

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

## Mémoire

Présentée par

**Maddi Housny**

Pour obtenir

Le diplôme de : magister

Mention : Chimie Théorique

Intitulée :

*Etude du mode de liaison et de la dynamique en solution de complexes binucléaires dissymétriques du pentalène.*

Soutenue : 11/02/2014

Devant le jury composé de :

Mr C. Boudarene	Professeur	Université de Constantine	Président
Mr B. Zouchoune	Professeur	Université d'Oum El-Bouaghi	Examineur
Mr L. Belkhiri	Professeur	Université de Constantine	Examineur
Mme S. Bendjaballah	M. C	Université de Constantine	Rapporteur

## **Remerciements**

*Adresser ses remerciements est un exercice périlleux, lorsqu'il s'agit d'exprimer la Reconnaissance que l'on porte aux personnes qui ont su vous aider, vous guider de façon désintéressée et vous conseiller à juste titre, au cours d'un long cursus scolaire.*

*A ce titre, j'aimerais tout d'abord adresser mes remerciements à BENDJABALLAH SAIDA ma directrice de thèse et maître de conférences à l'université de Constantine, pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail. Je veux aussi trouver l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience durant ces années de thèse.*

*Je souhaite tout d'abord remercier toutes les personnes qui ont accepté de faire partie du jury de soutenance de ma thèse. A ce titre je remercie Monsieur ZOUCOUNE BACHIR Professeur à l'université de d'OUM El BOUAGHI d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur BOUDAREN CHAWKI Professeur à l'université de Constantine, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette Thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur BELKHIRI LOTFI, professeur à l'université de Constantine Pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier mes collègues, mes amis et les membres de ma famille \*Djimli Noura\* pour leurs encouragements.*

## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE I</b> .....	6
<i>Méthodes de calculs théoriques</i>	
1. Généralités.....	7
2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	8
3. Méthode pour la solution du problème électronique.....	10
3.1. Méthode de Hartree-Fock.....	11
3.2. Méthode post Hartree-Fock : <i>traitement de la corrélation électronique</i> .....	16
4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	18
4.1. Fondements de la théorie.....	18
4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	18
4.3. Méthodologie de Kohn-Sham.....	20
4.4. Fonctionnelles utilisées en DFT.....	21
4.4.1. Approximation locale LDA.....	21
4.4.2. Approximation des gradients généralisés GGA.....	23
4.4.3. Fonctionnelles «hybrides » .....	24
Bibliographie.....	26
<b>CHAPITRE II</b> .....	28
<i>Introduction aux relations entre structure et nombre d'électrons en chimie organométallique</i>	
1. Introduction.....	29
2. Le principe de la couche fermée .....	29
3. La règle des 18 électrons.....	31
Bibliographie.....	35

**CHAPITRE III.....36**

*Le ligand pentalène en chimie organométallique*

1. Introduction.....37

2. Le dianion du pentalène.....37

3. Le formalisme du comptage des électrons.....39

Bibliographie ..... 41

**CHAPITRE IV .....42**

*Etude du mode de liaison de complexes binucléaires  
dissymétriques du pentalène*

1. Introduction ..... 43

2. Etude du complexe  $\{(CO)_5M_2\}$ (pentalène) (M = Co, /NTE=36).....45

2.1. *Syn* - $\{(CO)_5Co_2\}$ (pentalène).....45

2.2. *Anti* - $\{(CO)_5Co_2\}$ (pentalène) .....52

3. Etude du complexe  $\{(CO)_5M_2\}$ (pentalène) (M = Rh, /NTE=36).....56

3.1. *Syn*- $\{(CO)_5Rh_2\}$ (pentalène) .....56

3.2. *Anti* - $\{(CO)_5Rh_2\}$ (pentalène).....61

4. Conclusion et perspectives.....65

Bibliographie .....66

## *Abréviations*

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire

# CHAPITRE I

## Méthodes de calculs théoriques

# 1. Généralités

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps) :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale  $E$  et la fonction d'onde  $\Psi$  du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

L'hamiltonien, pour un système de  $N$  noyaux et  $n_e$  électrons, par exemple pour un agrégat isolé, s'écrit :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{Opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot r_{kl}}_{\text{opérateur de répulsion électrostatique entre les électrons}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \cdot \nabla_{R_A}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur de répulsion électrostatique entre les noyaux}}$$

où les noyaux sont désignés par  $A, B$  et les électrons par  $k, l$ . On utilisera par la suite les unités atomiques: dans ce système d'unités  $m_e = 1$ ;  $\hbar = 1$ ;  $e = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

## 2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

En d'autres termes, pour une conformation  $\mathcal{R}$  donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de  $\mathcal{R}$ . La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(r, R) \Psi_N(R) \quad (1.2)$$

où  $\Psi_N(R)$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\Psi_e(r, R)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $\mathbf{R}$  des noyaux figés,  $r$  et  $R$  étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

On peut faire la séparation suivante :

$$H = H_N + H_e(r, R)$$

avec :

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \text{ opérateur nucléaire}$$



Et 
$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \nabla_k^2 + V(r, R), \quad \text{opérateur électronique}$$

où 
$$V(r, R) = -\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{1}{r_{kl}}$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_e(r, R) \cdot \psi_e(r, R) = \mathcal{E}(R) \cdot \psi_e(r, R) \quad (1.3)$$

La fonction d'onde  $\psi_e(r, R)$  est une fonction propre de l'opérateur électronique  $H_e$  avec la valeur propre  $\mathcal{E}(R)$ , pour des positions  $R$  des noyaux figées. Pour une conformation  $\mathcal{R}$  donnée, l'énergie totale vaut :

$$U(R) = \mathcal{E}(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions  $R$  des noyaux immobiles.

L'ensemble des conformations  $\mathcal{R}$  des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée «surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à  $3N-6$  variables ( $3N-5$  pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de  $U(R)$  et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface BO. La connaissance de la fonction d'onde électronique permet de calculer des propriétés telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique.

Le mouvement des atomes est alors régi par une équation de Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée à partir de l'équation (1.3) :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad (1.4)$$

$U(R)$  joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Connaissant  $U(R)$ , on peut résoudre l'équation nucléaire et avoir accès aux constante de force du système et donc à ses fréquences de vibration. Les méthodes de calculs présentées brièvement dans ce chapitre se placent toutes dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 3. Méthode pour la solution du problème électronique

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\Psi$ ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928 [3], et qui est utilisée dans toutes les méthodes qui suivent, consiste à écrire la fonction multiélectronique  $\Psi(1,2,\dots,n_e)$  en un produit de  $n_e$  spin-orbitales monélectroniques supposées normalisées (Hartree). Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes. La forme la plus simple est :

$$\Psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_{n_e}(n_e) \quad (1.5)$$

où chaque spin-orbitale  $\varphi_i$ , est le produit d'une fonction d'espace  $\varphi_i$ , et d'une fonction de spin

$$\varphi_i(r_i, s_i) = \varphi_i(r_i) \cdot \eta(s_i)$$

La fonction de spin n'admet que 2 formes notées  $\alpha$  pour  $m_{s_i} = 1/2$  et  $\beta$  pour  $m_{s_i} = -1/2$ . On adopte souvent la notion suivante pour une spin-orbitale :

$$\varphi_i \alpha = \varphi_i \text{ et } \varphi_i \beta = \bar{\varphi}_i$$

Hartree et Fock ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n_e$  spin-orbitales [4]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater» :

$$\Psi(1,2, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$  : est le facteur de normalisation.

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales  $\varphi_i$  doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule. Les spins-orbitales sont déterminées en résolvant l'équation (1, 3) sur la base des fonctions (1.6) en utilisant le principe variationnel. Le problème consiste dès lors à rechercher les spin-orbitales qui conduisent à l'énergie la plus basse possible pour le système, ce but est atteint en utilisant la *méthode auto-cohérente de Hartree-Fock* .

### 3.1. Méthode de Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater.

L'énergie moyenne du système définie par  $E_e = \frac{\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ , où  $\Psi$  est un déterminant de Slater s'obtient aisément à partir des règles de Slater. Pour un système à couches fermées contenant  $2n$  électrons, on obtient :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.7)$$

où :  $h_{ii}$  est la partie monoélectronique définie par :

$$h_{ii} = \int \Phi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \Phi_i(1) d\tau_1 \quad (1.8)$$

Les éléments de matrice de la partie biélectronique sont donnés par :

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.9)$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(1) \Phi_i(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2$$

Les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement appelées *intégrales de Coulomb* et *intégrale d'échange*. L'intégrale de coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons.  $J_{ij}$  représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$  respectivement. L'intégrale d'échange  $K_{ij}$  est non nulle seulement si les deux orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$  sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques,  $K_{ij}$  apparaît comme une correction à  $J_{ij}$ .

Le calcul des éléments de matrice  $h_{ii}$ ,  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  nécessite la connaissance des orbitales  $\Phi_i$ . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie en utilisant le principe variationnel.

Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu sous le nom d'équation de Hartree-Fock. Etant donnée une fonction onde d'essai  $\Psi'$  normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire :

$$E' = \langle \Psi' | H_e | \Psi' \rangle \geq E_0$$

où  $E_0$  est l'énergie exacte  $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$ ,  $\Psi$  normée à l'unité. La «meilleure» fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité  $\langle \Psi' | H_e | \Psi' \rangle$ , en conservant la condition de normalisation de la fonction d'onde soit  $\langle \Psi' | \Psi' \rangle = 1$ .

Le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des «*multiplicateurs de Lagrange*». Appliqué au problème de la recherche des orbitales conduisant à l'énergie minimale avec conservation de la norme, le procédé conduit aux «*équations de Hartree-Fock*» :

$$\left[ h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \right] \Phi_i(1) = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \Phi_j(1), i = 1, 2, \dots, n \quad (1.10)$$

où les  $\epsilon_{ij}$  sont les multiplicateur de Lagrange et :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.11)$$

$$J_j(1)\Phi_i(1) = \left\{ \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_2 \right\} \Phi_i(1)$$

$$K_j(1)\Phi_i(1) = \left\{ \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) d\tau_2 \right\} \Phi_j(1)$$

$h(1)$  est l'opérateur mono électronique défini par la relation (1.8), il prend en compte l'opérateur cinétique de l'électron  $\langle\langle 1 \rangle\rangle$  et le potentiel d'interaction avec les noyaux A. Les opérateurs J et K sont définis en (1.11) par leur action sur une orbitale.

Par une transformation orthogonale unitaire des  $\Phi_i$ , on transforme la matrice des multiplicateurs de Lagrange  $[\mathcal{E}_{ij}]$  en une forme diagonale. L'équation (1.10) prend alors la forme d'un problème aux valeurs propres :

$$F(1)\Phi_i'(1) = \mathcal{E}_i \Phi_i'(1) \quad (1.12)$$

où  $F(1)$  est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (1.13)$$

et  $\mathcal{E}_i$  est l'énergie correspondant à l'orbitale  $\Phi_i'$ .

L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliquée aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater donc dans l'équation (1.12) il est bâti sur les orbitales  $\Phi_i$ . On l'exprime en fonction des solutions  $\Phi_i$  que l'on cherche. On se trouve donc en présence d'un ensemble de n équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif.

A partir d'un jeu d'orbitales d'essai on construit l'opérateur :

$$\left[ h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \right]$$

On résout l'équation (1.12) avec cet opérateur, on déduit un nouveau jeu de fonctions  $\Phi_i$ , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence : c'est-à-dire lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. Ce processus est nommé *auto-cohérent* (ou *self-consistent*).

Pour les cas moléculaires on résout de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est l'approximation LCAO (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*) qui consiste à choisir un jeu limité d'orbitales atomiques (OA)  $\chi_\mu$  qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires  $\Phi$ . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, dans l'approximation LCAO, Roothaan [5] a démontré que, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et peuvent ainsi être résolues en utilisant la méthode matricielle habituelle de résolution des problèmes aux valeurs propres. Il s'agit des équations de *Hartree-Fock-Roothaan*.

En posant :

$$\Phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$$

et en reportant dans l'équation de Hartree-Fock on obtient :

$$[F_{\mu\nu} - \epsilon_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}] \cdot [C_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

où  $F_{\mu\nu}$  est la matrice de l'opérateur de Fock définie en (1.12) et  $S_{\mu\nu}$  est la matrice de recouvrement, toutes les deux sont bâties sur les orbitales atomiques  $\chi$ . Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où

leur nom) et le symbole  $\mu$  correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale  $\chi$ .

