

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

N° :  
Série :

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE



FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE**

En vue de l'obtention du diplôme de :  
**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option** : chimie théorique

Présentée par

**TAYEB-BENMACHICHE Akila**

***Etude des propriétés électroniques et  
photochimiques des complexes de métaux de  
transition***

Soutenue le : 11 décembre 2012 devant le jury composé de :

Mr S.E BOUAOUD	Professeur	Université de Constantine 1	Président
Mr B. ZOUCOUNE	Professeur	Univ. Larbi Ben M'hidi- O.E.B	Directeur de thèse
Mr J.Y. SAILLARD	Professeur	Université de Rennes 1- France	Examinateur
Mr S. BELAIDI	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Examinateur
Mr D. ROUAG	Professeur	Université de Constantine 1	Examinateur

## REMERCIEMENTS

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

*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.*

*Il me tient à cœur d'accorder mon immense gratitude à mon directeur de thèse Monsieur ZOUCOUNE Bachir, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, qui par sa disponibilité et ses avis pertinents a été un guide inestimable.*

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

*Aussi, je remercie vivement les Professeurs SAILLARD Jean Yves, BELAIDI Saleh et ROUAG Djamil, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Sans oublier tous mes collègues du groupe de Chimie Théorique et Modélisation, qui m'ont éclairé d'une façon ou d'une autre.*

## DEDICACES

*Ce document est dédié à beaucoup de gens, dans ma tentative de tous me les rappeler, je peux en citer quelques uns. Que les autres m'en excusent :*

*- Une pensée spéciale va à MA Fati (Fatima), que Dieu lui accorde sa sainte et immense miséricorde et l'accueil en son vaste paradis.*

*- A tous mes chers disparus*

*- A la personne qui par amour m'a toujours soutenue, encouragée et conseillée : mon très cher époux.*

*- A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes : Mon père.*

*- A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation : Ma mère.*

*- A mon adorable fille : Sérine (Sara).*

*- A ma belle famille qui m'a beaucoup soutenue et encouragée d'aller jusqu'au bout.*

*- A mes frères, mes sœurs et leurs enfants.*

*- A mes anges Floulou, Djihène et Batoul*

*- A Tous ceux qui pensent à moi.*

## Sommaire

Introduction générale	1
<b>Chapitre I</b>	
<b>Partie A : Théorie de la fonctionnelle de densité</b>	
Introduction	4
Notions de base	5
a- Equation de Schrödinger	5
b- Densité électronique	6
b1- Définition et propriétés	6
I- Modèle de Thomas-Fermi	6
II- Formalisme mathématique	8
a- Théorèmes et approches de Hohenberg et Kohn	8
b- Résolution numérique des équations de K-S	11
III- Approximations	11
a- LDA ou approximation de la densité locale	12
b- GGA ou approximation du gradient généralisé	13
c- Fonctionnelle hybride	14
IV- Une méthode <i>ab initio</i> ou semi-empirique ?	15
Références	16
<b>Partie B : Décompte électronique dans les complexes</b>	
Introduction	18
I- Règle des dix-huit électrons	18
II- Décompte du nombre d'électrons	19
III- Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition	20
Références	22
<b>Chapitre II : Le ligand Phénanthridine dans les complexes de métaux de transition. Aperçu théorique de la migration haptotropique</b>	
Introduction	24
I- La phénanthridine libre	24
a- Description	24
b- Etude de la phénanthridine libre	25



II- Les complexes de type $(CO)_3M$ ( $M = Ti, Mo, Fe$ et $Ni$ ) et $CpM$ ( $M = V, Mn$ et $Co$ )	27
a- Les complexes $(CO)_3Ti(PHND)$ et $CpV(PHND)$	27
b- Les complexes $(CO)_3Cr(PHND)$ et $CpMn(PHND)$	34
c- Les complexes $(CO)_3Fe(PHND)$ et $CpCo(PHND)$	39
d- Les complexes $(CO)_3Ni(PHND)$	46
Conclusion	49
Références	50

### **Chapitre III : Etude théorique des complexes poly(pyrazolyl)borates de Fer et de Ruthénium**

Introduction	53
I- Synthèse	53
II- Description de la structure	54
III- Etude des complexes $M(t-BuBTp^{i-Pr})R$ , ( $M = Fe, Ru$ ; $R = Cl, Me$ )	56
III-1- Etude des complexes $Fe(t-BuBTp^{i-Pr})R$ , ( $R = Cl, Me$ )	56
a- Etude du complexe $Fe(t-BuBTp^{i-Pr})Cl$	56
b- Etude du complexe $Fe(t-BuBTp^{i-Pr})CH_3$	62
III-2- Etude des complexes $Ru(t-BuBTp^{i-Pr})R$ , ( $R = Cl, Me$ )	67
Spectre électronique	72
IV- $Fe(t-BuBTp^{i-Pr})(CO)_2(CO)Me$	77
a- Description de la structure	77
b- Optimisation de la géométrie	77
Conclusion	82
Références	83

### **Chapitre IV : Etude des complexes de type [[CpFe(CO)<sub>2</sub>(μ-CO)(μ-C=CH-CH=CH-πB-A)]**

**B : phényle et thiophène et A : Br, CHO et CH=C(CN)<sub>2</sub>**

Introduction	85
I- Etude de $(CpFeCO)_2(\mu-CO)(\mu-C=CH-CH=O)$	86
II- Etude de $(CpFeCO)_2(\mu-CO)(\mu-C=CH-CH=CH-\pi BA)$ ; $B = C_6H_4, C_4H_2S$ et A = Br, CHO et $CHC(CN)_2$ .	90
Spectre électronique	92
Conclusion	100
Références	101

Conclusion générale		103
	<b>Annexe</b>	
Introduction		106
I- Bases d'orbitales utilisées		106
II- Utilisation du logiciel ADF		107
III- Modèle		107
IV- Détails des calculs		108
Références		111
Résumé (Anglais, français et arabe)		113

## Liste des abréviations :

ADF	Amsterdam Density Functional
DFT	Density Functional Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular orbital
OA	Orbital Atomique
OM	Orbital Moléculaire
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
LSDA	Local Spin Density approximation
TD DFT	Time Dependent Density Functional Density
ZVPE	Zero Vibrational Point Energy
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PHND	Phénanthridine
EVM	Electron de Valence du Métal
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr
LMCT	transfert de charge ligand-métal
MLCT	transfert de charge métal-ligand
ILCT	transfert de charge inter ligands

## **Introduction générale**

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

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

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

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

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

Dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et d'en déduire leurs propriétés magnétiques, nous consacrons notre étude théorique, dans la

première partie du troisième chapitre aux composés déficitaires en électrons de type  $M(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})R$  (où :  $M = \text{Fe, Ru}$  et  $R = \text{Cl, Me}$ ) et au composé  $\text{Fe}(t\text{-BuBTpiPr})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  lors de sa deuxième partie.

Pour le quatrième et dernier chapitre, nous avons choisi les complexes de type  $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2)(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\pi\mathbf{B}-\mathbf{A})]$  où  $\mathbf{B}$  : phényle et thiophène et  $\mathbf{A}$  : Br, CHO et  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ . Une approche théorique est également abordée pour étudier les structures électroniques et tirer des conclusions quant aux propriétés photophysique et photochimique de ces complexes par l'élaboration des spectres électroniques dans différents solvants.

# **Chapitre I**

## **Partie A**

### **Théorie de la fonctionnelle de densité**

**Introduction :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue au début du XXI<sup>e</sup> siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.[1]

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée essentielle de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste.



Notion de base

## a- Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [2], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi$$

Où  $\mathbf{H}$  est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $\mathbf{N}$  électrons (indexés  $\mathbf{i}$ ) et des  $\mathbf{A}$  noyaux atomiques (indexés  $\mathbf{I}$ ). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [3]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera  $\mathbf{E}_{II}$ ). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $\mathbf{T}$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $\mathbf{V}_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $\mathbf{U}$ . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\Psi = [ \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext} + \mathbf{U} ] \Psi = E\Psi$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

## b- Densité électronique

### b-1- Définition et propriétés

La probabilité de trouver un électron parmi les  $N$  électrons du système dans un élément de volume  $d\vec{r}$  centré sur la position  $\vec{r}$  s'exprime comme :  $n(\vec{r})d\vec{r}$  où  $n(\vec{r})$  est la densité de probabilité électronique qui est définie comme:

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}s, \vec{r}_2s_2, \dots, \vec{r}_Ns_N)|^2 ds ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N$$

La densité de probabilité possède notamment deux propriétés importantes :

1.  $n(r \rightarrow \infty) = 0$
2.  $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$

### b-2- Densité de paire

La densité de paire est la probabilité de trouver simultanément 2 des  $N$  électrons du système dans les éléments de volume  $d\vec{r}$  et est notée  $P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' = N(N-1) \int |\Psi(\vec{r}s, \vec{r}'s', \vec{r}_2s_2, \dots, \vec{r}_Ns_N)|^2 ds ds' ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N$$

## I- Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du **modèle de Thomas-Fermi**, développé par Llewellyn Thomas (1903-1992) [4] et Enrico Fermi (1901-1954) [5] en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque  $h^3$  de volume [6].

Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique  $d^3r$  il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi  $p_f$  [7].

$$(4/3)\pi p_f^3(r)$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :  $n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r)$

La résolution de cette équation pour  $p_f$  et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [8].

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [9] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques [10] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [11].

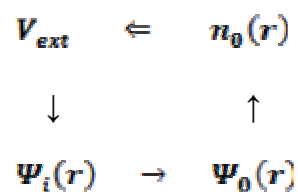
## II- Formalisme mathématique

### a- Théorèmes et approche de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie **exacte** d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [12].

**Premier Théorème** : *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $n_0(r)$  de la particule dans son état fondamental.*

Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution *traditionnelle* de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée. Le premier théorème HK, représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que **toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.**



**Second Théorème** : *Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\mathbf{n}]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Pour chaque  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\mathbf{n}_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental.*

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, **la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.** [13]

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $\mathbf{F}[\mathbf{n}]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $\mathbf{T}[\mathbf{n}]$ . En effet, il n'est pas possible, pour un système de  $N$  électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923-) et Lu Sham ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [14].

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :  $E_{HK}[\mathbf{n}] = F[\mathbf{n}] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$   
par l'expression suivante :  $E_s[\mathbf{n}] = T_s[\mathbf{n}] + V_s$

où  $\mathbf{T}_s[\mathbf{n}]$  est l'énergie cinétique des électrons **sans interaction** et  $\mathbf{V}_s[\mathbf{n}]$  le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique  $\mathbf{n}_s[\mathbf{r}]$  est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel  $\mathbf{V}_s[\mathbf{n}]$  externe est défini comme :  $\mathbf{V}_s = \mathbf{V} + \mathbf{U} + (\mathbf{T} - \mathbf{T}_s)$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique suite à l'approche de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$  qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n_s(\vec{r})]$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule *en boucle* les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

## b- Résolution numérique des équations de K-S

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'**équations de Kohn-Sham** :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{ex} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT [15]. L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres  $\epsilon_i$  obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel). Ces deux approches seront brièvement décrites ci-dessous.

### III- Approximations

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

## a- LDA ou approximation de la densité locale

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

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\mathbf{n}] d\vec{r}$$

où  $E_{xc}[\mathbf{n}]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $E_{xc}[\mathbf{n}]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $E_x[\mathbf{n}]$  et de corrélation  $E_c[\mathbf{n}]$ :

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16]

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

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [17] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

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

où  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins *haut* et *bas*.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley [18] et par Ceperley et Alder [19] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist [20], Perdew-Zunger [21] ou Volko-Wilkes-Nusair [22].



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

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

#### b- GGA ou approximation du gradient généralisé

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

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

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [23], PW (Perdew-Wang) [24] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [25]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [26], P (Perdew86) [27] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [28] sont construites de cette manière.

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites **meta-GGA** (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [29].

### c- Fonctionnelle hybride

Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenu par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles **H-GGA** (*hybrid-GGA functional*). La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles **HM-GGA** (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est la cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [30].

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas

où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

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

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + \alpha_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) - \alpha_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + \alpha_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

#### IV- Une méthode *ab initio* ou semi-empirique ?

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont considérées à l'heure comme une théorie *ab initio* par la plupart des scientifiques. En effet, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations monoélectroniques de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à d'éventuelles approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation apparaissant dans les équations rend toutes résolutions exactes impossibles, sa forme analytique étant inconnue. Comme décrit plus haut, il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle soit en formulant une forme mathématique approchée de la fonctionnelle ou bien en *fitant* un certain nombre de données expérimentales. Cette approche est typique des méthodes semi-empiriques et la méthode DFT pourrait donc tout aussi bien être classée dans cette catégorie. L'énergie totale en DFT est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Il est sans doute plus pertinent de considérer la méthode DFT comme une classe à part dans les méthodes numériques de chimie quantique.

**Références**

- [1] P.A.M. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 123, n° 792, (1929), 714-733:
- [2] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 28, (1926), 1049-1070
- [3] M. Born et R. Oppenheimer, *Annealen der Physik*, 389, (1927), 457-484
- [4] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23, (1927), 542-548
- [5] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, (1927), 602-607
- [6] Robert G. Parr et Weitao Yang, *op. cit.*, 47
- [7] Norman H. March, *op. cit.*, 24
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 26, (1930), 376-385
- [9] C.F. von Weizsacker, *Z. Phys.*, 96, (1935), 431
- [10] R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller, *Phys. Rev.*, 75, (1949), 1561-1573.
- [11] E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, 34, (1962), 627-630.
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, (1964), B864-B871.
- [13] Richard L. Martin, *op. cit.* 135.
- [14] W. Kohn, et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, (1965), A1133-A1138.
- [15] Klaus Capelle. *J. Phys.*, 36, n° 4A, (2006), 1318-1343.
- [16] Richard L. Martin, *op. cit.*, 120
- [17] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81, (1951), 385-390.
- [18] D. Ceperley, *Phys. Rev. B*, 18, (1978), 3126-3138.
- [19] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Rev. Lett.*, 45, (1980), 566-569
- [20] R.L. Martin, *op. cit.* 479
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, (1981), 5048-5079
- [22] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys*, 58, (1980), 1200-1211
- [23] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098
- [24] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 54, (1996), 16533-16539.
- [25] C. Adamo et V. Barone *J. Chem. Phys.*, 108, (1998), 664
- [26] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098-3100.
- [27] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 8800-8802
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 3865-3868
- [29] Richard L. Martin *op. cit.* 154-155
- [30] A.D. Becke *J. Chem. Phys.*, 104, (1996), 1040

# **Chapitre I**

## **Partie B**

### **Décompte électronique dans les complexes**

## Introduction

La chimie organométallique est l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale.

C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants.

Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

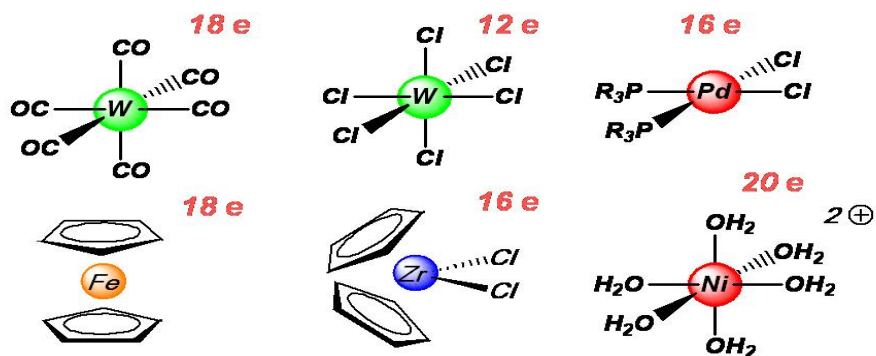
### I- Règle des dix-huit électrons :

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes organométalliques :

La **règle de l'octet** implique que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique. Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour  $ns^2 np^6$ .

En revanche, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici 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.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13, .....18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.



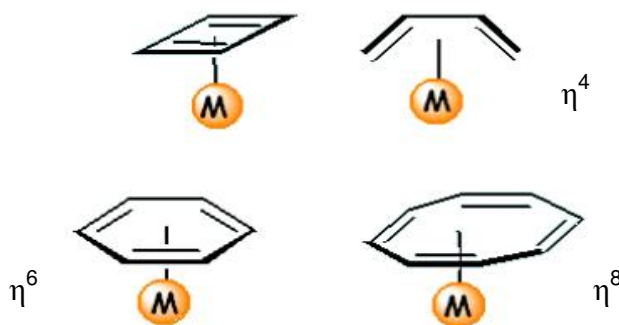
## II- Décompte du nombre d'électrons

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **Les électrons du métal de transition:** on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte  $(n-1)d^x ns^y$ , et par extension on note  $d^{(x+y)}$ .  
Configuration du Fe:  $3d^6 4s^2$   
Noté  $d^8 \Rightarrow$  8 électrons de valence (EV, couche externe)
- **Les électrons des ligands :** dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type  $X^-$  des ligands neutres de type L :

ligands de type $X^-$ (fournissent 2 électrons au métal)	ligands de type L (fournissent 2 électrons au métal)
Chargés – Halogénures, $CH_3^-$ , $H^-$ , $RO^-$ , $RS^-$ , $R_2N^-$ , $R_2P^-$ ...	Neutres, paire libre CO, $PR_3$ , $NR_3$ , ROR, RSR, oléfines...

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition par le système  $\pi$  (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'**haptacité**, notée  $\eta^x$ , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.

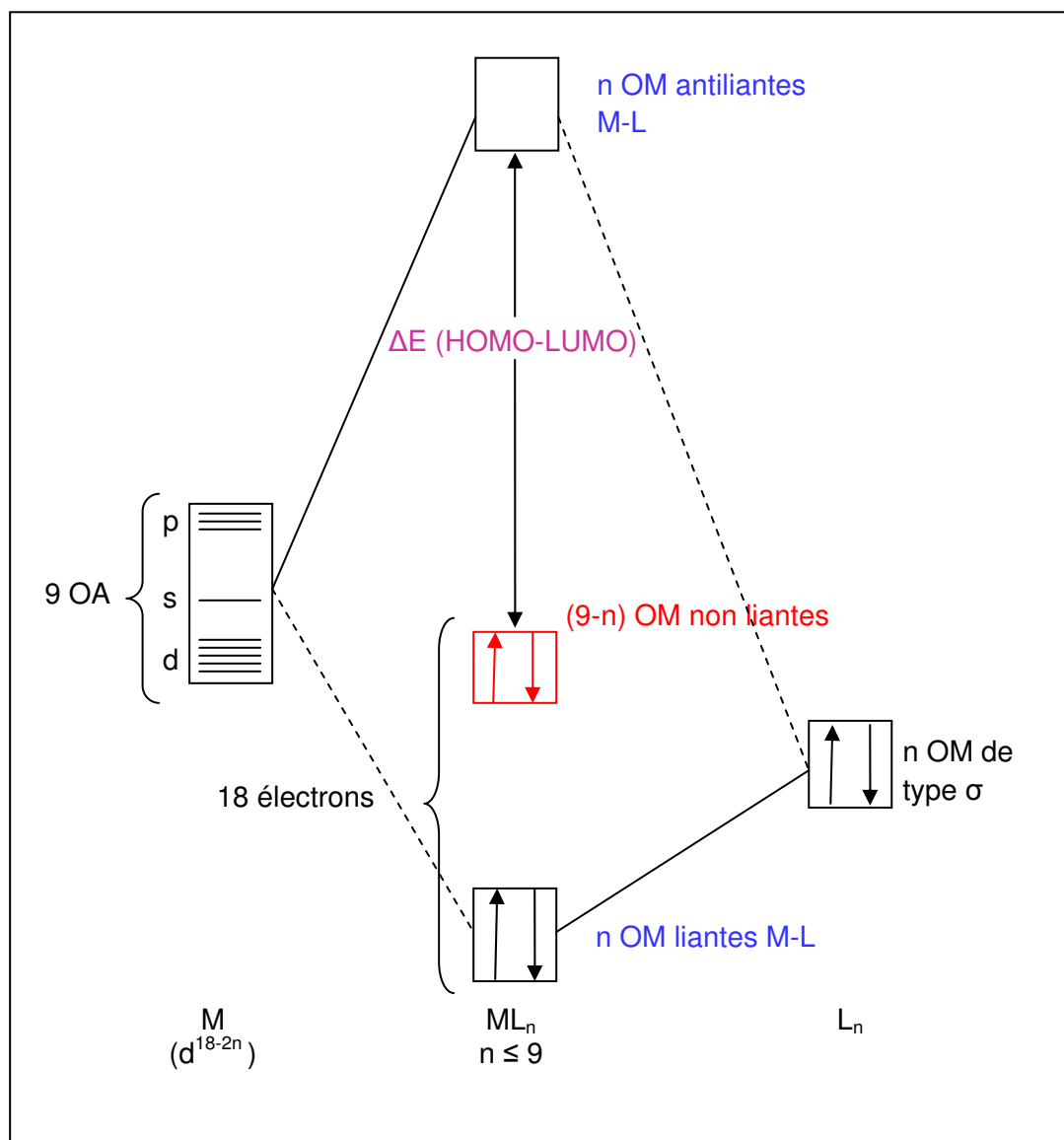


Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM** :

- **NTE (Nombre Total d'Electrons) :** C'est la somme de tous les électrons  $\pi$  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.

### III- Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition, il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type  $\pi$ . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :



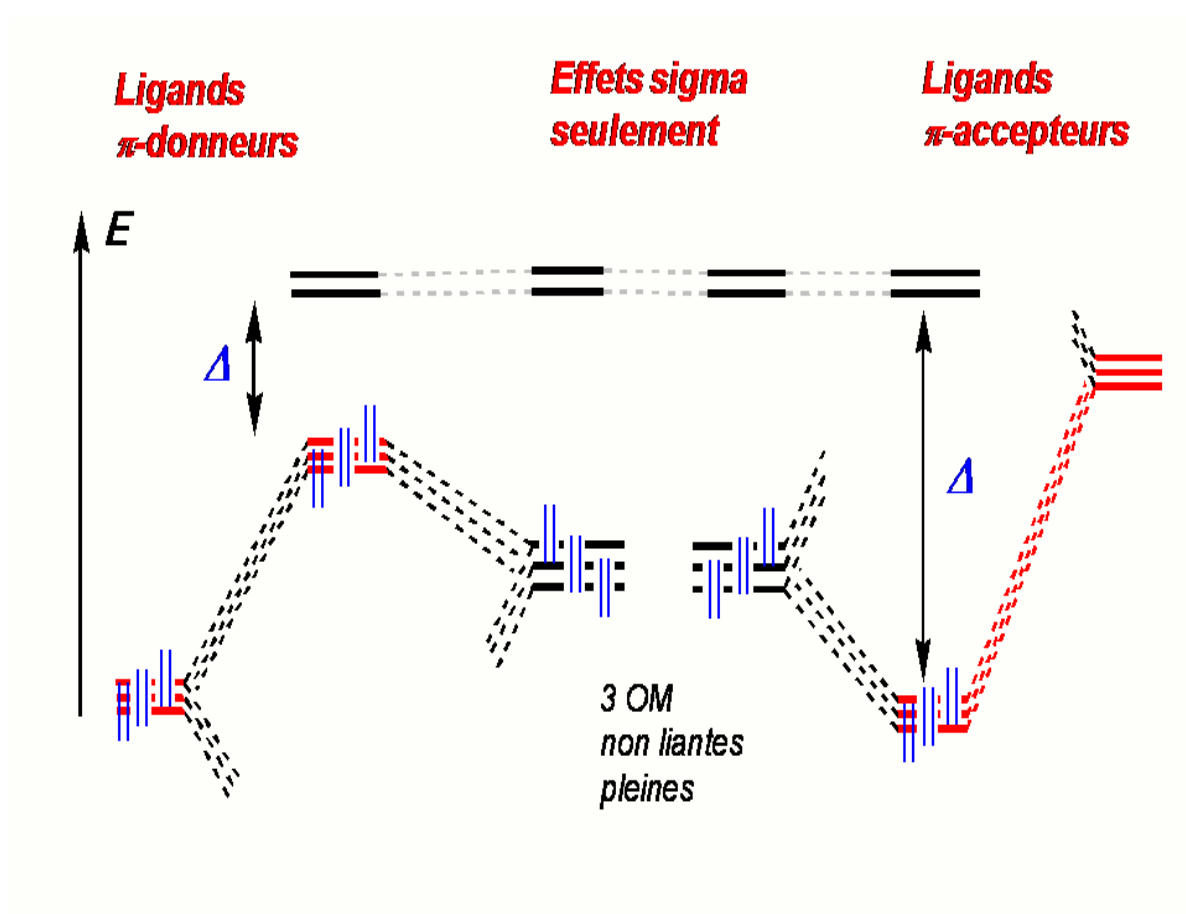
**Figure 1** : Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons



On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets  $\sigma$ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie  $\pi$  qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique).

On distinguera alors deux types de ligands :

- Les ligands  $\pi$ -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands  $\pi$ -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.



**Figure 2:** Diagramme d'interaction tenant compte des effets  $\pi$

Remarque :  $\Delta$  est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus  $\Delta$  est fort (plus grande est la déstabilisation).

## Références

- [1] N. V. Sidwick, *the Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, (1927).
- [2] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, (1985).
- [3] Y. Jean, *Les Orbitales moléculaires dans les complexes*. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, (2003).
- [4] D. Astruc, Chem. Rev. 88 (1988) 1189
- [5] Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin.
- [6] Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) Année (2008-2009).
- [7] Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin.

## **Chapitre II**

### **Le ligand Phénanthridine dans les complexes de métaux de transition**

#### **Aperçu théorique de la migration haptotropique**

## Introduction :

La variation de la coordination du métal dans les hydrocarbures polycycliques aromatiques à coordination  $\pi$  correspond à la réorganisation ou à la migration haptotrope [1-6] dans laquelle le fragment métallique  $ML_n$  est considéré comme le groupement mobile se déplaçant entre deux cycles de ligands polycycliques ou hétéropolycycliques. Ces caractéristiques structurales et dynamiques donnent à cette catégorie de complexes de métaux de transition un intérêt considérable. En 1983, Albright et al. [7] ont proposé une rationalisation qualitative générale de la migration haptotrope basée sur les interactions orbitales et le compte électronique au moyen de la méthode semi-empirique Hückel étendue (EHT).

Récemment et grâce aux calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les études ab initio, les résultats antérieurs ont été confirmés. [8-16]

Dans ce chapitre, nous étudions et interprétons les résultats des calculs basés sur la DFT de la structure électronique et de la coordination du ligand phénanthridine aux fragments métalliques  $(CO)_3M$  ( $M = Ti, Mo, Fe$  et  $Ni$ ) et  $CpM$  ( $M = V, Mn$  et  $Co$ ). Ainsi, nous fournissons une rationalisation aussi complète que possible de la chimie de coordination structurale du ligand phénanthridine par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité d'une série d'espèces mononucléaires de diverses natures et différents comptes électroniques. Nous évaluons également, la capacité d'électrodonation ou acceptation de ce ligand organique [17]. La nature de la liaison métal-ligand sera analysée, dans les espèces neutres, en fonction du nombre total des électrons de valence et ce pour donner un aperçu de la situation actuelle dans ce domaine de recherche et de stimuler de nouvelles investigations.

## I- La phénanthridine libre

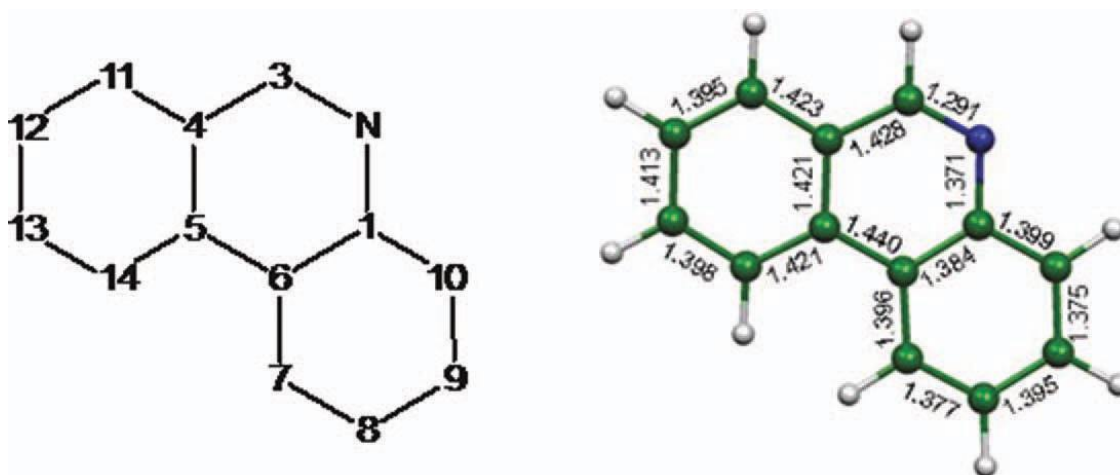
### a- Description

La phénanthridine ( $C_{13}H_9N = PHND$ ) est une espèce tricyclique aromatique à 14 électrons  $\pi$  ; composée de deux cycles externes à six chaînons  $C_6$  et d'un cycle central à six chaînons  $C_5N$  (Figure 1). Ce ligand est considéré parmi les polycycles ou hétéropolycycles qui offrent la possibilité d'introduire un ou plusieurs métaux de transition avec différentes hapticités [18].

Cette diversité est due en partie à la dissymétrie marquée de la phénanthridine qui favorise la possibilité du déplacement haptotropique et l'existence de plusieurs isomères.

#### b- Etude de la phénanthridine libre

La phénanthridine libre est optimisée dans sa géométrie plane de symétrie ( $C_s$ ). Les distances optimisées des liaisons interatomiques sont données dans (Figure 1)

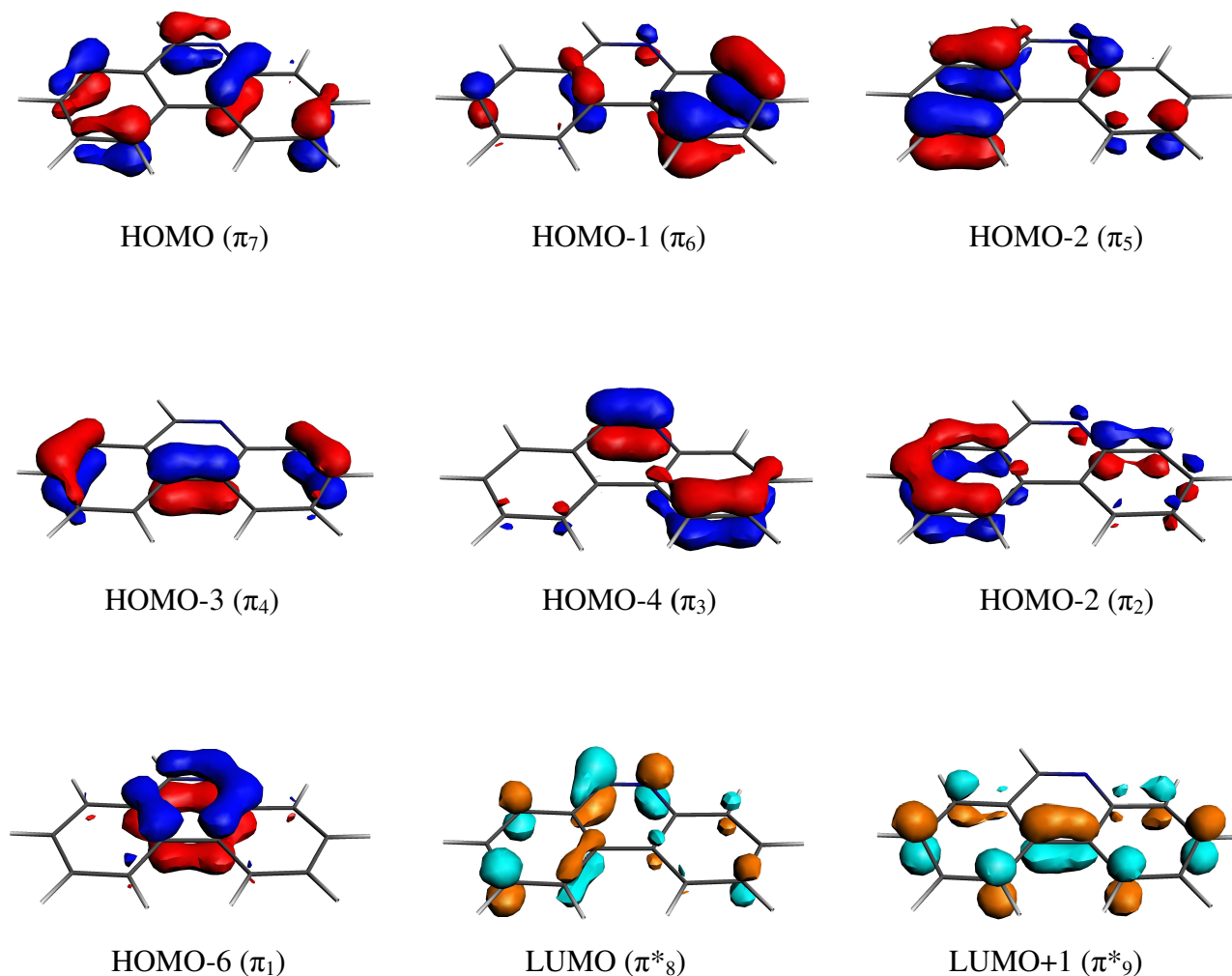


**Figure 1 :** La numérotation des atomes et les distances interatomiques en Å, de la phénanthridine en symétrie ( $C_s$ )

Les liaisons C-C dans  $C_6$  varient entre 1,373 et 1,415 Å (valeurs en accord avec un système délocalisé ayant un ordre de liaison formelle de 1,5 Å). Les distances des liaisons C-N dans le cycle central  $C_5N$  sont respectivement de 1,371 Å et 1,291 Å pour C(1)-N et N-C(3), montrent une alternance entre longue et courte distance. Par contre et dans le même cycle, les distances des liaisons de 1,428 Å ; 1,421 Å et 1,440 Å qui sont calculées pour C(3)-C(4), C(4)-C(5) et C(5)-C(6) respectivement, sont plus longues que celles obtenues pour le cycle  $C_6$ , en accord avec la localisation de la densité électronique. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus expérimentalement [19].

