]. The understanding of the nature governing the interaction between metals and NHCs has been intensively investigated. It is well known that *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) are strong σ -donor ligands that coordinate to transition metals; however, the π -backdonation in NHC–transition metal complexes was revealed to be negligible as elucidated in previous experimental and theoretical works [13, 14]. Recently, many efforts have been devoted in both theoretical and experimental aspects to clarify the importance of the steric and electronic contributions to the NHC–metal bonding, where several calculations pointed out the existence of both σ - and π -type interactions between the carbene and the metal ions [15–21].

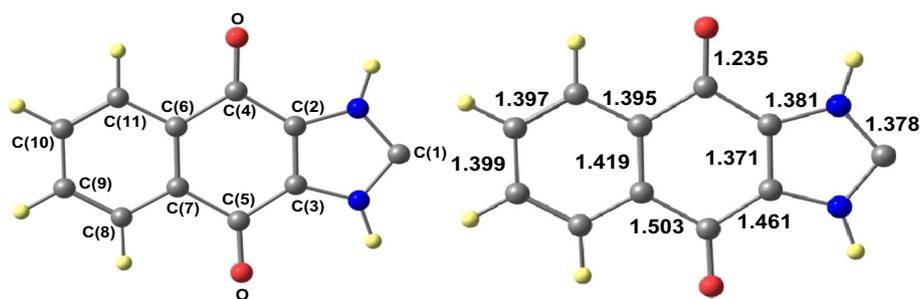
The DFT study has been achieved on a series of neutral complexes of the type (NqMes)M[Cl(CO)₂] (NqMes = naphthoquinone-annulated NHC “Fig. 1” and M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu) to establish a stability order between different conformations for same transition metal in function of the spin state and to provide an in-depth look into the nature of the interactions governing the NHC–Metal bonding depending on the nature of the metal ion and the orientation of the MCl(CO)₂ fragment. The BP86 and B3LYP functionals have shown their utility in determining the electronic, structural

✉ Bachir Zouchoune
bzouchoune@gmail.com

¹ Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université de Constantine (Mentouri), 25000 Constantine, Algeria

² Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

Fig. 1 Atom numbering (left) and BP86-optimized bond distances in Å (right) of the NHC ligand (NqMes = naphthoquinone-annulated NHC) of C_{2v} symmetry



and interaction types within the monometallic complexes of various molecular structures [22–32].

2 Computational details

All calculations were carried out using the 2016.01 version of the Amsterdam Density Functional (ADF) program [33] developed by Baerends and co-workers by means of the density functional theory (DFT) [34–38]. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization [39]. The generalized gradient approximation BP86 [40–43] and the hybrid-type B3LYP functionals [44, 45] have been used for calculations. The atom electronic configurations were described by a triple- ζ Slater-type orbital (STO) basis set for H 1s, C 2s and 2p, N 2S and 2p, O 2s and 2p augmented with a 3d single- ζ polarization for C, N and O atoms and with a 2p single- ζ polarization for H atoms. A triple- ζ Slater-type orbital basis set for Cl 3s and 3p augmented with a 3d single- ζ polarization for P and Cl atoms. A triple- ζ STO basis set was used for the first-row transition metals 3d and 4s augmented with a single- ζ 4p polarization function, for the Rh 4d and 5s augmented with a single- ζ 5p polarization function for Rh, and a triple- ζ STO basis set was used for the for Re 5d and 6s augmented with a single- ζ 6p polarization function for Re. The scalar relativistic zero-order regular approximation (ZORA) was used for the heavy Rh and Re atoms, with the associated optimized valence basis set [46–48]. The BP86 calculations were performed assuming the frozen-core approximation up to 1s for C, 2p for Cl, 3p for the first-row metals, 4p for Rh and 4f for Re [34–38]. Full geometry optimizations were carried out using the analytical gradient method implemented by Versluis and Ziegler [49]. Vibrational frequency calculations were performed on all the optimized geometries to verify that these structures are true minima on the potential energy surface [50, 51]. All the energy values reported in the supplementary information include zero-point energy correction. Representations of the orbitals and of the molecular structures were done by using the ADF-GUI [33] programs. The natural population-based

(NPAI) [52] were obtained by the NBO 6.0 program [53, 54].

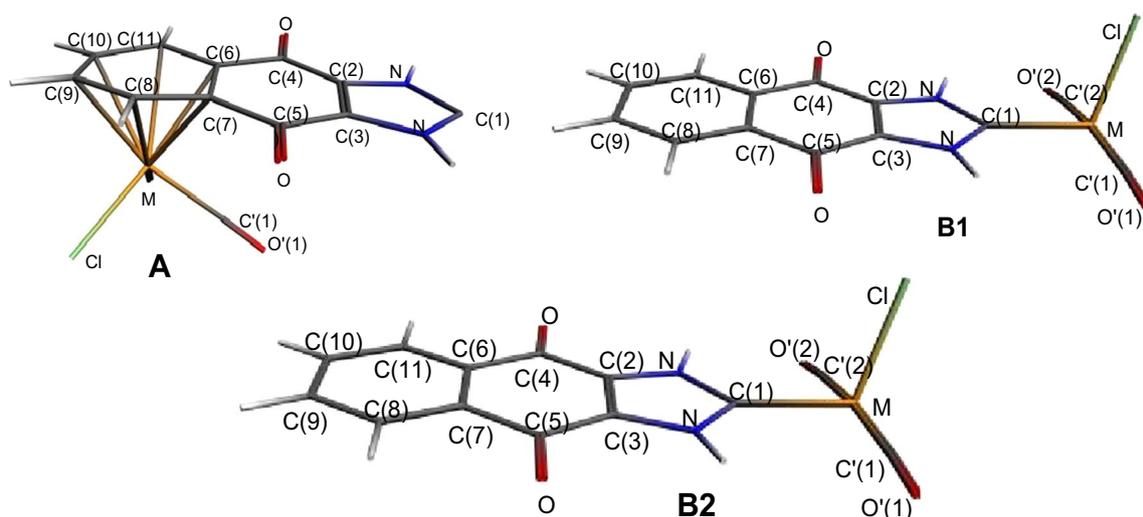
3 Results and discussion

In order to understand the bonding type, the electronic structures and the electronic transfers into the series of (NHC) $M[Cl(CO)_2]$ complexes, full geometry optimizations and the energy decomposition analysis have been achieved. Indeed, two different sites of coordination of the ligand have been envisaged to establish the stability order between isomers depending on the metal nature and the spin state. The first site of coordination is relative to the external six-membered ring (configuration A), while the second one (configuration B) to two conformations: one symmetrical B1 (C_s symmetry) and other unsymmetrical B2 (C_1 symmetry) which are obtained from each other by rotation as illustrated in Scheme 1.

4 Vanadium complexes

Several previous works giving rise to vanadium cation with different oxidation states have been reported [10]. In the frame of this work, optimized structures of the V(I) complexes showed that the $V[Cl(CO)_2]$ fragment prefers to be bound to the carbene site rather than the six-membered ring as gathered in Table 1 and illustrated in Fig. 2. The unsymmetrical V–B2(T) isomer in its triplet state corresponds to the global minimum obtained by both BP86 and B3LYP adopting a pseudo-tetrahedral geometry with short V–C(1) and V–Cl bond distances of 2.094 and 2.258 Å, respectively, putting emphasis on strong interactions between the metal and the carbon of the NHC ligand. However, the V–B2(S) isomer of singlet state lies 8.7 (BP86) or 7.6 kcal/mol (B3LYP) above its homolog V–B2(T) as global minimum, adopts a trigonal pyramidal geometry around the metal ion with slightly short V–C and V–Cl bond distances (Table 1) and exhibits a small HOMO–LUMO gap of 0.20 eV (BP86).