Avec une base atomique, on évalue les éléments de matrice  $S_{\mu\nu}$  et  $F_{\mu\nu}$ . Puis on diagonalise la matrice  $[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$ , ce qui nous donne un jeu de coefficients  $C_{i\mu}$  à partir desquels on évaluera à nouveau les éléments de matrice de J et K. On répète le procédé itérativement jusqu'à la convergence. Pour initialiser le procédé c'est-à-dire avoir un jeu initial de coefficients  $C_{i\mu}$  on diagonalise la matrice  $[h_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$ .

***Remarque sur les méthodes de calculs basées sur l'approche Hartree-Fock :***

Les méthodes de calculs fondées sur l'approximation de Hartree-Fock utilisent généralement l'approximation LCAO pour des molécules. Les méthodes *non-empiriques* (ou *ab initio*) effectuent une résolution rigoureuse de ces équations en calculant toutes les intégrales à deux électrons présentes dans l'équation de Fock. Les méthodes semi-empiriques négligent quant à elles un grand nombre de ces intégrales, et calculent les autres de manière approchée en faisant intervenir des paramètres ajustables déterminés empiriquement à partir de données expérimentales. Les méthodes semi-empiriques ont une grande importance pour l'étude de gros systèmes avec un grand nombre d'atomes et d'électrons. Elles peuvent aussi servir pour une description qualitative du système étudié.

***3.2. Méthode post Hartree-Fock : traitement de la corrélation électronique***

Dans la théorie Hartree-Fock, valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus basse pouvant être



obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée  $E_{HF}$ . Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte de façon moyenne la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leur positions instantanées. Or dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. Lowdin [6], a défini l'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie «exacte» non-relativiste du système :

$$E_{cor} = E - E_{HF}^e$$

La recherche des fonctions d'onde dans ce cas est plus compliquée que dans le cas Hartree-Fock, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées. En général la fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [7] et l'énergie de corrélation qui en découle est dite « corrélation dynamique ». Les effets de corrélation à longue distance contribuent, quant à eux, à l'énergie de « corrélation non dynamique » (ou statique) et à cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaison. Lorsque ces effets sont faibles, la fonction d'onde HF fournit une bonne description du système et pour évaluer l'énergie de corrélation, des

méthodes post-HF dites « à référence unique » basées sur un seul déterminant, (déterminant de Slater obtenu en Hartree-Fock), suffisent. Par chance, cette situation est la plus répandue (systèmes dans l'état fondamental proche de l'équilibre). Par contre, dans les autres situations, la description mono-déterminantale de la théorie HF est insuffisante (états excités, molécules proches de la dissociation ou états électroniquement quasi-dégénérés). Dès lors, il faut utiliser des méthodes post-HF dites « à multiréférences » (MCSCF, MRCI) dans lesquelles plusieurs déterminants de Slater sont considérés.

## ***4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

### **4.1. Fondements de la théorie**

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [8] et Fermi [9] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [10].

Hohenberg et Kohn, 1964 [10], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(R)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [11] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

### **4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet

état. Cette quantité est désignée par  $\rho(r)$  et sa formule en termes de  $\Psi$ , pour l'électron 1, est :

$$\rho(r_1) = \int \cdots \int |\Psi(r_1, r_2 \cdots r_N)|^2 dr_2 dr_3 \cdots dr_N$$

La densité électronique possède la propriété suivante :

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N ,$$

Où N est le nombre total d'électrons.

**Théorème 1.** Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental  $E_0$ , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en chaque point  $\vec{r}$  du volume moléculaire.  $E_0$  est une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$  et est représentée par  $E_0[\rho]$  avec  $\rho = \rho(\vec{r})$ .

En pratique, on travaille avec la fonctionnelle  $E[\rho]$  écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique  $T_0$  d'un système d'électrons sans interaction entre eux et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r) v(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.14)$$

où  $v(r)$  est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux. La quantité  $E_{xc}[\rho]$  est appelée «énergie d'échange-corrélation» et elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.15)$$

**Théorème 2.** La fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$  est minimale pour la densité exacte. Donc on peut appliquer le principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho d^3\vec{r} = N$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité.

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})],$$

Trouver  $\rho(\vec{r})$  de façon à ce que E soit minimale revient à un problème d'optimisation avec contrainte.

Le calcul de la dérivée, de la fonctionnelle  $E[\rho]$ , donne l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (1.16)$$

### 4.3. Méthodologie de Kohn-Sham

Kohn-Sham ont élaboré une méthode qui consiste à mettre en parallèle l'équation (1.12) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe  $v_{eff}(r)$  :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu$$

Avec le potentiel effectif  $v_{eff}$  :

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\rho)} = v(r) + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + v_{xc}(r) \quad (1.17)$$

où  $v_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho]$ . L'équation (1.17) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $v_{eff}(r)$ .

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équation du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.18)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (1.19)$$

En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif  $v_{eff}(r)$ . En injectant  $v_{eff}(r)$  dans l'expression (1.18) on obtient une nouvelle densité électronique (1.19). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général  $v_{eff}(r)$ . Les théories quantiques Hartree-Fock et Kohn-Sham conduisent toutes les deux à un système d'équations mono-électroniques à résoudre, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, d'une partie de la corrélation électronique (ce que ne fait pas la méthode Hartree-Fock).

#### 4.4. Fonctionnelles utilisées en DFT

Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

##### *Approximation locale LDA*

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn – Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation. L'approximation locale dite «LDA» stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho(r)) dr,$$

où  $\mathcal{E}_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange–corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange–corrélation en deux (énergie d'échange  $\mathcal{E}_x$  et énergie de corrélation  $\mathcal{E}_c$ ) telle que :

$$\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_c$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [12] comme approximation de  $\mathcal{E}_x$  :

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr, \text{ avec}$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [13], de J. P. Perdew et Y. Wang [14] et de S. H. Vosko et collaborateurs [15]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [16]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%) [17]. Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces

travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique: ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

### ***Approximation des gradients généralisées GGA***

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas l'approximation LDA n'est pas adaptée. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange–corrélacion en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange–corrélacion sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc} = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr$$

où  $\mathcal{E}_{xc}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange – corrélacion. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de  $\mathcal{E}_{xc}^{GGA}$ .

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélacion. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [18] et de Perdew et Wang (PW91) [19]. Pour la corrélacion, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [20], de Lee, Yang et Parr (LYP) [21] et de Perdew et Wang (PW91) [19]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

## ***Fonctionnelles «hybrides »***

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [22]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles « half and half» [23]. La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [24]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_{xc}^{HF} - \varepsilon_x^D) + a_x(E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN})$$

où  $E_x^{B88}$  est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke. Les valeurs suivantes pour les trois paramètres  $a_0=0.20$ ,  $a_x=0.72$ , et  $a_c=0.81$  ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [25], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.



### *Succès et limites de la DFT*

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation ..... ) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

## Bibliographie

- [1]. Schrödinger, E.; *Ann. Phys.*; **1926**; 79, 489; Schrödinger, E.; *Ann. Phys.*; **1926**; 79, 361.
- [2]. Born, M.; Oppenheimer, R.; *Ann. Physik.*; **1927**; 84; 457.
- [3]. Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24 ; 89 ;  
Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24; 426.
- [4]. Slater, J. C.; *Phys. Rev.*; 1930; 48; 35; Slater, J. C.; *Adv. Quantum Chem.*; **1972**; 6; 1.
- [5]. Roothaan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.*; **1951**; 23; 69.
- [6]. Löwdin, P.-O.; *Advan. Chem. Phys.*; **1959**; 2; 207.
- [7]. Knowles, P. J.; Schütz, M.; Werner, H. J.; "Ab initio methods for electron correlation in molecules in modern and algorithms of Quantum Chemistry"; publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC); **2000**.
- [8]. Thomas, L. H.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; **1927**; 23;713.
- [9]. Fermi, E. ; *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*; **1927**; 6; 602.
- [10]. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; **1964**; 136; 864.
- [11]. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*; **1965**; 140; 1133.
- [12]. Dirac, P. A. M.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; **1930**; 26; 376.
- [13]. Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B*; **1981**; 23; 5048.
- [14]. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*; **1992**; 45; 13244.
- [15]. Vosko, S. H.; Wilk, L. ; Nusair, M.; *Can. J. Phys.*; **1980**; 58; 1200.
- [16]. Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; *Phys. Rev. Lett.*; **1980**; 45; 566.
- [17]. Chermette, H.; *Coord. Chem. Rev.*; **1998**; 178-180; 699.
- [18]. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A*; **1988**; 38; 3098.

- [19]. Perdew, J. P. "In Electronic Structure of Solids'91 ";Ziesche P. and Eschrig H. **1991**.
- [20]. Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B*; **1986**; 33; 8822.
- [21]. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B*; **1988**; 37; 785.
- [22]. Hrris, J.; Jones, R. O.; *Phys. F : Met. Phys.*; **1974**; 4; 1170.
- [23]. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 1372.
- [24]. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 5648.
- [25]. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* ; **1996**; 77; 3865.

# CHAPITRE II

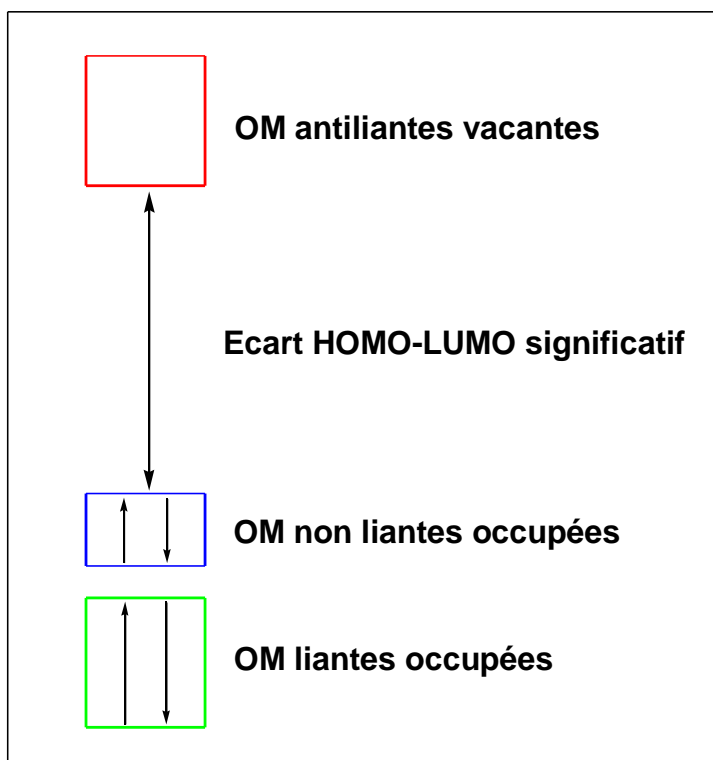
Introduction aux relations entre structure  
et le nombre d'électrons en chimie Organométallique

## 1. Introduction

En chimie covalente, la structure d'une molécule est très fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Ces relations structure/nombre d'électrons sont généralement connues. La plus simple est sans doute la règle de la configuration des gaz rares ou règle EAN (de l'anglais « Effective Atomic Number ») dont la règle de l'octet pour les éléments principaux et la règle des 18 électrons pour les éléments de transition en sont deux variantes [1], [3]. Nous rappelons brièvement ci-dessous l'origine de ces règles de décompte électronique, leur domaine d'application et leurs exceptions.

## 2. Le principe de la couche fermée

Toutes les règles de décompte électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1, se comprend aisément dans la mesure où occuper des OM antiliantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable. Occuper ou non des OM non liantes peut paraître à priori thermodynamiquement neutre. Cependant une non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO, et donc à une instabilité de type Jahn-Teller. Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second-ordre (ou pseudo Jahn-Teller) si cet écart est faible. Or l'instabilité Jahn-Teller n'est autre que de l'instabilité thermodynamique. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité thermodynamique de la molécule.



**Figure 1** : Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe

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

Partant d'une molécule stable dans la situation décrite dans la Figure 1, toute modification de son nombre d'électrons entraîne une violation de la règle de stabilité et donc une instabilité qui contraint la molécule à modifier sa structure moléculaire afin d'ajuster son nombre d'OM liantes et non liantes à son nouveau nombre d'électrons. Il en

résulte que, d'une façon générale, à un nombre d'électron donné correspond une structure donnée et réciproquement.