La phénanthridine libre, optimisée en symétrie ( $C_s$ ), présente un écart énergétique HOMO-LUMO très important (2,98 e.V). La HOMO est localisée presque équitablement entre les trois cycles. La HOMO-1 et la HOMO-2 sont principalement

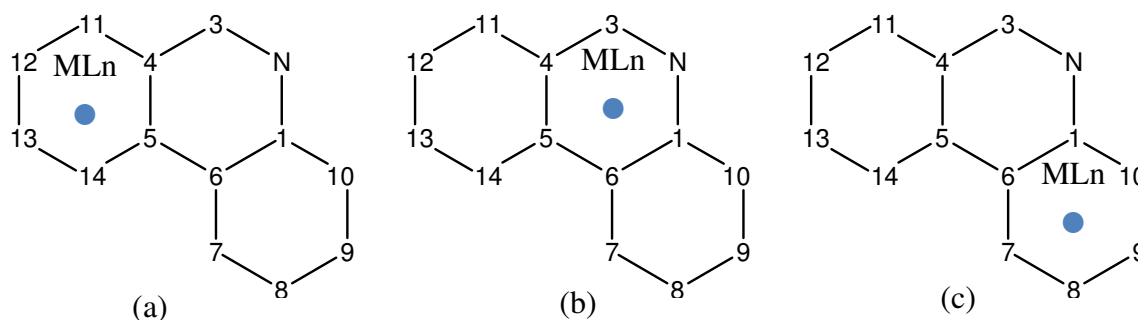
localisées sur les cycles extérieurs  $C_6$  (Figure 2), mais elles s'étendent dans une certaine mesure aussi au cycle central  $C_5N$ . La LUMO, quant à elle, est principalement localisée sur le cycle  $C_5N$  avec une participation négligeable sur les cycles terminaux  $C_6$  impliquant une contribution importante de l'atome d'azote (Figure 2). Cette situation rend les cycles  $C_6$  comme des  $\pi$ -donneurs et le cycle  $C_5N$  comme un  $\pi$ -accepteur.



**Figure 2 :** La représentation des orbitales moléculaires  $\pi$  de la phénanthridine. Les valeurs du contour sont  $\pm 0.06$  ( $e/\text{bohr}^3$ )<sup>1/2</sup>

## II- Les complexes de type $(\text{CO})_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Fe}$ et $\text{Ni}$ ) et $\text{CpM}$ ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}$ et $\text{Co}$ )

La position dissymétrique de l'atome d'azote engendre deux cycles  $\text{C}_6$  différents. De ce fait, les structures de type a, b et c de modes de coordination variables, peuvent être envisagées pour les complexes hypothétiques de formule générale  $\text{L}_n\text{M}(\text{PHND})$  [ $\text{L}_n = \text{Cp}^-, (\text{CO})_3$ ] (Figure 3).



**Figure 3 :** Projection des structures des complexes hypothétiques  $\text{L}_n\text{M}(\text{PHND})$

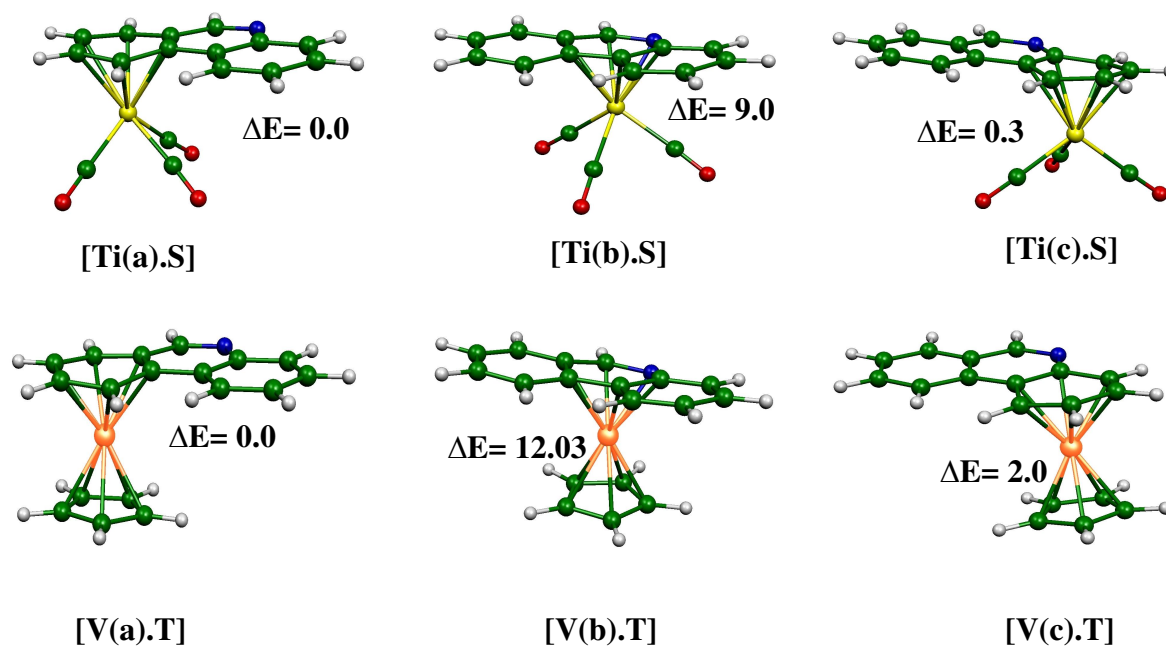
[ $\text{L}_n = \text{Cp}^-, (\text{CO})_3$ ] de type a), b) et c)

En effet, le ligand phénanthridine offre au fragment  $\text{ML}_n$  trois cycles différents comme des sites de coordination. Les structures de type (a) correspondent à la coordination du premier cycle terminal à six chaînons  $\text{C}_6$ . Celles de type (b) à la coordination du cycle central  $\text{C}_5\text{N}$  et enfin, les structures de type (c) consistent en la coordination du second cycle terminal à six centres  $\text{C}_6$ .

Nous allons étudier la coordination et les changements haptotropiques de  $\text{CO}_3\text{M}$  et  $\text{CpM}$  par rapport au système aromatique phénanthridine pour différents comptes électroniques et selon la nature de l'atome métallique.

### a- Les complexes $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{PHND})$ et $\text{CpV}(\text{PHND})$

Les structures optimisées, les données énergétiques et les distances interatomiques des complexes isoélectroniques  $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{PHND})$  et  $\text{CpV}(\text{PHND})$  sont représentées respectivement sur la figure 4 et dans les tableaux 1 et 2 respectivement.



**Figure 4 :** Géométries optimisées pour  $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{PHND})$  et  $\text{CpV}(\text{PHND})$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal / mol.

Les différentes capacités des liaisons des fragments  $\text{CO}_3\text{M}$  et  $\text{CpM}$  résultent de leurs orbitales frontières qui sont différentes. Ces orbitales ont des énergies et des formes différentes. La phénanthridine doit fournir huit électrons  $\pi$  aux centres métalliques Ti ( $d^4$ ) et V ( $d^5$ ) respectivement, pour que ces métaux satisfassent la règle des 18 électrons (EVM). Toutefois, l'optimisation des géométries de  $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{PHND})$  et  $\text{CpV}(\text{PHND})$  a été réalisée sans restriction de symétrie et conduit à un mode de coordination  $\eta^6$  pour les trois cycles donnant lieu à six espèces déficientes en électron (16 électrons) pour chaque structure (trois structures singulets et trois triplets pour les complexes de Ti et trois structures triplets et trois quintuplets pour les complexes de V).

Le  $(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-PHND})$  [Ti(a)-S] coordonné au premier cycle  $\text{C}_6$  est le modèle le plus stable - par calcul- que [Ti(b)-S] et [Ti(c)-S] coordonnés au cycle central  $\text{C}_5\text{N}$



et au deuxième cycle terminal  $C_6$ , de 9 et 0,5 kcal/mol, respectivement. Ainsi, la migration haptotrope  $\eta^6 - \eta^6$  du fragment  $CO_3Ti$  du cycle terminal  $C_6$  vers le cycle central  $C_5N$  pourrait s'effectuer avec perte d'énergie. Toutefois, la migration haptotrope  $\eta^6 - \eta^6$  du cycle central  $C_5N$  vers le cycle terminal  $C_6$  est accomplie avec un gain d'énergie.

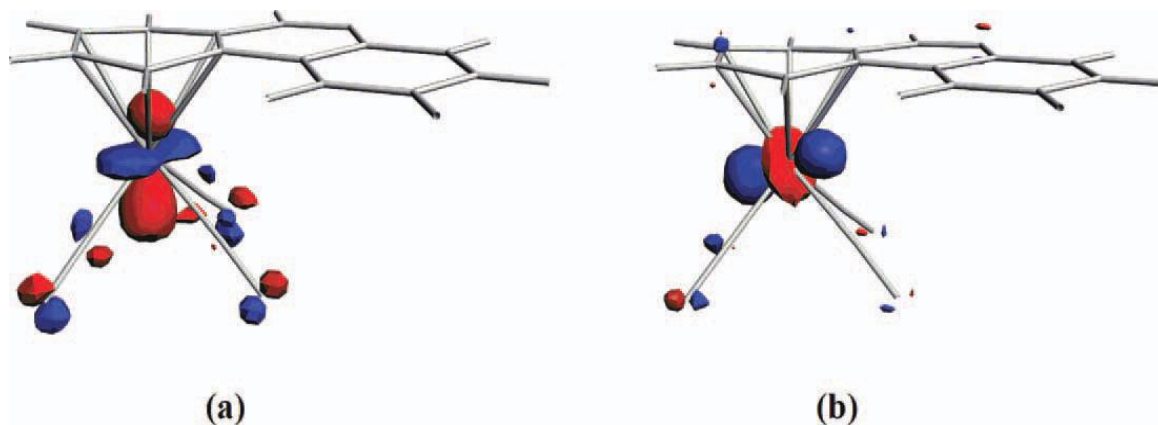
L'écart énergétique HOMO-LUMO (0,5 e.V) de  $(CO)_3Ti(\eta^6\text{-PHND}) [Ti(a)\text{-S}]$  est considérablement petit, en accord avec la haute capacité d'électro-attraction du fragment métal-carbonyl. Les longueurs de liaisons Ti-C allant de 2,283 à 2,400 Å, signifient que les interactions entre le métal et les atomes de carbone du cycle  $C_6$  sont fortes et montrent un glissement du centre du cycle vers les atomes C(11), C(12), C(13), et C(14). La LUMO du complexe  $(CO)_3Ti(\eta^6\text{-PHND}) [Ti(a)\text{-S}]$  qui est localisée à 85% sur le métal avec une faible contribution des carbonyles, est séparée de la LUMO+1 de 1,15 eV offrant la possibilité à un compte électronique élevé (configuration à 18 électrons) et ce par réduction de ces espèces (Figure 5- b).

Le faible écart énergétique HOMO-LUMO obtenu pour l'état fondamental singulet de  $CpTi(\eta^6\text{-PHND})$  dans les modèles  $[Ti(a)\text{-S}]$ ,  $[Ti(b)\text{-S}]$  et  $[Ti(c)\text{-S}]$  (tableau 1) suggère la possibilité d'un état triplet (low-lying). En effet, les états triplets calculés pour les structures  $[Ti(a)\text{-T}]$ ,  $[Ti(b)\text{-T}]$  et  $[Ti(c)\text{-T}]$  adoptent des géométries semblables au singlet et sont moins stables de 1,5 ; 11,3 et 1,6 kcal/mol respectivement que l'état singulet du minimum global  $(CO)_3Ti(\eta^6\text{-PHND}) [Ti(a)\text{-S}]$ . On peut voir que  $[Ti(a)\text{-S}]$ ,  $[Ti(c)\text{-S}]$ ,  $[Ti(a)\text{-T}]$  et  $[Ti(c)\text{-T}]$  sont presque dégénérés ; ainsi, ils se situent à la même hypersurface de l'énergie potentielle obtenue par la méthode BP86. Les deux états singlet et triplet des structures moléculaires sont des espèces à 16-MEV, où les modèles  $[Ti(b)\text{-S}]$ ,  $[Ti(b)\text{-T}]$  montrent un cycle plan  $C_5N$  avec une courte distance titane-azote, de 2,236 et 2,199 Å respectivement. La HOMO de  $[Ti(a)\text{-S}]$  (Figure 5- a) est mono-occupée dans le complexe  $[Ti(a)\text{-T}]$  à l'état triplet et est principalement à caractère métallique. De ce fait, son dépeuplement ou son peuplement n'affecte pas les structures moléculaires  $[Ti(a)\text{-S}]$ ,  $[Ti(a)\text{-T}]$  respectivement.

**Tableau 1:** Données calculées pour le complexe  $(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-PHND})$  sans contrainte de symétrie.

	$(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-PHND})$					
Etat de spin des isomères	[Ti(a).S] (S = 0)	[Ti(a).T] (S = 1)	[Ti(b).S] (S = 0)	[Ti(b).T] (S = 1)	[Ti(c).S] (S = 0)	[Ti(c).T] (S = 1)
HOMO/LUMO (eV)	0.50(0.73)	-	0.53(1.33)	-	0.47(1.42)	-
$E_{\text{Rel}}$ entre les isomères (kcal/mol)	0.0(14.3)	1.5(0.0)	9.0(26.1)	11.3(10.0)	0.4(20.2)	1.6(1.8)
M-C(1) (Å)	-	-	2.376	2.353	2.403	2.411
M-N(2) (Å)	4.223	4.261	2.236	2.199	3.419	3.452
M-C(3) (Å)	3.432	3.453	2.262	2.231	-	-
M-C(4) (Å)	2.372	2.385	2.441	2.422	-	-
M-C(5) (Å)	2.400	2.412	2.414	2.454	3.497	3.471
M-C(6) (Å)	3.455	3.504	2.404	2.453	2.404	2.393
M-C(7) (Å)	-	-	3.447	3.533	2.301	2.276
M-C(8) (Å)	-	-	-	-	2.379	2.331
M-C(9) (Å)	-	-	-	-	2.369	2.332
M-C(10) (Å)	-	-	3.426	3.387	2.290	2.306
M-C(11) (Å)	2.302	2.282	3.497	3.473	-	-
M-C(12) (Å)	2.388	2.342	-	-	-	-
M-C(13) (Å)	2.349	2.320	-	-	-	-
M-C(14) (Å)	2.283	2.303	3.421	3.512	-	-
C(1)-N(2) (Å)	1,365	1,366	1,371	1,351	1,368	1,365
N(2)-C(3) (Å)	1,296	1,296	1,350	1,425	1,295	1,296
C(3)-C(4) (Å)	1,421	1,422	1,424	1,424	1,420	1,419
C(4)-C(5) (Å)	1,412	1,417	1,420	1,456	1,410	1,411
C(4)-C(11) (Å)	1,436	1,434	1,455	1,426	1,432	1,432
C(5)-C(6) (Å)	1,417	1,417	1,426	1,405	1,417	1,421
C(6)-C(1) (Å)	1,399	1,399	1,407	1,373	1,429	1,433
C(6)-C(7) (Å)	1,374	1,375	1,372	1,399	1,409	1,406
C(7)-C(8) (Å)	1,398	1,398	1,400	1,372	1,389	1,400
C(8)-C(9) (Å)	1,372	1,373	1,371	1,406	1,408	1,405
C(9)-C(10) (Å)	1,401	1,400	1,404	1,410	1,424	1,427
C(10)-C(1) (Å)	1,432	1,433	1,406	1,369	1,399	1,399
C(11)-C(12) (Å)	1,402	1,401	1,371	1,402	1,373	1,373
C(12)-C(13) (Å)	1,392	1,403	1,399	1,371	1,398	1,399
C(13)-C(14) (Å)	1,416	1,409	1,374	1,351	1,375	1,375
C(14)-C(5) (Å)	1,365	1,424	1,405	1,425	1,399	1,400
Les charges nettes (analyse de Mulliken)						
ligand phénanthridine	0.231	0.187	0.083	0.153	0.118	0.078
Atome métallique	-0.110	-0.094	-0.365	-0.054	-0.039	-0.055

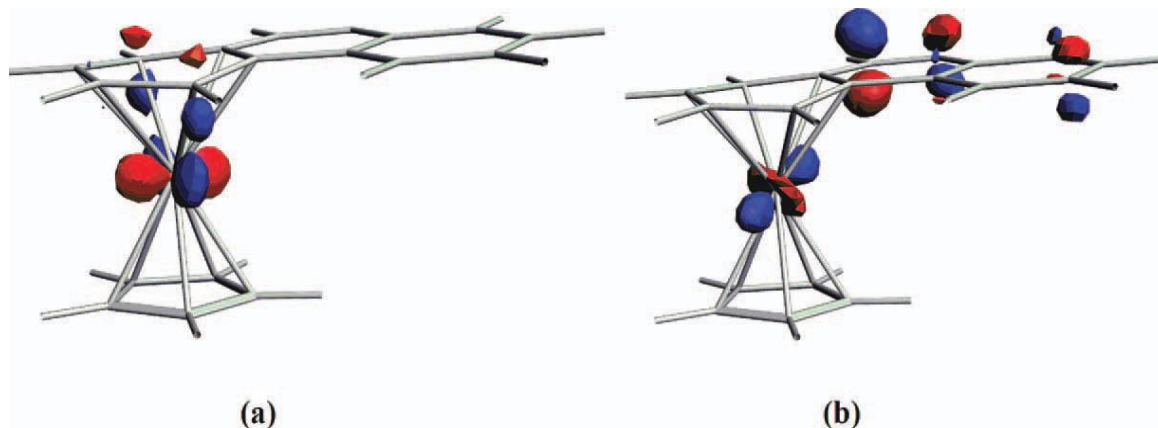
N.B : Les valeurs indiquées entre parenthèses sont obtenues par la méthode B3LYP.



**Figure 5 :** a) HOMO et b) LUMO de [Ti(a)-S].

Les calculs effectués sur l'isomère [Ti(b)-S] à 16 EVM révèlent une distance moyenne de 2,379 Å pour les liaisons Ti-C qui sont particulièrement longues comparativement à celles obtenues dans les cas de [Ti(a)-S] (2,349 Å) et [Ti(c)-S] (2,357 Å), en accord avec l'ordre des distances des liaisons suivant: [Ti(a)-S] < [Ti(c)-S] < [Ti(b)-S]. Cette tendance est conforme à l'ordre de la stabilité et à la localisation de la densité électronique sur les différents cycles condensés ; où les plus longues distances d'interaction entre l'atome de Ti et le cycle central C<sub>5</sub>N sont associées à la plus basse densité électronique  $\pi$ . A titre d'exemple, l'analyse de la fragmentation de [Ti(a)-S] montre un transfert significatif d'électrons à partir des plus hautes orbitales occupées de type  $\pi$  de la phénanthridine vers les orbitales du métal  $\pi_4$  (1,86),  $\pi_5$  (1,87),  $\pi_6$  (1,84) et  $\pi_7$  (1,80). Tandis que, la rétrodonation du métal se fait vers les plus basses orbitales inoccupées de type  $\pi^*$  de la phénanthridine  $\pi^*_8$  (0,24),  $\pi^*_9$  (0,11) et  $\pi^*_{10}$  (0,07) est relativement faible. Ce transfert d'électron est en conformité avec la charge nette positive du ligand phénanthridine (0,231) et est en adéquation avec le dépeuplement des orbitales moléculaires  $\pi$  induisant des allongements des distances C-C et C-N indiquant une délocalisation des 14 électrons  $\pi$  du ligand phénanthridine. (voir tableau 1). En raison de la faible différence énergétique entre les états singulet et triplet obtenue avec la méthode BP86 prévoyant une dégénérescence de l'état triplet et l'état singulet comme illustré dans le tableau 1, des calculs utilisant la méthode B3LYP ont été réalisés sur divers modèles de Ti. La tendance a été inversée favorisant les isomères de l'état triplet [Ti(a)-T], [Ti(b)-T], et [Ti(c)-T], qui sont plus stables que leurs correspondants obtenus à l'état singulet [Ti(a)-S], [Ti(b)-s] et [Ti(C)-S] de 14,3, 16,1 et 18,4 kcal/mol respectivement. Ensuite, la B3LYP donne la configuration

haut-spin comme l'état de plus basse énergie lorsque l'écart énergétique bas-spin/haut-spin  $\Delta E_{LS/BS}$  n'est pas trop grand. Par conséquent, l'écart entre les états de bas spin et de haut spin est habituellement surestimé par la méthode hybride B3LYP et sous-estimé par la méthode DFT BP86 [20].



**Figure 6 :** a) HOMO-2 et b) LUMO de [V(a)-T].

Pour les complexes du vanadium, nous avons obtenu six structures ayant une énergie minimale, trois triplets et trois quintuplets. Les calculs ont montré des structures triplets et quintuplets déficientes, donnant à l'atome de vanadium une configuration à 16 électrons, alors que les complexes de vanadium à l'état singulet n'ont pas été identifiés comme minimum d'énergie ayant de grandes fréquences imaginaires. Le minimum global correspond à l'isomère  $\text{CpV}(\eta^6\text{-PHND})$  [V(a)-T] avec une configuration à 16 électrons à couche ouverte autour de l'atome du vanadium qui est inférieure à celles obtenues pour les isomères [V(b)-T] et [V(c)-T] de 6,7 et 2,1 kcal/mol respectivement. La structure la plus stable [V(a)-T] correspond à la plus courte distance moyenne pour la liaison V-C (2,205 Å) par rapport à celles obtenues pour [V(b)-T] (2,237 Å) et [V(c)-T] (2,214 Å), en accord avec sa meilleure stabilité relative.

La structure du quintuplet [V(a)-Q] est moins stable que celle obtenue pour l'état triplet [V(a)-T] de 32,7 kcal/mol. D'ailleurs, la méthode B3LYP maintient le même ordre de stabilité que celui obtenu par la BP86 et donne une différence énergétique réduite, de 29,6 kcal/mol entre les états bas-spin/haut-spin. La structure du triplet [V(b)-T] a été trouvée plus stable que le quintuplet [V(b)-Q] de 31,8 kcal/mol (BP86).

**Tableau 2 :** Données calculées pour le complexe CpV( $\eta^6$ -PHND) sans contrainte de symétrie.

Etat de spin des isomères	CpV( $\eta^6$ -PHND)					
	[V(a).T] (S = 1)	[V(a).Q] (S = 2)	[V(b).T] (S = 1)	[V(b).Q] (S = 2)	[V(c).T] (S = 1)	[V(c).Q] (S = 2)
HOMO/LUMO (eV)	-	-	-	-	-	-
E <sub>Rel</sub> entre les isomères (kcal/mol)	0.0(0.0)	32.7(29.6)	6.7(11.5)	38.5(34.3)	2.1(0.5)	30.9(25.2)
M-C(1) (Å)	-	-	2.241	2.232	2.280	2.563
M-N(2) (Å)	4.124	4.601	2.084	2.153	3.351	3.605
M-C(3) (Å)	3.313	3.781	2.111	2.313	-	-
M-C(4) (Å)	2.235	2.657	2.287	2.794	-	-
M-C(5) (Å)	2.260	2.603	2.268	2.788	3.414	3.586
M-C(6) (Å)	3.365	3.736	2.276	2.483	2.275	2.487
M-C(7) (Å)	-	-	3.382	3.420	2.136	2.319
M-C(8) (Å)	-	-	-	-	2.206	2.253
M-C(9) (Å)	-	-	-	-	2.217	2.267
M-C(10) (Å)	-	-	3.338	3.120	2.152	2.331
M-C(11) (Å)	2.157	2.345	3.403	3.925	-	-
M-C(12) (Å)	2.236	2.251	-	-	-	-
M-C(13) (Å)	2.204	2.241	-	-	-	-
M-C(14) (Å)	2.142	2.342	3.364	4.056	-	-
C(1)-N(2) (Å)	1,367	1,351	1,377	1,375	1,366	1,336
N(2)-C(3) (Å)	1,298	1,321	1,369	1,350	1,298	1,330
C(3)-C(4) (Å)	1,420	1,401	1,422	1,427	1,420	1,403
C(4)-C(5) (Å)	1,424	1,421	1,424	1,418	1,413	1,424
C(4)-C(11) (Å)	1,436	1,432	1,466	1,452	1,433	1,436
C(5)-C(6) (Å)	1,418	1,427	1,433	1,434	1,427	1,434
C(6)-C(1) (Å)	1,400	1,401	1,405	1,408	1,436	1,415
C(6)-C(7) (Å)	1,376	1,374	1,373	1,373	1,424	1,406
C(7)-C(8) (Å)	1,397	1,402	1,401	1,405	1,394	1,408
C(8)-C(9) (Å)	1,375	1,370	1,371	1,369	1,418	1,398
C(9)-C(10) (Å)	1,401	1,408	1,409	1,413	1,434	1,431
C(10)-C(1) (Å)	1,441	1,431	1,425	1,400	1,399	1,410
C(11)-C(12) (Å)	1,412	1,401	1,356	1,384	1,374	1,369
C(12)-C(13) (Å)	1,395	1,409	1,413	1,389	1,399	1,405
C(13)-C(14) (Å)	1,428	1,409	1,368	1,391	1,376	1,377
C(14)-C(5) (Å)	1,427	1,416	1,411	1,375	1,401	1,398
Les charges nettes (analyse de Mulliken)						
ligand phénanthridine	-0.112	-0.186	-0.116	-0.110	-0.094	-0.365
Atome métallique	0.149	0.166	0.229	0.153	0.182	0.299

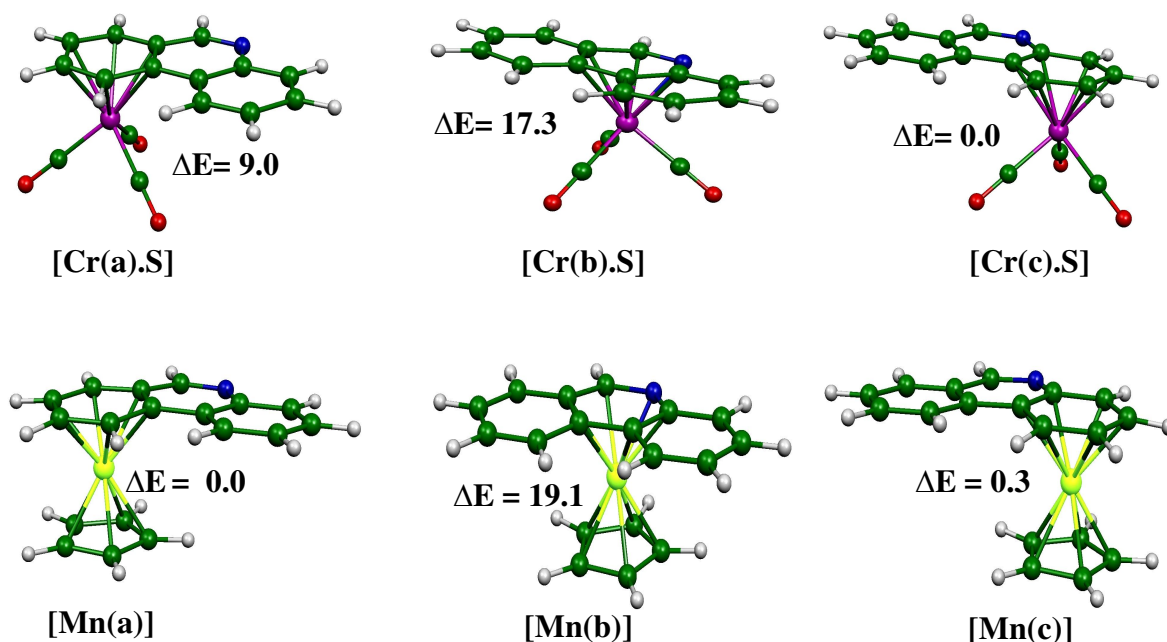
N.B : Les valeurs indiquées entre parenthèses sont obtenues par la méthode B3LYP.

Cet ordre de stabilité est maintenu par la B3LYP où la différence d'énergie devient 23,8 kcal/mol. La structure du quintuplet [V(c)-Q] est moins stable que celle du triplet [V(c)-T] de 30,9 kcal/mol (BP86) ou 24,7 kcal/mol en B3LYP. Il est très important de noter que les distances des liaisons moyennes vanadium-carbone et vanadium-azote calculées pour les structures à haut-spin quintuplet, suggèrent le passage de  $\eta^6$ -PHND (état triplet) à  $\eta^4$ -PHND (état quintuplet) et sont sensiblement supérieures à celles trouvées pour les triplets à bas-spin (Tableau 2). La configuration du quintuplet à haut-spin consiste à peupler les orbitales moléculaires antiliantes  $\pi^*$  de basse énergie; ce qui conduit à de longues distances de liaisons V-C et V-N en accord avec le dépeuplement de l'orbitale moléculaire liante HOMO-2 (Figure 6-a) et le peuplement de la LUMO qui est de caractère antiliant (Figure 6-b). Il est à noter que l'application des corrections ZVPE (zéro vibrationnel point d'énergie) ne change pas l'ordre de stabilité entre les différents isomères identifiés.

### **b- Les complexes (CO)<sub>3</sub>Cr(PHND) et CpMn(PHND)**

Les résultats des structures optimisées pour les modèles des complexes (CO)<sub>3</sub>Cr(PHND) et CpMn(PHND) sont regroupés dans le tableau 3. Trois isomères, à l'état singulet et ayant des minimums énergétiques, ont été trouvés et représentés par les géométries optimisées de la figure 7. Le mode de coordination  $\eta^6$  dans les cycles en C<sub>6</sub> et en C<sub>5</sub>N est adoptée à la fois par les complexes de Cr et de Mn avec une configuration 18-électron à couche fermée et un écart énergétique HOMO-LUMO supérieur à 2.0 eV.

La plus basse énergie du complexe de chrome (CO)<sub>3</sub>Cr( $\eta^6$ -PHND) [Cr(c)] est liée à un cycle C<sub>6</sub>. Le très grand écart HOMO-LUMO calculé pour [Cr(c)] (2,18 eV) est significatif d'une très bonne stabilité thermodynamique pour ces types d'espèces à 18 électrons. Le minimum énergétique calculé pour ce singulet, montre qu'il est plus stable que les isomères [Cr(c)] et [Cr(b)] de 1.0 et 14.2 kcal/mol respectivement. Cette tendance est conforme avec le fait que la complexation du tricarbonylchromium a lieu sur le cycle à haute densité électronique  $\pi$ . Les résultats obtenus s'accordent avec la migration haptotropique  $\eta^6$ - $\eta^6$  du fragment (CO)<sub>3</sub>Cr du cycle terminal C<sub>6</sub> au cycle central C<sub>5</sub>N atteinte par une perte d'énergie. Cependant, sa migration haptotropique  $\eta^6$ - $\eta^6$  du cycle central C<sub>5</sub>N aux cycles terminaux C<sub>6</sub> a été réalisée par un gain d'énergie.



**Figure 7 :** Géométries optimisées pour  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{PHND})$  et  $\text{CpMn}(\text{PHND})$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal / mol.