Both symmetrical V–B1(S) and V–B1(T) complexes adopt a trigonal pyramidal geometry around the vanadium



Scheme 1 Possible conformations arising from the coordination between the NHC ligand and the $M[Cl(CO)_2]$ fragment

Table 1 Selected parameters for (NHC)V[Cl(CO)₂] complexes

Isomer spin state	V–B1(S) $S=0$	V–B1(T) $S=1$	V–B2(S) $S=0$	V–B2(T) $S=1$
ΔE_{HL1}	0.02	–	0.20	–
ΔE_{HL2}	0.68	–	1.44	–
ΔE_1	22.48	19.53	8.72	0.0
ΔE_2	33.20	16.58	7.63	0.0
V–C(1)	2.113	2.111	2.047	2.094
V–Cl	2.264	2.256	2.224	2.258
C(1)–V–Cl	105.7	112.5	122.4	106.8
C(1)–V–C'(1)	90.2	93.3	82.2	92.3
C(1)–V–C'(2)	90.2	93.3	108.8	94.5
Spin density	–	2.023	–	1.913
$\langle S^2 \rangle$	–	2.241	–	2.146
<i>Natural population of vanadium atom</i>				
V	0.24 (0.31)	0.31 (0.42)	0.24 (0.36)	0.35 (0.41)
<i>Natural electronic configuration</i>				
BP86	$4s^{0.32}3d^{4.43}4p^0$	$4s^{0.36}3d^{4.30}4p^0$	$4s^{0.37}3d^{4.37}4p^{0.02}$	$4s^{0.37}3d^{4.26}4p^{0.02}$
B3LYP	$4s^{0.31}3d^{4.37}4p^0$	$4s^{0.35}3d^{4.19}4p^0$	$4s^{0.40}3d^{4.22}4p^{0.01}$	$4s^{0.37}3d^{4.19}4p^{0.01}$

HOMO–LUMO gaps are given in eV (ΔE_{HL1} (BP86) and ΔE_{HL2} (B3LYP)), relative energies between isomers are given in kcal/mol (ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP)), and bond distances are in Å. Values in parentheses are of B3LYP

cation V(I) showing resemblances with open OC–V–CO angles of about 180° and lying above their homologous of the unsymmetrical structures. The V–B1(S) structure displays a small HOMO–LUMO gap of 0.15 (BP86) or 0.68 eV (B3LYP). For both V–B1(T) and V–B2(T), the two unpaired electrons are mainly localized on the vanadium ion as evidenced by the spin density values of 2.02 and 1.91 as given in Table 1.

The electronic configuration of the metal in all vanadium cases shows significant donation (depopulation of

the 3d AO) and backdonation into the 4s AO (population of the 4s AO) as given in Table 1.

The elongation of N–C bond lengths from 1.378 in free ligand to 1.383 Å in V–B2(S) is consistent with the π -backbonding from the filled orbitals of the metallic fragment into the vacant π^* C–N ones of the carbene fragment.

It is important to note that the energy barriers of the rotation of the V[Cl(CO)₂] fragment for this kind of compounds are in the range of 17–33 kcal/mol; thus, the

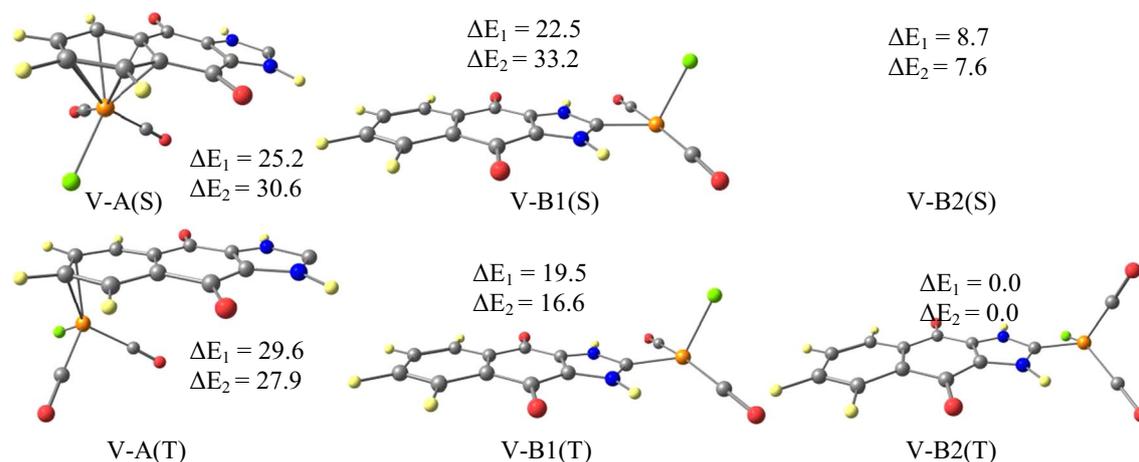


Fig. 2 BP86-optimized structures for (NHC)V[Cl(CO)₂] complexes. S and T designated the singlet and triplet spin states, respectively. Relative energies between isomers ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) are given in kcal/mol

rotational movement changes the stability order between the isomers favouring the unsymmetrical structures.

Despite its full η^6 -coordination mode, the V–A(S) and V–A(T) species are found high in energy by both BP86 and B3LYP used methods exhibiting a small HOMO–LUMO gap of 0.26 (BP86), but large one of 1.74 eV (B3LYP) is obtained very high in energy than the global minimum V–B2(T) of triplet spin state.

5 Manganese and rhenium complexes

The optimized structures of the NHC ligand coordinated to the M[Cl(CO)₂] (M=Mn and Re) of A, B1 and B2 ones showed discrepancies with regard to the stability order between isomers in each case (Table 2, Fig. 3). The Mn and Re metals of group VII have not the same ground state as illustrated in table and figure, where numerous works have been reported with Mn and Re in low oxidation state +I [11].

Table 2 Selected parameters for (NHC)M[Cl(CO)₂] (M=Mn, Re) complexes

Isomer spin state	Mn–B1(S) S=0	Mn–B1(T) S=1	Mn–B2(S) S=0	Mn–B2(T) S=1	Re–B1(S) S=0	Re–B1(T) S=1	Re–B2(S) S=0	Re–B2(T) S=1
$\Delta E_{\text{HL}1}$	0.35	–	0.22	–	1.00	–	0.45	–
$\Delta E_{\text{HL}2}$	1.80	–	2.42	–	2.27	–	1.74	–
ΔE_1	20.7	5.9	17.5	0.0	0.0	34.2	25.8	33.6
ΔE_2	28.66	6.5	17.9	0.0	0.0	38.0	32.3	32.6
M–C(1)	1.898	2.054	2.050	2.64	2.008	2.006	2.212	2.198
M–Cl	2.236	2.293	2.255	2.320	2.298	2.275	2.404	2.449
C(1)–M–Cl	109.6	177.2	90.7	87.3	118.3	118.1	85.6	84.9
C(1)–M–C'(1)	92.9	92.2	173.3	176.1	89.5	126.5	177.3	177.1
C(1)–M–C'(2)	92.9	92.2	93.6	97.7	89.5	126.5	92.6	98.2
Spin density	–	2.352	–	2.321	–	0.352	–	1.960
$\langle S^2 \rangle$	–	2.174	–	2.078	–	2.005	–	2.011
<i>Natural population of the metal</i>								
Metal charge	0.01 (0.12)	0.24 (0.28)	0.07 (0.34)	0.31 (0.40)	0.23 (0.26)	0.33 (0.39)	0.25 (0.29)	0.37 (0.41)
<i>Natural electronic configuration of the metal</i>								
BP86	4s ^{0.37} 3d ^{6.60}	4s ^{0.40} 3d ^{6.34}	4s ^{0.37} 3d ^{6.56}	4s ^{0.39} 3d ^{6.27}	6s ^{0.52} 5d ^{6.27}	6s ^{0.50} 5d ^{6.18}	6s ^{0.45} 5d ^{6.32}	6s ^{0.56} 5d ^{6.05}
B3LYP	4s ^{0.36} 3d ^{6.50}	4s ^{0.38} 3d ^{6.32}	4s ^{0.32} 3d ^{6.32}	4s ^{0.37} 3d ^{6.19}	6s ^{0.50} 5d ^{6.25}	6s ^{0.48} 5d ^{6.14}	6s ^{0.44} 5d ^{6.29}	6s ^{0.54} 5d ^{6.04}

HOMO–LUMO gaps are given in eV ($\Delta E_{\text{HL}1}$ (BP86) and $\Delta E_{\text{HL}2}$ (B3LYP), relative energies between isomers are given in kcal/mol (ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP), and bond distances are in Å. Values in parentheses are of B3LYP