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

### 3. La règle des 18 électrons

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

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

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

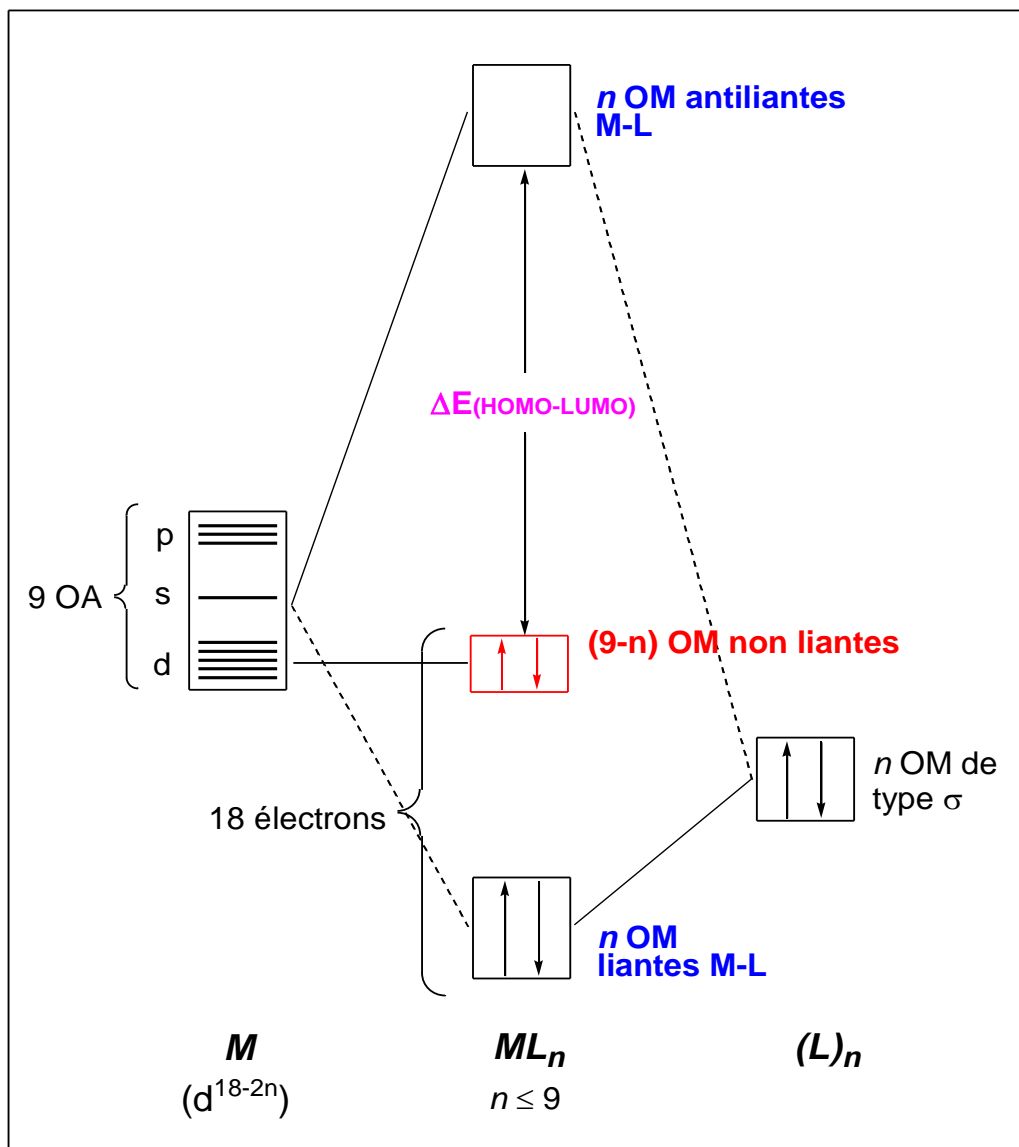
On peut noter que la règle de l'octet se démontre de la même façon, par exemple à partir d'une molécule de formule  $AH_n$ , où A est un élément principal possédant donc 4 OA de valence. On est alors conduit à occuper  $n$  OM liantes et  $(4-n)$  OM non liantes, soit un compte de 8 électrons.

Si de plus on considère maintenant que le complexe  $ML_n$  comporte des ligands accepteurs  $\pi$ , comme c'est souvent le cas en chimie organométallique, les combinaisons de leurs OF  $\pi$  vacantes vont avoir pour principal effet de stabiliser les orbitales non liantes métalliques, augmentant l'écart HOMO-LUMO et la stabilité thermodynamique du complexe pour 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.

A première vue, on comprend donc mal l'existence de complexes organométalliques à 19 (voire 20) électrons [4] pour lesquels l'occupation d'une orbitale significativement antiliante devrait signifier instabilité.





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

Pour ce qui est des espèces à moins de 18 électrons, le diagramme de la Figure 1 laisse suggérer une instabilité de type Jahn-Teller en raison du faible écart énergétique généralement attendu entre les orbitales métalliques non liantes. Il y a cependant des exceptions bien connues de complexes diamagnétiques thermodynamiquement stables à 18 électrons, comme par exemple les complexes plans à 16 électrons qui présentent un écart HOMO-LUMO significatif [1], [2]. Ces systèmes respectent en fait le principe de la couche fermée bien que certaines

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

Plus récemment, une chimie de complexes à moins de 18 électrons et à couche ouverte ou à faible écart HOMO-LUMO s'est développée, [5] ce qui montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules.

## Bibliographie

- [1]. Sidwick. N. V; The Electronic Theory of Valence; Cornell University Press: *Ithaca*, **1927**.
- [2]. Albright. T. A; J. K. Burdett; M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry; John Wiley and Sons: *New York*, **1985**.
- [3]. Jean.Y ; Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, **2003**.
- [4]. Astruc. D; *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1189.
- [5]. Poli. R ;*Chem. Rev.* **1996**, 96, 2135.

# CHAPITRE III

## Le ligand pentalène en chimie organométallique

## 1. Introduction

Le Pentalène est un hydrocarbure polycyclique composé de deux anneaux condensés cyclopentadiène. Il a la formule chimique  $C_8H_6$ . Il est antiaromatique, car il a  $4n$  électrons  $\pi$ .

Alors que le pentalène est un système anti aromatique instable, son dianion est aromatique avec 10 électrons  $\pi$  ( $4n+2$  avec  $n = 2$ ).

Les différentes formules de Lewis mésomères de ce dernier sont représentées sur le Schéma 1. Il est généralement admis que tout comme l'anion cyclopentadiényle, une façon simple de la stabiliser est de le complexer [1]. De fait, Il existe une chimie des complexes organométalliques du pentalène qui est extrêmement riche, en particulier sur le plan structural, avec des modes de coordination observés de  $\eta^3$  à  $\eta^8$  et des conformations *syn* ou *anti* pour les complexes binucléaires.

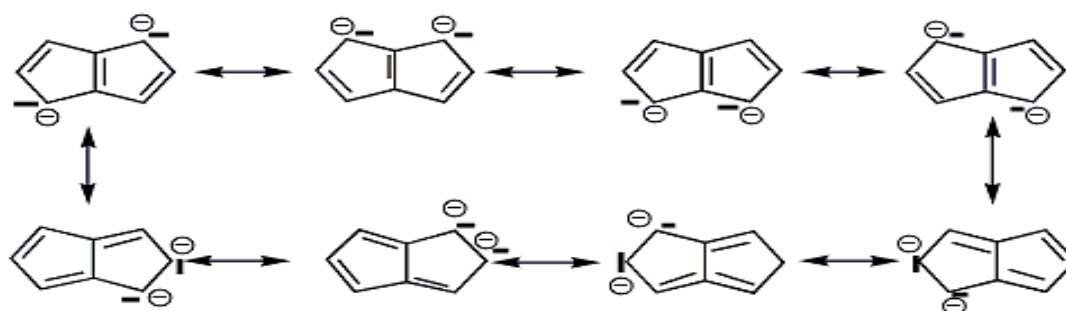


Schéma 1

## 2. Le dianion du pentalène

Les structures moléculaires et électroniques du pentalène et son dianion sont connues [2], afin de pouvoir les comparer aux distances optimisées sur les complexes, nous avons reporté sur le Schéma 2 Les longueurs et angle de liaison optimisés par la même méthode pour  $C_8H_6^{2-}$ . La Figure 1 représente le diagramme des OM  $\pi$  obtenu pour ce dianion. La géométrie optimisée en symétrie  $D_{2h}$  a été caractérisée par un calcul de fréquence

des modes normaux de vibration comme étant un minimum de l'hypersurface d'énergie potentielle. On remarque que la HOMO  $\pi_5$  est localisée essentiellement sur C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>, ce qui conforte la préférence pour ces atomes de se coordonner plus fortement à un atome métallique.

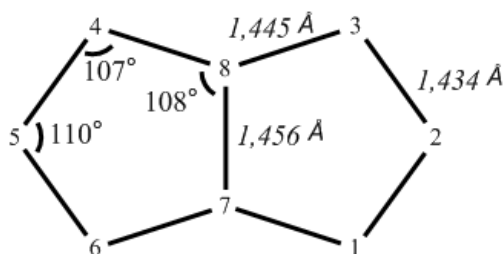
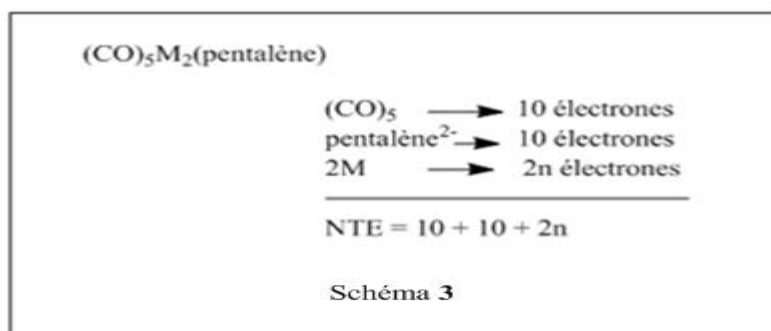


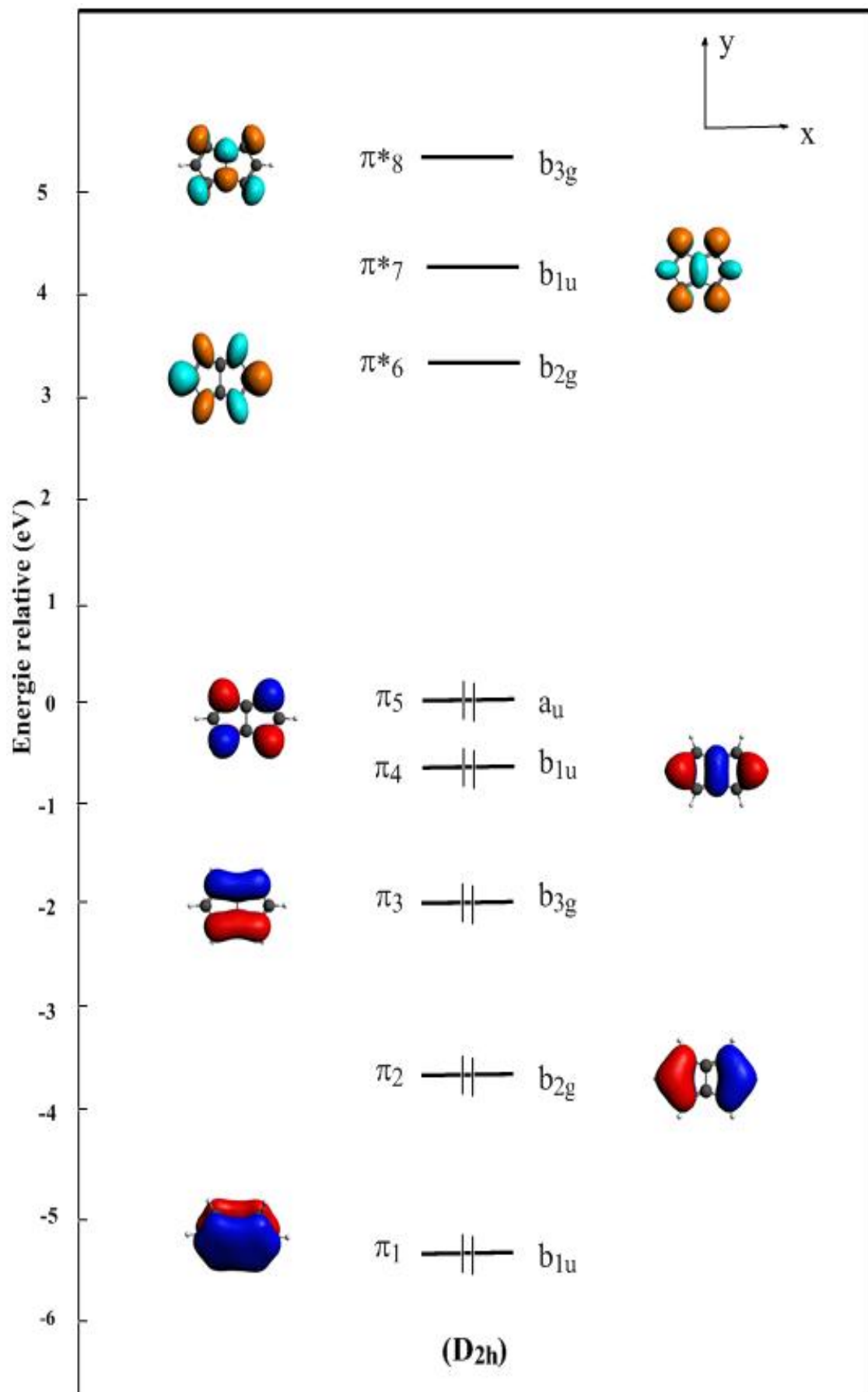
Schéma 2

### 3. Le formalisme du comptage des électrons

Comme il a été déjà mentionné, le ligand pentalène est donneur potentiel de 10 électrons  $\pi$ . Cependant, le nombre d'électrons donnés au métal dépend de l'haptacité du pentalène, il est généralement inférieur à 10. Un carbonyle est donneur potentiellement de deux électrons, Alors, on va définir deux comptages d'électrons différents pour les composés étudiés.