Il est intéressant de noter que le réarrangement haptotropique de  $(\text{CO})_3\text{Cr}$  a fait l'objet de vastes recherches expérimentales et théoriques et a été récemment étendu aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et aux hydrocarbures hétérocycliques aromatiques tels que la phénanthrène [21, 22], benzonaphtofurane [23, 24] et aux complexes avec des plates-formes plus prolongées d'arènes. [25, 26]. Les distances moyennes des liaisons Cr-C calculées pour les structures [Cr(a)] et [Cr(c)] sont de 2,204 et 2,203 Å, respectivement, sont comparables et un peu plus courtes que celles calculées pour [Cr(b)] de 2,246 Å, en accord avec l'ordre de stabilité [Cr(c)] > [Cr(a)] > [Cr(b)]. Un glissement du fragment  $(\text{CO})_3\text{Cr}$  du centre du cycle vers les atomes C(11), C(12), C(13) et C(14) de [Cr(a)] vers les atomes C(3) et N de [Cr(b)] et vers les atomes C(7), C(8), C(9) et C(10) de [Cr(c)] a été observé. Pour [Cr(a)], La distance moyenne de la liaison C-C de 1,411 Å du cycle coordonné  $\text{C}_6$  est légèrement plus longue que celle du cycle non coordonné (1,392 Å), indique la  $\pi$ -électro-donation de la phénanthridine au fragment métallique. Les mêmes tendances sont observées pour [Cr(c)], mais à un degré moindre pour [Cr(b)]. Toutefois, la délocalisation des liaisons C-C et C-N est nettement présentées dans les modèles [Cr(a)], [Cr(b)] et [Cr(c)] (Tableau 3)

**Tableau 3** : Données calculées pour les complexes (CO)<sub>3</sub>Cr(PHND) et CpMn(PHND)

sans contrainte de symétrie.

Isomères	(CO) <sub>3</sub> Cr(η <sup>6</sup> -PHND)			CpMn(η <sup>6</sup> -PHND)		
	[Cr(a)]	[Cr(b)]	[Cr(c)]	[Mn(a)]	[Mn(b)]	[Mn(c)]
HOMO/LUMO (eV)	2.43	2.09	2.18	1.660	1.433	1.368
E <sub>Rel</sub> entre les isomères (kcal/mol)	1.0	17.4	0.0	0.0	19,1	0.3
M-C(1) (Å)	-	2.238	2.250	-	2.080	2.089
M-N(2) (Å)	4.130	2.196	3.312	-	2.048	-
M-C(3) (Å)	3.326	2.136	-	-	2.033	-
M-C(4) (Å)	2.236	2.273	-	2.091	2.122	-
M-C(5) (Å)	2.253	2.296	3.367	2.103	2.132	-
M-C(6) (Å)	3.384	2.285	2.246	-	2.117	2.095
M-C(7) (Å)	-	3.389	2.180	-	-	2.066
M-C(8) (Å)	-	-	2.178	-	-	2.065
M-C(9) (Å)	-	-	2.187	-	-	2.071
M-C(10) (Å)	-	3.337	2.183	-	-	2.072
M-C(11) (Å)	2.170	3.359	-	2.070	-	-
M-C(12) (Å)	2.195	-	-	2.077	-	-
M-C(13) (Å)	2.175	-	-	2.068	-	-
M-C(14) (Å)	2.197	3.393	-	2.064	-	-
C(1)-N(2)	1,371	1,378	1,369	1,379	1,373	1,373
N(2)-C(3)	1,291	1,334	1,293	1,290	1,353	1,289
C(3)-C(4)	1,428	1,429	1,425	1,432	1,422	1,431
C(4)-C(5)	1,421	1,423	1,408	1,430	1,434	1,407
C(5)-C(6)	1,440	1,446	1,439	1,445	1,437	1,443
C(6)-C(7)	1,414	1,431	1,426	1,396	1,420	1,420
C(6)-C(1)	1,396	1,410	1,424	1,412	1,444	1,438
C(7)-C(8)	1,377	1,36	1,397	1,380	1,361	1,409
C(8)-C(9)	1,395	1,40	1,414	1,393	1,416	1,413
C(9)-C(10)	1,375	1,36	1,394	1,378	1,360	1,406
C(10)-C(1)	1,399	1,411	1,423	1,396	1,420	1,419
C(4)-C(11)	1,423	1,411	1,399	1,417	1,421	1,396
C(11)-C(12)	1,395	1,365	1,374	1,405	1360	1,378
C(12)-C(13)	1,413	1,406	1,396	1,411	1,415	1,393
C(13)-C(14)	1,398	1,366	1,377	1,409	1,362	1,380
C(14)-C(5)	1,421	1,412	1,397	1,418	1,419	1,395
Les charges nettes (analyse de Mulliken)						
Ligand phénanthridine	0.365	0.329	0.265	-0.040	-0.036	0.083
Atome métallique	-0.334	-0.317	-0.226	-0.136	-0.098	-0.160



Il est intéressant de préciser que des tendances similaires ont été observées pour les espèces isoélectroniques demi-sandwich  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{arène})$  où la complexation des PAH par l'unité  $(\text{CO})_3\text{Cr}$  a été largement étudiée. Il a été également observée que l'unité  $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$  rencontrée dans le complexe  $(\text{PMe}_3)_3\text{Mo}(\eta^6\text{-acridine})$ , isoélectronique à  $(\text{CO})_3\text{Cr}$  et CpM, coordonne le cycle  $\text{C}_6$  par un mode  $\eta^6$  plutôt que le mode de coordination  $\eta^1$  par l'atome d'azote qui est généralement observé [27, 28]. Ceci suggère la possibilité d'isoler expérimentalement des complexes liés à la phénanthridine. En outre, il est important de noter que les minimum d'énergie pour les différentes structures  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{PHND})$  à l'état triplet ne sont pas calculés et de ce fait, ils ne sont pas présentés dans cette partie. Par exemple, la structure du triplet [Cr(a)-T] se trouve à 45,4 kcal/mol au dessus de sa correspondante de l'état singulet ayant une fréquence imaginaire importante de  $78i \text{ cm}^{-1}$ .

Les minimums de l'énergie sont obtenus pour les modèles  $\text{CpMn}(\eta^6\text{-PHND})$  [Mn(a)] et [Mn(c)] présentant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, de 1,66 et 1,37 eV, respectivement. Ils peuvent être considérés comme dégénérés et sont plus stables que le modèle [Mn(b)] de 19,1 et 18,8 kcal/mol respectivement. (Figure 7 et Tableau 3). Ainsi, le fragment CpMn considéré en tant que donneur d'électrons coordonne de préférence le cycle  $\text{C}_6$  plutôt que le cycle central  $\text{C}_5\text{N}$  en mode de coordination de type  $\eta^6$ .

Les calculs effectués sur l'isomère [Mn(b)] à 18-MEV montrent une distance moyenne relativement longue des liaisons Mn-C de 2,097 Å comparée à celles calculées pour [Mn(a)] et [Mn(c)] qui sont de 2,078 et 2,076 Å, respectivement. Cette tendance reflète la localisation de la densité des électrons  $\pi$  sur les différents cycles condensés et confirme la pauvreté électronique du cycle central provoquant de faibles interactions entre le fragment et le cycle  $\text{C}_5\text{N}$ . Par conséquent, la complexation du cycle central  $\text{C}_5\text{N}$  a été montrée beaucoup moins stable de 19,1 kcal/mol que le [Mn(a)]. Ainsi, nous suggérons que la stabilisation et l'isolement de ce complexe ne puissent être expérimentalement possibles et pourrait être considéré comme un intermédiaire pour la migration haptotropique  $\eta^6\text{-}\eta^6$  inter-cycles. Il peut être également observé que les distances des liaisons C-C et C-N augmente vu que la rétro-donation d'électrons des orbitales moléculaires occupées du fragment métallique vers les orbitales moléculaires inoccupées de la phénanthridine est importante (Tableau 4), en accord avec le caractère donneur de l'unité CpMn.

En effet, les orbitales moléculaires  $\pi^*$  dans CpMn(PHND) [ $\pi^*_8$  (0,36),  $\pi^*_9$  (0,31),  $\pi^*_{10}$  (0,13)] sont beaucoup plus peuplées que celles de (CO)<sub>3</sub>Cr(PHND) [ $\pi^*_8$  (0,26),  $\pi^*_9$  (0,21),  $\pi^*_{10}$  (0,08)], en accord avec l'électro-donation et l'électro-attraction des groupements CpMn et (CO)<sub>3</sub>Cr, respectivement ; ce qui est également traduit par les charges nettes des atomes de la phénanthridine et du métal dans le Tableau 3.

Finalement, il est important d'évoquer l'exemple de [Rh<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -benzoquinoléine)]<sup>+</sup> qui est isoélectronique aux groupements (CO)<sub>3</sub>Cr et CpMn, dans lequel, le ligand benzoquinoléine est en mode de coordination  $\eta^6$  lié à un atome de Rh(1) [29].

Ces résultats obtenus stimuleraient plus de recherches expérimentales et théoriques dans le domaine de la chimie de coordination de la phénanthridine.

**Tableau 4 :** Occupations des orbitales  $\pi$ , calculées pour le fragment phénanthridine  
Après interaction avec les fragments CpM et (CO)<sub>3</sub>M dans les modèles  
calculés (états singulets)

Occupations - $\pi$ -							
Composés	$\pi_4$	$\pi_5$	$\pi_6$	$\pi_7$	$\pi_8$	$\pi_9$	$\pi_{10}$
(CO) <sub>3</sub> Ti(PHND)							
[Ti(a)-S]	1.86	1.87	1.84	1.80	0.24	0.11	0.07
[Ti(b)-S]	1.92	1.90	1.91	1.90	0.21	0.08	0.02
[Ti(c)-S]	1.94	1.92	1.90	1.86	0.20	0.14	0.11
(CO) <sub>3</sub> Cr(PHND)							
[Cr(a)]	1.90	1.91	1.84	1.86	0.26	0.21	0.08
[Cr(b)]	1.95	1.95	1.94	1.95	0.34	0.11	0.07
[Cr(c)]	1.96	1.85	1.99	1.89	0.15	0.23	0.15
CpMn(PHND)							
[Mn(a)]	1.94	1.95	1.87	1.91	0.36	0.31	0.13
[Mn(b)]	1.92	1.91	1.95	1.96	0.51	0.22	0.16
[Mn(c)]	1.92	1.88	1.79	1.86	0.21	0.37	0.24
(CO) <sub>3</sub> Fe(PHND)							
[Fe(a).1]	1.91	1.92	1.87	1.66	0.20	0.14	0.07
[Fe(b).1]	1.97	1.95	1.92	1.86	0.16	0.10	0.03
[Fe(c).1]	1.93	1.91	1.90	1.69	0.19	0.15	0.06
CpCo(PHND)							
[Co(a).1]	1.94	1.96	1.88	1.80	0.38	0.25	0.11
[Co(b).1]	1.94	1.95	1.94	1.89	0.20	0.14	0.07
[Co(c).1]	1.91	1.92	1.87	1.79	0.35	0.22	0.14
(CO) <sub>3</sub> Ni(PHND)							
[Ni(a).1]	1.99	1.99	1.96	1.88	0.09	0.04	0.03
[Ni(b).2]	2.00	2.00	1.99	1.91	0.03	0.02	0.01
[Ni(c).1]	2.00	1.98	1.94	1.85	0.03	0.05	0.02

### c- Les complexes (CO)<sub>3</sub>Fe(PHND) et CpCo(PHND)

Sept et huit structures ont été obtenues en tant que minimum de l'énergie pour (CO)<sub>3</sub>Fe(PHND) et CpCo(PHND), respectivement. Concernant le fer, nous avons obtenu trois structures distinctes [Fe(a).1], [Fe(a).2] et [Fe(a).3] dans lesquelles l'unité (CO)<sub>3</sub>Fe est liée à un cycle terminal C<sub>6</sub> (Figure 8). Pour la structure [Fe(a).1], le métal, en mode de coordination  $\eta^4$ , est lié aux atomes de carbones C(11), C(12), C(13) et C(14) ; alors que dans [Fe(a).2], le métal est lié à C(4), C(5), C(11) et C(14) et pour l'isomère [Fe(a).3], le métal est lié à C(4), C(5), C(13) et C(14) (Figure 8 et Tableau 5).

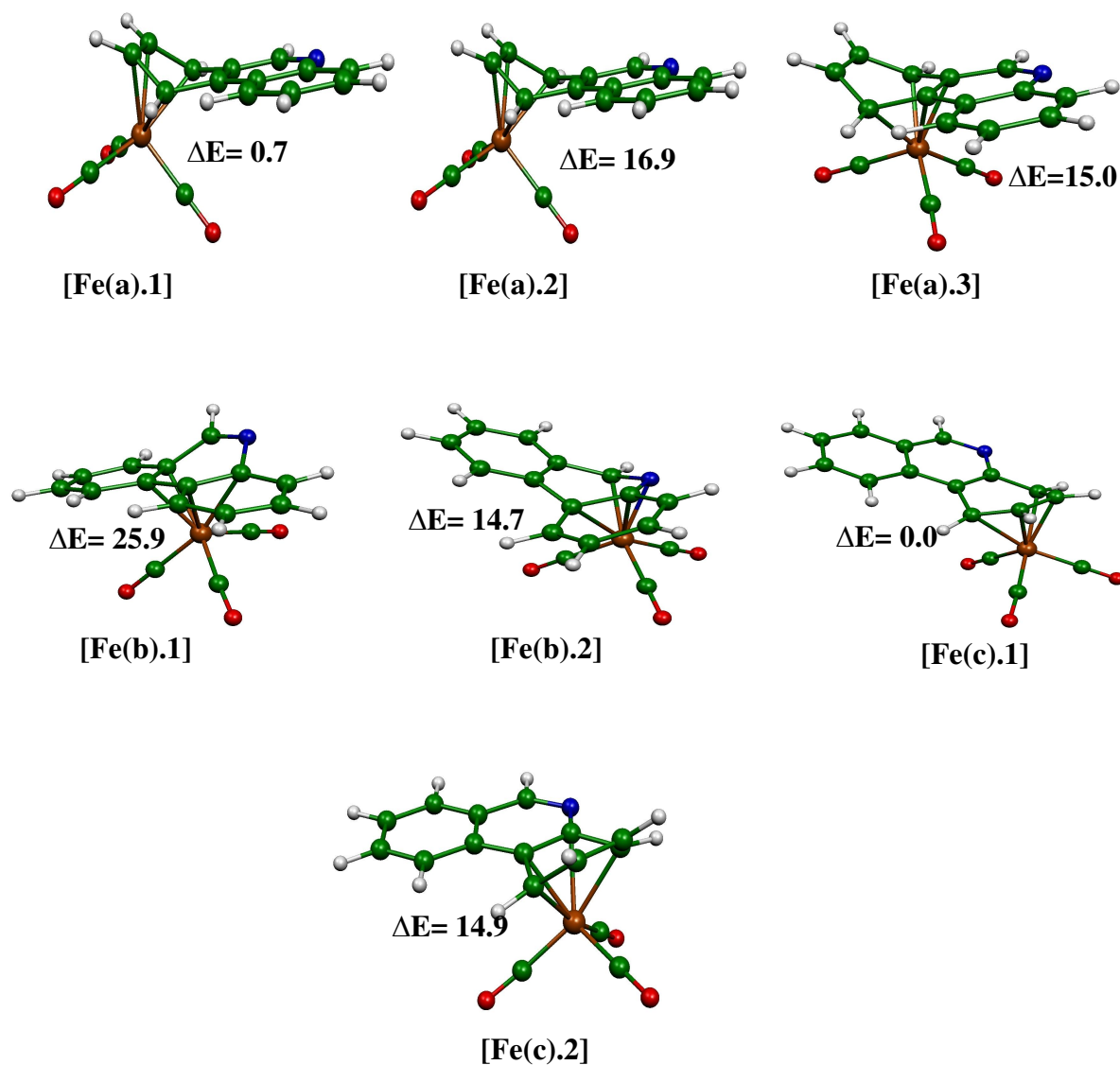
La structure optimisée pour [Fe(a).1] s'est avérée la plus stable avec une configuration à couche fermée et un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 2,20 eV. Cet isomère est situé à 14,8 et 16,9 kcal/mol au dessous des modèles [Fe(a).2] et [Fe(a).3], respectivement. Pour l'isomère [Fe(a).1], l'analyse de sa structure électronique suggère que le ligand est partiellement coordonné et peut être considéré comme donneur de 4 électrons  $\pi$ , il est décrit par un schéma délocalisé présentant de longues distances de liaisons C(4)-C(11) et C(5)-C(14) de 1,467 et 1,469 Å respectivement (Tableau 5). Cela est conforme à la planéité des atomes de carbone C(11), C(12), C(13) et C(14) qui font un angle de pliage considérable avec le cycle central C<sub>5</sub>N de 47° (Figure 8). Les longueurs des liaisons Fe-C dans le modèle [Fe(a).1] se situent entre 2,038 et 2,142 Å, indiquant de fortes interactions entre le fragment (CO)<sub>3</sub>Fe et le ligand phénanthridine.

En outre, la charge nette totale de la phénanthridine de +0,19, est un bon indicateur pour les interactions ligand-métal illustrant le transfert électronique du ligand vers le fragment métallique en accord avec le caractère électro-attracteur de (CO)<sub>3</sub>Fe. Il est à noter que ces trois isomères pourraient être obtenus les uns à partir des autres par migration haptotrope  $\eta^4$ - $\eta^4$  intra-cycle.

Les deux autres minimums qui correspondent aux structures [Fe(b).1] et [Fe(b).2] coordonnées au cycle C<sub>5</sub>N, sont en mode de coordination  $\eta^4$  où l'atome de fer est lié à C(1), C(6), C(5) et C(4) dans [Fe(b).1] et à C(3), N, C(1) et C(6) dans [Fe(b).2], ils sont moins stables que [Fe(a).1] de 25,9 et 14,7 kcal/mol respectivement, conformément à la faible localisation de la densité électronique sur le cycle central et sa faible interaction relative, comme en témoignent les distances moyennes des

liaisons Fe-C de 2,160 et 2,123 Å, respectivement qui sont longues comparativement à celles calculées pour le de [Fe(a).1] (2,090 Å).

Les deux structures [Fe(c).1] et [Fe(c).2], où le fragment métallique est coordonné à l'autre cycle C<sub>6</sub>, ont été optimisées avec un mode de coordination  $\eta^4$ .



**Figure 8** : Géométries optimisées pour  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PHND})$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal / mol.

L'isomère [Fe(c).1] lié aux atomes C(7), C(8), C(9) et C(10), se trouve à la même énergie que le modèle [Fe(a).1]. Cependant, la structure [Fe(c).2] est moins stable de 14,8 kcal/mol que les isomères les plus stables [Fe(a).1] et [Fe(c).1].

Il est important de noter que les barrières d'énergie de l'isomérisation rotationnelle, pour ce genre de composés, se situent entre 1,0 et 3,0 kcal/mol ; ainsi, le mouvement de rotation ne change pas l'ordre de stabilité des isomères. Il est également intéressant de noter que pour les isomères [Fe(c).1] et [Fe(c).2], les distances des liaisons C-C du cycle coordonné sont relativement longues que celles des cycles non coordonnés (Tableau 5).

Pour les complexes du cobalt CpCo(PHND), huit structures à l'état singulet ont été optimisées comme étant des minimums de l'énergie (Figure 9 et Tableau 6).

Le fragment CpCo lié à un cycle C<sub>6</sub> est coordonné de manière  $\eta^4$  aux atomes C(11), C(12), C(13) et C(14) donnant lieu à un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,53 eV pour le modèle CpCo( $\eta^4$ -PHND)[Co(a).1] qui est plus stable que l'isomère [Co(a).2] de 14,8 kcal/mol, lié à C(4), C(5), C(11) et C(14). La planéité des atomes de carbone C(7), C(8), C(9) et C(10) est en accord avec le schéma délocalisé du ligand phénanthridine montrant un angle de pliage significatif avec le cycle central C<sub>5</sub>N de 36° (Figure 9).

Ce mode de coordination affecte énormément la planéité du ligand phénanthridine et perturbe son aromaticité. Les courtes longueurs de liaisons Co-C optimisées pour le complexe [Co(a).1] qui se situent entre 1,960 et 2,046 Å (Tableau 6), indiquent de fortes interactions entre le fragment CpCo et le ligand phénanthridine et sont comparables à celles observées pour des complexes apparentés.

D'ailleurs, la charge nette totale de la phénanthridine de -0,13, est un bon indicateur des interactions métal-ligand montrant le transfert électronique du fragment métallique vers le ligand en accord avec le caractère électro-donneur de CpCo.

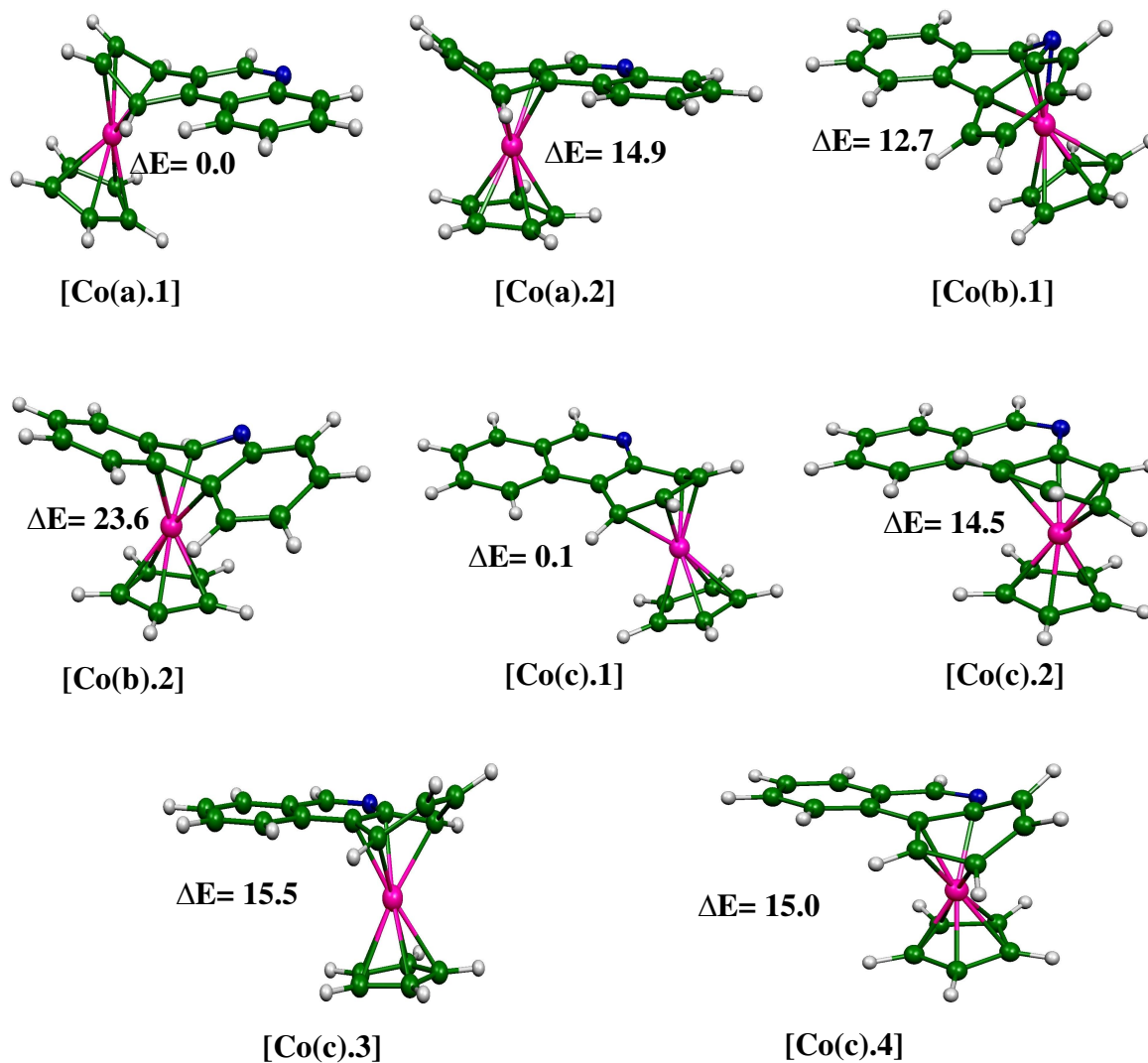
Ces isomères peuvent être obtenus les uns des autres par des migrations haptotropiques intra-cycle de type  $\eta^4$ - $\eta^4$ .

Pour l'isomère [Co(b).1] coordonné au cycle C<sub>5</sub>N, on s'attend à une liaison double C-C pour satisfaire la règle 18-MEV ; il est à 12,7 kcal/mol au dessus de l'isomère [Co(a).1].

**Tableau 5** : Données calculées pour les complexes (CO)<sub>3</sub>Fe(PHND) sans contrainte de symétrie.

(CO) <sub>3</sub> Fe(PHND)							
Isomères	[Fe(a).1] ( $\eta^4$ )	[Fe(a).2] ( $\eta^4$ )	[Fe(a).3] ( $\eta^4$ )	[Fe(b).1] ( $\eta^4$ )	[Fe(b).2] ( $\eta^2$ )	[Fe(c).1] ( $\eta^4$ )	[Fe(c).2] ( $\eta^4$ )
HOMO/LUMO (eV)	2,20	2,30	1,87	1,51	1,67	2,11	2,19
E <sub>Rel</sub> entre les isomères (kcal/mol)	0,0	15,0	16,9	25,9	14,7	0,0	14,8
M-C(1) (Å)	-	-	-	2,244	2,096	2,917	2,070
M-N (Å)	-	-	-	2,950	2,012	-	-
M-C(3) (Å)	-	-	-	2,874	2,081	-	-
M-C(4) (Å)	2,918	2,062	2,211	2,196	2,908	-	-
M-C(5) (Å)	2,921	2,083	2,092	2,088	2,986	-	-
M-C(6) (Å)	-	-	-	2,112	2,297	2,923	2,069
M-C(7) (Å)	-	-	-	-	-	2,140	2,114
M-C(8) (Å)	-	-	-	-	-	2,039	2,922
M-C(9) (Å)	-	-	-	-	-	2,041	2,928
M-C(10) (Å)	-	-	-	-	-	2,138	2,132
M-C(11) (Å)	2,142	2,121	2,933	-	-	-	-
M-C(12) (Å)	2,042	2,926	2,907	-	-	-	-
M-C(13) (Å)	2,038	2,929	2,113	-	-	-	-
M-C(14) (Å)	2,138	2,131	2,032	-	-	-	-
C(1)-N(2) (Å)	1,350	1,371	1,375	1,412	1,370	1,339	1,372
N(2)-C(3) (Å)	1,314	1,292	1,292	1,275	1,381	1,316	1,294
C(3)-C(4) (Å)	1,399	1,430	1,433	1,463	1,458	1,406	1,427
C(4)-C(5) (Å)	1,381	1,419	1,444	1,450	1,396	1,424	1,409
C(4)-C(11) (Å)	1,461	1,440	1,468	1,425	1,383	1,407	1,399
C(5)-C(6) (Å)	1,405	1,435	1,441	1,430	1,467	1,404	1,435
C(6)-C(1) (Å)	1,430	1,415	1,411	1,448	1,445	1,384	1,426
C(6)-C(7) (Å)	1,409	1,396	1,394	1,418	1,420	1,460	1,441
C(7)-C(8) (Å)	1,369	1,377	1,378	1,361	1,363	1,430	1,466
C(8)-C(9) (Å)	1,406	1,396	1,396	1,415	1,415	1,405	1,338
C(9)-C(10) (Å)	1,368	1,375	1,376	1,363	1,360	1,426	1,464
C(10)-C(1) (Å)	1,408	1,399	1,398	1,420	1,419	1,464	1,438
C(11)-C(12) (Å)	1,427	1,464	1,334	1,360	1,391	1,368	1,375
C(12)-C(13) (Å)	1,404	1,337	1,464	1,418	1,385	1,407	1,397
C(13)-C(14) (Å)	1,431	1,466	1,433	1,360	1,392	1,368	1,378
C(14)-C(5) (Å)	1,462	1,439	1,410	1,419	1,382	1,410	1,396
Les charges nettes (analyse de Mulliken)							
Ligand PHND	0.177	0.123	0.260	0.152	0.104	0.187	0.160
Métal	-0.455	-0.399	-0.417	-0.357	-0.373	-0.455	-0.441

D'une façon surprenante ce n'est pas le cas, le groupement CpCo est dans un état  $\eta^3$  au lieu de  $\eta^4$ . Le modèle CpCo( $\eta^3$ -PHND) est donc lié seulement à C(1), N et C(3) où la liaison C(1)-C(6) restante, est compatible avec sa longue distance relative de 1,453 Å et la longueur de la liaison Co-C(6) de 2,134 Å qui est plus longue que celle de Co-C(1) et Co-C(3) de 1,978 et 2,005 Å, respectivement.



**Figure 9** : Géométries optimisées pour CpCo(PHND). Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal / mol.

**Tableau 6 :** Données calculées pour les complexes CpCo(PHND) sans contrainte de symétrie.

CpCo(PHND)								
Isomères	[Co(a).1] ( $\eta^4$ )	[Co(a).2] ( $\eta^4$ )	[Co(b).1] ( $\eta^3$ )	[Co(b).2] ( $\eta^4$ )	[Co(c).1] ( $\eta^4$ )	[Co(c).2] ( $\eta^4$ )	[Co(c).3] ( $\eta^4$ )	[Co(c).4] ( $\eta^4$ )
HOMO/LUMO (eV)	1.53	1.55	1.28	1.09	1.50	1.24	1,48	1.17
E <sub>Rel</sub> entre les isomères (kcal/mol)	0	14.8	12.7	23.5	0.0	14.5	15.5	15.0
M-C(1) (Å)	-	-	1.978	2.777	2.782	1.984	1,974	2.084
M-N (Å)	-	-	1.942	2,822	-	-	-	-
M-C(3) (Å)	-	-	2.005	2.075	-	-	-	-
M-C(4) (Å)	2.788	1.967	2.791	2.020	-	-	-	-
M-C(5) (Å)	2.792	1.983	2.841	2.037	-	-	-	-
M-C(6) (Å)	-	-	2.134	2.127	2.790	2.098	1,978	1.981
M-C(7) (Å)	-	-	-	-	2.046	2.801	2,033	1.953
M-C(8) (Å)	-	-	-	-	1.960	2.778	2,804	2.034
M-C(9) (Å)	-	-	-	-	1.963	2.027	2,804	2.772
M-C(10) (Å)	-	-	-	-	2.042	1.955	2,040	2.784
M-C(11) (Å)	2.045	2.037	-	-	-	-	-	-
M-C(12) (Å)	1.964	2.808	-	-	-	-	-	-
M-C(13) (Å)	1.960	2.807	-	-	-	-	-	-
M-C(14) (Å)	2.046	2.040	-	-	-	-	-	-
C(1)-N(2) (Å)	1,351	1,376	1,377	1,307	1,342	1,375	1,376	1,375
N(2)-C(3) (Å)	1,316	1,294	1,380	1,388	1,316	1,290	1,293	1,295
C(3)-C(4) (Å)	1,399	1,429	1,453	1,448	1,406	1,430	1,431	1,430
C(4)-C(5) (Å)	1,385	1,432	1,399	1,429	1,424	1,412	1,410	1,408
C(4)-C(11) (Å)	1,456	1,440	1,385	1,413	1,406	1,398	1,397	1,398
C(5)-C(6) (Å)	1,408	1,436	1,464	1,462	1,406	1,439	1,436	1,439
C(6)-C(1) (Å)	1,429	1,416	1,453	1,470	1,391	1,459	1,434	1,460
C(6)-C(7) (Å)	1,408	1,395	1,422	1,431	1,453	1,462	1,439	1,418
C(7)-C(8) (Å)	1,369	1,379	1,365	1,357	1,431	1,340	1,459	1,431
C(8)-C(9) (Å)	1,406	1,395	1,416	1,428	1,413	1,459	1,343	1,458
C(9)-C(10) (Å)	1,369	1,377	1,362	1,360	1,429	1,432	1,457	1,340
C(10)-C(1) (Å)	1,408	1,398	1,418	1,423	1,456	1,417	1,438	1,461
C(11)-C(12) (Å)	1,429	1,456	1,391	1,368	1,369	1,377	1,377	1,377
C(12)-C(13) (Å)	1,413	1,342	1,386	1,412	1,407	1,397	1,396	1,395
C(13)-C(14) (Å)	1,432	1,459	1,393	1,368	1,369	1,379	1,379	1,380
C(14)-C(5) (Å)	1,429	1,416	1,384	1,470	1,391	1,459	1,434	1,460
Les charges nettes (analyse de Mulliken)								
Ligand PHND	-0.012	-0.067	-0.101	-0.057	-0.003	-0.033	-0.025	-0.046
Métal	-0.061	-0.020	-0.021	-0.028	-0.061	-0.044	-0.044	-0.043



Ce mode de coordination est rencontré dans les complexes  $\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})_2$ , [30]  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^3\text{-pentalène})$ , [31]  $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-pentalène})]$ , [31] et  $\text{Ni}(\eta^3\text{-azepine})_2$  [32]. Toutefois, le second isomère  $[\text{Co}(\text{b}).2]$  coordonné au cycle  $\text{C}_5\text{N}$  en mode  $\eta^4$ , est moins stable que  $[\text{Co}(\text{a}).1]$  de 23,5 kcal/mol et a un écart énergétique HOM-LUMO significatif de 1,09 eV ; où les atomes reliés C(3), C(4), C(5) et C(6) présentent de longues distances de liaison C-C (Tableau 6), en accord avec son instabilité par rapport à l'isomère  $[\text{Co}(\text{a}).1]$ . Cette diversité des modes de coordination montre que le ligand phénanthridine est à haute fluxion.