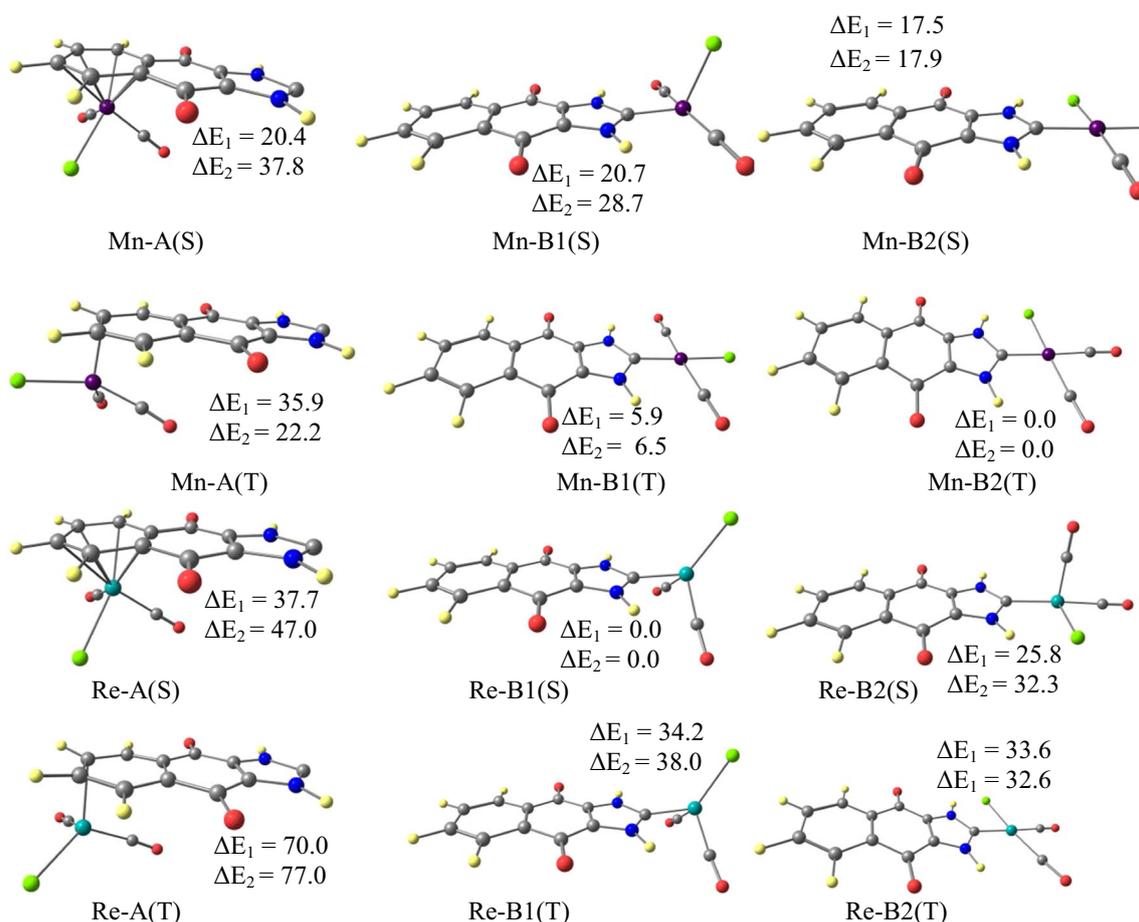


Fig. 3 BP86-optimized structures for $(\text{NHC})\text{M}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) complexes. S and T designate the singlet and triplet spin states, respectively. Relative energies between isomers ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) are given in kcal/mol

For the manganese element, the ground state corresponds to a triplet state whatever the coordinated site obtained by both BP86 and B3LYP methods. Indeed, the Mn–B2(T) triplet structure obtained without symmetry constraints is found as the global minimum calculated more stable than its homolog of singlet state by 17.5 (BP86) and 17.9 kcal/mol (B3LYP). Both Mn–B2(S) and Mn–B2(T) exhibit comparable square planar geometry around the Mn(I) metal cation corresponding to a deficient 14-MVE configuration. Furthermore, the symmetrical isomers of conformation B1, merely Mn–B1(S) and Mn–B1(T) are found less stable than the global minimum by 20.7 and 5.9 (BP86) or 28.7 and 6.5 kcal/mol (B3LYP), respectively. Unlike, for the rhenium structures, the ground state is the symmetrical Re–B1(S) of singlet spin state exhibiting large HOMO–LUMO gap of 1.00 (BP86) or 2.27 eV (B3LYP), in accordance with the $\Delta E_{S/T}$ energy splitting of 34.2 (BP86) or 38.0 kcal/mol (B3LYP). The structures B2 are obtained from those of B1 ones by rotation giving rise to structures less stable regardless the spin state. Indeed, the Re–B1(S) and Re–B2(S) species of the same

conformation adopt a pseudo-tetrahedral geometry around the Re(I) ion.

The energy barriers of the rotation of the $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ fragment between the isomers of singlet state are 25.0 kcal/mol; the rotational movement changes the stability order between the isomers favouring the symmetrical structure. Thereby, the stability order is shifted in favour of the symmetrical Re–B1(S) singlet state, which adopts a pseudo-tetrahedral geometry around the Re(I) metal cation, with an open C(1)–Re–Cl angle of 119 and 118° and C(1)–Re–CO angle of 90 and 126°, respectively.

The elongation of N–C bond lengths from 1.378 Å in free ligand to 1.392 Å in Mn–B1(S) is consistent with the π -backdonation from the filled orbitals of the $\text{Mn}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ metallic fragment into the vacant π^* C–N ones of the carbene fragment. Similarly, the lengthening of the N–C bond distances from 1.376 Å in Re–B2(S) to 1.389 Å in Re–B1(S) highlights clearly the π -backdonation from the occupied orbitals of the $\text{Mn}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ metallic fragment into the vacant π^* C–N ones of the carbene fragment.

The full η^6 -coordination of the $\text{Mn}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ fragment to the external C6 ring in Mn–A(S) is found high in energy than the global minimum structure by 20.4 (BP86) or 37.8 kcal/mol (B3LYP) displaying Mn–C bond distances in the range 2.163–2.278 Å giving rise to a 18-MVE configuration of the Mn(I) cation.

6 Cobalt and rhodium complexes

For both BP86 and B3LYP methods, the structures B2 are obtained more stable than those of structures A and B1 regardless the spin state (Table 3, Fig. 4). The BP86 method gave the Co–B2(S) singlet state as global minimum despite its small HOMO–LUMO gap of 0.36 eV. However, the Co–B2(T) triplet state is obtained as global minimum by B3LYP. For both BP86 and B3LYP methods, the $\Delta E_{\text{LS/HS}}$ energy splitting of about 6 kcal/mol suggests their interconversion in solution. It is interesting to note the differences between the structures arising from the rotation of the $\text{Co}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ fragment in each case. As can be seen from the structures displayed in Fig. 4, in the Co–B2(S) complex, the $\text{Co}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ moiety adopts a square planar geometry evidenced by C(1)–Co–C'(1) and C–Co–Cl angles of 90° and 176° (linear angle), respectively, while in the Co–B2(T) structure, the $\text{Co}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ moiety is in a distorted tetrahedral geometry. Likewise for Co–B1(S) and Co–B1(T), the $\text{Co}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ moiety is in different environment, which is a distorted square planar in the former placing two of donors

ligands above and two others below the plane containing the cobalt anion witnessed by the C(1)–Co–C'(1) of 94° and the C–Co–Cl angles of about 176° and distorted tetrahedral in the latter affording to the ligands to minimize the inter-ligands repulsions. The lengthening of the N–C bond distances from 1.378 Å in free ligand to 1.381 Å in Co–B1(S) points out the π -backbonding from the occupied orbitals of the $\text{CoCl}(\text{CO})_2$ metallic fragment into the vacant π^* C–N ones of the NHC ligand.

For the Rh species, the most stable structure corresponds to the unsymmetrical Rh–B2(S) one with planar structure due to the square planar geometry around the Rh ion (Cl–Rh–CO angle of 175°). This Rh–B2(S) global minimum displays significant HOMO–LUMO gap of 0.96 (BP86) and 2.48 eV (B3LYP) reproducing the experimental geometrical parameters [55], while all other isomers of conformations A, B1 and B2 are found high in energy as gathered in Table 3 and illustrated in Fig. 4. Both Co(I) and Rh(I) cations attain the 16-MVE configuration.

7 Copper complexes

Both BP86 and B3LYP methods gave the singlet spin state Cu–B2(S) structure as the global minimum as clearly shown in Table 4 and Fig. 5. The Cu–B2(S) structure obtained without symmetry constraints is found as the global minimum exhibiting a considerable HOMO–LUMO gap of 1.17 (BP86) or 2.67 eV (B3LYP) giving rise to Cu(I) centre of

Table 3 Selected parameters for (NHC)M[Cl(CO)₂] (M=Co, Rh) complexes

Isomer spin state	Co–B1(S) S=0	Co–B1(T) S=1	Co–B2(S) S=0	Co–B2(T) S=1	Rh–B1(S) S=0	Rh–B1(T) S=1	Rh–B2(S) S=0	Rh–B2(T) S=1
ΔE_{HL}	0.61	–	0.36	–	0.69	–	0.93	–
$\Delta E_{\text{HL}2}$	2.00	–	2.26	–	2.09	–	2.48	–
ΔE_1	9.6	23.5	0.0	6.9	13.2	48.8	0.0	36.6
ΔE_2	17.3	18.1	6.6	0.0	13.9	53.2	0.0	35.3
M–C(1)	1.880	1.982	1.958	1.998	2.014	2.032	2.095	2.126
M–Cl	2.231	2.282	2.262	2.227	2.417	2.392	2.432	2.468
C(1)–M–Cl	166.2	104.3	90.0	98.8	177.5	176.0	86.9	88.5
C(1)–M–C'(1)	94.5	103.1	175.9	101.2	95.0	94.0	175.0	98.3
C(1)–M–C'(2)	94.5	103.1	90.6	101.0	95.0	94.0	91.0	99.7
Spin density	–	1.588	–	1.653	–	0.315	–	1.182
$\langle S^2 \rangle$	–	2.022	–	2.022	–	2.005	–	2.004
<i>Natural population of the metal</i>								
Metal charge	0.17 (0.18)	0.95 (1.17)	0.09 (0.12)	0.56 (0.68)	0.06 (0.04)	0.25 (0.34)	0.06 (0.07)	0.46 (0.50)
<i>Natural electronic configuration</i>								
BP86	$4s^{0.44}3d^{8.38}$	$4s^{0.21}3d^{3.33}$	$4s^{0.42}3d^{7.98}$	$4s^{0.42}3d^{7.98}$	$5s^{0.53}4d^{8.41}$	$5s^{0.27}4d^{3.97}$	$5s^{0.53}4d^{8.39}$	$5s^{0.39}4d^{8.13}$
B3LYP	$4s^{0.43}3d^{8.39}$	$4s^{0.20}3d^{3.12}$	$4s^{0.44}3d^{8.41}$	$4s^{0.41}3d^{7.87}$	$5s^{0.52}4d^{8.43}$	$5s^{0.26}4d^{3.89}$	$5s^{0.52}4d^{8.40}$	$5s^{0.38}4d^{8.10}$