1) Le nombre total d'électrons (NTE), qui est la somme de tous les électrons  $\pi$  qui peuvent être potentiellement donnés par le pentalène et le carbonyle, les électrons de valence du métal, et les électrons des ligands terminaux. On illustre cela à l'aide d'un exemple du modèle  $(CO)_5M_2(C_8H_6)$  :





**Figure 1:** Diagramme des OM  $\pi$  du dianion du pentalène libre

Le  $NTE = 10 + 2 \times n + 2 \times 5$ , où 10 est le nombre total d'électrons  $\pi$  du pentalène et  $n$  est le nombre d'électrons de valence du métal.

2) Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM), qui correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique c'est à dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'hapticité des ligands pentalène et carbonyle. Il est souvent inférieur ou égal au NTE.

$$\mathbf{EVM \leq NTE}$$



## Bibliographie

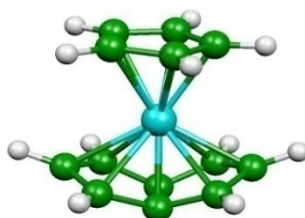
- [1]. (a) ButenschönH.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1695-1697. (b) ClokeF. G. N.; *Pure Appl. Chem.***2001**, 73,233 – 238.
- [2]. (a) Lindner, H. J. “Pentalène und Dihydropentalene” in *Houben-Weyl*; Georg Thieme : Stuttgart, **1985** ; Vol 5/2c, p 103; (b) Stezowski, J. J. ; Wilhelm, D.; Clark, T. ;von Ragué Schleyer, P. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1263–1264.
- (c) Bally, T.; Chai, S. Neuenschwander, M.; Zhu, Z.*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1869–1875. (d) Cloke, F. G. N.; Kuchta, M. C.; Harker, R. M.; Hitchcock, P. B.; Parry, J. S. *Organometallics*,**2000**, 5795–5798.

# CHAPITRE IV

Etude du mode de liaison de complexes binucléaires  
dissymétriques du pentalène.

## 1. Introduction

Le dianion du pentalène de formule  $(C_8H_6)^{2-}$  est un composé aromatique stable donneur potentiel de 10 électrons  $\pi$ . Il est isoélectronique à l'azulène. Dans la chimie organométallique du pentalène qui est extrêmement riche on en connaît un peu moins de complexes du ligand pentalène synthétisés et caractérisés structuralement par diffraction des rayons X. Parmi les complexes caractérisés on peut citer dans les monométalliques:  $CpM(\eta^8-C_8H_6)$  ( $M = V, Ti$ ) caractérisés par Jonas [1]. Ils sont décrits comme des complexes à respectivement 18 ( $V^{III} = d^2$ ) et 17 ( $Ti^{III} = d^1$ ) électrons. La structure moléculaire du  $CpV(\eta^8-C_8H_6)$  est donnée sur la Figure 1 [2].



**Figure 1** : Géométrie optimisée de  $CpV(\eta^8-C_8H_6)$ .

Quand aux complexes dinucléaires du pentalène leur chimie structurale est plus riche que celle des complexes mononucléaires. Dans le cas où les greffons métalliques sont des unités  $MCp$  seule la conformation *anti* (Schéma 1) est observée.

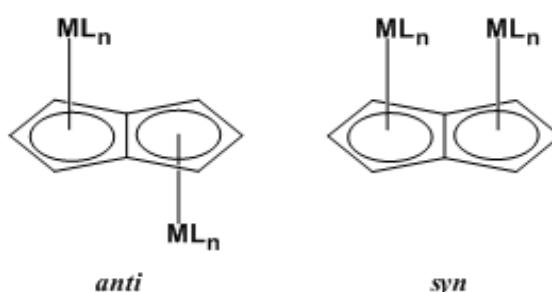
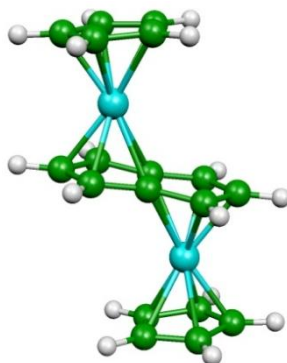


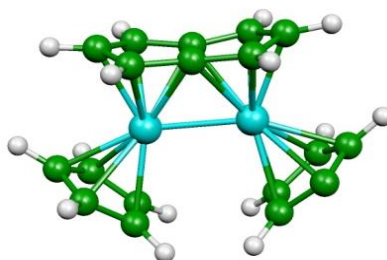
Schéma 1

Nous citerons les complexes de type *anti*-(MCp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>(pentalène) (M=Fe, Co, Ni) dont leur géométries expérimentales sont connues [3a]. Le monocation du (CpFe)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>) a été optimisé dans l'état doublet et le bi-cation dans l'état triplet Figure 2 [2]. Les résultats sont en accord avec les données magnétiques de leurs homologues en série Cp\* [3b].



**Figure 2 :** Géométrie optimisée du *anti*-[(CpFe)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>, η<sup>5</sup>-pentalène)]<sup>2+</sup>.

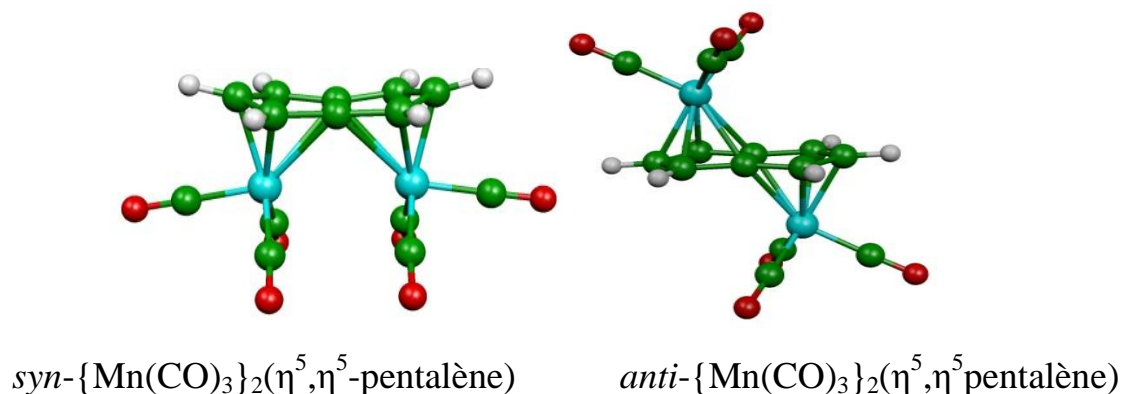
La conformation *syn* Schéma 1 est adoptée par le composé (CpV)<sub>2</sub>pentalène caractérisé par O'Hare [4]. Dans ce complexe, la distance V-V expérimentale est de 2,538Å. L'étude théorique du modèle suggère une distance de 2,514Å Figure 3 [2].



**Figure 3 :** Géométrie optimisée du *syn*-(CpV)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>, η<sup>5</sup>-pentalène).

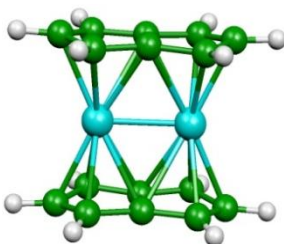
Dans le cas où les greffons sont des MCO, O'Hare et collaborateurs ont synthétisé et caractérisé structurellement les composés {(CO)<sub>3</sub>M}<sub>2</sub>(pentalène) ((M = Mn, Re) [5]. Le complexe du manganèse a été isolé dans la conformation *anti*, alors que le complexe au rhénium a pu être isolé dans les deux conformations *syn* et *anti*. Des calculs ont été entrepris sur ces composés

Figure 4 [2]. Les calculs suggèrent que la forme *syn* pour le Mn pourrait être isolée aussi.



**Figure 4 :** Géométries optimisées de *syn*- $\{Mn(CO)_3\}_2(\eta^5, \eta^5\text{-pentalène})$  et *anti*- $\{Mn(CO)_3\}_2(\eta^5, \eta^5\text{-pentalène})$ .

Dans la série des complexes bimétalliques sandwichs du pentalène de formule  $M_2(\text{pentalène})_2$  le complexe  $Mo_2(\text{pentalène})_2$  a été isolé et caractérisé structuralement par diffraction des rayons X et sa structure électronique a été étudiée [6]. Des calculs DFT ont montré un assez bon accord entre les données structurales calculées et expérimentales obtenues pour le complexe  $Mo_2(\text{pentalène})_2$  Figure 5 [2].



**Figure 5:** Géométrie optimisée de  $Mo_2(\eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)_2$ .

## 2. Complexe $[M_2\{CO\}_5](\text{pentalène})$

Suite à une étude théorique générale sur la chimie de coordination du ligand pentalène [2], dans laquelle, entre-autres des complexes binucléaires de formule  $(\text{pentalène})[M\{CO\}_3]_2$ , dans lesquels les greffons identiques  $M(CO)_3$  occupent dans le complexe des positions symétriques,

ont été étudiés. Un travail plus récent sur la coordination du ligand azulène (isoélectronique de l'anion pentalène) a montré que deux greffons  $ML_n$  qui diffèrent par leur nombre de ligands L peuvent se lier de façon très différente aux deux cycles du ligand [7]. Nous avons voulu dans cette étude explorer cette possibilité en étudiant par des méthodes quantiques de type fonctionnelle de la densité (DFT) des complexes à 36 électrons de valence de type  $[M_2\{CO\}_5](\text{pentalène})$  ( $M = \text{Co}$  et  $\text{Rh}$ ) présentant deux greffons différents  $M(\text{CO})_3$  et  $M(\text{CO})_2$ . Dans ces complexes ( $\text{Co}^I = d^8$  et  $\text{Rh}^I = d^8$ ). Par analogie avec la chimie de l'azulène [7], plusieurs modes de coordination sont attendus selon qu'une liaison M-M soit préférée à une liaison M-pentalène (voir Schéma 2).

Des structures présentant un ou plusieurs carbonyles ponteurs sont aussi possibles.

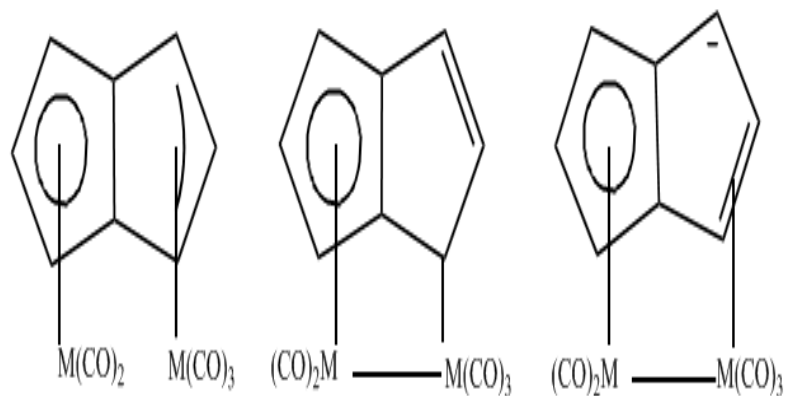


Schéma 2

### 2.1. *syn*- $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$

Nous commençons notre étude théorique par la modélisation des quatre isomères A, B, C et D dans la conformation *syn* (voir Schéma 3).