Quatre structures à faible énergie  $[\text{Co}(\text{c}).1]$ ,  $[\text{Co}(\text{c}).2]$ ,  $[\text{Co}(\text{c}).3]$  et  $[\text{Co}(\text{c}).4]$  liées au deuxième cycle  $\text{C}_6$  ont été obtenues indiquant un mode de coordination  $\eta^4$ , ne différant que par les positions relatives du fragment  $\text{CpM}$  (Figure 9 et Tableau 6). Le rapprochement des énergies ( $\Delta E = 0,7$  kcal/mol) entre les structures  $[\text{Co}(\text{c}).2]$ ,  $[\text{Co}(\text{c}).3]$  et  $[\text{Co}(\text{c}).4]$  suggère un système hautement fluxionnel, où la surface d'énergie est plutôt plate autour de leurs minimums. Le  $[\text{Co}(\text{c}).1]$  est, par contre, dégénéré avec  $[\text{Co}(\text{a}).1]$  présentant des similitudes dans leurs modes de coordination et possédant un grand écart HOMO-LUMO de 1,50 eV avec une distance moyenne Co-C de 1,999 Å. Comme le montre la figure-9-, la distorsion pour les isomères de cobalt est moins apparente que celle obtenue pour ceux du Fer en pleine harmonie avec les différentes capacités des liaisons des fragments  $\text{CpCo}$  et  $(\text{CO})_3\text{Fe}$  survenant à partir des différences dans leurs orbitales frontières et reflétant leur électro-donation et attraction respectivement. Ceci influe clairement les distances des liaisons du ligand phénanthridine, où les distances des liaisons C-C et C-N dans l'espèce  $\text{CpCo}(\text{PHND})$  sont plus longues que celles obtenues dans  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PHND})$ . Ceci est une conséquence de la rétro-donation de la densité électronique du fragment  $\text{CpCo}$  vers les orbitales moléculaires vacantes  $\pi^*$  du ligand phénanthridine qui est beaucoup plus importante que celle observée pour le fragment  $(\text{CO})_3\text{Fe}$ . Ceci est cohérent avec les occupations des OMs  $\pi^*$  [ $\pi^*_8$  (0,38),  $\pi^*_9$  (0,25) et  $\pi^*_{10}$  (0,11)] de  $\text{CpCo}(\text{PHND})$   $[\text{Co}(\text{a}).1]$  et [ $\pi^*_8$  (0,20),  $\pi^*_9$  (0,14) et  $\pi^*_{10}$  (0,07)] de  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PHND})$   $[\text{Fe}(\text{a}).1]$  (Tableau 4).

**d- Les complexes (CO)<sub>3</sub>Ni(PHND)**

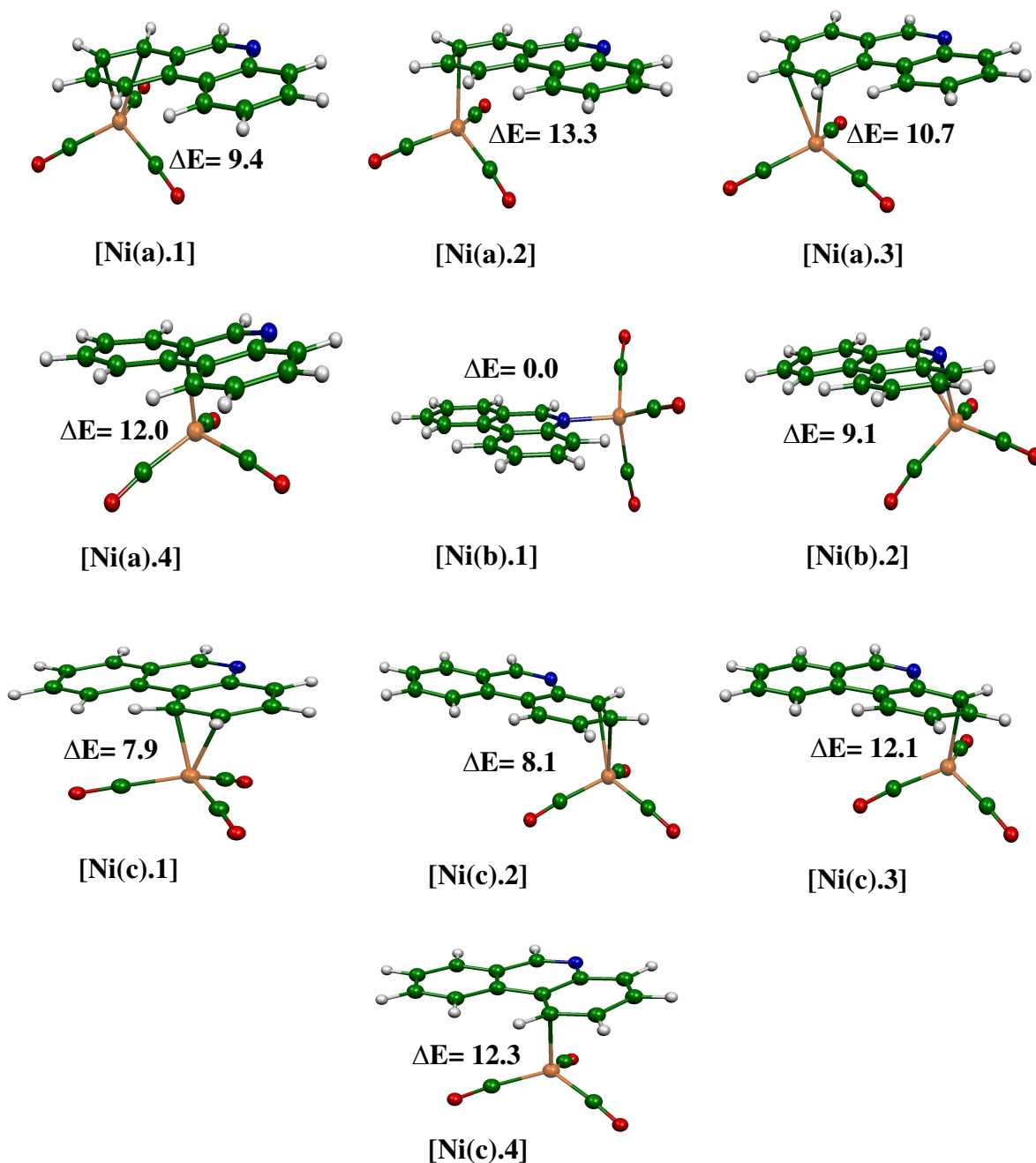
Pour Ni, le fragment métallique (CO)<sub>3</sub>Ni a besoin seulement de deux électrons  $\pi$  pour satisfaire la règle des 18 électrons via une coordination de type  $\eta^2$ , bien que la coordination  $\eta^1$  pourrait être envisagée. La recherche des minimums énergétiques pour (CO)<sub>3</sub>Ni(PHND) conduit à dix isomères liés aux différents cycles condensés avec 12,4 kcal/mol pour le minimum global (Figure 10 et Tableau 7) et un grand écart énergétique HOMO-LUMO compris entre 2,34 et 2,85 eV.

Le minimum global correspond à l'isomère [Ni(b).1] qui présente une antiliante de type  $\sigma$  le liant au cycle central à six chaînons à travers l'atome d'azote et présentant un grand écart énergétique HOMO-LUMO (2,34 eV). Cinq isomères [Ni(a).1], [Ni(a).3], [Ni(b).2], [Ni(c).1], et [Ni(c).2] présentant un véritable mode de coordination  $\eta^2$  sont identifiés comme minimum énergétique correspondant à la complexation des doubles liaisons C(11)=C(12), C(13)=C(14), C(3)=N, C(7)=C(8) et C(9)=C(10) et se trouvent respectivement à 9,4 ; 10,7 ; 7,9 et 8,1 kcal/mol au-dessus de l'isomère [Ni(b).1]. Ce mode de coordination  $\eta^2$  est rencontré dans le fragment CpRu(NO) d<sup>8</sup> à 16 électrons lié au ligand phénanthrène qui est isoélectronique à l'unité (CO)<sub>3</sub>Ni [33]. L'isomère monohapto (CO)<sub>3</sub>Ni( $\eta^1$ -PHND)[Ni(c).1] lié à l'atome d'azote, s'est également avéré un minimum d'énergie moins stable seulement de 3,5 kcal/mol que [Ni(b).1]. (Figure 10 et Tableau 7).

Chacun des quatre isomères [Ni(a).2], [Ni(a).4], [Ni(b).4], et [Ni(c).4] dans lesquels le fragment (CO)<sub>3</sub>Ni est lié à un seul atome de carbone montre un déplacement vers une coordination  $\eta^1$  favorisant l'atome de carbone le plus riche en électron donnant lieu aux espèces (CO)<sub>3</sub>Ni( $\eta^1$ -PHND) associés à des structures de Lewis zwitterioniques pour le ligand phénanthridine, où le métal est sensiblement décalé vers l'atome de carbone négatif avec une distance Ni-C plus longue que la deuxième de 20 à 30%. Cependant, les liaisons centrales C(1)=C(6) et C(4)=C(5) demeurent non complexées. (Tableau 7).

Les données énergétiques et métriques calculées suggèrent que ce type de complexes à 18 MEV devraient être assez stables pour être isolés. Ils devraient montrer un comportement dynamique riche par l'interconversion entre tous ces isomères presque isoénergétiques, où on pourrait proposer des migrations haptotropiques  $\eta^2$ - $\eta^2$  et  $\eta^2$ - $\eta^1$  intra-cycles et inter-cycles pour le déplacement de l'unité (CO)<sub>3</sub>Ni le long du système  $\pi$  de la phénanthridine. Dans tous les isomères

identifiés, l'atome du nickel  $d^{10}$  est dans un environnement tétraédrique, en accord avec sa configuration 18 MEV.



**Figure 10 :** Géométries optimisées pour  $(CO)_3Ni(PHND)$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal / mol.

**Tableau 7 :** Données calculées pour les complexes (CO)<sub>3</sub>Ni(PHND) sans contrainte de symétrie.

Isomères	[Ni(a).1] ( $\eta^2$ )	[Ni(a).2] ( $\eta^1$ )	[Ni(a).3] ( $\eta^2$ )	[Ni(a).4] ( $\eta^1$ )	[Ni(b).1] ( $\eta^1$ )	[Ni(b).2] ( $\eta^2$ )	[Ni(c).1] ( $\eta^2$ )	[Ni(c).2] ( $\eta^2$ )	[Ni(c).3] ( $\eta^1$ )	[Ni(c).4] ( $\eta^1$ )
HOMO/LUMO (eV)	2.82	2.63	2.85	2.68	2.34	2.567	2.85	2.70	2.53	2.60
E <sub>Rel</sub> entre les isomères (kcal/mol)	9,4	13,3	10,7	12,0	0	9.155	7,9	8,1	12,1	12,3
M-C(1) (Å)	-	-	-	-	3.098	2.938	3.700	3.033	2.553	3.383
M-N (Å)	-	-	-	-	2.061	2.129	-	-	-	-
M-C(3) (Å)	-	-	-	-	2.871	2.393	-	-	-	-
M-C(4) (Å)	3.170	3.423	3.437	2.255	4.253	3.331	-	-	-	-
M-C(5) (Å)	3.753	3.612	2,893	2.945	4.894	3.921	-	-	-	-
M-C(6) (Å)	-	-	-	-	4.407	3.773	3.056	3.664	3.328	2.645
M-C(7) (Å)	-	-	-	-	-	-	2.248	3.622	3.811	2.305
M-C(8) (Å)	-	-	-	-	-	-	2.256	3.033	3.666	2.887
M-C(9) (Å)	-	-	-	-	-	-	3.070	2.250	2.954	3.604
M-C(10) (Å)	-	-	-	-	-	-	3.692	2.244	2.288	3.798
M-C(11) (Å)	2.319	2.803	3.556	2.524	-	-	-	-	-	-
M-C(12) (Å)	2.217	2.262	3.128	3.352	-	-	-	-	-	-
M-C(13) (Å)	2.979	2.480	2.382	3.823	-	-	-	-	-	-
M-C(14) (Å)	3.646	3.188	2.231	3.648	-	-	-	-	-	-
C(1)-N(2) (Å)	1,365	1,370	1,367	1,369	1,380	1,381	1,365	1,361	1,370	1,368
N(2)-C(3) (Å)	1,298	1,293	1,296	1,293	1,305	1,315	1,297	1,299	1,293	1,294
C(3)-C(4) (Å)	1,418	1,423	1,422	1,433	1,413	1,424	1,419	1,418	1,426	1,425
C(4)-C(5) (Å)	1,403	1,415	1,406	1,419	1,407	1,407	1,411	1,412	1,409	1,406
C(4)-C(11) (Å)	1,417	1,394	1,407	1,411	1,402	1,398	1,401	1,402	1,399	1,400
C(5)-C(6) (Å)	1,432	1,435	1,428	1,436	1,434	1,438	1,426	1,431	1,435	1,437
C(6)-C(1) (Å)	1,417	1,415	1,416	1,417	1,416	1,411	1,408	1,409	1,421	1,420
C(6)-C(7) (Å)	1,401	1,399	1,402	1,399	1,400	1,400	1,419	1,411	1,394	1,410
C(7)-C(8) (Å)	1,374	1,375	1,374	1,375	1,373	1,374	1,393	1,365	1,380	1,390
C(8)-C(9) (Å)	1,399	1,397	1,398	1,397	1,396	1,397	1,414	1,414	1,389	1,399
C(9)-C(10) (Å)	1,372	1,373	1,373	1,373	1,373	1,373	1,363	1,391	1,388	1,377
C(10)-C(1) (Å)	1,402	1,400	1,401	1,401	1,397	1,398	1,412	1,420	1,410	1,397
C(11)-C(12) (Å)	1,390	1,391	1,367	1,381	1,371	1,373	1,372	1,371	1,374	1,373
C(12)-C(13) (Å)	1,414	1,407	1,410	1,391	1,398	1,397	1,400	1,400	1,398	1,398
C(13)-C(14) (Å)	1,367	1,385	1,392	1,380	1,375	1,376	1,374	1,374	1,376	1,375
C(14)-C(5) (Å)	1,409	1,394	1,415	1,396	1,399	1,399	1,403	1,402	1,399	1,398
Les charges nettes (analyse de Mulliken)										
Ligand PHND	0.116	0.371	0.103	0.082	-0.006	0.096	0.137	-0.070	0.114	0.108
Métal	-0.332	-0.298	-0.319	-0.302	-0.258	-0.286	-0.336	-0.343	-0.289	-0.273

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les structures électroniques, moléculaires et la migration haptotropique des complexes neutres  $L_nM(\text{PHND})$  de la première rangée des métaux de transition et avons fourni une rationalisation complète de la liaison au sein de cette famille de composés hypothétiques. Malgré la dissymétrie entre les deux cycles  $C_6$  du ligand phénanthridine, leur coordination a conduit à des isomères proches en énergies rapprochées. Cependant, la coordination du cycle central  $C_5N$  s'est avérée la moins favorable, en accord avec la localisation de la densité des électrons  $\pi$ . De ce fait, les isomères obtenus par la coordination du cycle  $C_5N$  peuvent être considérés comme des intermédiaires de la migration haptotropique entre les différents cycles.

Les distances de liaisons C-C dans le cycle coordonné sont plus longues, indiquant la donation et l'attraction  $\pi$  des fragments  $(\text{CO})_3M$  et  $\text{CpM}$  aux orbitales moléculaires  $\pi^*$  de la phénanthridine, induisant une perte de son aromaticité. Ainsi, la coordination détruit la planéité du ligand phénanthridine, en particulier pour le mode de coordination  $\eta^4$  où des structures présentant des pliages significatifs sont obtenues.

Dans les espèces étudiées, la configuration 18 MEV est la plus favorisée pour les couches fermées, à l'exception des modèles de Ti et de V qui préfèrent la configuration 16 MEV à couche ouverte. Nous avons montré que la plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés, stimulant d'autres études théoriques et expérimentales sur les complexes à coordinence  $\pi$ . Ces résultats montrent la capacité du ligand phénanthridine à s'adapter à la demande électronique du métal, en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et démontre que cette étude théorique peut-être également appliquée aux grand systèmes condensés  $\pi$ . Cette étude a montré l'importance du ligand phénanthridine dans la chimie de coordination de la même manière que son parent le phénanthrène et d'autres hydrocarbures polycycliques aromatiques connus (PAH). La chimie de coordination riche de la phénanthridine est apparente ; cette propriété favorise la possibilité d'existence de plusieurs isomères d'énergie semblable et de leur interconversion à travers les migrations haptotropiques.

**Références**

- [1] Y. F. Oprunenko, *Usp. Khim.* 69 (2000) 744.
- [2] Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.* 69 (2000) 683.
- [3] M. J. McGlinchey, *Can. J. Chem.* 79 (2001) 1295.
- [4] K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem Records* 4 (2004) 61.
- [5] K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr, *Top. Curr. Chem.* 248 (2005) 63.
- [6] I. D. Gridnev, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1798.
- [7] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.
- [8] T. A. Albright, P. I. Dosa, T. N. Grossmann, V. N. Khrustalev, O. A. Oloba, R. Padilla, R. Paubelle, A. Stanger, T. V. Timofeeva, K. P. C. Volhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 9853.
- [9] E. Kirillov, S. Kahlal, T. Roisnel, T. Georgelin, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, *Organometallics* 27 (2008) 387.
- [10] Y. F. Oprunenko, I. P. Gloriov, J. Organomet. Chem. 694 (2009) 1195.
- [11] S. Brydges, N. Reginato, L. P. Cuffe, C. M. Seward, M. J. McGlinchey, *C. R. Chim.* 8 (2005) 1497.
- [12] Y. F. Oprunenko, N. G. Akhmedov, D. N. Laikov, S. G. Malyugina, V. I. Mstislavsky, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* 583 (1999) 136.
- [13] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* 25 (2006) 197.
- [14] K. H. Dötz, J. Stendel, Jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* 24 (2005) 3219.
- [15] F. Nunzi, F. Mercuri, F. De Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, P. Giannozzi, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5243.
- [16] M. Dolg, S. Ketrat, S. Müller, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 6094.
- [17] R. Hoffmann, P. von Rague Schleyer, H. F. Schaefer, III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47 (2008) 7164.
- [18] T. Shibusaki, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics* 25 (2006) 523.
- [19] W. A. Brett, P. Rademacher, R. Boese, *Acta Crystallogr. Sect. C* 49 (1993) 1564.
- [20] M. Reiher, O. Salomon, B. A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* 107 (2001) 48.
- [21] K. H. Dötz, J. Stendel, Jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* 24 (2005) 3219.

- [22] M. Maekawa, T. Minematsu, A. Nabei, H. Konaka, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, *Inorg Chim Acta* 359 (2006) 168.
- [23] H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* 641 (2002) 185.
- [24] M. L. Waters, W. D. Wulff, *Org. React.* 70 (2008) 121.
- [25] J. O. C. Jimenez-Halla, J. Robles, M. Solà, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 1202.
- [26] J. O. C. Jimenez-Halla, J. Robles, M. Solà, *Organometallics* 27 (2008) 5230.
- [27] R. H. Fish, R. H. Fong, A. Tran, E. Baralt, *Organometallics* 10 (1991) 1209.
- [28] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 600.
- [29] G. Zhu, J. M. Tanski, D. G. Churchill, K. E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13658.
- [30] G. Wilke, B. Bogdanovic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 73 (1961) 756.
- [31] S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bevillion, J.-Y. Saillard, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2048.
- [32] S. Farah, N. Bouchakri, S.-M. Zendaoui, J.-Y. Saillard, B. Zouhoune, *J. Mol. Struct.* 953 (2010) 143.
- [33] C. D. Tagge, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6908.

## **Chapitre III**

### **Etude théorique des complexes poly(pyrazolyl)borates de Fer et de Ruthénium**



## Introduction

Depuis leur introduction en 1967, les poly(pyrazolyl)borates ou scorpionates ont trouvé une large application dans la chimie de coordination [1]. Ces anions, normalement liés au nom de Trofimenko, sont parmi les ligands complexes les plus employés [2, 3]. Cela est vrai pour de nombreux métaux de transition, lanthanides et actinides.

Trofimenko et al. ont préparé et caractérisé un grand nombre de complexes de métaux de transition contenant des ligands de type  $R_nB(pz)_{4-n}$  ( $R = H, CH_3, tBu$ ) ou  $pz = 1$ -pyrazolyl ou pyrazolyl substitué  $0 \leq n \leq 2$  [4]. Les études par rayons X ont révélé, que dans la plupart de ces complexes, les ligands sont tridentés, mono anioniques et donneurs de six électrons dans une coordination faciale avec mode de liaison  $K^3$  [5].

La substitution sur l'atome de bore ou sur l'une des positions des cycles pyrazolyles offre la possibilité d'un grand nombre de structures ayant des caractéristiques électroniques et stériques très spécifiques [6,7].

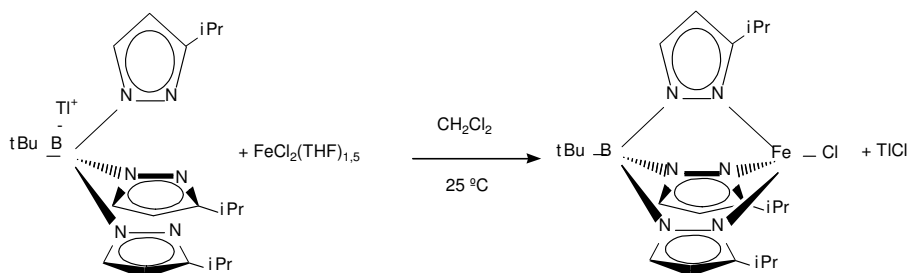
Actuellement, les complexes de l'ion Fe(II), présentent un intérêt crucial en chimie de coordination et cela grâce à leurs propriétés magnétiques typiques qui dépendent à la fois de la nature des substituants et de la température [5,8]

Dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et d'en déduire leurs propriétés magnétiques, nous allons consacrer notre étude théorique, dans la première partie de ce chapitre aux composés déficitaires en électrons de type  $M(t-BuTp^{i-Pr})R$  (où :  $M = Fe, Ru$  et  $R = Cl, Me$  et) et au composé  $Fe(t-BuBTpiPr)(CO)_2(CO)Me$  lors de sa deuxième partie.

## I- Synthèse

Le composé  $Fe(t-BuTp^{i-Pr})Cl$  a été préparé par voie de synthèse selon le schéma (1). En fait, la réaction de métathèse du sel entre  $FeCl_2(THF)_{1,5}$  et  $Tl[t-BuBTp^{i-Pr}]$  dans  $CH_2Cl_2$  à température ambiante donne le complexe monomère  $Fe(t-BuTp^{i-Pr})Cl$ , isolé sous forme de

poudre blanche avec un bon rendement 52%. Il est soluble dans le toluène et dans plusieurs solvants polaires, à savoir : le dichlorométhane, l'acétonitrile et l'acétone [5].

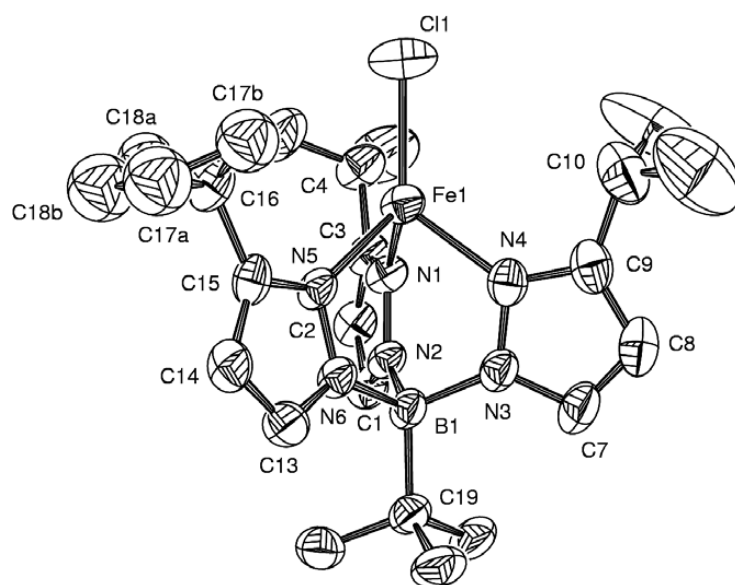


**Schéma 1** : Voie de synthèse du Chlorure de {ter-butyl[tris-3-isopropylpyrazolyl]borato}fer(II).

## II- Description de la structure

Le complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  neutre a été caractérisé par diffraction des rayons X [5], contenant un seul atome de Fe(II) dans un environnement tétraédrique cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$ . La maille élémentaire contient quatre molécules séparées les unes des autres (pas d'interactions intermoléculaires). Cette structure, qui confirme que les substituants isopropyles sont, en effet, en position trois des pyrazolyles, est similaire à celles observée pour les autres composés tétraédriques poly(pyrazolylborates) [9-11].

L'atome de fer adopte une coordination tétraédrique déformée. Les angles de liaisons N-Fe-Cl et N-Fe-N obtenus expérimentalement sont de l'ordre de  $125^{\circ},6$  et  $89^{\circ},6$  respectivement (Tableau 1), sont comparables à ceux obtenus pour des complexes apparentés [5]. C'est un complexe ayant une structure à faible coordination avec des ligands hautement encombrant autour du centre métallique. Le ligand pyrazolyle considéré comme ligand N-donneur dont l'adaptation spatiale et électronique a été bien établie [5].



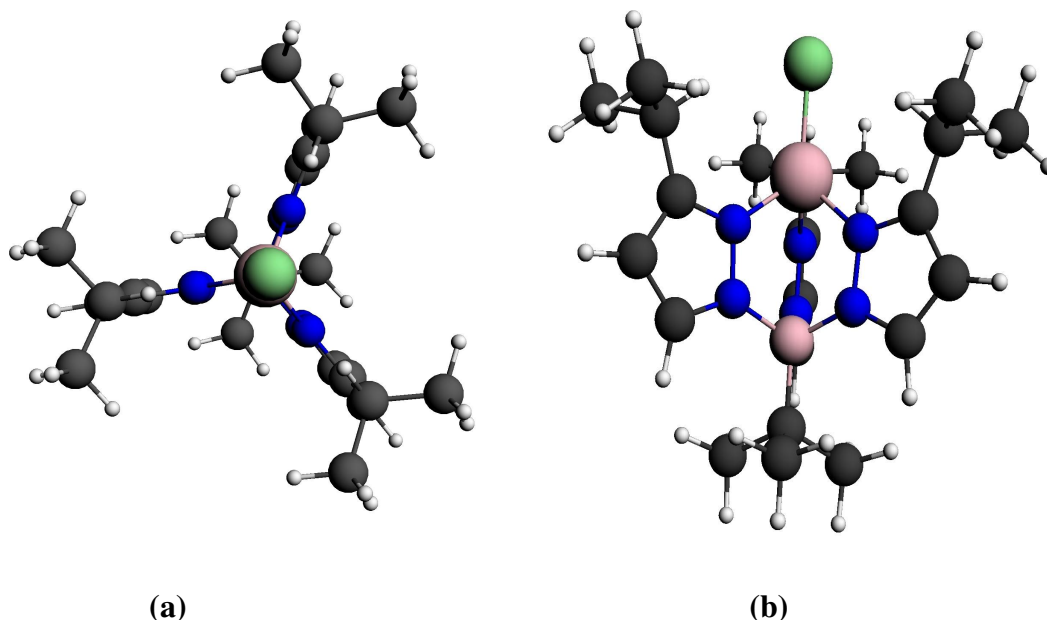
**Figure 1** : Structure moléculaire de  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  (les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté)

### III- Etude des complexes $M(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})R$ , ( $M = \text{Fe, Ru}$ ; $R = \text{Cl, Me}$ )

#### III-1 Etude des complexes $\text{Fe}[t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}}]R$ ( $R = \text{Cl, Me}$ )

##### a- Etude du complexe $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$

La structure moléculaire du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  de haut spin optimisée en symétrie  $C_{3v}$  obtenue à l'aide de la méthode DFT est schématisée sur la Figure 2. Les principales données calculées pour différents états de spin ( $S = 0$ ,  $S = 1$  et  $S = 2$ ) sont regroupées dans le Tableau 1. Les paramètres géométriques obtenus pour la structure de haut spin (HS) sont comparables aux données expérimentales, la distance Fe-Cl est égale à 2,196 Å comparable à celle obtenue expérimentalement (2,216 Å), les distances de liaisons Fe-N équivalentes par symétrie sont toutes égales à 2,002 Å, sont légèrement plus courtes que la distance expérimentale de 2,051 Å, les angles N-Fe-N sont égaux à 89,3° qui sont similaires à ceux obtenus expérimentalement (89,4°) et les angles de liaisons N-Fe-Cl sont de l'ordre de 125,8° devant une valeur observée de 125,7°. Les angles de liaison dans l'environnement de l'atome central de fer sont calculés égaux à 89,3° et 125,7°, nous laissent confirmer le mode de coordination tétraédrique de l'atome métallique.



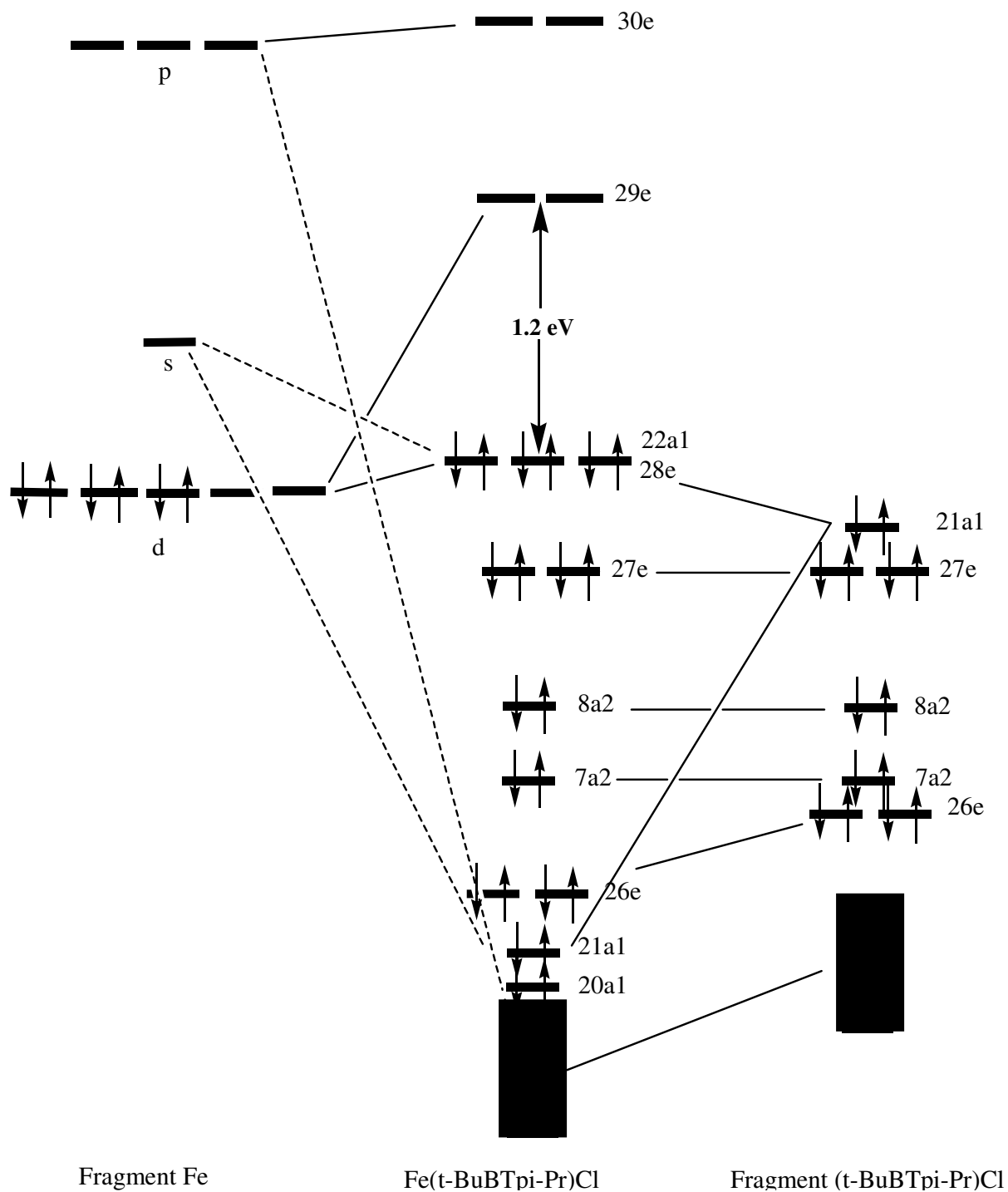
**Figure 2 :** Géométrie optimisée du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  (a) vue éclipée (b) vue décalée.

Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues pour le complexe paramagnétique (haut spin) [8].

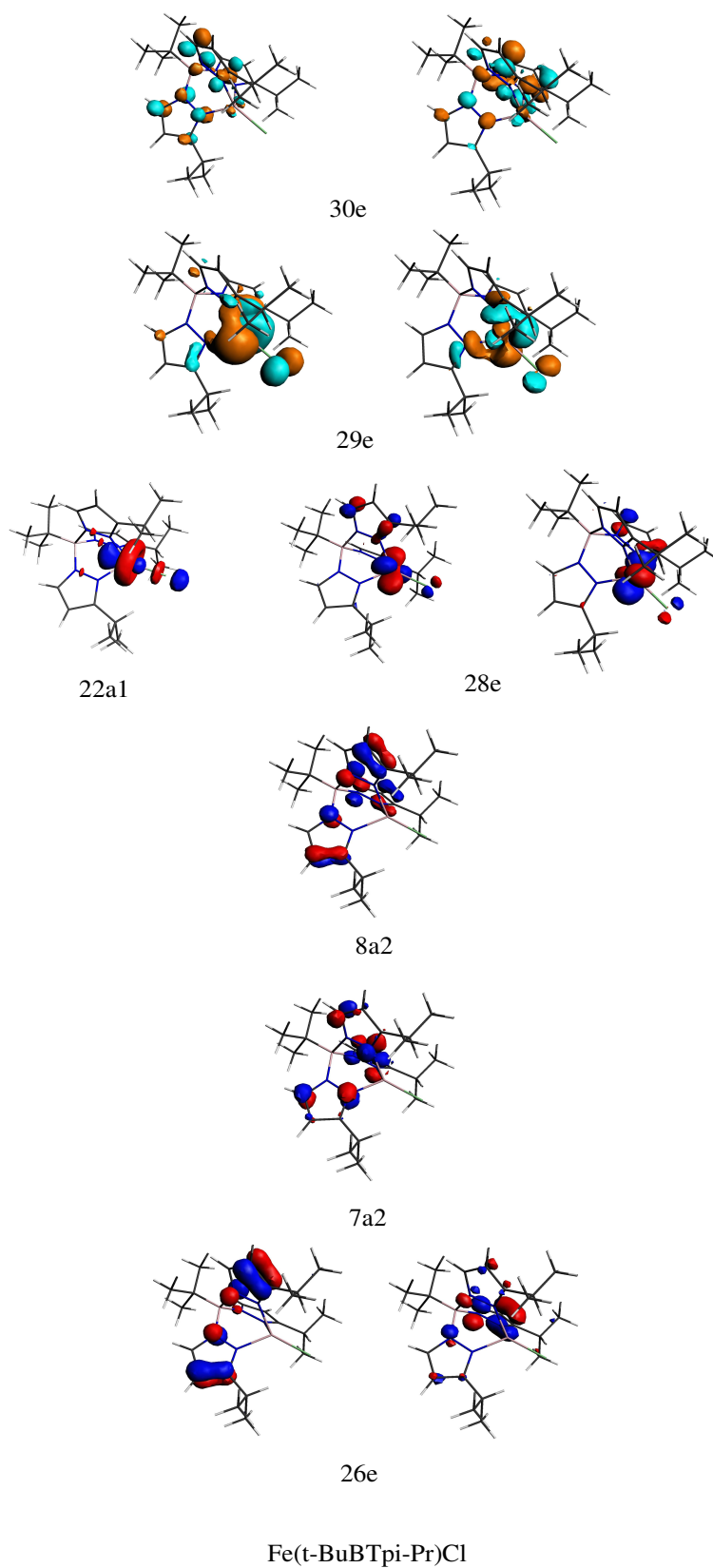
Les calculs effectués en méthode DFT ont montré que le complexe de haut spin ( $s = 2$ ) est plus stable que le triplet et le singulet de 2,2 et 14,4 kcal/mol, respectivement (Tableau 1). Ces différents isomères ont été authentifiés en tant que minimums de l'énergie par les calculs de fréquences des modes normaux de vibration qui n'ont révélé aucune réponse imaginaire.

Le diagramme des orbitales moléculaires pour le composé de bas spin est représenté sur la Figure 3, il est obtenu par interactions entre les orbitales atomiques du di-cation métallique Fe(II) (à gauche de la Figure 3) et le fragment  $[(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}}\text{Cl}]^{2-}$  (à droite de la Figure 3). Le diagramme montre un large écart énergétique de 1,2 e.V séparant les orbitales hautes occupées des premières vacantes qui sont labellées en symétrie  $C_{3v}$ . Cette symétrie permet d'importants mélanges entre différentes orbitales moléculaires. Les orbitales atomiques  $p_z$  et  $d_z^2$  sont orientées vers l'orbitale  $p_z$  du chlore, ce qui prévoit de fortes interactions à trois orbitales, alors que les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  du chlore perpendiculaires à l'axe de la liaison restent approximativement non liantes, tout en sachant que le chlore est un ligand donneur de type  $\sigma$  et  $\pi$ . En effet, le diagramme des orbitales moléculaires montre une forte interaction de type  $a_1$  ( $21a_1$ ) majoritairement localisée sur l'atome du chlore, vu que ce dernier est un élément plus électronégatif que le fer. Par contre, on note une légère déstabilisation de l'orbitale HOMO ( $22a_1$ ) (Schéma 2) à caractère prépondérant métallique avec une contribution  $d_z^2$  (75%),  $p_z$  (4%) et  $p_z$  du chlore (12%). Cette orbitale est l'une des composantes «  $t_{2g}$  » dans le groupe octaédrique ayant un caractère antiliant Fe-Cl est légèrement située au-dessus des orbitales 28e qui sont à 80% d'orbitales d métalliques avec une contribution de 20% de ligand ; l'une des deux composantes des orbitales dégénérées 28e est constituée des orbitales  $d_x^2-y^2$  (53%) et  $d_{xz}$  (27%), alors que la deuxième composante est constituée d'un mélange entre  $d_{xy}$  (53%) et  $d_{yz}$  (27%). Ces différentes contributions montrent bien que ces orbitales de symétrie e sont hors du plan xy, ce qui justifie la faible participation des orbitales atomiques  $p_x$  et  $p_y$  du chlore, mais induisant une légère déstabilisation des orbitales 28e qui sont supposées être purement

métalliques. Les quatre niveaux liants M-L issus de l'interaction entre les deux fragments sont de symétrie  $2a_1 + e$ .



**Figure 3** : Diagramme des orbitales moléculaires du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  dans son état de bas spin.

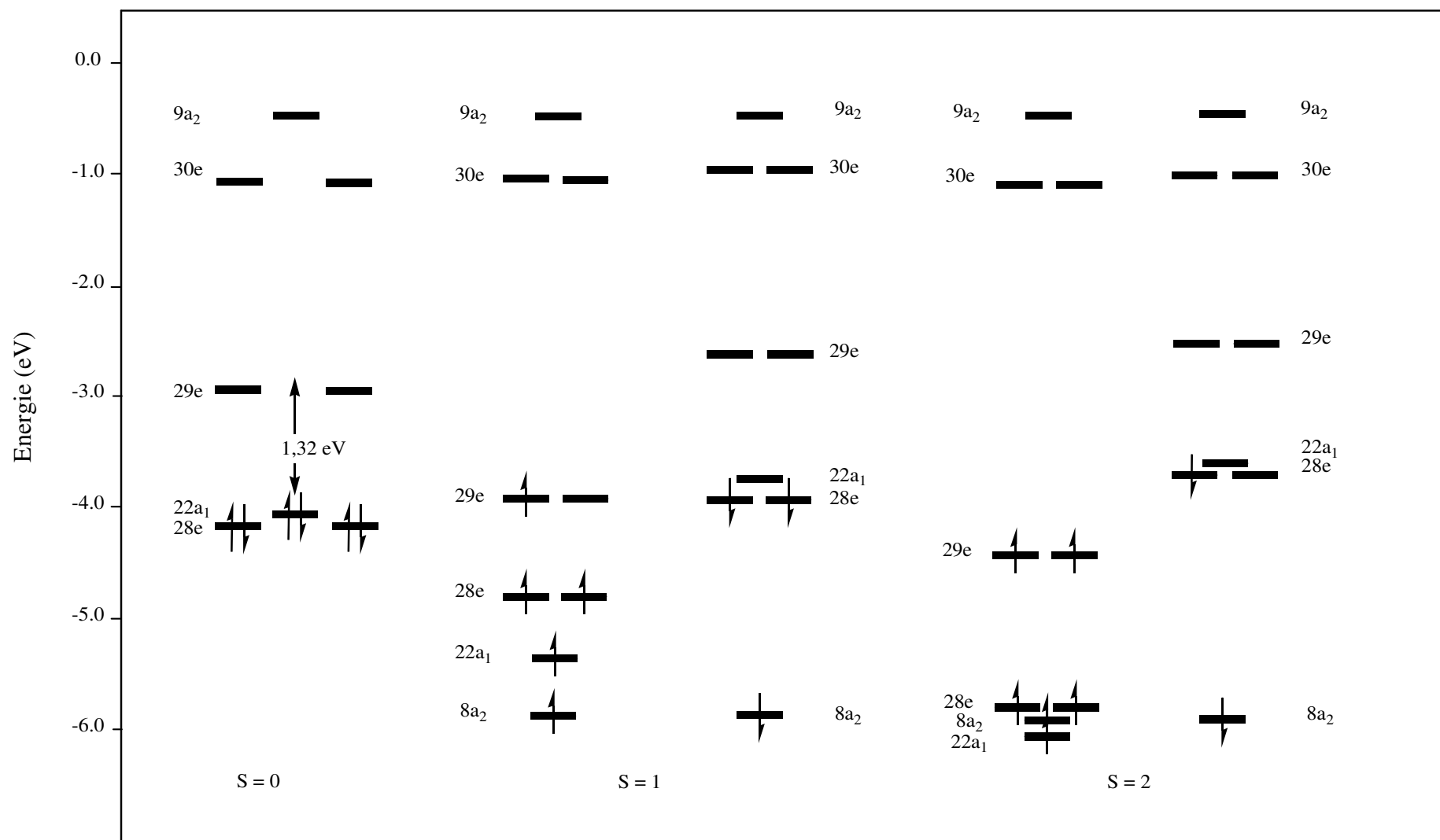


**Schéma 2** : Les orbitales moléculaires du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  de bas spin.

La valeur du contour est de  $\pm 0,06 \text{ [e/bohr}^3]^{1/2}$

L'un des deux niveaux de symétrie  $a_1$  ( $21a_1$ ) est le résultat de l'interaction liante entre l'orbitale  $p_z$  du chlore (48%) et les orbitales métalliques  $p_z$  et  $d_z^2$  (15%), le reste de la contribution est répartie sur les cycles pyrazolyles et les substituants isopropyles. Le deuxième niveau de symétrie  $a_1$  ( $19a_1$ ) situé plus bas en énergie que ( $21a_1$ ) est le résultat de l'interaction entre les paires libres des atomes d'azote et l'orbitale  $s$  du métal. Cependant, les niveaux dégénérés  $20e$  qui sont à caractère majoritaire ligand proviennent principalement de l'interaction de type  $\sigma$  entre les doublets localisés sur les atomes d'azote et les orbitales de type  $d$  du métal (13%). Les LUMO ( $29e$ ) situées à 1,20 eV au-dessus de la HOMO sont principalement localisées sur l'atome métallique (69%) ayant un caractère  $\sigma$  antiliant Fe-N et un faible caractère  $\pi$  antiliant Fe-Cl. La configuration électronique du complexe de bas spin (BS)  $(28e)^4(21a_1)^2(29e)^0$  lui confère une bonne stabilité thermodynamique, malgré qu'il est relativement moins stable que le complexe de haut spin (HS) de configuration  $(28e)^3(21a_1)^1(29e)^2$  obtenue par la dépopulation des orbitales  $28e$  et  $21a_1$  chacune par un électron et la population des orbitales  $29e$  par deux électrons de même spin comme montré sur la Figure 4. Le passage BS-HS n'affecte pas les angles de liaisons N-Fe-N et N-Fe-Cl qui sont très légèrement perturbés, tandis que les angles N-B-N deviennent légèrement plus ouverts dans le cas du haut spin, alors que les distances des liaisons subissent plus ou moins des allongements. A titre d'exemple, les distances Fe-N passent de 1,850 à 2,002 Å en accord avec le caractère antiliant des orbitales qui viennent d'être peuplées ( $29e$ ), par contre l'allongement de la distance de la liaison Fe-Cl (2,167 contre 2,196 Å) est moins important en conformité avec le faible taux de participation des orbitales du chlore dans ces orbitales moléculaires.

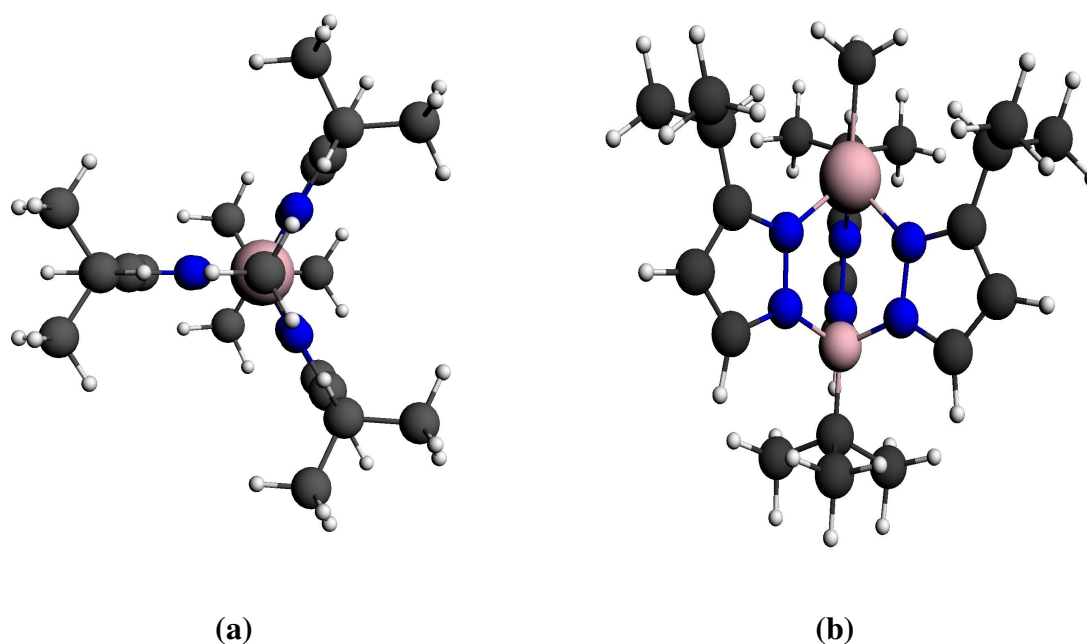




**Figure 4** : Diagramme des orbitales moléculaires du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$ , dans ses états singulet, triplet et quintuplet.

**b- Etude du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$** 

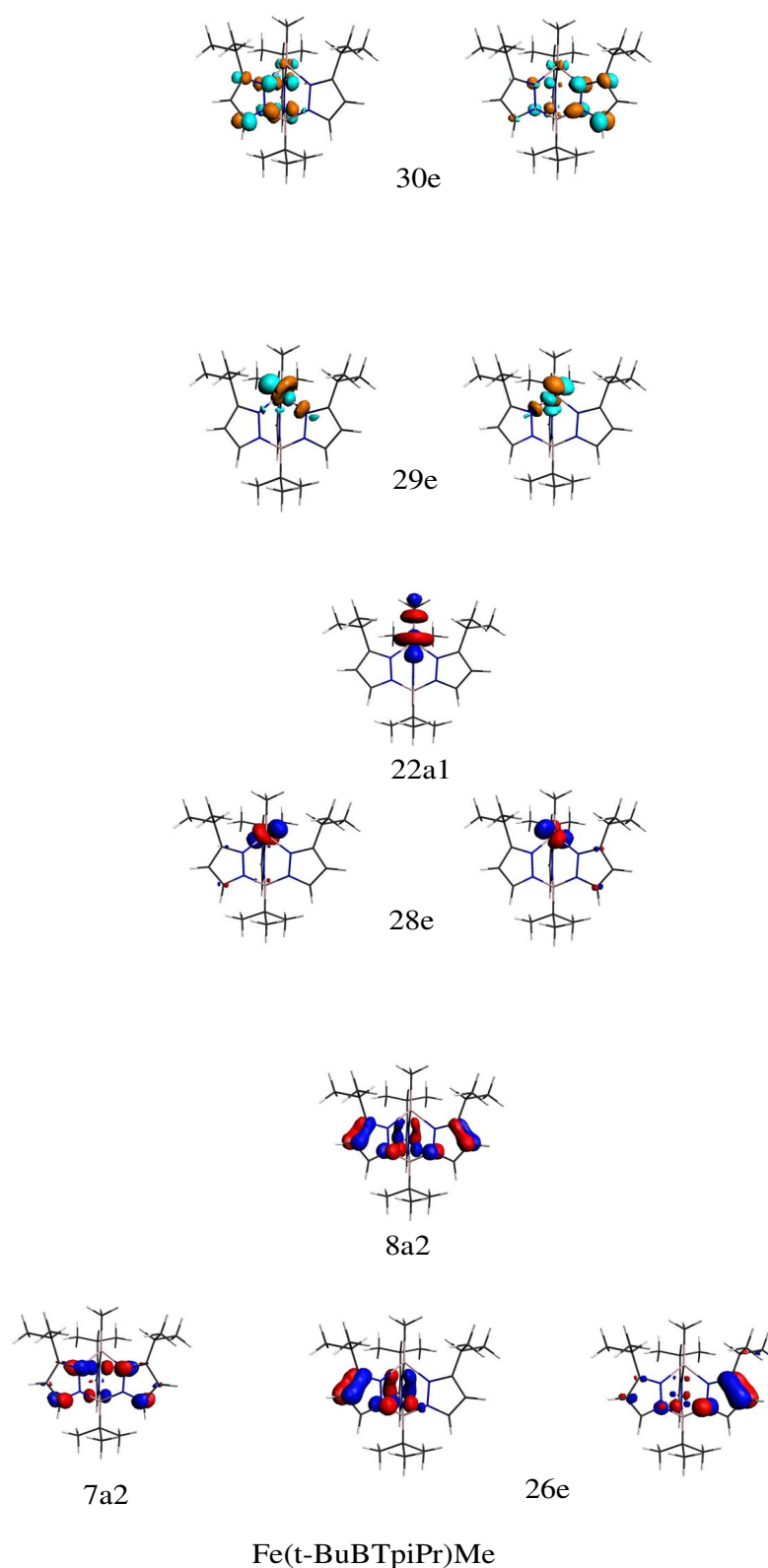
La géométrie optimisée en symétrie  $C_{3v}$  du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$  est montrée sur la Figure 5. Les distances et les angles de liaison sont regroupés dans le Tableau 1. Les calculs de fréquences des modes normaux de vibration effectués avec différents états de spin n'ont révélé aucune réponse imaginaire, ce qui montre la présence de trois structures en tant que minimums de l'énergie. L'écart HOMO-LUMO calculé pour le complexe de bas spin est de 0,62 eV, qui est moins stable de 17,0 kcal/mol que le complexe de haut spin, mais légèrement plus stable que le triplet de 0,6 kcal/mol.



**Figure 5 :** Géométrie optimisée du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$  (a) vue éclipsée (b) vue décalée.

Comparativement aux paramètres structuraux obtenus pour les complexes du chlore, on remarque qu'il n'y a pas de changements notoires au niveau des distances de liaisons, par contre, les angles de valence subissent quelques changements, où l'angle N-Fe-C ( $126,7^\circ$ ) est légèrement plus ouvert que l'angle N-Fe-Cl ( $125,8^\circ$ ). Contrairement, les angles N-Fe-N ( $87,9^\circ$ ) sont plus fermés que leurs correspondants dans le complexe chloré ( $89,3^\circ$ ).

Le diagramme des orbitales moléculaires (Figure 6) montre des changements notoires, particulièrement aux environs de la HOMO et de la LUMO (Schéma 3), où l'orbitale  $22a_1$  a subit une déstabilisation très importante, induisant ainsi un éclatement entre le niveau  $22a_1$  et les niveaux  $28e$ , alors que dans le cas du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$ , les niveaux  $21a_1$  et  $28e$  se trouvent à la même énergie. On remarque aussi la réduction de l'écart énergétique HOMO-LUMO. En effet, l'orbitale  $22a_1$  montre une présence plus marquée de l'orbitale hybride  $sp$  du carbone issue d'un mélange  $s + p_z$  (24%) interagissant d'une manière antiliante avec l'orbitale métallique hybride  $spd$  issue du mélange  $s + p_z + d_z^2$  (11 + 9 + 46%). Contrairement au complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$ , l'orbitale  $s$  du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Me}$  contribue d'une manière plus importante (11 vs 3%). L'écart énergétique de 0.64 eV peut être considéré comme un facteur favorisant la configuration de haut spin. Les orbitales  $28e$  majoritairement métallique illustrant une faible délocalisation sur les atomes des cycles pyrazolyles non liés au centre métallique, leur dépeuplement n'affecte aucunement la structure du complexe. Tandis que, le dépeuplement de l'orbitale  $22a_1$  à fort caractère antiliant Fe-C est traduit par un raccourcissement de la longueur de la liaison Fe-CH<sub>3</sub>, avantageant ainsi l'état de haut spin. Le peuplement des orbitales  $29e$  entraîne des allongements des longueurs de liaisons Fe-N en accord avec leur caractère antiliant de type  $\sigma$ .

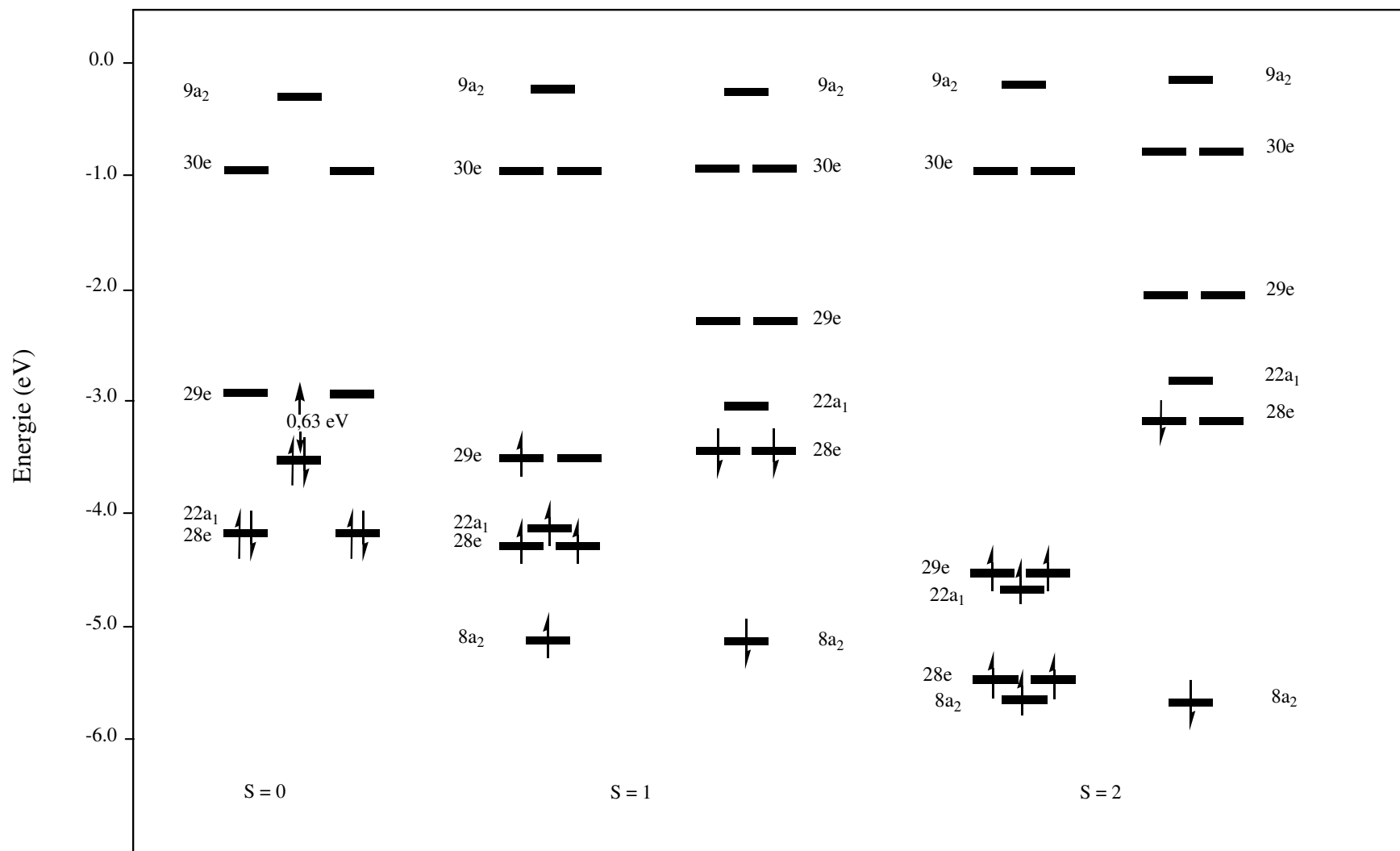


**Schéma 3 :** Les orbitales moléculaires du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$  de bas spin.

La valeur du contour est de  $\pm 0,06$  [ $\text{e}/\text{bohr}^3$ ]<sup>1/2</sup>

**Tableau 1 :** Principales données pour les complexes  $M(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})R$ , ( $M = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$  ;  $R = \text{Cl}$  ou  $\text{Me}$ ) en symétrie  $C_{3v}$ . Les distances de liaisons expérimentales sont données entre parenthèses.

Complexe	$\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$			$\text{Ru}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$			$\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Me}$			$\text{Ru}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Me}$		
	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
Energie relative (kcal/mol)	2,2	14,4	0	0	32,4	46,0	16,9	17,6	0	0	12,7	23,9
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,20	-	-	1,83	-	-	0,64	-	-	0,93	-	-
Longueur de liaison (Å)												
M-R	2,167	2,179	2,196 (2,216)	2,329	2,286	2,229	2,093	2,038	2,005	2,248	2,134	2,120
M-N	1,850	1,908	2,002 (2,051)	1,963	2,043	2,149	1,855	1,910	2,001	1,960	2,034	2,152
B-N	1,547	1,562	1,566 (1,587)	1,550	1,562	1,566	1,544	1,560	1,571	1,548	1,561	1,565
Angle de liaison (°)												
N-M-R	125,6	123,8	125,8 (126)	128,0	127,8	130,0	126,4	125,1	126,7	128,4	127,7	130,3
N-M-N	89,6	92,1	89,3 (89,4)	86,1	86,3	83,1	88,4	90,2	87,9	85,6	86,4	82,6
N-B-N	104,7	105,8	106,4 (105,9)	105,3	106,2	106,7	104,5	105,3	105,9	105,1	106,1	106,6
N-N-M	121,7	117,6	118,3 (116,9)	122,7	120,6	121,7	122,9	119,6	119,6	123,4	120,6	122,2

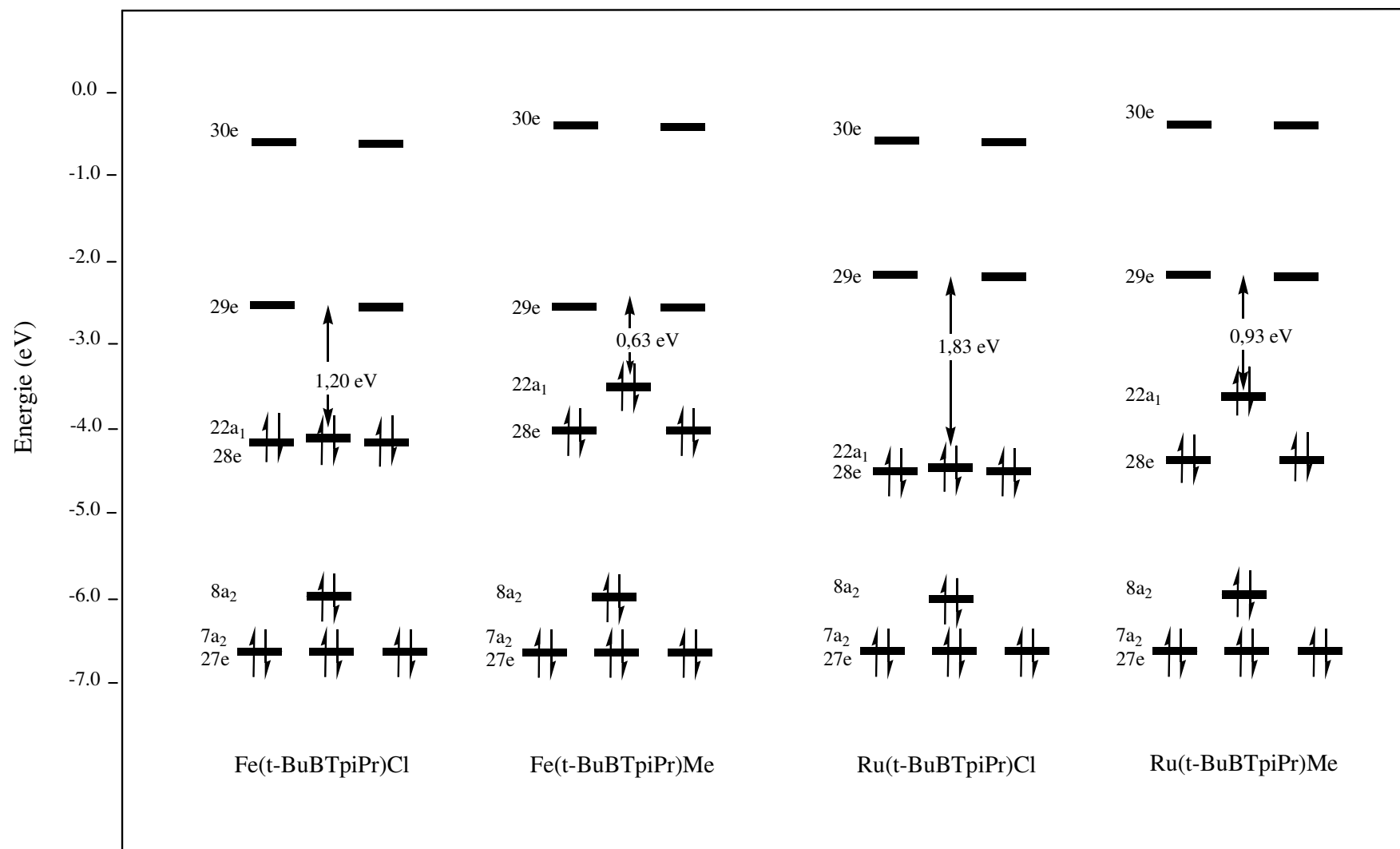


**Figure 6** : Diagramme d'O. M de  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Me}$  dans ses états singulet, triplet et quintuplet.