HOMO–LUMO gaps are given in eV (ΔE_{HL_1} (BP86) and ΔE_{HL_2} (B3LYP), relative energies between isomers are given in kcal/mol (ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) and bond distances are in Å. Values in parentheses are of B3LYP

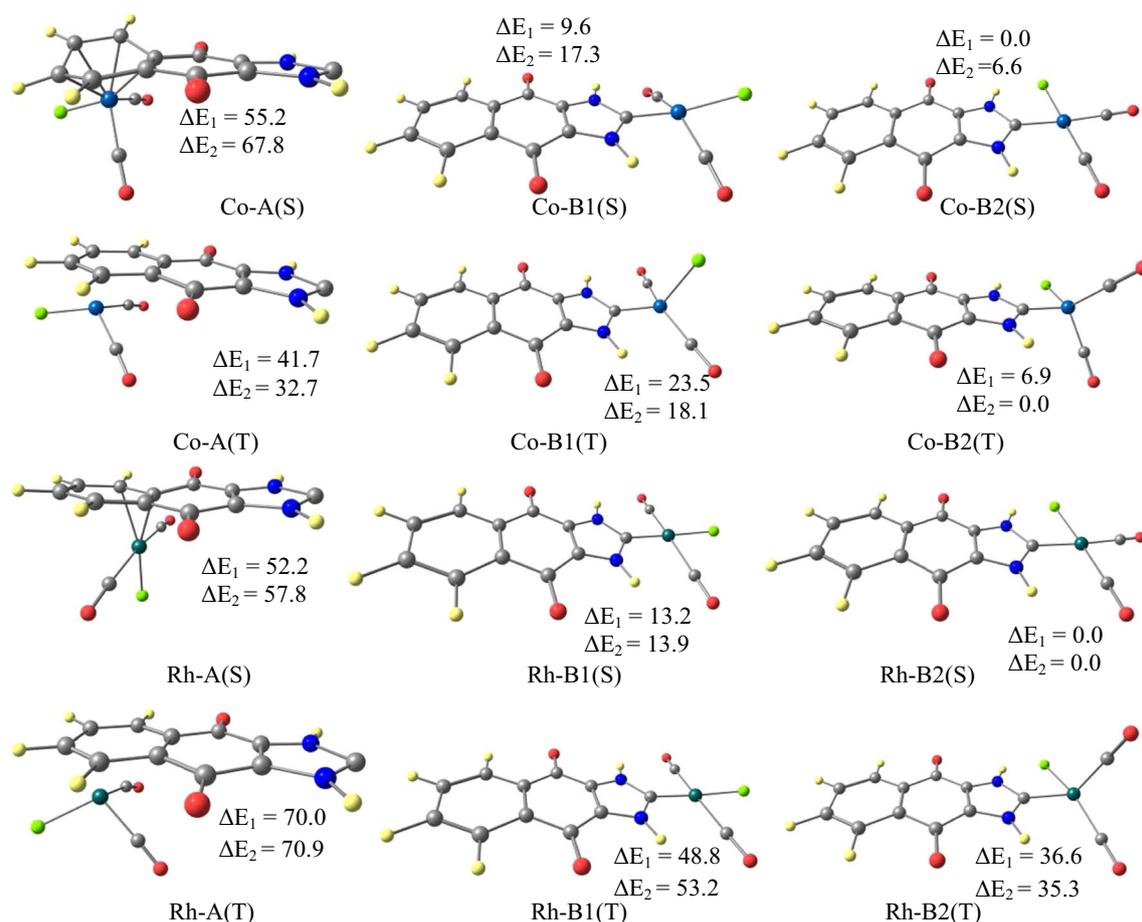


Fig. 4 BP86-optimized structures for $(\text{NHC})\text{M}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}$) complexes. S and T designate the singlet and triplet spin states, respectively. Relative energies between isomers ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) are given in kcal/mol

18-EVM configuration in a pseudo-tetrahedral environment. The natural population was evaluated to be +0.79 (BP86) or +0.78 (B3LYP), in agreement with the depopulation of 4s and 3d orbitals and very weak population of 4p one as illustrated in Table 4. The relatively long Cu–Cl bond distance of 2.389 Å (BP86) is in accordance with the atomic radii of Cu and Cl elements.

The passage from the global minimum Cu–B2(S) of singlet state to the Cu–B2(T) triplet structure leads to a structural modifications that consist of shortening of V–Cl bond distances from 2.389 to 2.307 Å and corresponding to the opening of C(1)–Cu–C'(1) and Cl–Cu–C'(1) angles giving rise to a square planar geometry around the Cu(I) metal cation. Indeed, this isomer is modelled less stable than the global minimum by 49.7 (BP86) or 55.3 kcal/mol (B3LYP). The rotation of the Cu[Cl(CO)₂] moiety leading to the symmetrical Cu–B1(S) isomer is accompanied by a loss of the total bonding energy (Table 4). The symmetrical Cu–B1(S) structure is found less stable by 6.9 (BP86) or 6.6 kcal/mol (B3LYP), showing the influence of the rotation of the Cu[Cl(CO)₂], and both isomers are not on a flat

potential energy. A comparison of the N–C bond distances within the NHC ligand gives rise to a weak π -backbonding in the Cu–B1(S) (1.370 Å) than in Cu–B2(S) (1.363 Å).

Surprisingly, there is no coordination between the CoCl(CO)₂ moiety and the external C6 ring, while a η^2 -coordination would provide the copper cation the 18-MVE configuration.

8 Energy decomposition analysis and bonding

In order to elucidate the bonding between the NHC ligand and the $\text{M}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Co}, \text{Rh}$ and Cu) metallic fragment, the Morokuma–Ziegler [56–58] energy decomposition analysis (EDA) was applied for all complexes of singlet spin state. (The EDA method is well detailed in the literature.) The total bonding energy between fragments is formulated as the sum of three components: the Pauli repulsion (ΔE_{Pauli}), the electrostatic interaction energy (ΔE_{elstat}) and the orbital interaction energy (ΔE_{orb}) for BP86 and

Table 4 Selected parameters for (NHC)Cu[Cl(CO)₂] complexes

Isomer spin state	Cu–B1(S) <i>S</i> =0	Cu–B1(T) <i>S</i> =1	Cu–B2(S) <i>S</i> =0	Cu–B2(T) <i>S</i> =1
ΔE_{HL1} (eV)	0.52	–	1.17	–
ΔE_{HL2} (eV)	2.08	–	2.67	–
ΔE_1	6.9	28.9	0.0	49.7
ΔE_2	6.6	56.0	0.0	55.3
Cu–C(1)	2.033	2.002	2.037	2.004
Cu–Cl	2.319	2.258	2.389	2.307
C(1)–Cu–Cl	104.5	105.6	94.6	90.8
C ₍₁₎ –Cu–C'(1)	118.3	111.9	117.7	170.0
C(1)–Cu–C'(2)	118.3	111.9	120.3	95.2
Spin density	–	0.104	–	0.42
$\langle S^2 \rangle$	–	2.005	–	2.003
<i>Natural population of copper atom</i>				
Cu	0.80 (0.78)	0.87 (0.92)	0.79 (0.78)	0.91 (1.01)
<i>Electronic configuration of copper</i>				
BP86	4S ^{0.47} 3d ^{9.67} 4p ^{0.05}	4S ^{0.48} 3d ^{9.60} 4p ^{0.05}	4S ^{0.48} 3d ^{9.67} 4p ^{0.05}	4S ^{0.49} 3d ^{9.53} 4p ^{0.07}
B3LYP	4S ^{0.44} 3d ^{9.73} 4p ^{0.04}	4S ^{0.45} 3d ^{9.59} 4p ^{0.04}	4S ^{0.45} 3d ^{9.73} 4p ^{0.04}	4S ^{0.45} 3d ^{9.46} 4p ^{0.08} 4S ^{0.45} 3d ^{9.46} p ^{0.08}

HOMO–LUMO gaps are given in eV (ΔE_{HL1} (BP86) and ΔE_{HL2} (B3LYP)), relative energies between isomers are given in kcal/mol (ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP)), and bond distances are in Å. Values in parentheses are of B3LYP