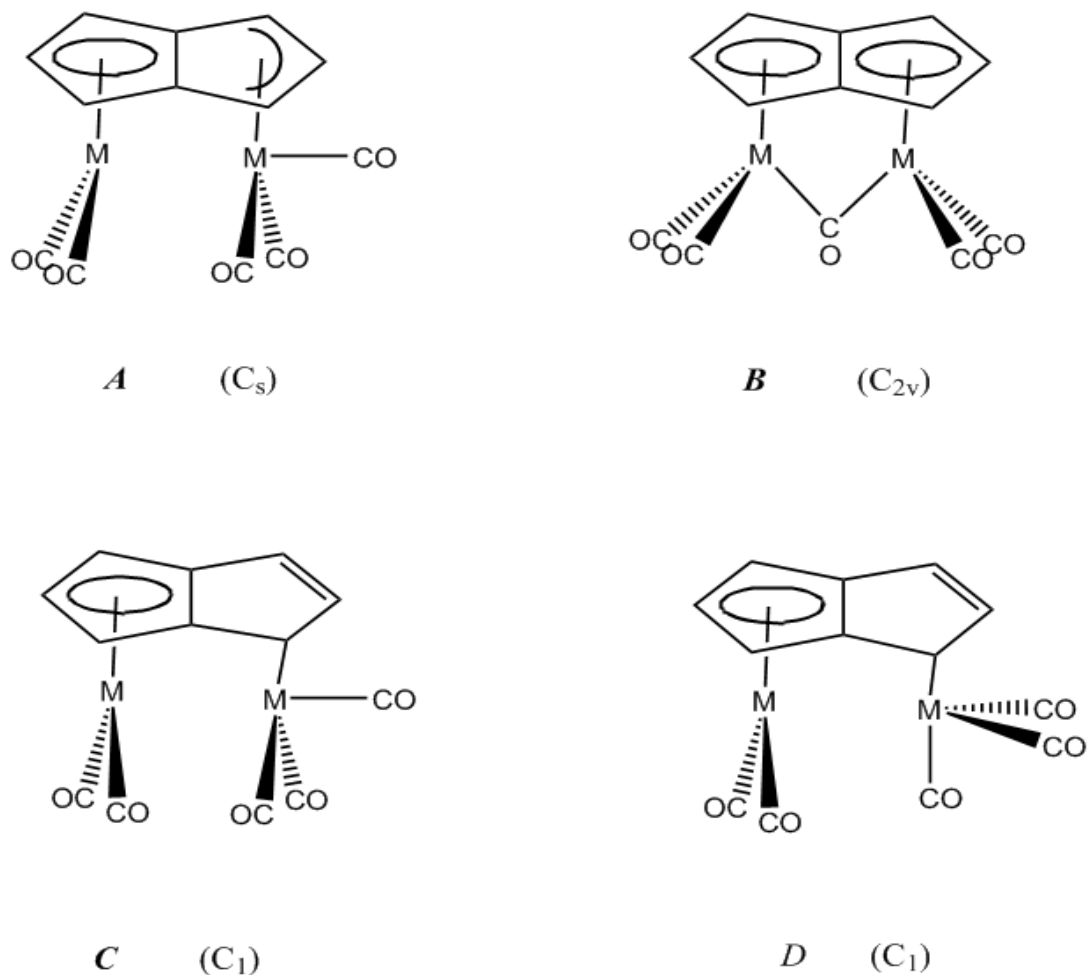


Schéma 3

Une série de calculs en méthode DFT a été réalisée sur ce type de complexes avec la fonctionnelle non locale BP86, comme décrit dans l'annexe de ce mémoire. Les quatre géométries optimisées avec le cobalt ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration.

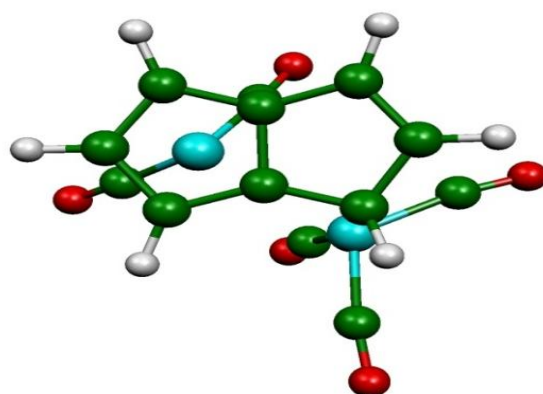
L'isomère *A* a été modélisé en symétrie  $C_s$ , les deux isomères *C* et *D* en symétrie  $C_1$  et pour l'isomère *B* est modélisé en symétrie  $C_{2v}$ . Les résultats optimisés sont donnés dans le Tableau 1.

**Tableau-1** : Quelques données calculées des quatre isomères du complexe *syn* -[Co<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène).

	<i>Syn</i> -[Co <sub>2</sub> {CO} <sub>5</sub> ](pentalène)			
Isomère	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Symétrie	C <sub>1</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
Energie (eV)	-183,16900	-183,12996	-183,16904	-183,16915
Energie relative (eV)	<b>0,0001</b>	<b>0,0392</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0000</b>
Energie de la LUMO(eV)	-3,604	-3,486	-3,598	-3,607
Energie de la HOMO (eV)	-5,079	-4,9094	-5,085	-5,080
EcartHOMO-LUMO (eV)	1,47	1,42	1,49	1,47

Comme le montre le Tableau 1 les trois structures *A*, *C* et *D* sont les mêmes à la précision numérique du calcul près. Nous allons décrire la structure électronique de l'isomère *D* et bien sûr suivie de la structure électronique de l'isomère *B* car il présente la particularité de comporter des carbonyles ponteurs.

La structure moléculaire du modèle *syn-D* optimisé, de symétrie C<sub>1</sub>, est représentée sur la Figure 6. Les principales données structurales calculées sont indiquées dans le Tableau 2 et le diagramme d'OM est représenté sur la Figure 8.

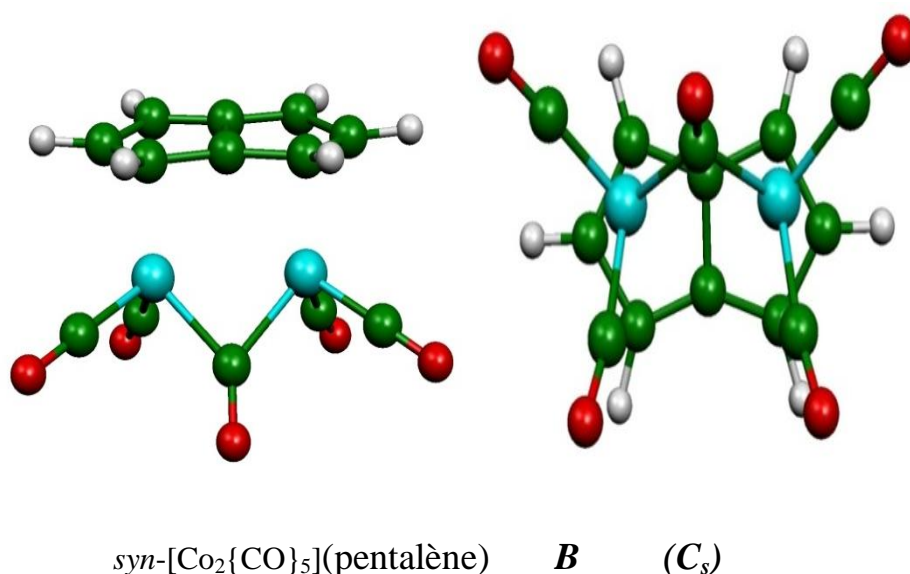


*syn*-[Co<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène) *D* (C<sub>1</sub>)

**Figure 6** : Géométrie optimisée de *syn*-[Co<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène).

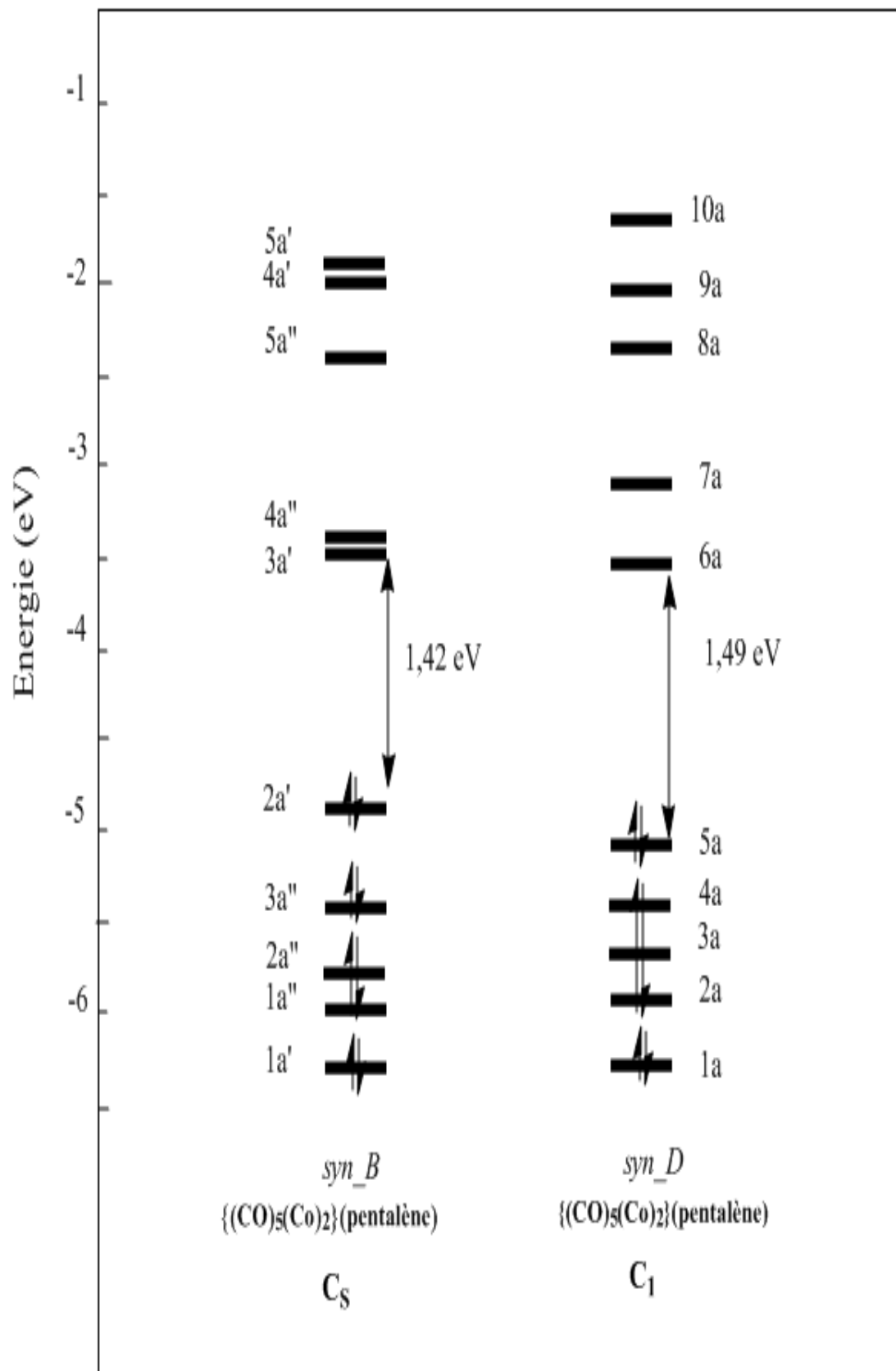


Quant à l'isomère *B* avec des carbonyles ponteurs il a été caractérisé en symétrie  $C_s$ . La structure moléculaire du modèle optimisé est représentée sur la Figure 7, les principales données structurales sont reportées dans le Tableau 2 et le diagramme d'OM est représenté sur la Figure 8.