### III-2 Etude des complexes $\text{Ru}(t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}})\text{R}$ ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$ )

Pour bien compléter l'étude de ces complexes déficitaires en électrons, comprendre leur mode de liaison et déduire leurs propriétés magnétiques, il nous a semblé approprié d'effectuer une investigation théorique sur des complexes d'un élément du même groupe que Fe, mais relativiste, en l'occurrence le ruthénium. Les géométries des complexes neutre de Ru(II) de formule  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$ ) ont été optimisées avec différents états de spin ( $S = 0, S = 1$  et  $S = 2$ ) (Tableau 1). Les résultats ont montré que dans les deux cas du substituant R (Cl et Me), l'état singulet correspond à l'état fondamental. En effet, l'optimisation de géométrie de  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Cl}$  a mis en évidence la stabilité relative du singulet par rapport au triplet et au quintuplet de 12,7 et 23,9 kcal/mol, respectivement. Cette tendance est observée pour le complexe  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Me}$ , mais avec des différences plus importantes entre les énergies, où le singulet est calculé plus stable que le triplet et le quintuplet de 32,4 et 46,0 kcal/mol, respectivement.

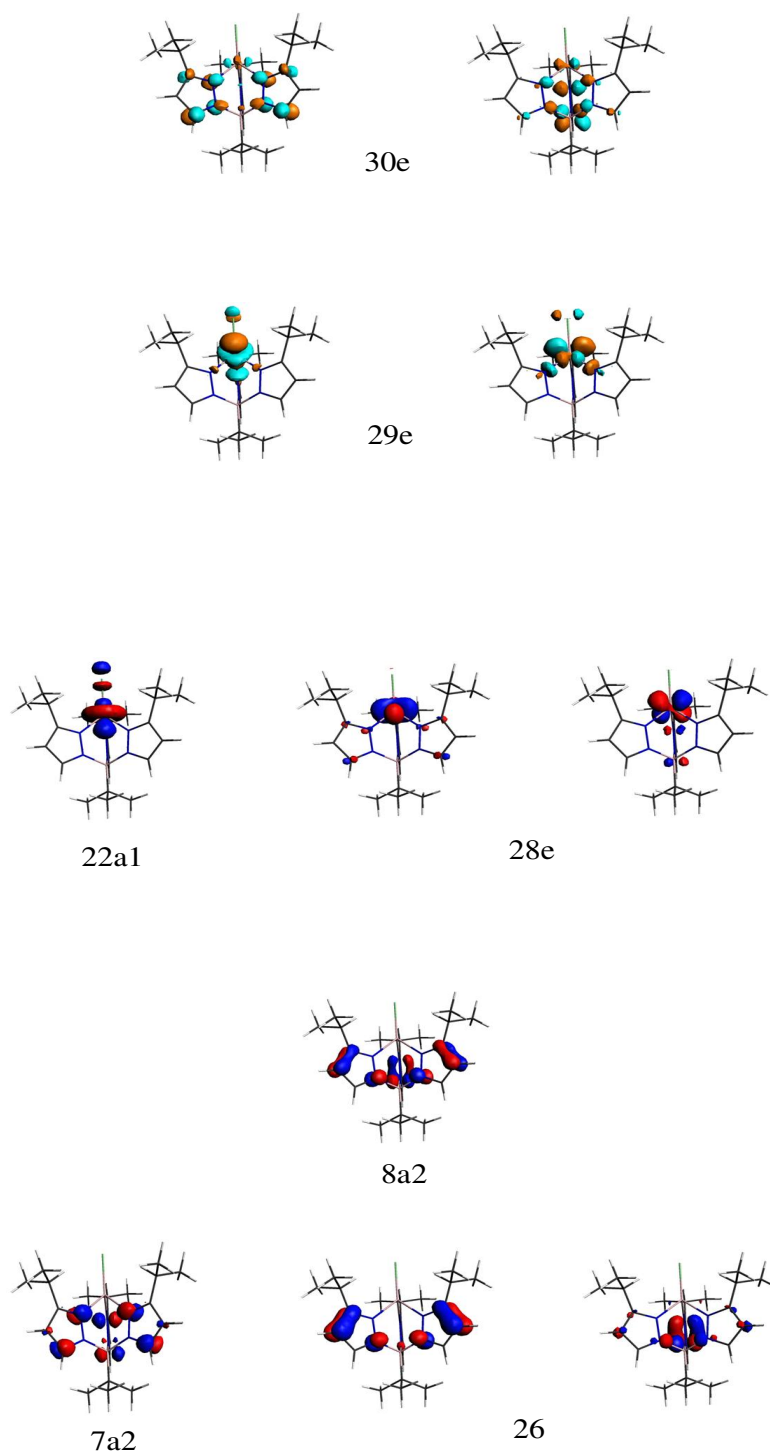
Les paramètres structuraux regroupés dans le Tableau 1, montrent que le passage de l'état singulet à l'état quintuplet induit des raccourcissements des longueurs des liaisons Ru-Cl et Ru-C, mais en contre partie des allongements des longueurs des liaisons Ru-N. Notons aussi que la substitution du chlore par le méthyle conduit à des modifications des distances de liaisons et les angles de valence même si elles ne sont pas assez importante. Les diagrammes des OM de l'état singulet pour les deux complexes sont représentés sur la Figure 7, montrent quelques différences surtout aux environs de la HOMO et de LUMO (Schéma 4 et 5). En ce qui concerne les orbitales 28e non liantes métalliques sont situées approximativement à la même énergie pour les deux complexes : à -4,25 et -4,38 eV pour  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Me}$  et  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Cl}$ , respectivement. Par contre, pour le complexe  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Me}$ , on remarque le détachement de la HOMO ( $22a_1$ ) qui monte en énergie sous l'effet d'une déstabilisation induite par l'orbitale hybride sp (35%  $p_z$  et 4% s) de l'atome de carbone du méthyle, qui interagit d'une manière fortement antiliante avec l'orbitale métallique hybride (30 %  $d_z^2$  +28% $s$ +5% $p_z$ ).



**Figure 7** : Diagramme d'O.M de  $M(t\text{-BuBTpiPr})R$  dans leurs états singlet  $M = \text{Fe, Ru}$  et  $R = \text{Cl}$  et  $\text{Me}$ .

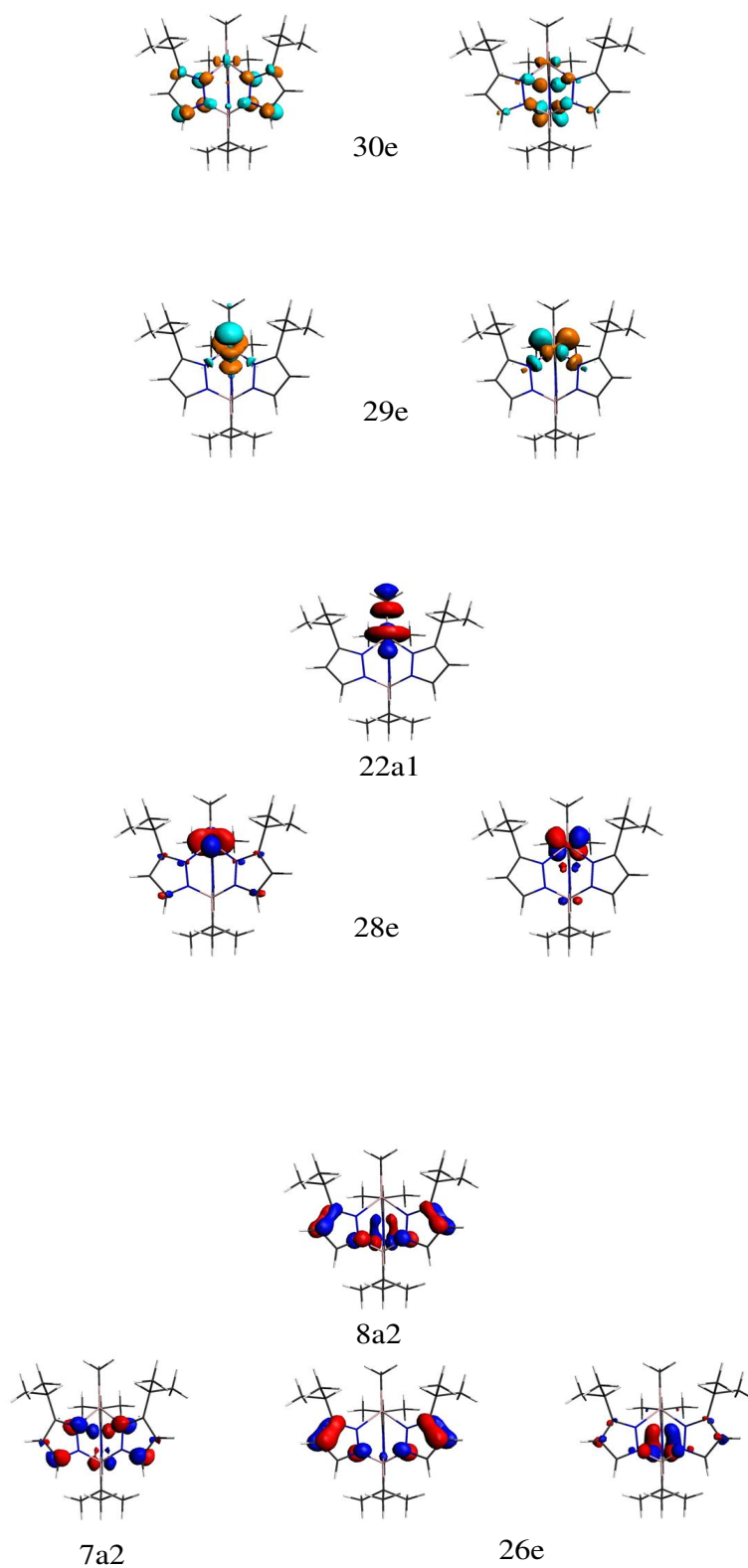


L'orbitale ( $22a_1$ ) du complexe  $\text{Ru}(t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  se trouve à la même énergie que celle des orbitales  $28e$  malgré son caractère antiliant Ru-Cl. La différence entre les deux diagrammes relatifs aux deux complexes réside au niveau de la position et de localisation de l'orbitale  $22a_1$ , qui est haute en énergie et à fort caractère méthyle pour le  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Me}$ . Contrairement au diagramme des OM du complexe  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Me}$ , celui du complexe  $\text{Ru}[t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}}]\text{Cl}$  montre une plus faible contribution du chlore (17%) dans l'orbitale  $22a_1$ , ce qui affaiblit le caractère antiliant Ru-Cl, par conséquent elle est relativement stabilisée. Les diagrammes des OM obtenus pour les deux complexes montrent que les quatre niveaux liants métal-ligand sont de symétrie  $2a_1 + e$ . Pour le complexe chloré, les deux niveaux de symétrie  $a_1$  correspondent aux niveaux  $20a_1$  (-7,67 eV) et  $17a_1$  (-9,61 eV). Le premier niveau  $a_1$  est le résultat de l'interaction liante entre l'orbitale  $p_z$  du chlore (24%) et les orbitales métalliques  $d_z^2$  (11%), le reste de la contribution est répartie sur les cycles pyrazolyles et les substituants isopropyles, alors que le deuxième niveau de symétrie  $a_1$  situé plus bas en énergie que le premier niveau  $a_1$  est le résultat de l'interaction liante entre les paires libres des atomes d'azote (22%) et la combinaison positive de l'orbitale  $s$  (19%) et l'orbitale  $d_z^2$  (4%) du métal. Cependant, les niveaux dégénérés  $25e$  qui sont à caractère majoritaire ligand proviennent principalement de l'interaction de type  $\sigma$  entre les doublets localisés sur les atomes d'azote et les orbitales de type  $d$  du métal (15%). Les LUMO ( $29e$ ) situées à 1,83 eV au-dessus de la HOMO sont localisées d'une manière préférentielle sur l'atome métallique (69%), présentant une contribution importante des atomes d'azote (26%), ayant un caractère  $\sigma$  antiliant Ru-N et un très faible caractère  $\pi$  antiliant Ru-Cl. La configuration électronique du complexe de bas spin (BS)  $(28e)^4(21a_1)^2(29e)^0$  où un large écart énergétique de 1,83 eV séparant l'orbitale  $21a_1$  des orbitales  $29e$  lui confère une très bonne stabilité thermodynamique.



**Schéma 4 :** Les orbitales moléculaires du complexe Ru(t-BuBTp<sup>i-Pr</sup>)Cl de bas spin.

La valeur du contour est de  $\pm 0,06$  [ $e/\text{bohr}^3$ ]<sup>1/2</sup>



**Schéma 5** : Les orbitales moléculaires du complexe Ru(*t*-BuBTp<sup>*i*-Pr</sup>)Me de bas spin.

La valeur du contour est de  $\pm 0,06$  [e/bohr<sup>3</sup>]<sup>1/2</sup>

Cette configuration de bas spin est plus stable de 32,4 kcal/mol que la configuration de haut spin  $(28e)^3(21a_1)^1(29e)^2$  obtenue par la dépopulation des orbitales 28e et 21a<sub>1</sub> chacune par un électron et la population des orbitales 29e par deux électrons de même spin comme montré sur la Figure 4. Le passage BS-HS n'affecte pas les angles de liaisons N-Ru-N et N-Ru-Cl qui sont très légèrement perturbés, tandis que les angles N-B-N deviennent légèrement plus ouverts dans le cas du haut spin (105,3 vs 106,7°), alors que les distances des liaisons subissent plus ou moins des modifications. En effet les distances Ru-N passent de 1,960 à 2,149 Å en accord avec le caractère  $\sigma$  antiliant des orbitales qui viennent d'être peuplées (29e), par contre la distance de la liaison Ru-Cl subit un important raccourcissement (2,329 contre 2,229 Å) en conformité avec le caractère antiliant Ru-Cl de l'orbitale dépeuplée 22a<sub>1</sub>. Le dépeuplement des orbitales 28e n'engendre aucune modification structurale vu le caractère non liant de celles-ci.

### Spectres électroniques

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photo physiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements inter systèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité). Les processus photochimiques peuvent permettre d'obtenir des produits inaccessibles par voies thermiques. Le plus souvent, les molécules organiques absorbent dans l'ultra-violet. En les complexant par un métal de transition, une photochimie à travers les états de transfert de charge Métal vers Ligand (MLCT) dans le visible se développe. De ce fait, la complexation de certaines molécules organiques peut conduire à des propriétés photo physiques ou photochimiques intéressantes ouvrant la voie à de nombreuses études sur la photo réactivité des complexes des métaux de transition.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique des spectres électroniques, où les principales transitions électroniques singulet-singulet, les longueurs d'ondes, la force de l'oscillateur et les énergies d'excitations sont données dans le Tableau 3; aussi les spectres électroniques théoriques sont montrés sur la Figure 8, seules les transitions ayant des valeurs de force de l'oscillateur plus grandes que 0.0001 unité atomique de l'oscillateur sont données

dans le Tableau 2. En outre, nous concentrons notre discussion sur les transitions prédominantes en pourcentage.

**Tableau 2 :** Principales données spectrales des complexes (a)  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  et  
(b)  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$

Bande	$\lambda(\text{nm})$	E (e.V)	F-O (a.u)	Trans-Elect (T-E)	Type de T-E
A	353	3,51	$2,84 \cdot 10^{-4}$	HO-LU+1 (95%) $22a1 + 28e \rightarrow 30e$	$d(\text{M})+\sigma(\text{L}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$
B	401	3,09	$2,22 \cdot 10^{-3}$	HO-2-LU (99%) $8a2 \rightarrow 29e$	$\pi(\text{L}) \rightarrow d(\text{M})$ et $\pi(\text{L}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$
C	570	2,18	$1,41 \cdot 10^{-2}$	HO-1-LU (99,1%) $28e \rightarrow 29e$	$d(\text{M}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$
D	756	1,64	$3,82 \cdot 10^{-3}$	HO-LU (79%) $22a1 \rightarrow 29e$	$d(\text{M}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$

(a)

Bande	$\lambda(\text{nm})$	E (e.V)	F-O (a.u)	Trans-Elect (T-E)	Type de T-E
A	352	3,52	$1,01 \cdot 10^{-3}$	HO-4-LU (93,4%) $7a2 \rightarrow 29e$	$d(\text{M})+\sigma(\text{L}) \rightarrow d(\text{M})$
B	408	3,04	$1,56 \cdot 10^{-4}$	HO-3-LU (92,8%) $21a1 \rightarrow 29e$	$\pi(\text{L}) \rightarrow d(\text{M})$
C	476	2,61	$9,25 \cdot 10^{-4}$	HO-LU+1 (97,2%) $22a1 \rightarrow 30e$	$d(\text{M}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$
D	589	2,11	$6,93 \cdot 10^{-3}$	HO-1-LU (99,2%)	$d(\text{M}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$
E	648	1,92	$7,73 \cdot 10^{-3}$	$28e \rightarrow 29e$	

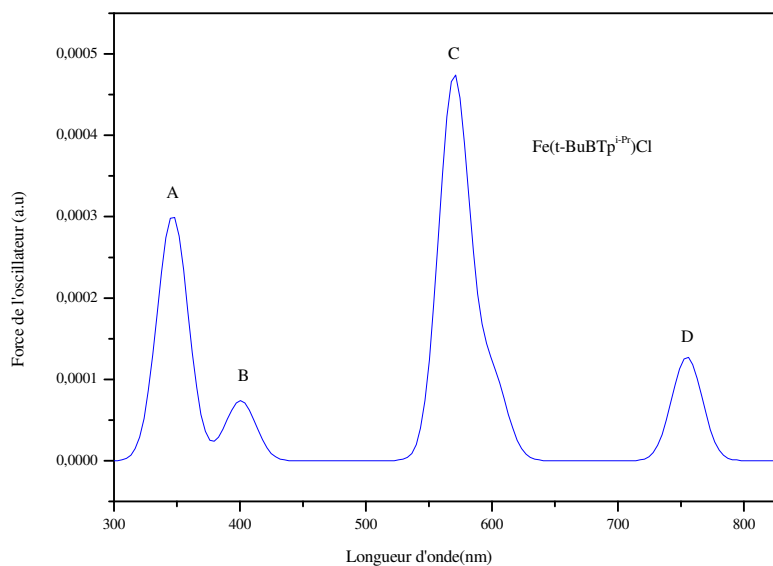
(b)

Le spectre Uv-Vis du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  (Figure 8 a) obtenu par des calculs théoriques au moyen de la méthode TD-DFT employant le modèle de potentiel SAOP (the statistical average of orbital potentials), est caractérisé par quatre bandes d'absorption ; deux bandes intenses (A et C) et deux autres de plus faibles intensités. La bande (C) centrée à 570 nm est la plus intense, elle absorbe à de basses énergies dans la région du visible. Cette transition s'établit entre l'orbitale  $d(\text{M})$  vers l'orbitale  $\pi^*(\text{L})$ , c'est une transition  $28e \rightarrow 29e$  ( $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+1$  (99%)), ce qui correspond à une transition de transfert de charge  $d \rightarrow \pi^*$  (cycles pyrazolyles) représentant une transition MLCT (Metal Ligand Charge Transfer). Cette attribution est basée sur des considérations de la localisation des OM, où les orbitales  $28e$  correspondent à des orbitales purement métallique. La deuxième bande importante (A) centrée à 353 nm qui absorbe relativement à une énergie élevée dans la région de l'ultra violet, est moins intense que la bande (C) et peut être attribuée à une transition entre les orbitales  $d(\text{M})$  et de l'orbitale  $p(\text{Chlore})$  vers les orbitales  $\pi^*(\text{C}=\text{C})$  et  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  du ligand pyrazolyle correspondant à la transition  $22a_1 \rightarrow 30e$  ( $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$ ), elle peut être considérée comme métal-ligand et inter-ligand transfert de charge (MLCT et ILCT).

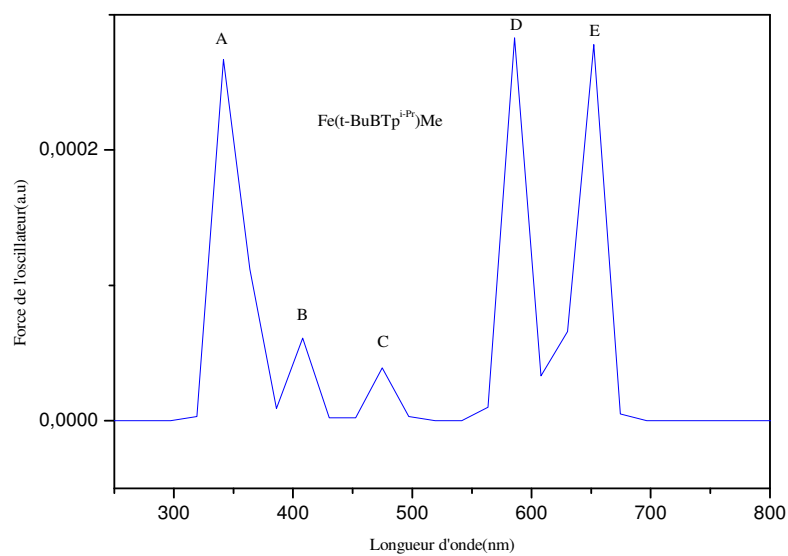
Les bandes (B) et (D) centrées à 401 et 756 nm, absorbent à des énergies basse et élevée, respectivement, sont considérées comme des transitions électroniques faibles en intensité. La bande (B) est une transition électronique entre les orbitales  $\pi(\text{L})$  vers l'orbitale  $d(\text{M})$  et de l'orbitale  $\pi(\text{L})$  vers l'orbitale  $\pi^*(\text{L})$ . La bande (D) peut être attribuée à une transition faible entre l'orbitale  $d(\text{M})$  et de l'orbitale  $p(\text{Chlore})$  vers les orbitales  $\pi^*(\text{C}=\text{C})$  et  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  du ligand pyrazolyle correspondant à la transition  $22a_1 \rightarrow 29e$  ( $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ), elle peut être considérée comme métal-ligand et ligand-ligand transfert de charge. (MLCT et ILCT).

Le spectre Uv-Vis du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$  (Figure 8 b) obtenu par des calculs théoriques au moyen de la méthode TD-DFT est caractérisé par quatre bandes d'absorption ; deux bandes intenses et deux autres de plus faibles intensités où chaque bande d'absorption inclut une seule transition électronique. La bande centrée à 600 nm est scindée en deux pics (D) et (E) situés à 589 et 648 nm, respectivement, qui correspondent à la même transition  $28e \rightarrow 29e$  ( $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$ ), mais qui diffèrent légèrement en pourcentages qui sont de l'ordre de 99 et 94%, respectivement. Cette bande est la plus intense dans le spectre montré sur la Figure 8 b, elle absorbe à de basses énergies dans la région du visible. Elle s'établit

entre l'orbitale  $d(M)$  vers l'orbitale  $\pi^*(L)$ , c'est une transition correspondant à un transfert de charge  $d \rightarrow \pi^*$  (cycles pyrazolyles) représentant une transition MLCT (Metal Ligand Charge Transfer). La deuxième bande importante (A) centrée à 352 nm qui absorbe relativement à une énergie élevée, est moins intense que les pics de (D) et (E) et peut être attribuée à une transition entre les orbitales  $d(M)$  et de l'orbitale  $p(\text{Carbone})$  vers principalement les orbitales  $d(M)$  (HOMO  $\rightarrow$  LUMO). La bande (B), qui se trouve à 408 nm, est une transition électronique entre les orbitales  $\pi^*(C=C)$  et  $\pi^*(C=N)$  du ligand pyrazolyle vers l'orbitale  $d(M)$  correspondant à la transition  $7a_2 \rightarrow 29e$  (HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO 93%), elle peut être considérée comme ligand-métal transfert de charge (LMCT). La bande (C), qui apparaît à 478 nm, peut être attribuée à une transition faible entre l'orbitale  $d(M)$  et de l'orbitale  $p(\text{Chlore})$  vers les orbitales  $\pi^*(C=C)$  et  $\pi^*(C=N)$  du ligand pyrazolyle correspondant à la transition  $22a_1 \rightarrow 30e$  (HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1), elle peut être considérée comme ligand-ligand transfert de charge.



(a)



(b)

**Figure 8** : Spectres électroniques théoriques des complexes (a)  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}$  et (b)  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})\text{CH}_3$



#### IV- Étude du complexe $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$

##### a- Description de la structure

La structure moléculaire du complexe de  $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  qui a été identifiée à l'aide d'un spectre infra rouge à l'état solide [5], contient un atome de fer au centre lié au travers les trois atomes d'azote du ligand tridenté  $[t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}}]$ , ainsi qu'aux deux carbonyles terminaux CO et au ligand C=OMe (Schéma 6). Cet environnement confère au complexe une coordination de type  $\text{ML}_6$  vérifiant la règle des dix-huit électrons.

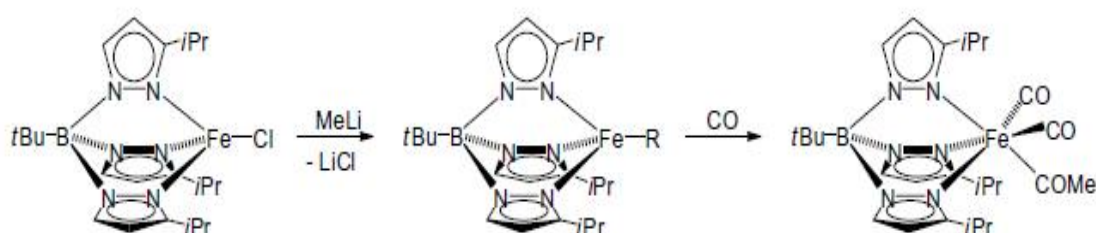


Schéma 6 : Voie de synthèse de  $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$ .

##### b-Optimisation de la géométrie

La géométrie du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  a été optimisée sans contraintes de symétrie à l'aide de la méthode DFT dont la structure moléculaire est schématisée sur la Figure 9.

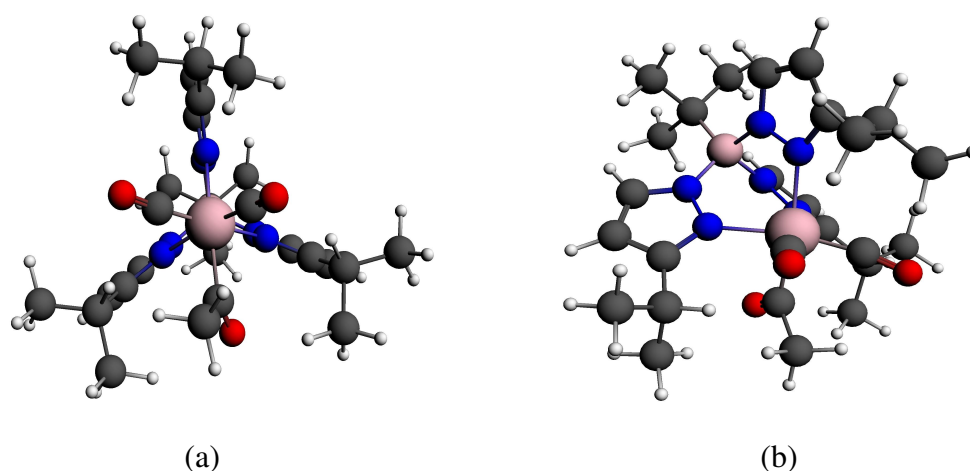


Figure 9 : Géométrie optimisée du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTP}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  en symétrie  $\text{C}_1$ .

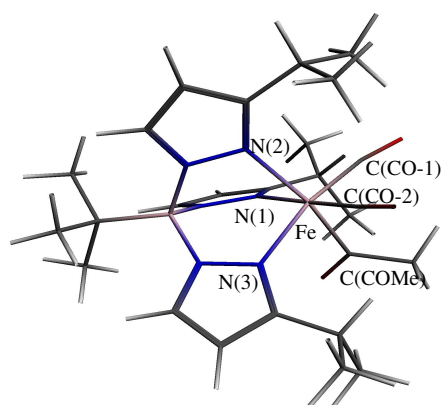
(a) vue de face (b) vue de profil.

Les principales données calculées pour différents états de spin ( $S = 0$ ,  $S = 1$  et  $S = 2$ ) sont regroupées dans le Tableau 3. Les paramètres géométriques obtenus pour la structure de bas spin (BS) montrent que les trois cycles pyrazolyles sont essentiellement plans, leurs longueurs et angles de liaisons sont de l'ordre de ceux trouvés dans la littérature [5]. La coordination autour de l'atome de fer est presque un octaèdre avec de courtes distances Fe-N allant de 2,008 à 2,101 Å et les angles de liaisons N-Fe-N variant de 83,9° à 91,4° sont comparables aux données expérimentales de complexes apparentés, ainsi que l'angle de la liaison N-Fe-C(CO) ayant une valeur de 171°, est proche de la linéarité. Les distances de liaisons Fe-C(CO) sont relativement courtes s'étalant dans une gamme rétrécie variant de 1,738 à 1,741 Å, alors que la longueur de la liaison Fe-C(COMe) est de l'ordre de 1,973 Å. La sphère de coordination autour de l'atome du bore est distordue à cause de l'encombrement stérique exercé par le substituant *t*-Bu (tertio-butyl), où les valeurs moyennes des angles de liaisons C-B-N et N-B-N sont de l'ordre de 112 et 107°, respectivement. Les différents paramètres structuraux obtenus montrent bien que la géométrie du complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  est octaédrique légèrement distordue.

Afin de déterminer la structure électronique et de mieux comprendre le mode de coordination et les types d'interactions qui régissent ce genre de complexe, on a établi le diagramme des orbitales moléculaires du complexe neutre de bas spin qui est représenté sur la Figure 10. Le diagramme énergétique montre la présence d'un large écart énergétique HOMO-LUMO de 2,68 eV, synonyme d'une grande stabilité de ce complexe. La symétrie  $C_1$  permet d'importants mélanges entre les orbitales. Effectivement, on remarque que les orbitales au voisinage de la HOMO de la LUMO sont très perturbées où des délocalisations sur l'ensemble des atomes sont bien présentes. On cite par exemple, le cas de la HOMO, qui est sensée être une orbitale majoritairement métallique, or les contributions atomiques montrent une participation très importante des ligands. Cette OM (-4,93 eV) est située relativement à haute énergie comparativement à la HOMO-1 (-5,36 eV) et la HOMO-2 (-5,64 eV), présente un caractère liant Fe-C(CO) avec une localisation principale sur l'atome d'oxygène (42%) et un caractère métallique évalué à (27%). La HOMO-1 est liante Fe-C présentant une forte délocalisation sur les pyrazolyles et les carbonyles, alors que la HOMO-2 est liante Fe-C(carbonyles).

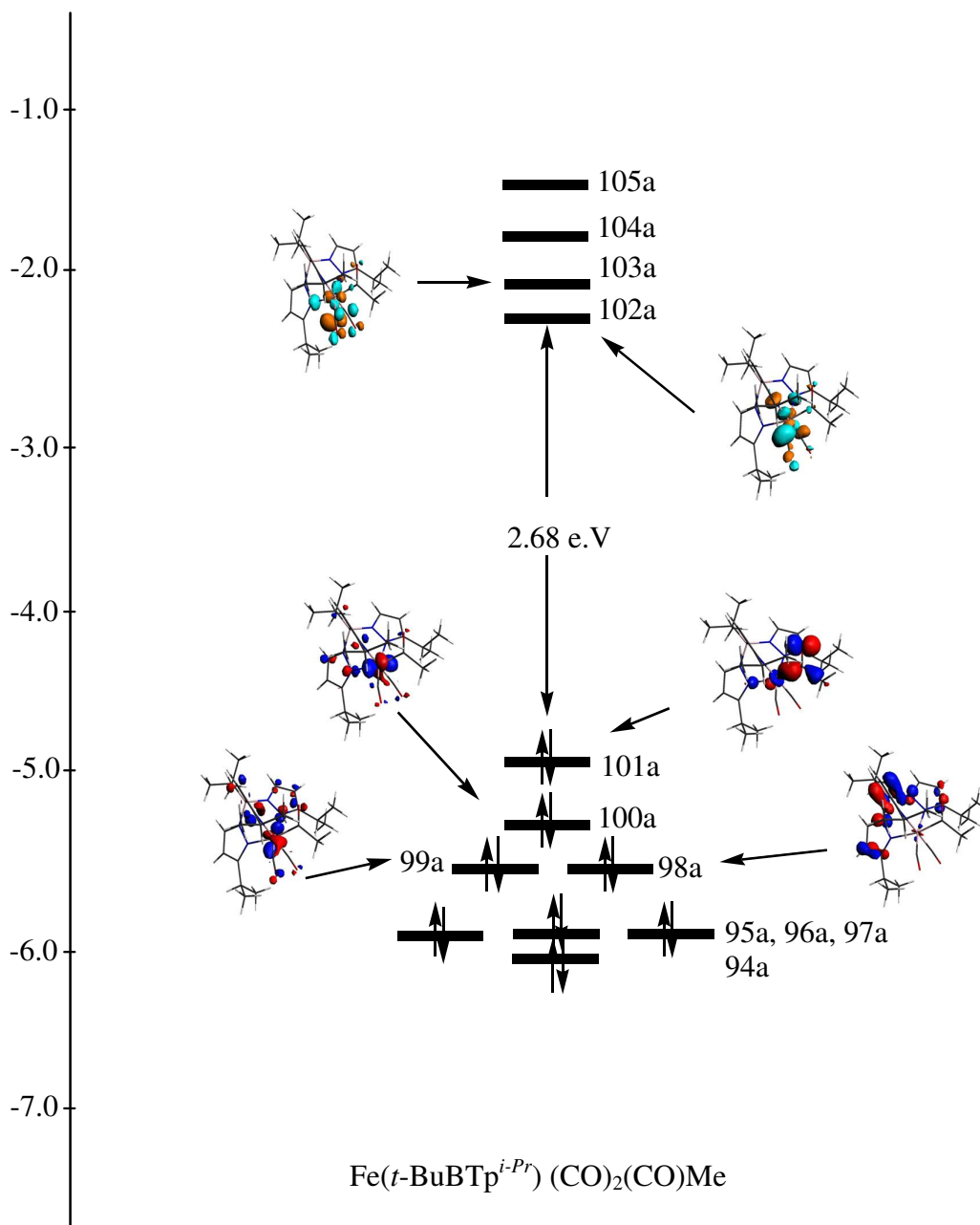
**Tableau 3 :** Principales données pour le complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  en symétrie  $C_1$ .