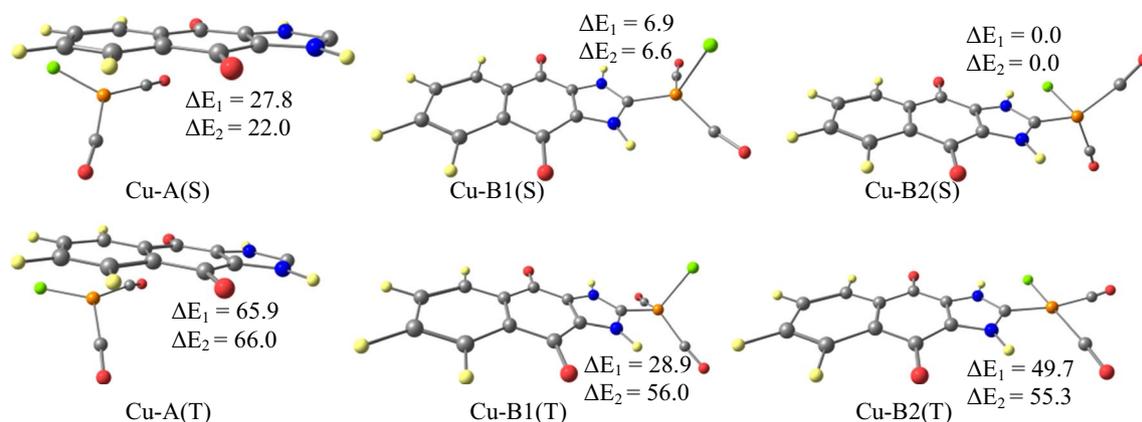


Fig. 5 BP86-optimized structures for (NHC)Cu[Cl(CO)₂] complexes. S and T designate the singlet and triplet spin states, respectively. Relative energies between isomers ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) are given in kcal/mol

B3LYP methods (the results are given in Table 5): $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

The ΔE_{int} bonding energies between the interacting fragments are negative synonymous of stabilizing effects for the studied complexes. For the complexes of the first-row transition metals (V, Mn, Co and Cu), the bonding interaction reaches its maximum for the symmetrical Mn–B1(S) complex against its minimum for the Cu–B1(S) one. The evolution of the ΔE_{int} bonding energy in function of the metal valence electrons is represented in Fig. 6a, b, illustrating its diminishing from vanadium to manganese; thereafter, it slightly increases for cobalt, attaining its highest value

for copper. As can be seen from Table 5, the positive Pauli repulsive interaction is overbalanced by the attractive interaction regrouping the electrostatic and orbital components. The attractive contribution is governed by the electrostatic one, which ranges from 66% (two-third) to 75% (three quarter) of the stabilizing total attractive energy ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) comparable to the results obtained for organometallic complexes [59, 60]. However, the findings of Table 5 show strong interactions between fragments of rhenium element in Re–B1(S) complex attaining -3.96 eV, compared to that encountered in Mn–B1(S) of -2.88 eV for the Mn element belonging to the same group VI (Fig. 6a). The ΔE_{int} for

Table 5 Relevant computed data for the (NHC)M[C(CO)₂] (M = V, Mn, Re, Co, Rh, Cu) series

	V-B1 (S)	V-B2 (S)	Mn-B1 (S)	Mn-B2 (S)	Re-B1 (S)	Re-B2 (S)	Co-B1 (S)	Co-B2 (S)	Rh-B1 (S)	Rh-B2 (S)	Cu-B1 (S)	Cu-B2 (S)
ΔE_{int}												
BP86	-2.41	-2.44	-2.88	-2.06	-3.96	-2.61	-2.80	-2.51	-2.76	-2.75	-1.52	-1.90
B3LYP	-2.04	-2.23	-2.34	-2.10	-3.66	-2.35	-2.46	-2.36	-2.58	-2.58	-1.41	-1.75
ΔE_{pauli}												
BP86	3.99	5.05	8.25	5.18	9.70	5.82	6.31	6.01	6.81	6.17	4.18	4.78
B3LYP	3.40	4.21	6.05	5.04	9.23	6.70	5.95	5.68	7.05	6.49	4.17	4.58
ΔE_{elec}												
BP86	-4.23	-4.79	-6.88	-5.00	-8.87	-5.74	-6.05	-5.79	-6.55	-6.14	-4.26	-4.84
B3LYP	-3.80	-4.30	-5.52	-4.99	-8.62	-6.44	-5.78	-5.61	-6.73	-6.39	-4.19	-4.67
ΔE_{orb}												
BP86	-2.18	-2.70	-4.25	-2.24	-4.79	-2.69	-3.05	-2.73	-3.02	-2.79	-1.44	-1.84
B3LYP	-1.64	-2.15	-2.87	-2.15	-4.26	-2.60	-2.63	-2.44	-2.90	-2.68	-1.39	-1.65
<i>NHC frontier orbital occupations</i>												
σ												
BP86	1.53	1.56	1.41	1.52	1.39	1.60	1.39	1.40	1.65	1.68	1.59	1.58
B3LYP	1.83	1.81	1.76	1.79	1.67	1.80	1.76	1.77	1.77	1.78	1.89	1.88
π												
BP86	0.02	0	0.13	0	0.18	0	0.13	0	0.13	0	0.04	0
B3LYP	0.01	0	0.11	0	0.16	0	0.10	0	0.12	0	0.03	0

All energies are in eV

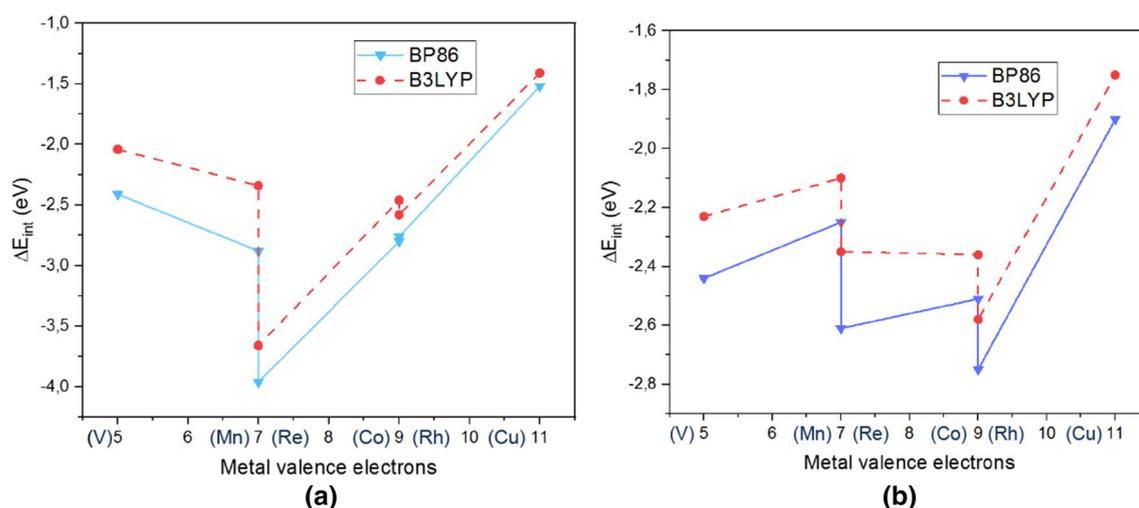


Fig. 6 Variation of interaction energies ΔE_{int} (eV) in function of the metal valence electrons for M-B1(S) (a) and M-B2(S) (b) complexes

Re-B1(S) is composed of 9.23, -8.87 and -4.79 eV (BP86) as Pauli repulsion, electrostatic and orbital contributions, respectively, which are comparable to those obtained by B3LYP method. Indeed, the ΔE_{elstat} amount of -8.87 eV accounts 65% of the total attractive energy ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) against a value of -4.79 eV as ΔE_{orb} corresponding to 35% of ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) contribution. Furthermore, the ΔE_{int} increases to -2.6 eV for the unsymmetrical Re-B2(S) complex displaying its weakness with regard to that of Re-B1(S). For all complexes, the bonding energy strength responds to the following sequence: $\text{Cu} < \text{V} < \text{Rh} \approx \text{Co} < \text{Mn} < \text{Re}$ (BP86). Table 5 shows that the values of ΔE_{elstat} are more important than those of ΔE_{orb} giving rise to a pronounced ionic character than covalent one for all the complexes. It appears that the $\text{Cu}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ of $\Delta E_{\text{orb}} = -1.52$ eV (25%) is the less covalently bonded to the NHC ligand due probably to the large electronegativity's difference between copper and the carbon compared to those between the other metals and the carbon atom of the carbene, while for the vanadium, manganese and rhenium complexes, the ΔE_{orb} corresponds to the more covalently ones.