**Figure 7 :** Géométrie optimisée de *syn*- [Co<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène).

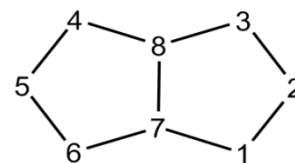
On remarque que pour ces deux isomères les deux structures électroniques sont différentes, ainsi que le mode de coordination des deux métaux (Figure 8, Tableau 2). Dans l'isomère *D* le métal Co<sub>1</sub> coordine avec le carbone C<sub>1</sub> du ligand pentalène  $\eta^1$  quant aux atomes C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> se coordinent au deuxième métal  $\eta^5$ . Pour ce modèle nous avons donc une structure de type ( $\eta^1$ ,  $\eta^5$ -pentalène) de symétrie  $C_1$ . Quant à l'isomère *B* le premier cobalt se coordine  $\eta^2$  avec la liaison C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> du pentalène. Même chose pour le deuxième cobalt,  $\eta^2$  avec la liaison C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> du pentalène. Pour cet isomère on est en présence d'une structure de type ( $\eta^2$ ,  $\eta^2$ -pentalène) de symétrie  $C_s$ .



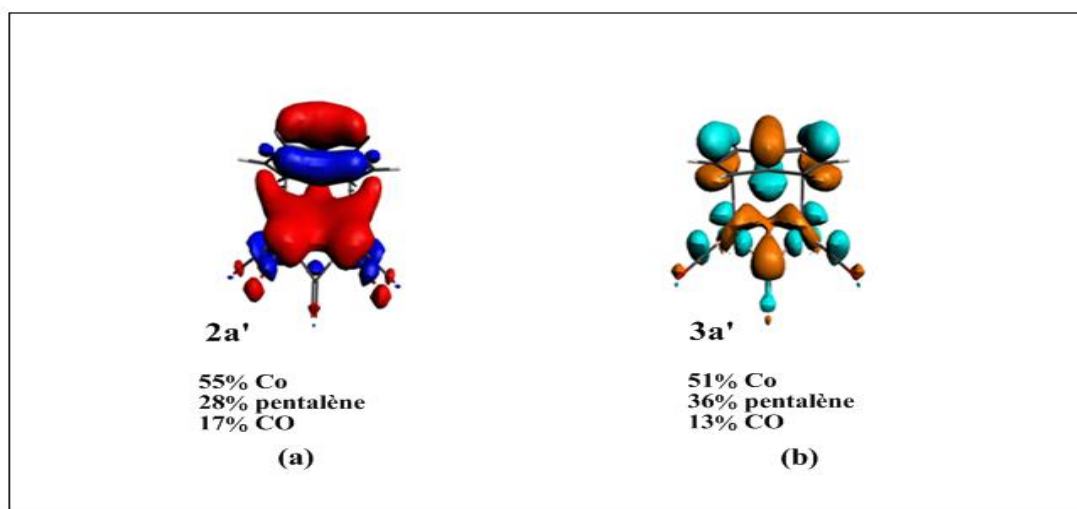
**Figure 8** : Diagrammes d'OM des deux isomères *B* et *D* de  $\text{syn-}[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

**Tableau-2** : Principales données calculées pour les deux isomères *syn-B* et *syn-D* du  $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

	<b>{(CO)<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>}pentalène</b>	
Isomère	<i>Syn-B</i>	<i>Syn-D</i>
Symétrie	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>
Energie relative (eV)	0,040	0,00
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,42	1,47
Co <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (Å)	2,086	2,138
Co <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	2,231	2,989
Co <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	2,751	3,574
Co <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	2,406	2,237
Co <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	2,086	2,127
Co <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	2,233	2,092
Co <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	2,751	2,159
Co <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	2,863	2,236
Co <sub>1</sub> -Co <sub>2</sub> (Å)	2,704	2,770
<b>η (Co<sub>1</sub>)</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
<b>η (Co<sub>2</sub>)</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
C-C pentalène Moyenne (Å)	1,436	1,437
C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	1,431	1,447
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,447	1,473
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,436	1,376
C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	1,398	1,440
C <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,398	1,433
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,436	1,428
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	1,447	1,450
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	1,431	1,427
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	1,499	1,466
Co-C(CO) Intervalle (Å)	1,788 - 1,966	1,776 - 1,809
Moyenne (Å)	1,861	1,794
<b>Charges atomique nettes de Mulliken</b>		
Co	-0,464	-0,379
Pentalène	+0,252	+0,258
CO	+0,212	+0,121



Les distances M...M optimisées (Tableau 2) indiquent la présence de liaison Co-Co suite au recouvrement liant des deux orbitales métalliques comme on peut le voir sur la représentation des deux OM ( HOMO 2a' et la LUMO 3a') (voir Figure 9). Ces orbitales présentent un caractère liant métal-métal. L'écart HOMO-LUMO des deux isomères est significatif, supérieur à 1,40 eV laisse prévoir une bonne stabilité de ces entités.



**Figure 9** : HOMO de  $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène}) \text{ syn-B}$  (a) et LUMO de  $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène}) \text{ syn-B}$  (b) en  $C_s$ .

## 2.2. *anti*- $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$

Nous avons par la suite modélisés les quatre isomères dans leur conformation *anti* en symétrie  $C_s$  (Schéma 4). Des calculs en méthode DFT ont été réalisés sur ce type de complexes, avec la fonctionnelle non locale BP86, dans le but de les comparer énergétiquement à leurs homologues de conformation *syn*. Les résultats optimisés sont donnés dans le Tableau 3.

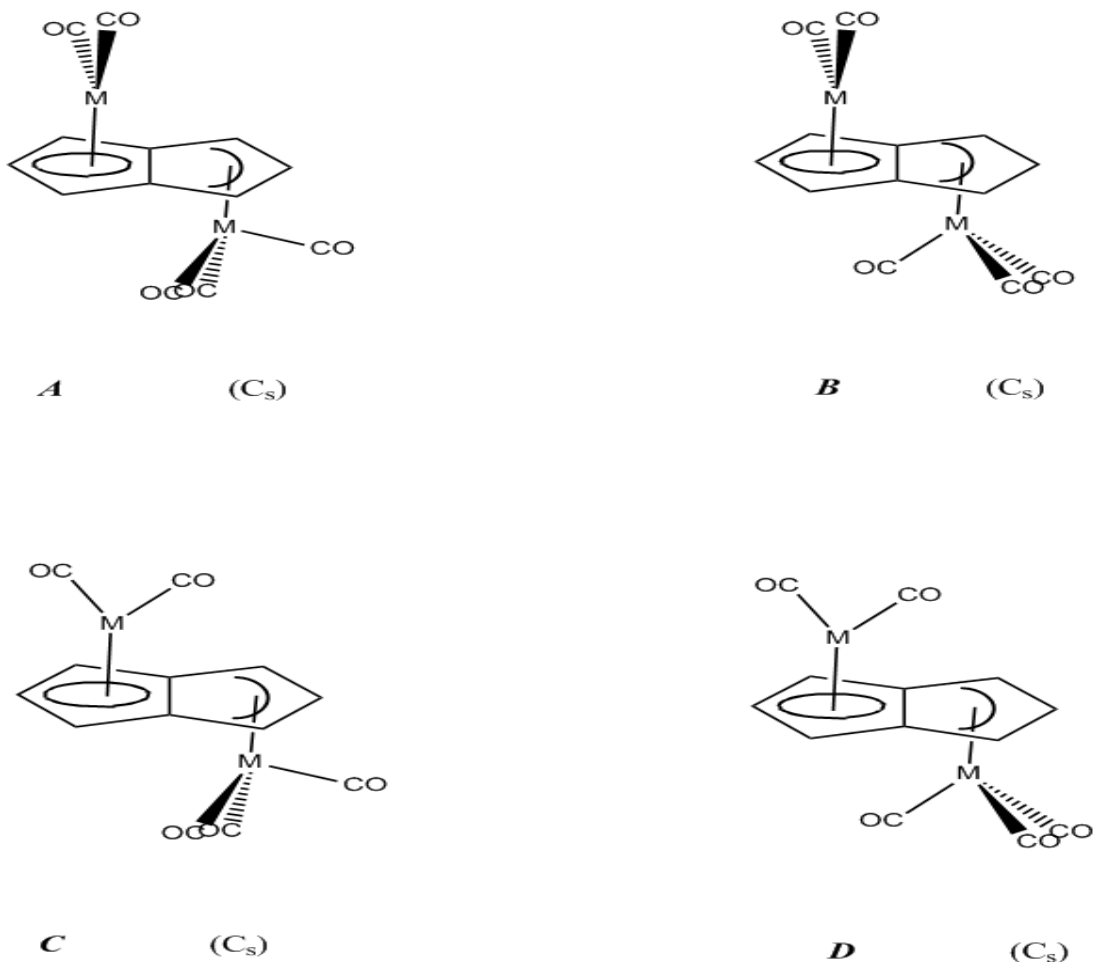


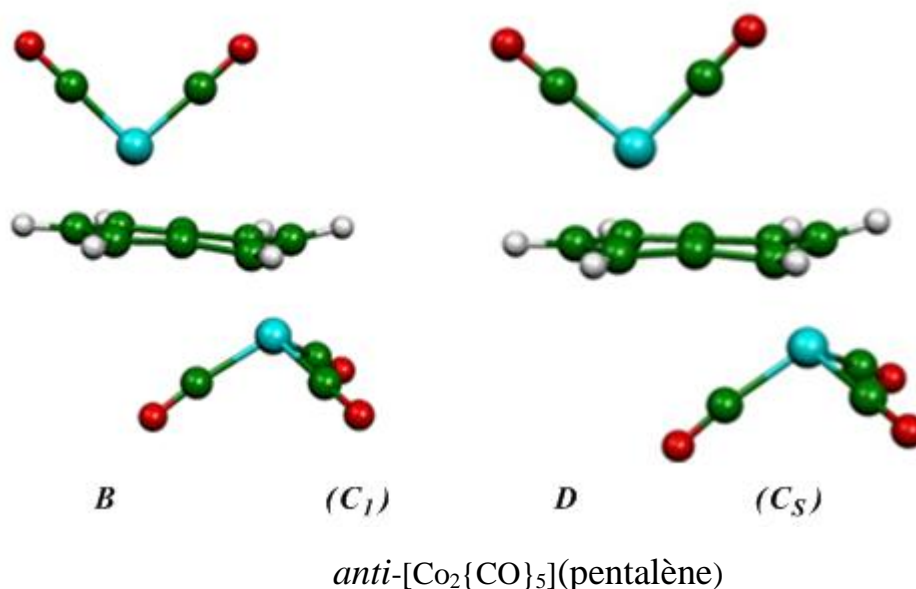
Schéma 4

**Tableau-3** : Quelques données calculées des quatre isomères du complexe *anti*-  $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

	<i>anti</i> - $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$			
Isomère	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Symétrie	$C_s$	$C_1$	$C_s$	$C_s$
Energie relative (eV)	<b>0,48</b>	<b>0,00</b>	<b>0,16</b>	<b>0,00</b>
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0,76	1,48	1,36	1,48

Comme le montrent les résultats du Tableau 3 les isomères *B* et *D* sont les plus stables. Leurs deux géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie

potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration. Une vue des géométries des deux isomères *B* et *D* est représentée sur la Figure 10. Les principales données structurales calculées sont indiquées dans le Tableau 4.



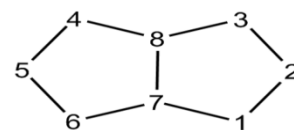
**Figure 10** : Géométrie optimisée de *anti*-[Co<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène).

L'optimisation des conformations *anti* du modèle *anti*-[Co<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène) (Tableau 4 et Figure 10) a conduit à un seul isomère présentant un minimum dans deux symétries différentes C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub> avec un mode de coordination ( $\eta^3$ ,  $\eta^5$ -pentalène) avec toutefois un excentrage des métaux en direction de C<sub>2</sub> avec le premier cobalt et en direction de C<sub>5</sub> avec le deuxième cobalt. L'écart HOMO-LUMO de 1,48 eV laisse prévoir une bonne stabilité de ce modèle hypothétique.

Les géométries optimisées des conformations *syn* et *anti* présentent des modes de liaison différents (Tableau 2 et 4). Il est surprenant que les conformations *syn* calculées sont légèrement plus stables que leurs homologues *anti*. La différence d'énergie étant seulement de 0,018 eV.