Composé	$\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$		
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 2
Energie relative (kcal)	0	36.204	27.165
Ecart énergétique HOMO-LUMO (eV)	2.68	-	-
Longueurs de liaisons (Å)			
Fe-N(2)	2.101	2.091	2.000
Fe-N(3)	2.028	2.026	2.005
Fe-N(1)	2.008	2.071	2.053
Fe-C(CO-1)	1.740	1.820	2.779
Fe-C(CO-2)	1.739	1.762	1.913
Fe <sup>III</sup> -C(COMe)	1.973	2.175	2.698
Angle de liaison (°)			
N(2)-Fe-N(1)	83.9	84.0	83.5
N(2)-Fe-N(3)	89.2	90.8	96.8
N(1)-Fe-N(3)	91.4	89.2	84.8
C(CO-1)-Fe-C(CO-2)	85.5	88.8	32.2
C(CO-2)-Fe-C(COMe)	95.1	86.3	62.4
C(COMe)-Fe-C(CO-1)	85.4	47.1	30.2



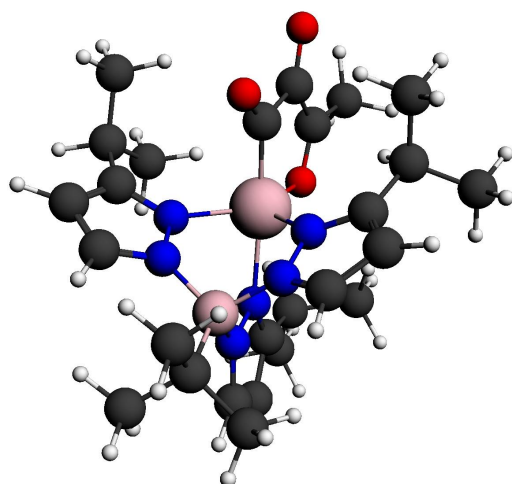
**Schéma 8 :** Numérotation des atomes directement liés à l'atome métallique.

Les distances Fe-N et Fe-C(CO) et Fe-C(COMe) calculées pour le complexe  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  dans son état quintuplet (haut spin) sont considérablement plus courtes de l'ordre de 2,046, 1,740 et 1,973 Å respectivement (Figure 11), des valeurs comparables sont rencontrées dans des complexes à haut spin apparentés. L'angle C-Fe-N axiale dévie légèrement de la linéarité ( $172^\circ$ ), alors que l'atome central, les deux atomes d'azote et l'atome d'oxygène lié au métal appartiennent au même plan équatorial (déviations de  $3^\circ$  par rapport à la planéité).



**Figure 10** : Diagramme des orbitales moléculaires de  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$

Le passage de l'état de bas spin (état fondamental) vers l'état de haut spin (état excité) correspond au changement de la configuration  $(100a)^2(101a)^2(102a)^0(103a)^0$  vers la configuration  $(100a)^1(101a)^1(102a)^1(103a)^1$  provoquant une distorsion structurale consistant en la migration du ligand COMe qui se lie à l'un des deux carbonyles par l'intermédiaire d'une liaison C-C, donnant lieu, ainsi, à une espèce déficitaire en électron. En effet, la structure de haut spin obtenue est à géométrie bipyramidale à base triangulaire où le centre métallique présente une configuration à couche ouverte avec 16 électrons après la perte des deux électrons apportés par le ligand COMe à l'issue de la cassure de liaison Fe-C et la formation d'une liaison Fe-O en remplacement d'une liaison Fe-C(CO). L'orbitale la plus haute occupée est principalement de type ligand localisée d'une manière antiliante  $\pi^*$ -CO. L'instabilité de ce complexe de haut spin correspond à l'occupation par un électron de l'OM antiliante (102a) présentant aussi des caractères antiliants  $\pi^*$ -CO et un faible caractère  $\sigma$  anilant Fe-N. Le raccourcissement des longueurs de liaisons Fe-N est dû essentiellement à la dépopulation des OM (100a) et (101a) qui présentent des caractères antiliants de types  $\sigma$  et  $\pi$  metal-azote, respectivement, provoquant une contraction de la sphère métallique.



**Figure 11** : Géométrie optimisée de  $\text{Fe}(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  dans son état quintuplet

## Conclusion

Les complexes  $M(t\text{-BuBTp}^{i\text{-Pr}})R$  déficitaires en électrons (14 électrons de valence métalliques) ont été étudiés en symétrie  $C_{3v}$ . Le métal  $M(d^6)$  est dans un environnement tétraédrique  $ML_4$ . Le changement de l'état de spin n'affecte pas les angles de liaisons, par contre, les distances de liaisons subissent des allongements lors du passage du bas spin vers le haut spin, ce qui est en accord avec le caractère des orbitales moléculaires antiliantes peuplées et le caractère liant des orbitales moléculaires liantes dépeuplées.

La présence du fer dans ces scorpionates oriente la stabilité de ces complexes vers un état quintuplet (haut spin) qui leur confère des propriétés magnétiques intéressantes. Par contre la présence du ruthénium dans les mêmes conditions stabilise plutôt l'état singulet à bas spin.

Le remplacement du chlore par un groupement méthyle induit des changements notables aux niveaux des diagrammes des orbitales moléculaires quelque soit le métal (Fe ou Ru), par conséquent les écarts énergétiques sont moins importants dans le cas des complexes méthylés que dans le cas de ceux chlorés. Ces changements sont liés étroitement à la localisation des orbitales moléculaires situées aux environs de la HOMO et de la LUMO.

Les spectres électroniques Uv-Vis des complexes du Fer mettent en évidence les différences dans la position des bandes d'absorption et les transitions électroniques.

L'étude menée sur le complexe à 18 électrons de valence métallique adoptant une géométrie octaédrique légèrement distordue a montré que le passage de l'état de bas spin vers l'état de haut spin provoque une distorsion structurale spectaculaire. Le complexe de haut spin adopte une géométrie bipyramidale à base triangulaire correspondant à des ruptures de liaisons et la formation de nouvelles liaisons aux environs du métal central.

**Références**

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943-980
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates-The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, World Scientific, London 1999.
- [3] Reviews: a) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 17; b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943; c) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* 42 (1995) 291; d) N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* 43 (1995) 418.
- [4] F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1656-1660
- [5] O. Graziani et al., *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 3083-3090
- [6] N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2137-2160
- [7] S. Trofimenko, J. C. Calabrese and J. S. Thompson, *Inorg.* Vol.26, n° 10 (1987) 1507- 1514
- [8] (a) J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4972. (b) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 293.
- [9] J.L. Kisko, T. Hascall, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10561.
- [10] I.B. Gorrell, G. Parkin, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2452.
- [11] T.J. Brunker, T. Hascall, A.R. Cowley, L.H. Rees, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3170.

## Chapitre IV

Etude des complexes de type



B : phényle ou thiophène et A : Br, CHO et  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$

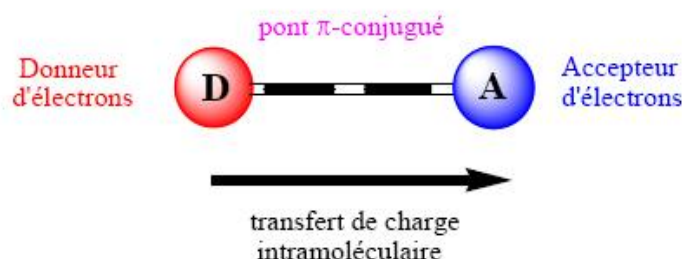


## Introduction :

Les chromophores donneur-accepteur-substitués constituent une classe importante des composés qui expliquent les relations push-pull entre chromophores et leurs propriétés optiques [1]. Récemment, l'intérêt du domaine des matériaux optiques non linéaire s'est intensifié en raison des nombreuses applications proposées dans la technologie de la communication [2]. La plupart des efforts s'est concentrée sur les chromophores organiques [3,4] alors qu'il y'a un intérêt crucial et croissant dans les systèmes organométalliques [5].

Le modèle avec les états fondamental et excité indépendants a été appliqué pour évaluer les chromophores D- $\pi$ B-A pour l'optique non linéaire [6].

Bien que les forces de donation et d'acceptation et l'influence du pont  $\pi$  conjugué aient été expérimentalement traités en détail, il est nécessaire d'approfondir la relation entre les forces D/A et les propriétés spectrales.



**Schéma 1** : Schématisation d'une molécule de type push-pull

Pour notre part, nous avons choisi l'étude des complexes de type  $(\text{CpFe}(\text{CO}))_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\pi\text{B}-\text{A})$  où **B** : phényle ou thiophène et **A** un Accepteur (électro attracteur) = Br, CHO et  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$  [7].

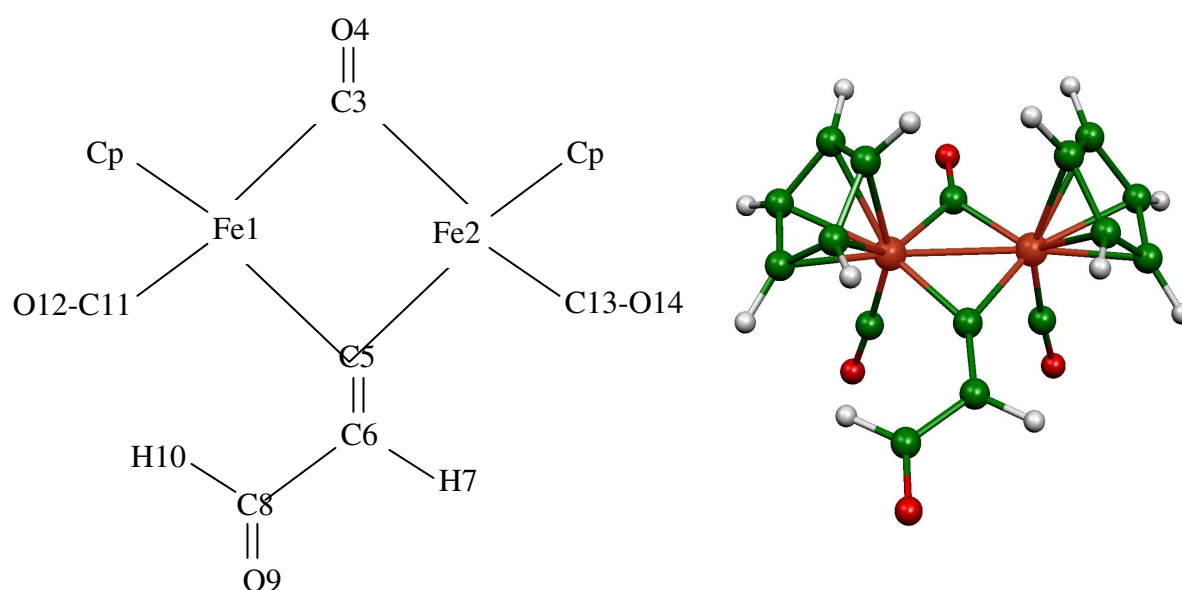
Des calculs théoriques de type DFT (théorie de la densité fonctionnelle) au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density functional) ont été entrepris pour étudier les structures électroniques afin de tirer des conclusions quant aux propriétés photophysiques et photochimiques de ces complexes par l'élaboration des spectres électroniques dans différents solvants.

En première étape, nous avons étudié l'entité  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CHO})$  et avons comparé nos résultats avec ceux de la littérature [1,8].

En seconde étape, nous avons procédé à des substitutions de la structure  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CHO})$  afin de construire les complexes en question. Des calculs d'optimisation de géométrie, de fréquences des modes normaux de vibration et d'excitation dans des solvants polaires et apolaires ont été effectués pour ces complexes.

### I- Etude de $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CH}=\text{O})]$

La structure moléculaire du complexe  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CHO})$  optimisée en symétrie  $C_1$  obtenue à l'aide de la méthode DFT est Schématisée sur la Figure 1. Les principales données calculées et expérimentales [1-7] sont regroupées dans le Tableau 1.



**Figure 1** : Numérotation des atomes et géométrie optimisée de la structure du complexe  $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CH}=\text{O})]$

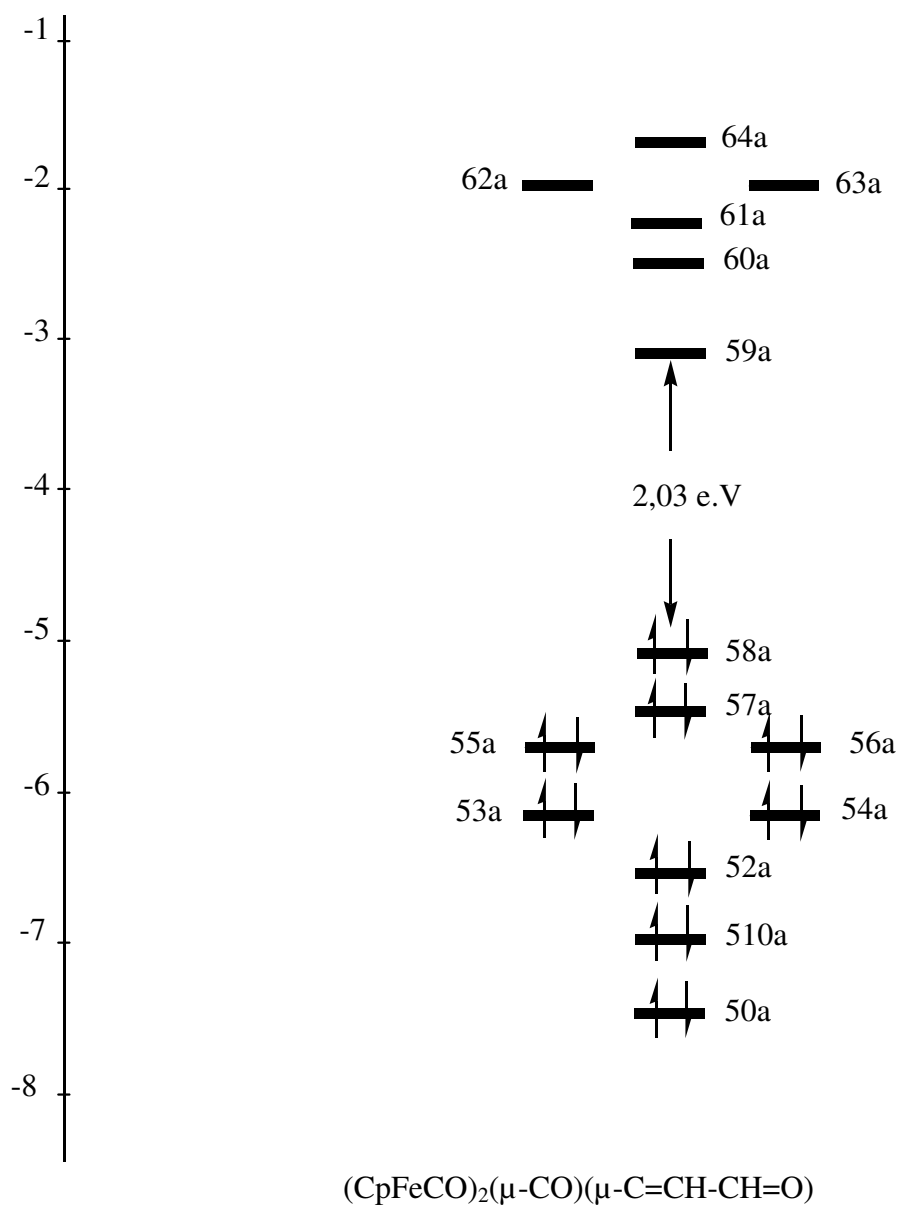
**Tableau 1 :** Principales données calculées et expérimentales du complexe  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CHO})$

	Distances interatomiques (Å)	
	Calculées	Expérimentales <sup>a,b</sup>
Fe(1)-Fe(2)	2,475	2,518(10)
Fe(2)-C(3)	1,901	1,931(5)
Fe(2)-C(5)	1,878	1,852(5)
Fe(2)-C(13)	1,733	1,783(6)
C(13)-O(14)	1,154	1,134(7)
C(3)-O(4)	1,179	1,163(6)
C(5)-C(6)	1,342	1,428(7)
	Angles de liaisons (°)	
	Calculés	Expérimentaux <sup>a,b</sup>
Fe(1)-C(5)-Fe(2)	82,34	86,6(2)
Fe(1)-C(3)-Fe(2)	81,09	80,4(2)
C(5)-Fe(2)-C(3)	96,86	96,9(2)
C(5)-Fe(2)-C(13)	88,07	88,8(2)
Fe(2)-C(3)-O(4)	139,61	137,6(3)

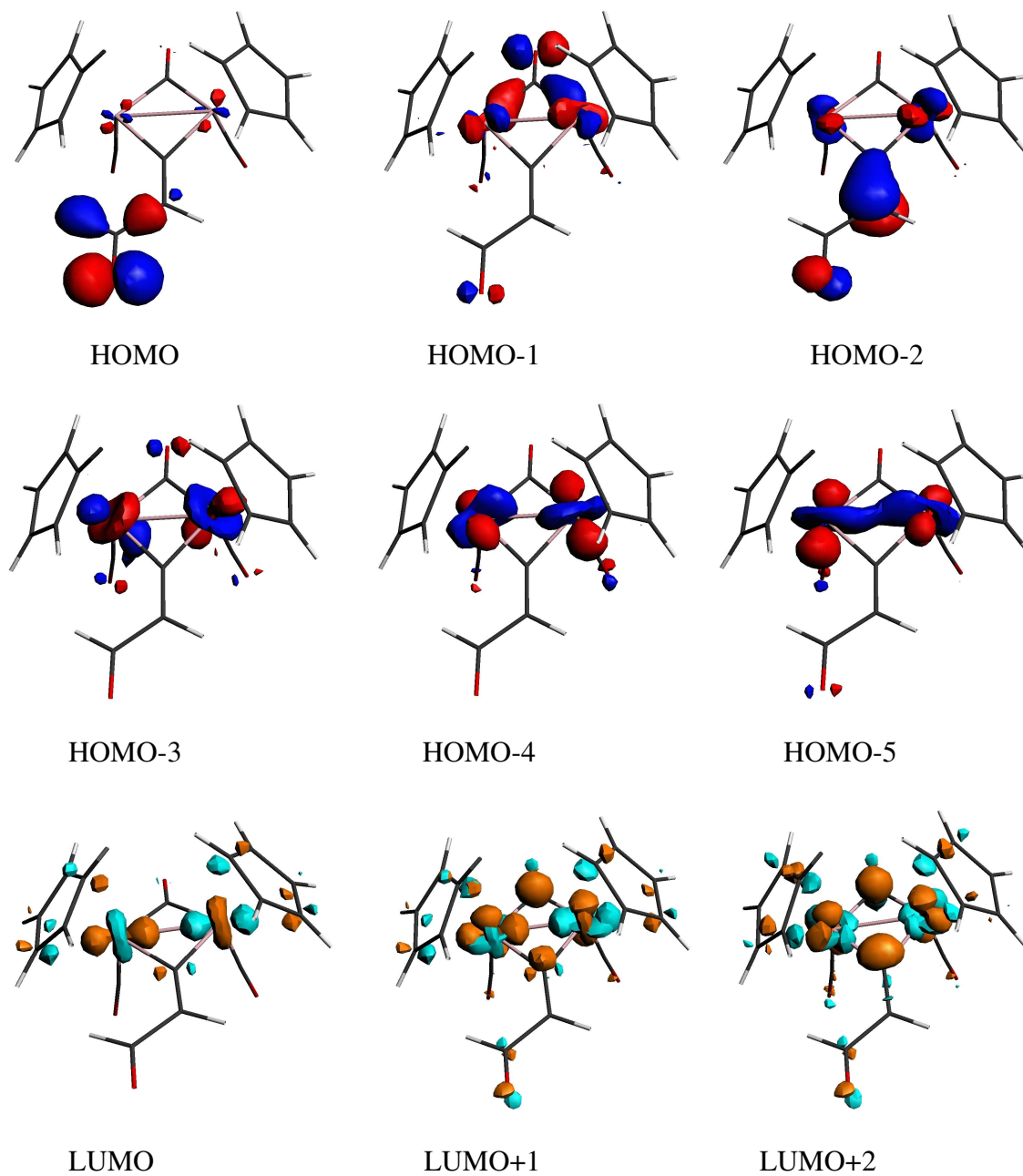
<sup>(a)</sup>Références [1], <sup>(b)</sup>Référence [8]

Afin de déterminer la structure électronique et de mieux comprendre le mode de coordination et les types d'interactions qui régissent ce genre de complexe, on a établi le diagramme des orbitales moléculaires du complexe  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH-CHO})$  qui est représenté sur la Figure 2.

Le diagramme des OM montre bien un large écart énergétique HOMO-LUMO de 2,03 eV séparant le bloc des orbitales occupées de celui des orbitales vacantes, conférant ainsi une configuration à 18 électrons de valence métallique pour chaque atome de fer. La HOMO (58a) (Schéma 2) est une orbitale à caractère prépondérant ligand localisée hors du cœur  $(\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH}))$ , où la participation métallique n'excède pas 6%. Cette localisation laisse suggérer des modifications des propriétés électroniques et photochimiques lors de la substitution du groupement  $\text{CH}=\text{O}$  par des espaceurs  $\pi$ -conjugués. L'orbitale 59a se trouve directement au-dessus du bloc métallique occupé composé des cinq orbitales à caractère métallique prépondérant (2 de type  $\delta$ , 2 de type  $\pi$  et  $\sigma$ ) comme montré sur la Schéma 2. La LUMO de caractère antiliant métal-métal correspond à la sixième orbitale métallique, ce qui est en accord avec la présence d'une liaison simple métal-métal d'une distance de 2,475Å.



**Figure 2** : Diagramme des orbitales moléculaires de  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH-CH=O})$

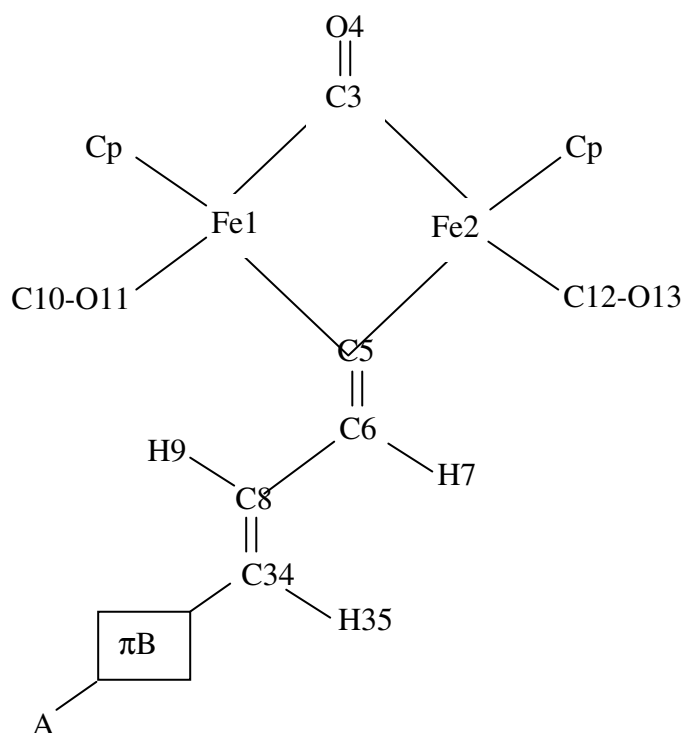


**Schéma 2** : Représentation des OM du complexe  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH-CH=O})$ .

La valeur du contour est de  $\pm 0,06 [e/\text{bohr}^3]^{1/2}$ .

**II- Etude de  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BA}$  ;  $\text{B} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{A} = \text{Br}, \text{CHO}, \text{CHC}(\text{CN})_2$ .**

Des optimisations des géométries ont été effectuées sur les différents complexes de formule  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BA}$  (Figure 3) ayant le même cœur métallique et le pont  $\text{-CH=CH}$  ( $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH} = \text{D}$ ) et différent par l'espaceur  $\pi\text{B}$  ou le substituant  $\text{A}$ . Les données structurales obtenues sont regroupées dans le Tableau 2, qui ne montrent pas des modifications sur les distances et les longueurs de liaisons, par contre l'écart énergétique est considérablement réduit. Les charges de Mulliken calculées pour différents composés montrent clairement les différences qui ont lieu à l'issue de l'introduction de l'espaceur  $\pi$ -conjugué et du substituant électro-attracteur. En effet, les différentes charges montrent que  $\text{Br}$  joue un rôle d'électro-donneur en présence des deux espaceurs phényle et thiophène alors que les groupes  $\text{CHO}$  et  $\text{CHC}(\text{CN})_2$  jouent un rôle d'électro-attracteurs. Les différentes charges mettent en évidence des transferts électroniques très importants entre donneurs et accepteurs d'électrons et qui peuvent être classés selon l'ordre croissant suivant des électro-attracteurs :  $\text{Br} < \text{CHO} < \text{CHC}(\text{CN})_2$ .



**Figure 3 :** Numérotation des atomes de la structure des complexes  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BA}$  ;  $\text{B} = \text{C}_6\text{H}_4$  et  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{A} = \text{Br}, \text{CHO}, \text{CHC}(\text{CN})_2$ .

**Tableau 2 :** Principales données calculées des complexes  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BA}$ 

Composé	DC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	DC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SBr	DC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	DC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SCHO	DC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHC(CN) <sub>2</sub>	DC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SCHC(CN) <sub>2</sub>
Energie (eV)	-328,251	-304,969	-347,034	-324,059	-384,600	-361,684
HOMO (eV)	-4,691	-4,574	-4,939	-4,926	-5,216	-5,175
LUMO (eV)	-3,053	-3,114	-3,219	-3,316	-3,644	-3,582
E-E (eV)	1,638	1,46	1,72	1,61	1,572	1,593
Longueurs de liaisons (Å)						
Fe-Fe	2.480	2.483	2.479	2.480	2.479	2.479
C(5)-C(6)	1.340	1.346	1.343	1.347	1.346	1.350
C(8)-C(34)	1,348	1,350	1,353	1,354	1,356	1,358
Fe-C(□CO)	1,907	1,909	1,908	1,909	1,911	1,909
Fe-C(CO)	1,734	1,731	1,734	1,734	1,732	1,735
Angles de liaisons (°)						
Fe-C(5)-Fe	82,33	82,19	82,41	82,37	82,66	82,58
Fe-C(3)-Fe	81,13	81,14	81,03	81,06	80,94	80,98
C(5)-Fe-C(3)	96,87	96,17	96,67	96,29	96,57	96,19
C(5)- Fe-C(12)	87,39	86,59	87,41	87,20	88,20	87,23
Fe-C(3)-O(4)	139,40	138,55	139,58	138,74	139,67	138,75
Charges de Mulliken						
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Cp <sub>2</sub> C <sup>+</sup>	0,088	0,063	0,135	0.131	0.189	0.186

N.B : D =  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH}$ , phényl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> et thiophène =C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S

### Spectres électroniques :

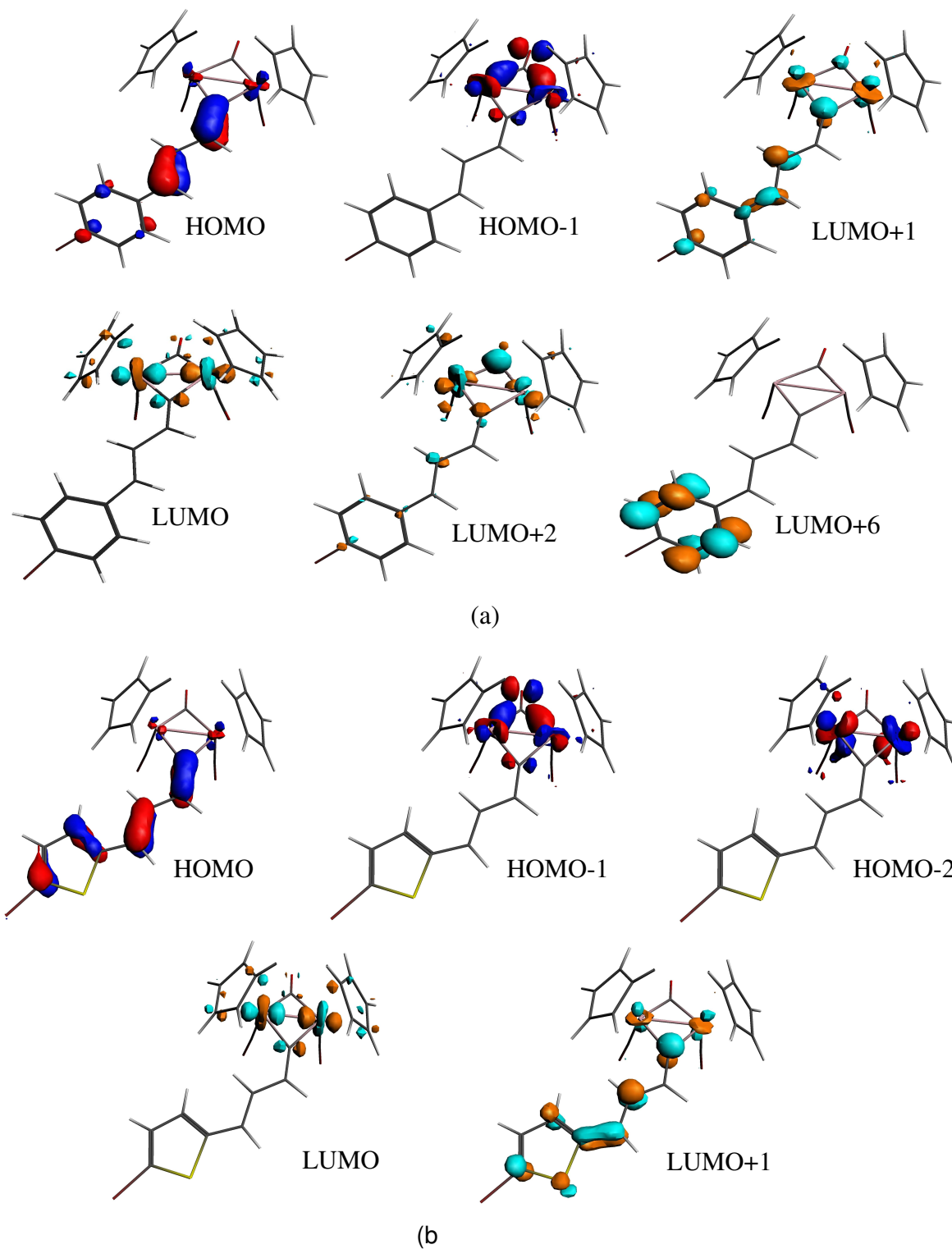
L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements inter systèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité). Les processus photochimiques peuvent permettre d'obtenir des produits inaccessibles par voies thermiques. Le plus souvent, les molécules organiques absorbent dans l'ultra-violet. En les complexant à un métal de transition, une photochimie via les états Transfert de Charge Métal vers Ligand (MLCT) dans le visible se développe. De ce fait, la complexation de certaines molécules organiques peut conduire à des propriétés photophysiques ou photochimiques intéressantes ouvrant la voie à de nombreuses études sur la photoréactivité des complexes des métaux de transition.