9 Molecular orbital analysis

The analysis of the molecular orbital populations could provide a deeper understanding into the bonding between the interacting fragments. For both M-B1(S) and M-B2(S) complexes ($M = \text{V}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Co}, \text{Rh}$ and Cu), the natural populations of the NHC frontier orbitals (Table 5) indicate that only one σ -type orbital (HOMO of the NHC fragment) is involved in the electron donation and thus significant participation of this orbital in the bonding regardless the nature of the metal, while the π -backdonation is relatively

more marked for the symmetrical M-B1(S) against weak values for the unsymmetrical M-B2(S) except for the V-B2(S) complex displaying an occupation of 0.12 electrons of the orbital having a $\pi^* \text{C-N}$ character. The understanding of what is happening necessitates a comparison of the molecular orbitals diagrams. In fact, we have considered the symmetrical and the unsymmetrical rhenium complexes as examples, where the molecular orbital diagrams are displayed in Figs. 7 and 8, each constructed from NHC fragment $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ of the (NHC) $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ complexes of C_s and C_1 symmetries. The lowest occupation of this orbital is 1.39 (21a'), which is donating 0.61 (BP86) electrons to the metallic fragment obtained for the symmetrical Re-B1(S) complex followed by that encountered in Co-B1(S) and Mn-B1(S) of 0.60 and 0.59, respectively. However, these interactions are relatively less strong in the symmetrical analogous species, where their corresponding V, Rh and Cu are weakly interacting with electron donation of 0.47, 0.35 and 0.41. In opposition, one of the lowest vacant orbitals [23a' of $\pi^* (\text{C-N})$ nature] receives 0.18 (BP86) or 0.16 (B3LYP) electrons from the $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ metallic fragment, in agreement with the elongation of the N-C bond length as discussed above due to the π -backbonding occurred between the occupied d metallic orbital and the orbital of π^* character of the NHC fragment. The NHC ligand in Co-B1(S) behaves similarly with regard to the electron donation, but with different capabilities of π -backdonation as given in Table 5. However, the weak π -backdonation values into the vacant orbital of NHC ligand for unsymmetrical complexes M-B2(S) in the range 0.02–0.12 are due to the orientation of the orbital 21a of the $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ fragment, which is almost perpendicular to the orbital 40a of the NHC fragment that does not allow interactions.

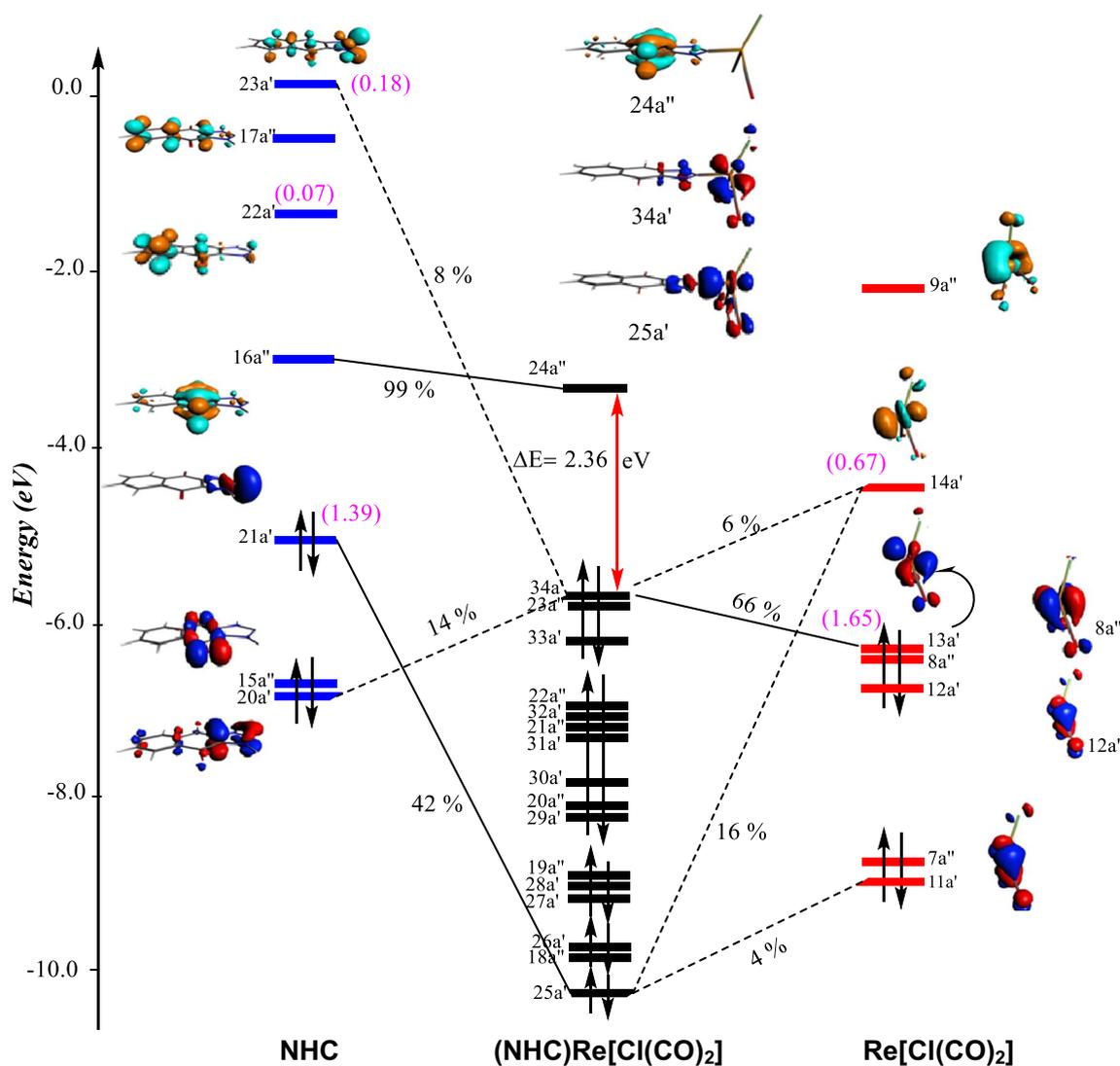


Fig. 7 Molecular orbital interaction diagram for $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ of C_s symmetry. The populations of the interacting orbitals are in parentheses, and their contribution percentages are given

The electron π -backdonation follows the sequence $\text{V} < \text{Cu} < \text{Mn} \approx \text{Co} \approx \text{Rh} < \text{Re}$. Consequently, the orbitals' populations show that the electron π -backdonation is less important than the electron donation for all studied complexes as gathered in Table 5.

It is worth noting that for the symmetrical $\text{M}-\text{B1}(\text{S})$ species, the interactions are dominated by those of σ -type ($\approx 85\%$) comparable to those calculated in previous works [14], while those of π ones are less important (10–15%) whose are negligible in the unsymmetrical ones (less than 7%) except for the vanadium complex.

10 Conclusion

The metal cation coordinated to the carbene centre of the five-membered ring of the NHC ligand is in pseudo-tetrahedral, trigonal pyramidal or square planar geometry depending on the nature of the metal, the spin state and the orientation of the $\text{M}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ fragment. The obtained results by BP86 and B3LYP functionals show comparable tendencies relative to the geometrical parameters, the stability of the isomers, energy interactions between