**Tableau-4** : Principales données calculées pour les deux isomères *anti-B* et *anti-D* du  $[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5]$ (pentalène)

<b><math>[\text{Co}_2\{\text{CO}\}_5]</math>(pentalène)</b>		
Isomère	<i>Anti-B</i>	<i>Anti-D</i>
Symétrie	$\text{C}_1$	$\text{C}_s$
Energie relative (eV)	0,00	0,00
Ecart:HOMO_LUMO (eV)	1,48	1,48
$\text{Co}_1\text{-C}_1$ (Å)	2,237	2,236
$\text{Co}_1\text{-C}_2$ (Å)	2,030	2,028
$\text{Co}_1\text{-C}_3$ (Å)	2,237	2,236
$\text{Co}_2\text{-C}_7$ (Å)	2,214	2,216
$\text{Co}_2\text{-C}_6$ (Å)	2,171	2,172
$\text{Co}_2\text{-C}_5$ (Å)	2,064	2,063
$\text{Co}_2\text{-C}_4$ (Å)	2,174	2,172
$\text{Co}_2\text{-C}_8$ (Å)	2,217	2,216
$\eta$ ( $\text{Co}_1$ )	<b>3</b>	<b>3</b>
$\eta$ ( $\text{Co}_2$ )	<b>5</b>	<b>5</b>
C-C pentalène Moyenne (Å)	1,442	1,442
$\text{C}_1\text{-C}_7$ (Å)	1,463	1,463
$\text{C}_1\text{-C}_2$ (Å)	1,435	1,435
$\text{C}_2\text{-C}_3$ (Å)	1,435	1,435
$\text{C}_3\text{-C}_8$ (Å)	1,462	1,463
$\text{C}_8\text{-C}_4$ (Å)	1,410	1,410
$\text{C}_4\text{-C}_5$ (Å)	1,449	1,450
$\text{C}_5\text{-C}_6$ (Å)	1,450	1,450
$\text{C}_6\text{-C}_7$ (Å)	1,410	1,410
$\text{C}_7\text{-C}_8$ (Å)	1,463	1,463
Co-C(CO) Intervalle (Å)	1,781 - 1,857	1,765 - 1,858
Moyenne (Å)	1,810	1,806
<b>Charges atomiques nettes de Mulliken</b>		
Co	-0,428	-0,429
Pentalène	0,361	0,362
CO	0,067	0,067



### 3. Complexe $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$

Une deuxième série de complexes à 36 électrons ( $\text{Rh}^{\text{I}} = \text{d}^8$ ) a été modélisée dans les deux conformations *syn* et *anti* avec le rhodium.

#### 3.1. *Syn*- $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$

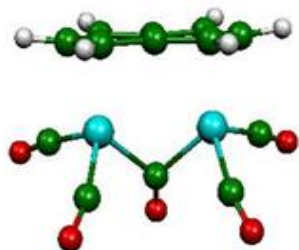
L'isomère *A* a été modélisé en symétrie  $\text{C}_s$ , l'isomère *B* modélisé en  $\text{C}_{2v}$  et les deux isomères *C* et *D* ont été modélisés en symétrie  $\text{C}_1$  voir (Schéma 3). Seul l'isomère *B* a été caractérisé comme étant un minimum de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration. Les résultats optimisés sont donnés dans le Tableau 5.

Comme le montre le Tableau 5 les trois isomères *A*, *C* et *D* sont les mêmes. Nous allons décrire la structure électronique du plus stable énergétiquement c'est-à-dire l'isomère *C* et bien sûr la structure électronique de l'isomère *B* car il présente la particularité des carbonyles ponteurs. Les structures moléculaires des modèles *syn-C* optimisé, de symétrie  $\text{C}_1$ , ainsi que le *syn-B* optimisé de symétrie  $\text{C}_s$  sont représentées sur la Figure 11. Les principales données structurales calculées des deux isomères *B* et *C* sont indiquées dans le Tableau 6 et le diagramme d'OM est représenté sur la Figure 12.

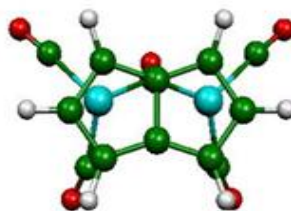
**Tableau-5 :** Quelques données calculées des quatre isomères du complexe *syn*- $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

	<i>Syn</i> - $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$			
Isomère	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Symétrie	$\text{C}_1$	$\text{C}_s$	$\text{C}_1$	$\text{C}_1$
Energie (eV)	-179,1946	-179,0070	-179,1947	-179,1943
Energie relative (eV)	<b>0,00</b>	<b>0,19</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
Energie de la LUMO (eV)	-3,26	-3,47	-3,26	-3,26
Energie de la HOMO (eV)	-5,19	-4,92	-5,19	-5,19
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,93	1,45	1,93	1,93

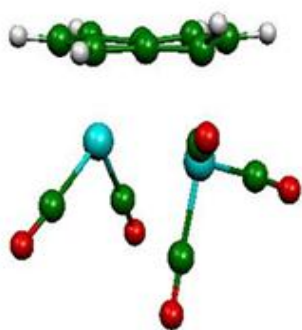




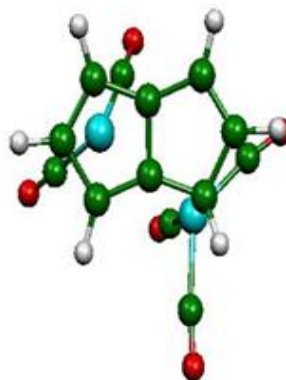
*B*



*(C<sub>S</sub>)*



*C*

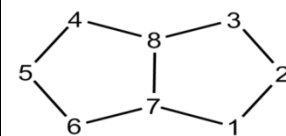


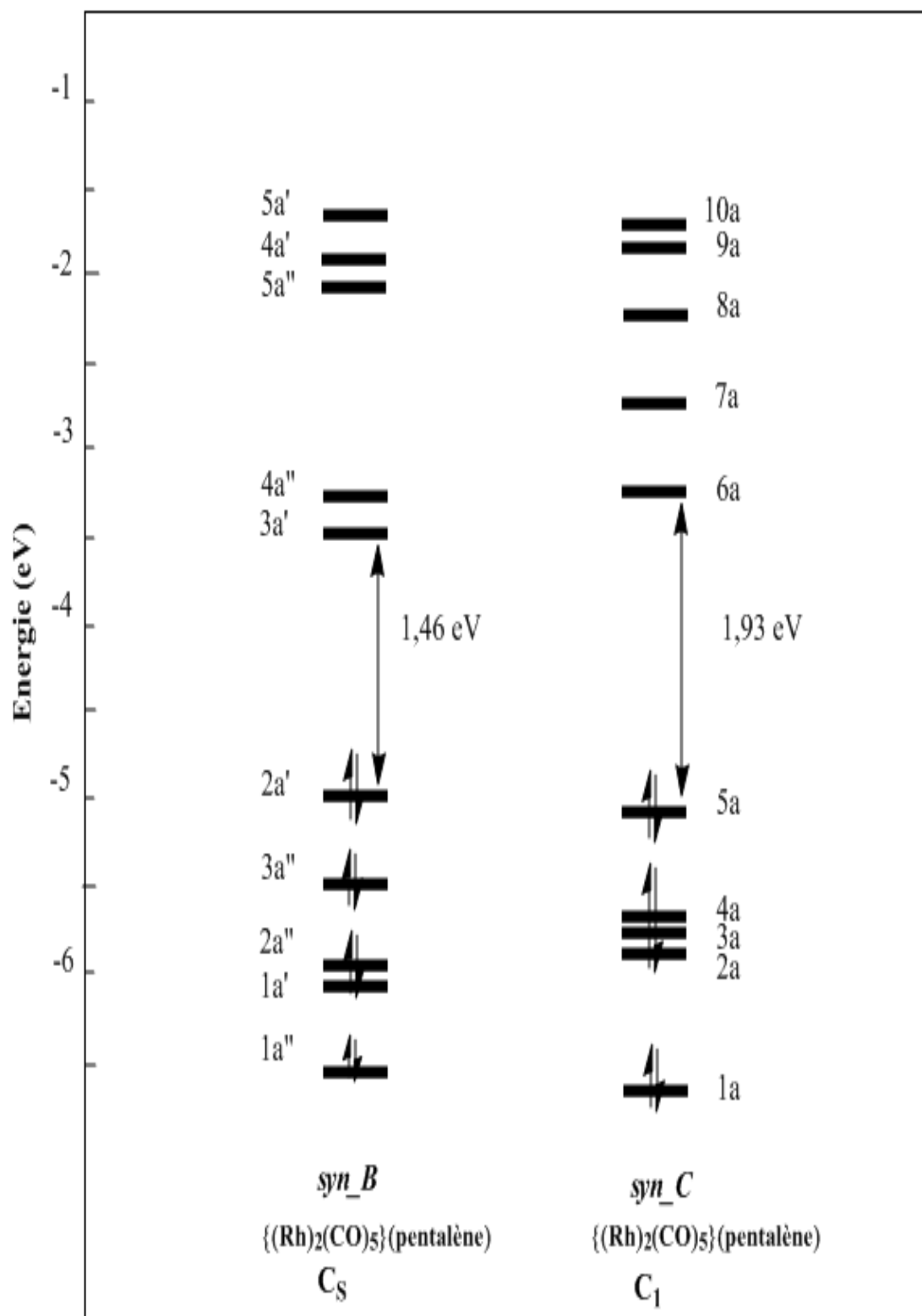
*(C<sub>1</sub>)*

**Figure 11** : Géométrie optimisée de *syn*-[Rh<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène).

**Tableau-6** : Principales données calculées pour les deux isomères *syn-B* et *syn-C* du  $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

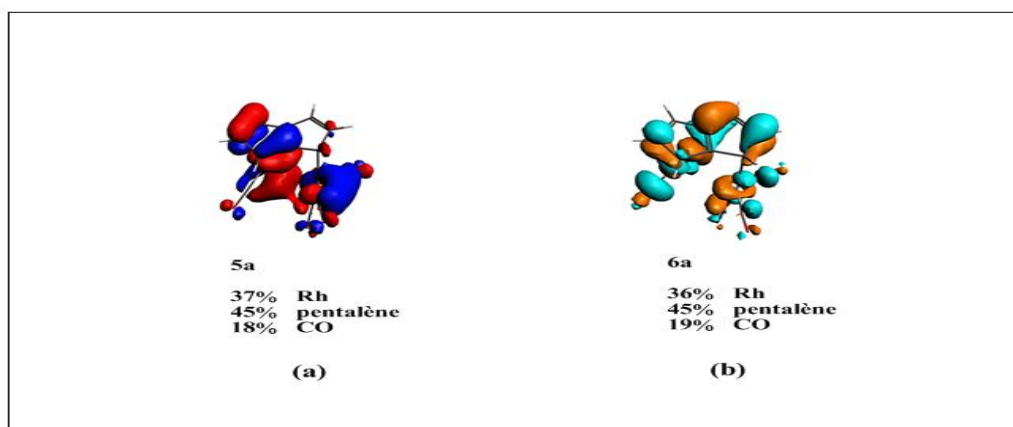
<b><math>[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})</math></b>		
Isomère	<i>Syn-B</i>	<i>Syn-C</i>
Symétrie	$C_s$	$C_1$
Energie relative (eV)	0,19	0,00
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,46	1,93
Rh <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (Å)	2,913	2,263
Rh <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	2,414	3,095
Rh <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	2,292	3,743
Rh <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	3,049	2,450
Rh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	2,913	2,323
Rh <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	2,414	2,323
Rh <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	2,292	2,399
Rh <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	2,650	2,427
Rh <sub>1</sub> -Rh <sub>2</sub> (Å)	2,946	3,073
$\eta$ (Rh <sub>1</sub> )	<b>2</b>	<b>1</b>
$\eta$ (Rh <sub>2</sub> )	<b>2</b>	<b>5</b>
C-C pentalène Moyenne (Å)	1,435	1,438
C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	1,400	1,454
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,433	1,483
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,450	1,371
C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	1,427	1,449
C <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,427	1,440
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,450	1,418
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	1,433	1,455
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	1,400	1,424
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	1,495	1,454
Rh-C(CO) Intervalle (Å)	1,952 - 2,124	1,933 - 1,985
Moyenne (Å)	2,028	1,955
<b>Charges atomique nettes de Mulliken</b>		
Rh	+0,87	+1,17
Pentalène	+0,05	-0,14
CO	-0,92	-1,03



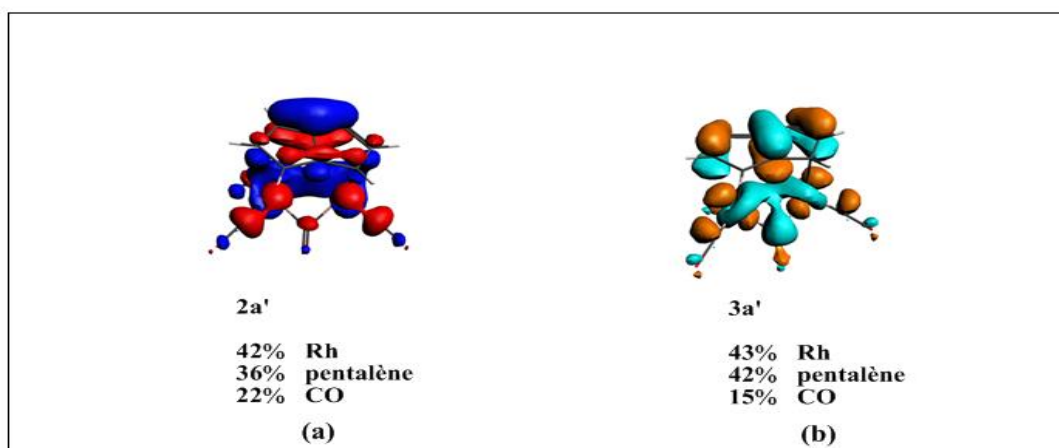


**Figure 12 :** Diagrammes d'OM des deux isomères *B* et *C* de  $\text{syn-}[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

On remarque que pour ces deux isomères les deux structures électroniques sont différentes, ainsi que le mode de coordination des deux métaux (Figure 11, Tableau 4). Dans l'isomère *C* le métal Rh<sub>1</sub> coordine avec le carbone C<sub>1</sub> du ligand pentalène η<sup>1</sup>. Quand aux atomes C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> se coordinent au deuxième métal η<sup>5</sup>. Pour ce modèle nous avons donc une structure de type (η<sup>1</sup>, η<sup>5</sup>-pentalène) de symétrie C<sub>1</sub> avec absence de liaison M-M comme on le voit sur la Figure 13 un recouvrement antiliant entre les deux centres métalliques. Quand à l'isomère *B* le premier rhodium se coordine η<sup>2</sup> avec la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> du pentalène. Même chose pour le deuxième rhodium, η<sup>2</sup> avec la liaison C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> du pentalène. Pour cet isomère on est en présence d'une structure de type (η<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>-pentalène) de symétrie C<sub>s</sub>. Mêmes résultats observés avec l'isomère *syn-B* du Co malgré la différence de taille des deux métaux, rayon covalent du Co est de 1,26 Å et celui du Rh est de 1,35Å. Les distances M...M optimisées (Tableau 4) indiquent la présence de liaison Rh-Rh suite au recouvrement liant des deux orbitales métalliques comme on peut le voir sur la représentation des deux OM ( HOMO 2a' et LUMO 3a') (voir Figure 14). Ces orbitales présentent un caractère liant métal-métal. L'écart HOMO-LUMO des deux isomères est significatif, laisse prévoir une bonne stabilité de ces deux modèles.



**Figure 13** : HOMO de [Rh<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène) *syn-C* (a) LUMO de [Rh<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène) *syn-C* (b) en C<sub>1</sub>.



**Figure 14** : HOMO de  $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$  *syn-B* **(a)** LUMO de  $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$  *syn-B* **(b)** en  $C_s$ .

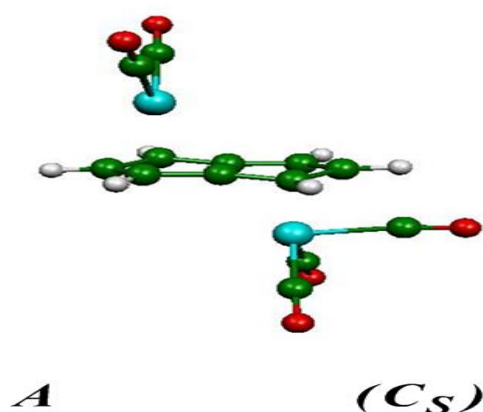
### 3.2. *anti*- $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$

Nous avons modélisé les quatre isomères avec le rhodium dans leur conformation *anti* en symétrie  $C_s$  (Schéma4), à titre comparatif avec leurs homologues en conformation *syn*. Des calculs en méthode DFT ont été réalisés sur ce type de complexes, avec la fonctionnelle non locale BP86. Les résultats optimisés sont donnés dans le Tableau 7. Les quatre géométries optimisées n'ont pu être caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide des calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

**Tableau-7** : Quelques données calculées des quatre isomères du complexe *anti*- $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

	<i>anti</i> - $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$			
Isomère	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Symétrie	$C_s$	$C_s$	$C_s$	$C_s$
Energie (eV)	-178,853	-178,823	-178,686	-178,845
Energie relative (eV)	<b>0,000</b>	<b>0,030</b>	<b>0,168</b>	<b>0,008</b>
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,80	1,80	1,62	1,66

Comme le montre les résultats du Tableau 7 l'isomère A est le plus stable. La géométrie optimisée de l'isomère A est représentée sur la Figure 15. Ses principales données structurales calculées sont indiquées dans le Tableau 8.



*anti*-[Rh<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène)

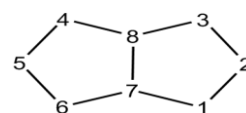
**Figure 15** : Géométrie optimisée de *anti*-[Rh<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène).

L'optimisation des conformations *anti* du modèle [Rh<sub>2</sub>{CO}<sub>5</sub>](pentalène) (Tableau 8 et Figure 15) a conduit à un seul isomère en symétrie C<sub>S</sub> avec un mode de coordination (η<sup>3</sup>, η<sup>3</sup>-pentalène) avec toutefois un excentrage des métaux en direction de C<sub>2</sub> avec le premier Rhodium et en direction de C<sub>5</sub> avec le deuxième Rhodium.

L'écart HOMO-LUMO de 1,80 eV laisse prévoir une bonne stabilité de ce modèle hypothétique.

**Tableau-8 :** Principales données calculées du *anti-A* du  $[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$ .

	$[\text{Rh}_2\{\text{CO}\}_5](\text{pentalène})$
Isomère	<i>Anti-A</i>
Symétrie	$C_s$
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,80
Rh <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (Å)	2,327
Rh <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	2,308
Rh <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	2,327
Rh <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	2,558
Rh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	2,328
Rh <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	2,309
Rh <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	2,328
Rh <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	2,558
$\eta$ (Rh <sub>1</sub> )	<b>3</b>
$\eta$ (Rh <sub>2</sub> )	<b>3</b>
C-C pentalène Moyenne (Å)	1,441
C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	1,455
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,431
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,431
C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	1,455
C <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> (Å)	1,455
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> (Å)	1,431
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> (Å)	1,431
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> (Å)	1,455
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> (Å)	1,429
Rh-C(CO) Intervalle (Å)	1,914 - 2,110
Moyenne (Å)	1,953
<b>Charges atomique nettes de Mulliken</b>	
Rh	+1,20
Pentalène	-0,22
CO	-0,98



Les géométries optimisées des conformations *syn* et *anti* présentent des modes de liaison différents (Tableau 5 et 7). Il est surprenant que les conformations *syn* calculées sont légèrement plus stables que leurs homologues *anti*. La différence d'énergie étant seulement de 0,30 eV.



#### **4. Conclusion et perspectives**

Lors de cette étude nous avons recherché tous les isomères possibles et les caractérisés par calcul de fréquences des modes normaux de vibration. L'étude théorique a montré les modes de coordination du pentalène variant ainsi qu'une liaison M-M soit préférée à une liaison M-pentalène, aussi qu'une structure présentant un carbonyle ponteur.

Par la suite, les réactions d'interconversion entre ces isomères seront étudiées (recherche d'états de transitions), y compris pour les interconversions entre isomères optiques. La modélisation prendra en compte les effets de solvant.

## Bibliographie

- [1]. Jonas, K.; Gabor, B.; Mynott, R.; Angermund, K.; Heinemann, O.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1712-1714.
- [2]. Bendjaballah Saida; Kahlal Samia; Costuas Karine; Bevillon Emile; Saillard Jean-Yves. *Chemistry:European Journal* **2006**, 12(7), 2048-65.
- [3]. (a) Bunnel, E. E.; Valle, L.; Jones, N. L.; Carrol, P. J.; Barra, C.; Gonzalèz, M.; Munoz, N.; Visconti, G.; Aizman, A.; Manriquez, J. *M. J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 410, 6596-6598.
- (b) Manríquez, J. M.; Ward, M. D.; Reiff, W. M.; Calabrese, J. C.; Jones, N. L.; Carroll, P. J.; Bunel, E. E.; Miller, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6182–6193.
- [4]. Jones, S. C.; O'Hare, D.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **2003**, 2208-2209.
- [5]. Jones, S. C.; Hascall, T.; Barlow, S.; O'Hare, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11610–11611.
- [6]. Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Jardine, C. N.; Kuchta, M. C.; *Organometallics* **1999**, 18, 1087–1090.
- [7]. Korichi, Hanane; Zouchoune, Fairouz; Zendaoui, Saber-Mustapha; Zouchoune, Bachir; Saillard, Jean-Yves. *Organometallics* **2010**, 29(7), 1693-1706.

# Annexe

## Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « *Density Functiona lTheory* ») [1] ont été réalisés avec le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) [2] sous les versions 2.3 et 2012.02 [2]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais *Local Density Approximation*) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [3]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Becke 88[4] et Perdew86 [5] (BP). Les éléments des matrices de Fock  $\mathbf{F}$  et de recouvrement  $\mathbf{S}$  ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll [1c, d].

La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [6]. Certains complexes du pentalène ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [7]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF.

## Bibliographie

- [1]. (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (b) Baerends, E. J.; Ros, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, S12, 169. (c) Boerrigter, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 33, 87. (d) te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [2]. Baerends E. J. *et al* .Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, **1997**.
- [3]. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [4]. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524. (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- [5]. (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8882. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [6]. Verluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [7]. Casida, M. *Recent Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Eds.; World Scientific: Singapour, **1995**; Vol. 1; p 155.

## **Résumé :**

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude structurale en méthode DFT de complexes hypothétiques à 36 électrons de valence de type  $[M_2\{CO\}_5](\text{pentalène})$  ( $M = \text{Co}$  et  $\text{Rh}$ ) présentant deux greffons différents  $M(\text{CO})_3$  et  $M(\text{CO})_2$  dans lesquels deux atomes métalliques sont liés au ligand pentalénique. Cette étude théorique montre les modes de coordination du pentalène variant ainsi qu'une liaison M-M soit préférée à une liaison M-pentalène, aussi qu'une structure présentant un carbonyle ponteur.

**Mots clés :** fonctionnelle de la densité - Orbitale Moléculaire - structure électronique

## **Abstract :**

The work described in this brief report a structural study by DFT hypothetical complex 36 valence électrons of the type  $[M_2\{CO\}_5](\text{pentalène})$  ( $M = \text{Co}$  and  $\text{Rh}$ ) with two different grafts  $M(\text{CO})_3$  and  $M(\text{CO})_2$  where in two metal atoms are linked to pentalèneque ligand. This theoretical study shows the modes of coordination pentalène thus varying a M-M connection is preferd to M-pentalène bond, as a structure having a carbonyl ponteur.

**Keywords :** density functional, Molecular orbital, electronic structure.

## **المخلص:**

العمل المبين في هذه المذكرة الدراسة النظرية بواسطة DFT للمعقدات الافتراضية ذات الكترولونات التكافؤ 36 من نوع  $[M_2\{CO\}_5](\text{pentalène})$  ( $M=\text{Co,Rh}$ ) مع وجود  $M(\text{CO})_2$  و  $M(\text{CO})_3$  حيث ترتبط ذرتا المعدن مع المخلب pentalénique .

تظهر هذه الدراسة النظرية انواع الروابط المختلفة ل pentalène حيث تفضل الرابطة M-M على الرابطة M-pentalène مع وجود جسر كاربونيلى

**الكلمات المفتاحية :** دالة الكثافة , المحط الجزيئي , البنية الالكترونية.