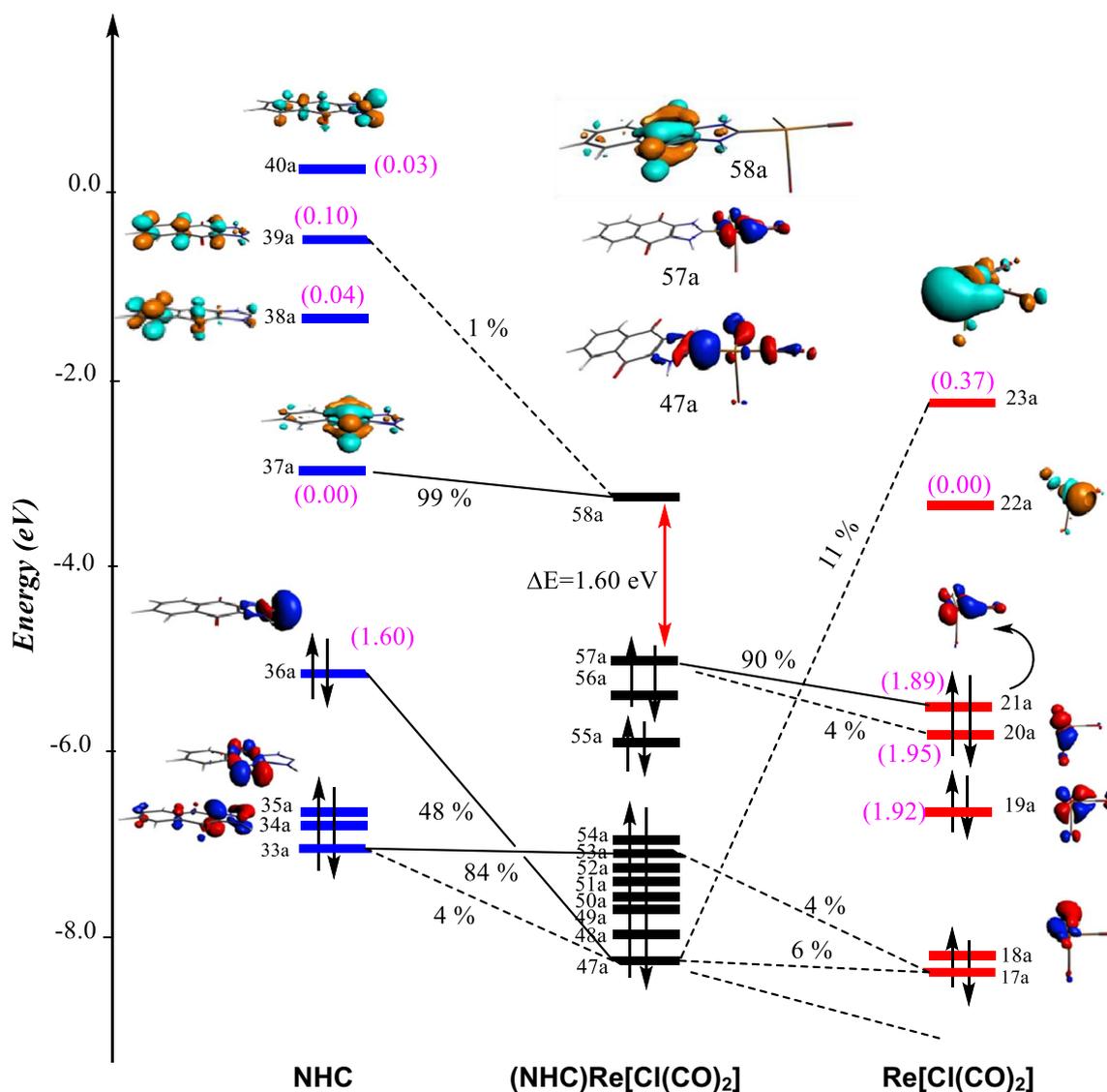


Fig. 8 Molecular orbital interaction diagram for $\text{Re}[\text{Cl}(\text{CO})_2]$ of C_1 symmetry. The populations of the interacting orbitals are in parentheses, and their contribution percentages are given

fragments and the populations of molecular orbitals. The molecular orbital analysis emphasizes strong σ -type interactions both in symmetrical and unsymmetrical species, but variable π interactions between the metal ions and the carbene π^* orbitals. Energy decomposition analysis of the model complexes allowed us to conclude that the interactions are more electrostatic than covalent, where the electrostatic contribution features 65–75% (almost two-third) to the total attractive contribution.

The investigation of π -backbonding from the metallic fragment to the π^* orbitals of NHC ligands is helpful to compare structural parameters in the carbenic C₃N₂ ring in a series of isostructural NHC complexes containing

electron-poor metal (V), electron-moderately rich metals (Mn, Re, Co and Rh) and electron-rich metal (Cu).

The average C–N bond lengths increase from 1.378 Å in free ligand to 1.385–1.396 Å in symmetrical M–B1(S) complexes. These structural changes corroborate the existence of metal–NHC π -backbonding, while structural modifications are negligible for Cu complexes.

It was found that the π -backbonding interactions in these species contribute to approximate 15–20% amongst orbital interaction energies for the symmetrical species, in agreement with the π -backdonation.

Thus, this π -backbonding from metal to the NHC ligand exists, and it would result in an increase in the C–N bond

lengths for the electron-moderately rich metal cations, where the strongest bonding energies are calculated.

It is important to note that there is no π -donation from occupied π N–C orbitals to vacant d ones of the metallic fragment.

Acknowledgements The authors acknowledge the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) for Financial support.

Author contributions The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no competing interest.

References

- Bourissou D, Guerret O, Gabbai FP, Bertrand G (2000) Chem Rev 100:39–91
- Arduengo AJ III (1999) Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew. Acc Chem Res 32:913–922
- Herrmann WA (2002) *N*-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. Angew Chem Int Ed 41:1290–1309
- Cavell KJ, McGuinness DS (2004) Review Redox processes involving hydrocarbylmetal (*N*-heterocyclic carbene) complexes and associated imidazolium salts: ramifications for catalysis. Coord Chem Rev 248:671–681
- Peris E, Crabtree RH (2004) Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer *N*-heterocyclic carbenes. Coord Chem Rev 248:2239–2246
- Weskamp T, Böhm VPW, Herrmann WA (2000) *N*-heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis. J Organomet Chem 600:12–22
- Wanzlick HW, Schonherr H-J (1968) Electronic structure and reactivity of metal carbenes. Angew Chem Int Engl Ed 7:141–142
- Öfele K (1968) Coordination chemistry of organozinc compounds RZnX. J Organomet Chem 12:42–43
- Cardin DJ, Çetinkaya B, Çetinkaya E, Lappert MF (1973) Carbene complexes. Part 1111. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of carbene complexes of 1,3-diorganoimidazolidin-2-ylidenes. J Chem Soc, Dalton Trans 19:1982–1985
- Bellemin-Laponnaz S, Dagonne S (2014) Group 1 and 2 and early transition metal complexes bearing *N*-heterocyclic carbene ligands: coordination chemistry, reactivity, and applications. Chem Rev 114:8747–8774
- Hock SJ, Schaper LA, Herrmann WA, Kühn FE (2013) Group 7 transition metal complexes with *N*-heterocyclic carbenes. Chem Soc Rev 42:5073–5090
- Hahn FE, Jahnke MC, Pape T (2007) Synthesis of pincer-type bis(benzimidazol-2-ylidene) palladium complexes and their application in C–C coupling reactions. Organometallics 26:150–154
- Clarke MJ, Taube H (1975) J Am Chem Soc 97:1397–1403
- Boehme C, Frenking G (1998) Organometallics 17:5801–5809
- Cavallo L, Correa A, Costabile C, Jacobsen H (2005) Steric and electronic effects in the bonding of *N*-heterocyclic ligands to transition metals. J Organomet Chem 690:5407–5413
- Hu X, Tang Y, Gantzel P, Meyer K (2003) Silver complexes of a novel tripodal *N*-heterocyclic carbene ligand: evidence for significant metal-carbene π -interaction. Organometallics 22:612–614
- Hu X, Castro-Rodriguez I, Olsen K, Meyer K (2004) Group 11 metal complexes of *N*-heterocyclic carbene ligands: nature of the metal-carbene bond. Organometallics 23:755–764
- Hillier AC, Sommer WJ, Yong BS, Petersen JL, Cavallo L, Nolan SP (2003) A combined experimental and theoretical study examining the binding of *N*-heterocyclic carbenes (NHC) to the Cp* RuCl (Cp* = η^5 -C5Me5) moiety: insight into stereoelectronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. Organometallics 22:4322–4326
- Viciu MS, Navarro O, Germaneau RF, Kelly RA III, Sommer W, Marion N, Stevens ED, Cavallo L, Nolan SP (2004) Synthetic and structural studies of (NHC)Pd(allyl)Cl complexes (NHC = *N*-heterocyclic carbene). Organometallics 23:1629–1635
- Dorta R, Stevens D, Scott NM, Costabile C, Cavallo L, Hoff CD, Nolan SP (2005) J Am Chem Soc 127:2485
- Scott NM, Dorta R, Stevens ED, Correa A, Cavallo L, Nolan SP (2005) Interaction of a bulky *N*-heterocyclic carbene ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C–H activation and isolation of bare 14-electron Rh(III) and Ir(III) complexes. J Am Chem Soc 127:3516–3526
- Chekkal F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2013) Structural and spin diversity of M (indenyl) 2 transition-metal complexes: a DFT investigation. New J Chem 37:2293–2302
- Farah S, Korichi H, Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2009) The coordination of azepine to transition-metal complexes: a DFT analysis. Inorg Chim Acta 362:3541–3546
- Saiad A, Zouchoune B (2015) Electronic structure and bonding analysis of transition metal sandwich and half-sandwich complexes of the triphenylene ligand. Can J Chem 93:1096–1108
- Farah S, Ababsa S, Benhamada N, Zouchoune B (2010) Theoretical investigation of the coordination of dibenzazepine to transition-metal complexes: a DFT study. Polyhedron 29:2722–2730
- Benmachiche A, Zendaoui SM, Bouaoud SE, Zouchoune B (2012) Electronic structure and coordination chemistry of phenanthridine ligand in first-row transition metal complexes: a DFT study. Int J Quant Chem 113:985–996
- Farah S, Bouchakri N, Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2010) Electronic structure of bis-azepine transition-metal complexes: a DFT investigation. J Mol Struct Theochem 953:143–150
- Zendaoui SM, Zouchoune B (2016) Coordination chemistry of mixed M(benzene)(cyclopentadienyl) sandwich complexes: electronic properties and bonding analysis. New J Chem 40:2554–2564
- Zouchoune B, Mansouri L (2017) Electronic structure and UV–Vis spectra simulation of square planar bis(1-(4-methylphenylazo)-2-naphthol)-transition metal complexes [M(L)2]x (M = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag). Struct Chem 30(3):691–701
- Tabrizi L, Zouchoune B, Zaiter A (2018) Experimental and theoretical investigation of cyclometallated platinum(II) complex containing adamantanemethylcyanamide and 1,4-naphthoquinone derivative as ligands). RSC Adv 9:287–300
- Tabrizi L, Zouchoune B, Zaiter A (2019) Theoretical and experimental study of gold (III), palladium (II), and platinum (II) complexes with 3-((4-nitrophenyl) thio) phenylcyanamide and 2,2'-bipyridine ligands. Inorg Chim Acta 499:119211
- Merzoug M, Zouchoune B (2018) Molecular models of monometallic-phenazine sandwich complexes M (phz)(2)(M = Ti, Cr, Fe and Ni; phz = C12H8N2): a DFT investigation. J New Tech Mat 8:44–54

33. ADF2016, SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands
34. Baerends EJ, Ellis DE, Ros PJCP (1973) Self-consistent molecular Hartree–Fock Slater calculations I. The computational procedure. *Chem Phys* 2:41–51
35. TeVelde G, Baerends EJ (1992) Numerical integration for polyatomic systems. *J Comput Phys* 99:84–98
36. Guerra CF, Snijders JG, teVelde GT, Baerends EJ (1998) Towards an order-N DFT method. *Theor Chem Acc* 99(6):391–403
37. Bickelhaupt FM, Baerends EJ (2000) Kohn–Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Rev Comput Chem* 15:1–86
38. TeVelde GT, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, van Gisbergen SJ, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931–967
39. Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* 58:1200–1211
40. Becke AD (1986) Density functional calculations of molecular bond energies. *J Chem Phys* 84:4524–4529
41. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100
42. Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33:8822–8824
43. Perdew JP (1986) Erratum: density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 34:7406
44. Becke AD (1993) Becke’s three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J Chem Phys* 98:5648–5652
45. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789
46. vanLenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1993) Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J Chem Phys* 99:4597–4610
47. vanLenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1994) Relativistic total energy using regular approximations. *J Chem Phys* 101:9783–9792
48. vanLenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1999) Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J Chem Phys* 110:8943–8953
49. Versluis L, Ziegler T (1988) The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration. *J Chem Phys* 88:322–328
50. Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. *J Chem Phys* 96:9005–9012
51. Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls. *J Phys Chem* 96:6937–6941
52. Wiberg KB (1968) Application of the pople–santry–segal CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron* 24:1083–1096
53. Weinhold F, Landis CR (2005) Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge University Press, Cambridge
54. Weinhold F, Glendening ED (2001) NBO 5.0 program manual: natural bond orbital analysis programs. Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI 53706
55. Sanderson MD, Kamplain JW, Bielawski CW (2006) Quinone-annulated *N*-heterocyclic carbene transition-metal complexes: observation of π -backbonding using FT-IR spectroscopy and cyclic voltammetry. *J Am Chem Soc* 128:16514–16515
56. Morokuma K (1971) Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O H–O hydrogen bond in $\text{H}_2\text{CO H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{CO 2H}_2\text{O}$. *J Chem Phys* 55:1236–1244
57. Ziegler T, Rauk A (1979) Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as σ donors and π acceptors. A theoretical study by the Hartree–Fock–Slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1755–1759
58. Ziegler T, Rauk A (1979) A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper (1+), silver (1+), gold (1+), platinum (0) or platinum (2+) and ethylene, based on the Hartree–Fock–Slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1558–1565
59. Zaiter A, Zouchoune B (2018) Electronic structure and energy decomposition of binuclear transition metal complexes containing β -diketiminato and imido ligands: spin state and metal’s nature effects. *Struct Chem*. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1112-6>
60. Mecheri S, Zouchoune B, Zendaoui SM (2020) Bonding and electronic structures in dinuclear (X)[(Ind)M₂L₂] complexes (M = Ni, Pd, L = CO, PET₃, X = Cl, Allyl, Ind = indenyl, Cp = cyclopentadienyl): analogy between four-electron donor ligands. *Theor Chem Acc*. <https://doi.org/10.1007/s00214-019-2526-y>

Publisher’s Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Résumé

(Anglais, arabe et français)

Abstract

The thesis subject deals from a theoretical point of view with the mode of coordination and the electronic structure of transition metal complexes with carbenic ligands according to the nature of the metal. Several coordination sites are possible giving rise to several isomers classified between them according to their relative energies.

The calculation method used is the density functional theory (DFT) for the whole series of complexes studied; using the two programs; ADF using the TZP base and GAUSSIEN 09 using the base 6-31 ++ G ** with the hybrid functional groups B3LYP, B3PW91 and non-hybrid BP86, PW91PW91. Visualizations and representations of molecular structures were made using the Molden, Gaussview and Molekel programs.

The manuscript covers four parts. The first is an introduction to density functional theory (DFT). The 2nd and 3rd part study the molecular and electronic structure of carbene and metal complexes of the type : $[M(CO)_2Cl(NHC)]$ of which M: (M = V, Mn, Co, Re and Rh) and NHC: (NHC= C_3N_2 , or $N_2H_6C_{11}O_2$) and the 4th part only talks about molecular structures of some copper complexes (Correlation study)

We have studied in all cases the different carbene-metal bonds, they have shown at the end that they are stronger in the elements moderately rich in electrons like: (Re) than in the elements rich in electrons like : (Cu) .

Keywords

Functional Density - Electronic Structures- hybrid functional- non-hybrid functional

ملخص

يتناول موضوع الرسالة من وجهة نظر نظرية طريقة التنسيق والبنية الإلكترونية للمركبات المعدنية الانتقالية مع روابط الكربينات وفقا لطبيعة المعدن. هناك العديد من مواقع التنسيق التي يمكن أن تؤدي إلى ظهور العديد من المتراكبات المصنفة بينها حسب طاقاتها النسبية. طريقة الحساب المستخدمة هي نظرية دالة الكثافة (DFT) وهذا بالنسبة لكل المجمعات المدروسة؛ باستخدام البرنامجين؛ ADF والقاعدة TZP و GAUSSIEN 09 والقاعدة 31-6 ** G ++ مع المجموعات الوظيفية الهجينة B3LYP و B3PW91 و BP86 غير الهجين، PW91PW91 تم الصور والتمثيلات للهياكل الجزيئية باستخدام برامج Molden, Gaussview, Molekel.

المخطوطة تغطي أربعة أجزاء. الأول هو مقدمة لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) يدرس الجزء الثاني والثالث التركيب الجزيئي والإلكتروني لمركبات الكاربين والمعدن من النوع [M (CO)₂Cl(NHC)]: منها M: (M = V و Mn و Co و Re و Rh) و C₃N₂: NHC ، أو (N₂H₆C₁₁O₂) والجزء الرابع يتحدث فقط عن الهياكل الجزيئية لبعض مجمعات النحاس (دراسة الارتباط)

لقد درسنا في جميع الحالات الروابط المعدنية الكاربينية المختلفة، وقد وجدنا ان الرابطة تكون أقوى في العناصر المعتدلة الغنية بالإلكترونات (Re) مقارنة بالعناصر الغنية بالإلكترونات مثل (Cu).

الكلمات المفتاحية

المجموعات الوظيفية غير الهجينة - المجموعات الوظيفية الهجينة - البنية الإلكترونية - دالة الكثافة

Résumé

Le sujet de thèse traite d'un point de vue théorique le mode de coordination et la structure électronique des complexes de métaux de transition aux ligands carbéniques en fonction de la nature du métal. Plusieurs sites de coordinations sont possibles donnant lieu à plusieurs isomères classés entre eux en fonction de leurs énergies relatives.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour toute la série de complexes étudiée à l'aide des deux programmes ; ADF en utilisant la base TZP et GAUSSIEN09 en utilisant la base 6-31++G** avec les fonctionnelles hybrides B3LYP, B3PW91 et non hybrides BP86, PW91PW91. Les visualisations et les représentations des structures moléculaires ont été effectuées à l'aide des programmes Molden, Gaussview et Molekel.

Le manuscrit porte sur quatre parties, la première est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La deuxième et la troisième partie étudient la structure moléculaire et électronique du carbène et les complexes métalliques de type : $[M(CO)_2Cl(NHC)]$ dont M : (M= V, Mn, Co, Re et Rh) et NHC : (NHC = C_3N_2 ou $N_2H_6C_{11}O_2$) et la quatrième partie parle uniquement de structures moléculaires de quelques complexes de cuivre (Etude de corrélation)

Nous avons étudié dans tous les cas les différentes liaisons. (Re) que dans les éléments riches en électrons comme le Cu

Mots clés

Fonctionnelle de la densité - Structures électroniques- fonctionnelle hybride, fonctionnelle non hybride.