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution sont influencées par le solvant. Ces modifications traduisent des interactions physiques entre le soluté et le solvant qui provoquent une différence de l'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. De ce fait, l'étude du déplacement des bandes par effet de la polarité du solvant peut aider à identifier la nature des transitions observées. Les spectres électroniques ont été obtenus par la méthode TD-DFT employant le modèle de potentiel SAOP (static average orbital potentials) dans deux solvants différents, en l'occurrence le tétrachlorométhane ( $\text{CCl}_4$ ) et l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Les différents spectres électroniques (Figures 4) obtenus dans les deux solvants montrent la présence d'une seule bande large et intense.

Le spectre électronique du D-phényle-Br (Figure 4b) obtenu dans l'éthanol fait apparaître une seule bande d'absorption à 376 nm qui est composée de quatre transitions électroniques (HOMO→LUMO+1 (26%), HOMO→LUMO+2 20%, HOMO-1→LUMO+1 15% et HOMO→LUMO+6 14%) (Tableau 3, Schéma 3a). La transition la plus importante est de type  $\pi\rightarrow\pi^*$  inter-ligands charge transfert. La deuxième transition est purement ligand- métal charge transfert (LMCT), alors que la transition correspond au métal-ligand charge transfert (MLCT). Le remplacement du phényle par le thiophène (Figure 4 a) se traduit par des changements importants sur la position de la bande d'absorption et sur l'intensité les différentes transitions, où il a été remarqué que cette bande s'est déplacée vers 391 nm au lieu de 376 nm. La transition HOMO-1→LUMO+1 (36%) (Schéma 3 b) devient plus dominante

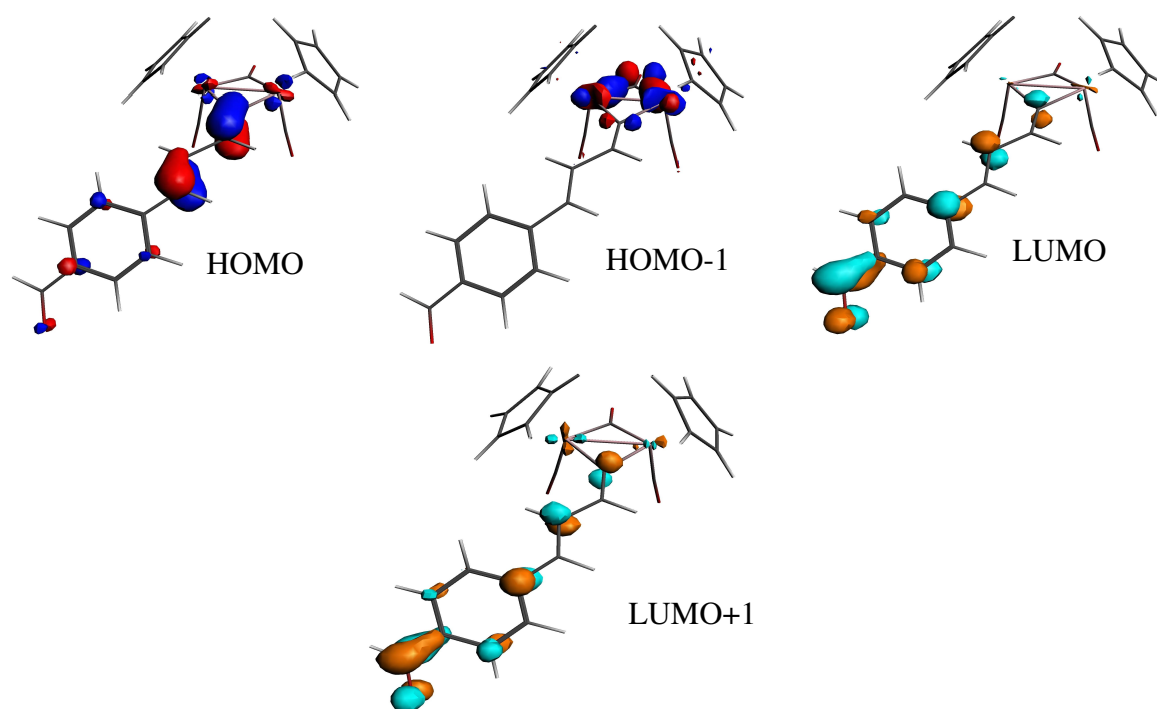


favorisant, ainsi la transition métal-ligand charge transfert (MLCT) avec une augmentation de son intensité.

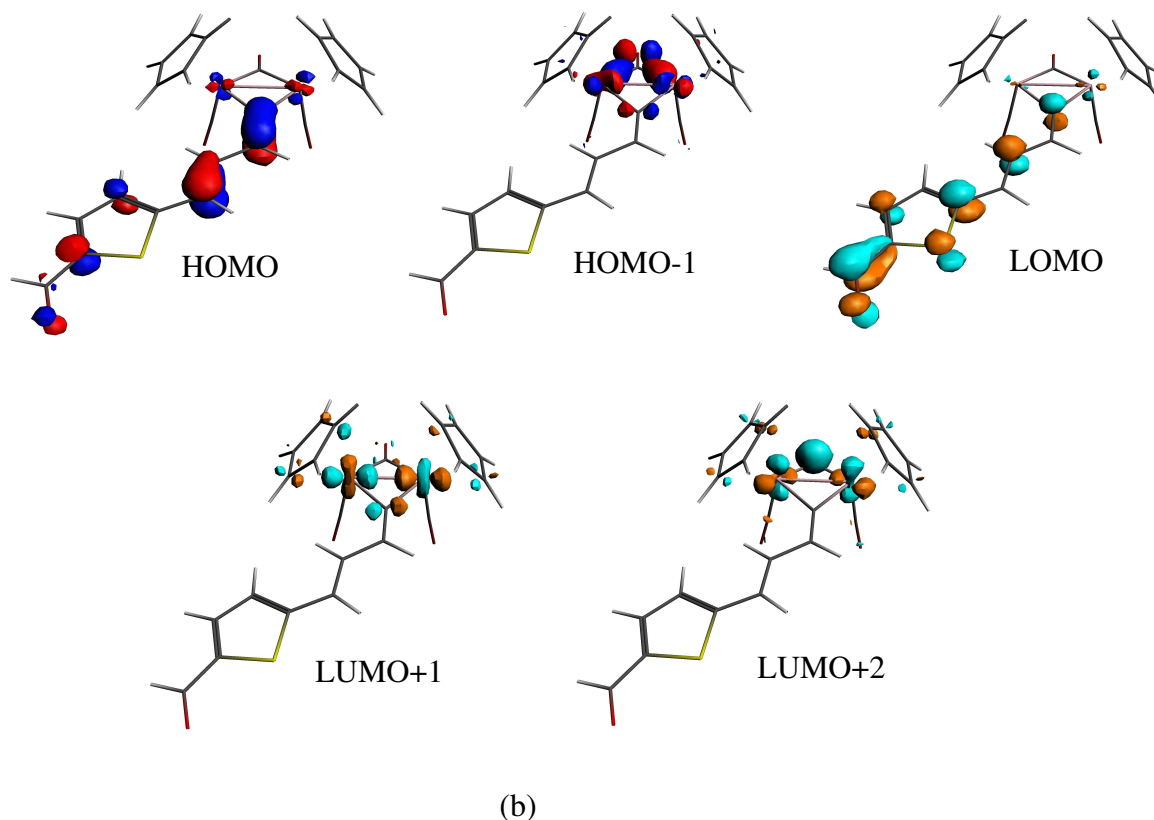


**Schéma 3** : Représentation des OM des complexes  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BBr}$ , (a) B = phényl, (b) B = thiophène. La valeur du contour est de  $\pm 0,06 \text{ [e/bohr}^3\text{]}^{1/2}$

Le spectre électronique du D-phényle-CHO (Figure 4 b) obtenu dans l'éthanol montre une bande large d'absorption située à 480 nm composée de deux transitions (HOMO→LUMO+1 (77%) et HOMO-1→LUMO (11%)) (Tableau 3, Schéma 4a). La première transition HOMO→LUMO+1 est la plus importante correspondant à une transition  $\pi\rightarrow\pi^*$  inter-ligands charge transfert, alors que la deuxième transition HOMO-1→LUMO est minoritaire correspondant à  $d\rightarrow\pi^*$  (MLCT). Cependant, le remplacement du phényle par le thiophène (Figure 4 a) induit des modifications remarquables, où la bande d'absorption s'est déplacée vers longueur d'onde plus faible (463 nm), mais relativement à une plus grande intensité d'absorption.

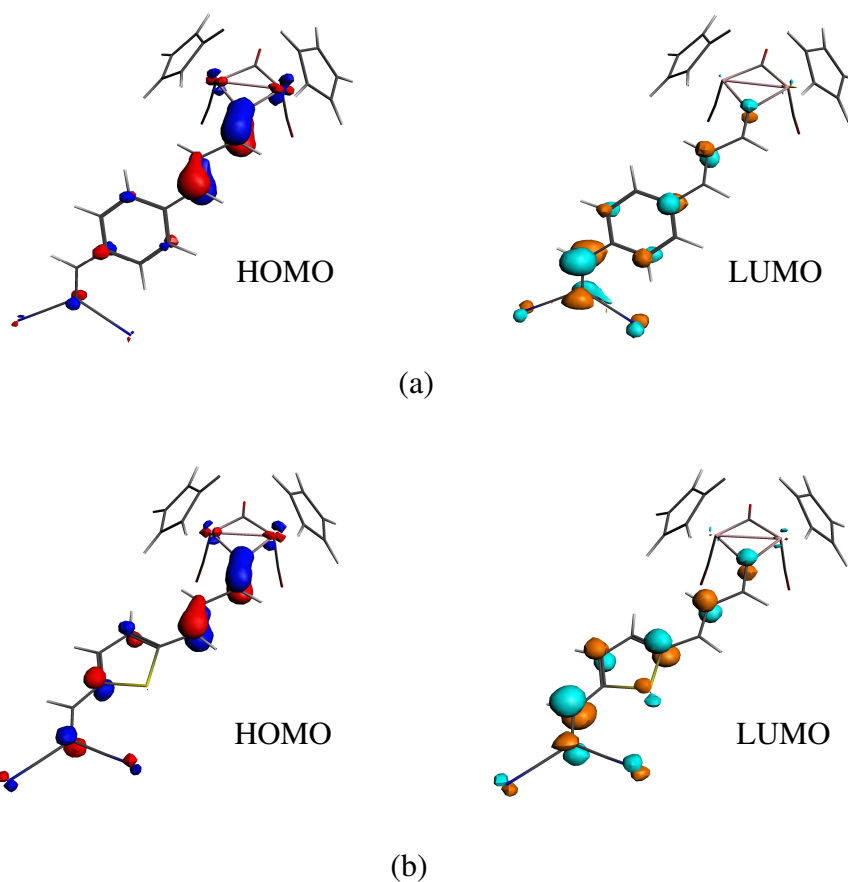


(a)



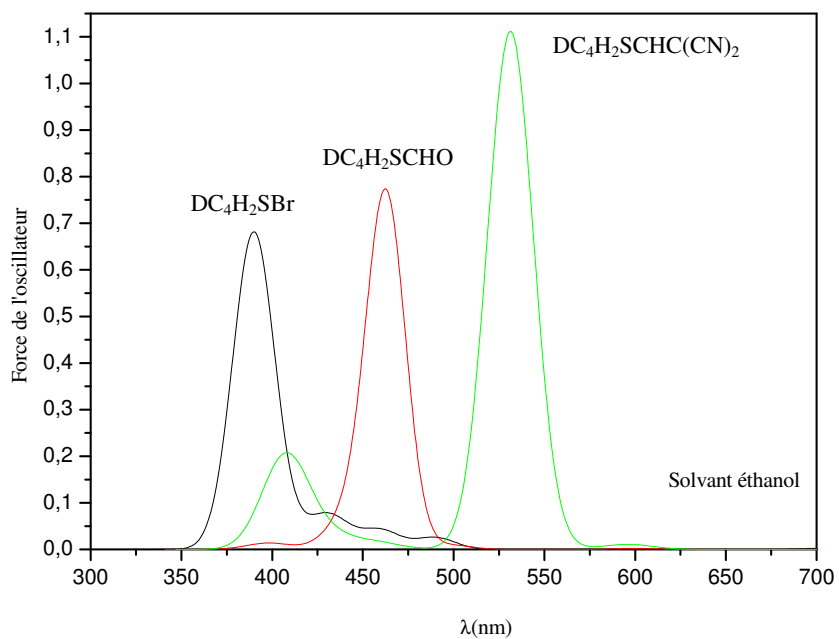
**Schéma 4 :** Représentation des OM des complexes  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BCHO}$ , (a) B = phényle, (b) B = thiophène. La valeur du contour est de  $\pm 0,06$   $[\text{e}/\text{bohr}^3]^{1/2}$

Pour le spectre d'absorption électronique de du D-phényle- $\text{CHC}(\text{CN})_2$  (Figure 4 b) obtenu dans l'éthanol met en évidence l'introduction d'un groupement  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$  plus électro-attracteur que CHO et Br, ceci conduit à un déplacement de la bande d'absorption vers des énergies plus basses et vers longueurs d'ondes plus longues. En effet, la bande d'absorption est plus intense et apparaît dans le visible avec une longueur d'onde de 578 nm, elle est composée uniquement d'une seule transition électronique HOMO→LUMO+1 (86%) (Tableau 3, Schéma 5 a). La HOMO est préférentiellement une orbitale ligand avec une faible participation métallique, la transition correspondante peut être considérée comme une transition de  $\pi(\text{L})$  et  $d(\text{M})$  vers  $\pi^*(\text{L})$ . Le remplacement du phényle par le thiophène (Figure 4 a) donne lieu à une bande comparable en intensité et gardant la même transition, mais qui absorbe légèrement à haute énergie avec une longueur d'onde plus faible de l'ordre de 578 nm au lieu de 533 nm pour.

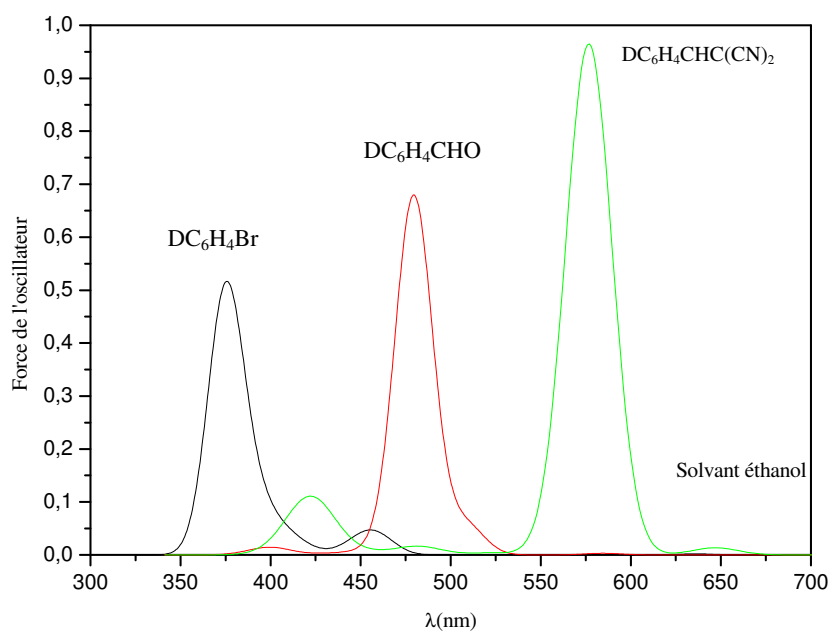


**Schéma 5 :** Représentation des OM des complexes  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C=CH})\text{-CH=CH-}\pi\text{BCHC(CN)}_2$ , (a) B = phényl, (b) B = thiophène. La valeur du contour est de  $\pm 0,06 \text{ [[e/bohr}^3]^{1/2}}$

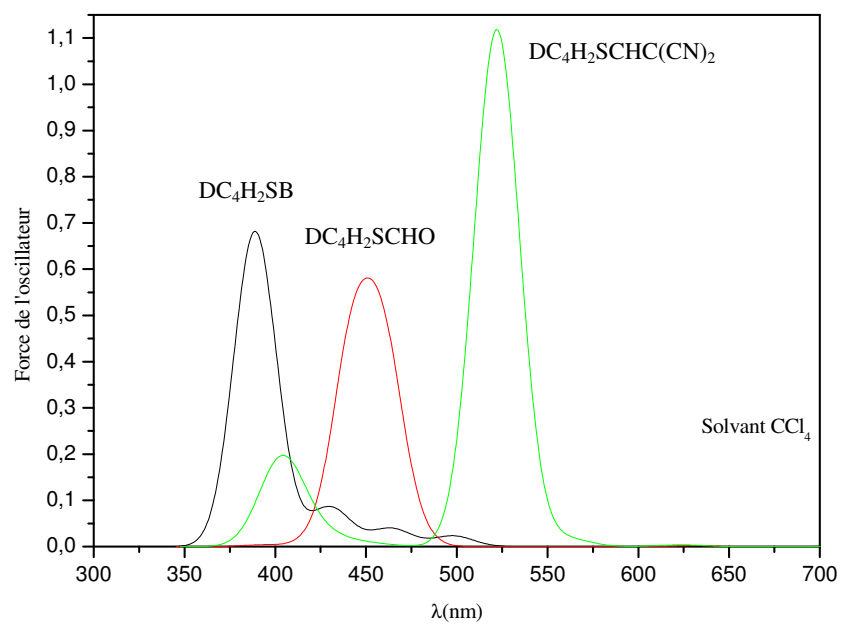
Dans le solvant  $\text{CCl}_4$  (Figure 4c et 4d), on assiste mêmes allures des spectres électroniques, mais avec des changements des positions des bandes d'absorption qui se déplacent vers des longueurs d'ondes plus faibles comparativement à celles obtenus dans l'éthanol, tandis que les intensités subissent de légères modifications. Il faut noter que, l'énergie d'excitation se réduit sous l'effet du solvant, tout en sachant qu'un solvant plus polaire stabilise mieux les orbitales. Le Tableau 3 montre que les énergies des différentes excitations dans l'éthanol sont plus faibles que celles obtenues dans le tétrachlorométhane.



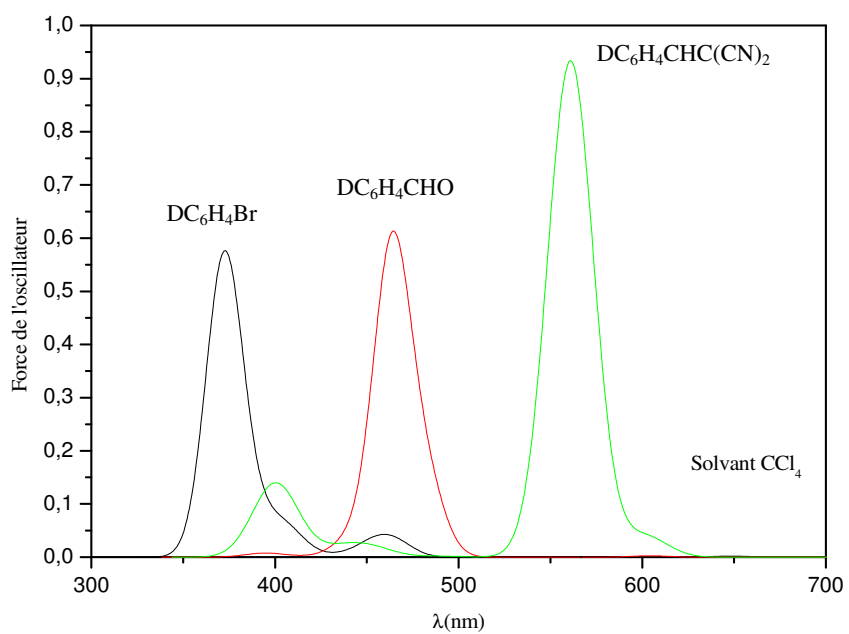
(a)



(b)









(c)



(d)

**Figure 4 :** Spectres électroniques théoriques obtenus pour différents complexes dans l'éthanol pour (a) et (b) et dans le tétrachlorométhane pour (c) et (d).

**Tableau 3 :** Principales transitions calculées pour les complexes  $(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\pi\text{BA})$  ; B =  $\text{C}_6\text{H}_4$  et  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$ , A = Br, CHO,  $\text{CHC}(\text{CN})_2$ ..

$\pi\text{-B}$	A	Ethanol				$\text{CCl}_4$			
		$\lambda(\text{nm})$	E(eV)	F.O*	% composition	$\lambda(\text{nm})$	E(eV)	F.O*	% composition
	Br	376	3,32	0,5168	26 HOMO→LUMO+1 20 HOMO→LUMO+2 15 HOMO-1→LUMO+1 14 HOMO→LUMO+6	374	3,33	0,5368	24 HOMO→LUMO+2 23 HOMO→LUMO+1 11 HOMO-1→LUMO+1 10 HOMO→LUMO+6
	CHO	480	2,58	0,6796	77 HOMO→LUMO 11 HOMO-1→LUMO	465	2,67	0,6126	55 HOMO→LUMO+1 30 HOMO-1→LUMO+1
	$\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$	578	2,15	0,9590	86 HOMO→LUMO	562	2,20	0,9307	86 HOMO→LUMO
	Br	391	3,16	0,6809	36 HOMO-1→LUMO+1 24 HOMO-2→LUMO 16 HOMO→LUMO+1	390	3,16	0,6795	64 HOMO-2→LUMO 13 HOMO→LUMO+1
	CHO	463	2,67	0,7722	71 HOMO→LUMO 15 HOMO-1→LUMO+1	451	2,72	0,5808	61 HOMO-1→LUMO 22 HOMO→LUMO+2 15 HOMO-1→LUMO+1
	$\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$	533	2,34	1,1066	88 HOMO→LUMO	523	2,36	1,1170	87 HOMO→LUMO

\*Force de l'oscillateur (a.u)

## Conclusion

Des complexes de type D- $\pi$ B-A ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT et la méthode TD-DFT. L'optimisation de la géométrie pour les complexes D- $\pi$ B-A a montré la présence d'une liaison métal-métal. La géométrie du cœur métallique considéré comme électro donneur s'est révélée insensible à la présence de l'électro attracteur A, alors que les transferts électroniques via le pont aromatique (B = phényle ou thiophène) subissent des modifications remarquables où la charge positive du cœur D augmente en présence du groupe CHO et CHC(CN)<sub>2</sub> et diminue en présence de Br. Alors que les spectres électroniques obtenus par l'utilisation de la fonctionnelle SAOP montrent des changements considérables avec le changement du pont  $\pi$ -conjugué et du substituant A. Les différentes bandes d'absorptions subissent des déplacements bathochromes lors du remplacement du solvant tétrachlorométhane par l'éthanol. Chaque spectre est caractérisé par une seule bande d'absorption composé de plusieurs transitions électroniques de différents types (MLCT, LMCT et ILCT). Les énergies d'excitations sont en accord avec l'ordre de polarité du solvant utilisé.



**Références :**

- [1] T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, and A. R. Manning, *Organometallics*. 19 (2000) 3410.
- [2] D. LU, G. Chen, J. W. Perry and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10679-10685.
- [3] (a) H.S. Nalwa, S. Miyata, (Eds.), CRC Press, New York, 1997 ; (b) R.W. Boyd, Academic Press, New York, (1992) ; (c) P.N. Prasad, D.J. Williams, Wiley, New York 1991 ; (d) J.J. Wolff, R. Wortmann, *Advances in Physical Organic Chemistry*, 1999, 121, (e) J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1817.
- [4] S. Stadler, G. Bourhill and C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6927.
- [5] T. Farrell, A. R. Manning, G. Mitchell, J. Heck , T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, G. Wittenburg, M. H. Prosenc, D. Cunningham and P. Mc. Ardle, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1677.
- [6] P. Kaur, M. Kaur, G. Depotter, S . V. Cleuvenberg, I. Asselberghs, K. Clays and K. Singh, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10597.
- [7] T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, C. Wittenburg, J. Heck, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* 625 (2001) 32.
- [8] M. Etienne, J. Talermin and L. Toupet, *Organometallics*, 11 (1992) 2058.

## **Conclusion générale**

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

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des structures électroniques, moléculaires et sur la migration haptotropique des complexes neutres  $\text{LnM}(\text{PHND})$  de la première rangée des métaux de transition et la rationalisation complète de la liaison au sein de cette famille de composés hypothétiques. Dans les espèces étudiées, la configuration 18 MEV est la plus favorisée pour les couches fermées, excepté, les modèles de Ti et de V qui préfèrent la configuration 16 MEV à couche ouverte. Nous avons montré que la plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés, stimulant d'autres études théoriques et expérimentales sur les complexes  $\pi$ -liés. Ces résultats montrent la capacité du ligand phénanthridine à s'adapter à la demande électronique du métal, en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et démontre que cette étude théorique peut-être également appliquée aux grand systèmes condensés  $\pi$ .

Dans le troisième chapitre, les complexes  $\text{M}(\text{t-BuBTp}^{\text{i-Pr}})\text{R}$  déficitaires en électrons sont étudiés en symétrie  $\text{C}_{3v}$ . M est dans un environnement tétraédrique  $\text{ML}_4$ . Le changement de l'état de spin n'affecte pas les angles de liaisons mais fait subir des allongements aux distances. La présence du fer dans ces scorpionates oriente la stabilité de ces complexes vers un état quintuplet (haut spin) qui leur confère des propriétés magnétiques intéressantes. Par contre la présence du ruthénium dans les mêmes conditions stabilise plutôt l'état singulet à bas spin. Le remplacement de R par Cl ou  $\text{CH}_3$  n'altère pas la structure, non plus les propriétés du complexe.

L'étude du complexe  $\text{Fe}(\text{t-BuBTp}^{\text{i-Pr}})(\text{CO})_2(\text{CO})\text{Me}$  conduit à une distorsion structurale spectaculaire le faisant adopter une géométrie octaédrique distordue.

Le chapitre quatre comporte l'étude des complexes de type  $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\pi\text{B}-\text{A})]$  où **B** : phényle et thiophène et **A** : Br, CHO et  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ . L'optimisation de la géométrie a montré la présence d'une liaison métal-métal. Les transferts électroniques via le pont aromatique (B = phényle ou thiophène) subissent des modifications remarquables où la charge positive du cœur D augmente en présence du groupe CHO et  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$  et diminue en présence de Br. Les spectres électroniques montrent différentes bandes d'absorptions subissant des déplacements bathochrome lors du remplacement du solvant tétrachlorométhane par l'éthanol.

## **Annexe**

**Introduction :**

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerends et ses collaborateurs [1]. Une bande séparée de programme est disponible pour l'étude des systèmes périodiques : cristaux, surfaces et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham (voir chapitre I, partie A).

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

**I-Bases d'orbitales utilisées:**

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation. Les ensembles de bases « tout électron » et « cœur gelé » peut être employée d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

- **Acronymes des bases d'orbitales :**

SZ : single zêta

DZ : double zêta

DZP : double zêta + 1 fonction de polarisation

TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation

TZ2P : triple zêta + 2 fonctions de polarisation

TZ2P+ : TZ2P + extra d (métaux 3d) ou extra f

PVQZ, QZ3P : quadruple zêta + 3 fonctions de polarisation.

QZ3P-nD : QZ3P + n diffuse mettre les fonctions s, p, d et f.

QZ4P: quadruple zêta + 4 fonctions de polarisation

## II- Utilisation du logiciel ADF:

Ce programme est utilisé pour le calcul :

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

## III- Modèle :

Plusieurs potentiels XC asymptotiquement correctes ont été mis en place dans ADF comme le potentiel LB94 (peu ou non utilisé car il donne des résultats très imprécis) [6], le GRAC [7] et la SAOP (utilisé dans nos calculs) [8]. Ils ne sont pas utilisés pour l'optimisation des géométries mais plutôt, donnent des réponses pour d'autres propriétés telles que les

propriétés spectroscopiques (chapitres III et IV). Ils conduisent généralement à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les potentiels LDA ou GGA.

LB94 : functional of Van Leeuwen and Baerends (la fonctionnelle de Van Leeuwen et Baerends)

GRAC : Gradient Regulated Asymptotic Correction (correction de gradient à régulation asymptotique)

SAOP : Statistical Average of Orbital Potentials (moyenne statistique des potentiels orbitales)

#### IV Détails des calculs :

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme ADF 2010 [1]. 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 Beck88 et perdew86 (BP) [3,4]. 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. [9]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [10]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimum sur l'hyper surface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentés par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [11]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base TZP. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.



Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [12]

Des spectres d'absorption électroniques ont été prédit à l'aide de calculs de transitions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), méthode introduite dans le programme ADF qui utilise la fonctionnelle SAOP [8].

Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [13] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [14]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un  $Z \geq 42$ .

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

Elément	Base	Orbitales de cœur <sup>a</sup>	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation <sup>b</sup>
H	TZP	-	1s <sup>2</sup>	3	2p
B	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	33	3d
C	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	33	3d
N	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	33	3d
O	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		-
Cl	TZP	....2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>		-
Ti	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
V	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Cr	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Mn	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Fe	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Co	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Ni	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Mo	TZP (ZORA)	4p <sup>6</sup>	4d <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-
Ru	TZP (ZORA)	4p <sup>6</sup>	4d <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-

<sup>a</sup>Dans le logiciel ADF; <sup>b</sup>une fonction de Slater par orbitale.

**Références :**

- [1] **(a)** G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931 ; **(b)** G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, Towards an order  $-N$  DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4] **(a)** J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; **(b)** J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5] **(a)** J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; **(b)** J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, 38 (1979) 1909.
- [6] Van Leeuwen, R. and E.J. Baerends, *Physical Review A*, 49(4) (1994) 2421-2431.
- [7] Grüning, M., O.V.Gritsenko, S.J.A. van Gisbergen and E.J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 652-660.
- [8] Schipper, P.R.T., O.V. Gritsenko, S.J.A. van Gisbergen, and E.J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 1344-1352.
- [9] (a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.*, 33 (1988) 87. (b) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 99 (1992) 84.
- [10] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 322.
- [11] M. Casida, D. P. Chong, Eds, World Scientific: Singapour, 1 (1995) 155.
- [12] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000-2001).
- [13] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; Springer Series Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, (1996).
- [14] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 118 (1999) 119.

**Résumé**  
**(Anglais, Français et Arabe)**

Abstract:

The geometric parameters, electronic structures, and haptotropic migration of a series of hypothetical compounds of general formula  $\text{CpM}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})$  and  $(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})$  ( $\text{M}$  = first row transition metal,  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ , and  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  = phenanthridine ligand) are investigated by means of the density functional theory. The phenanthridine ligand can bind to the metal through  $\eta^1$  to  $\eta^6$  coordination mode, in agreement with the electron count and the nature of the metal, showing its capability to adapt itself to the electronic demand of the metal as well as to the polycyclic aromatic hydrocarbons. In the investigated species, the most favored closed-shell count is 18-electron except for the Ti and V models which are deficient open-shell 16-electron configuration. This study has shown the difference in coordination ability of this heteropolycyclic ligand: the coordination of the central  $\text{C}_5\text{N}$  ring is less favored than the terminal  $\text{C}_6$  rings, in agreement with the  $\pi$ -electron density localization. Most of the investigated complexes are expected to exhibit a rich fluxional behavior. This flexibility favors the possibility for the existence of several isomers as well as their interconversion through haptotropic shifts

Given the critical interest that have the poly (pyrazolyl) borates in coordination chemistry and in order to understand the relationship between their electronic and geometric structures and to deduce their magnetic properties, we were interested in studying scorpionates these type  $\text{M}(\text{t-BuTp}^{\text{i-Pr}})\text{R}$  (where  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$  and  $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$ ).  $\text{M}$  is in a tetrahedral environment for the complexes studied in  $\text{C}_{3v}$  symmetry. The presence of iron directs the stability of these complexes to a state quintuplet (high spin) which gives them interesting magnetic properties. Against by the presence of ruthenium, under the same conditions, stabilizes, rather, the low-spin singlet state. Replacing  $\text{R}$  by  $\text{CH}_3$  or  $\text{Cl}$  does not alter the structure, not the properties of the complex.

## Résumé :

Les paramètres géométriques, les structures électroniques et la migration haptotrope d'une série de composés hypothétiques de formule générale  $C_pM(C_{13}H_9N)$  et  $(CO)_3M(C_{13}H_9N)$  ( $M$  = première rangée de métaux de transition,  $C_p = C_5H_5$  et  $C_{13}H_9N$  = ligand phénanthridine) sont étudiés au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le ligand phénanthridine peut se lier au métal à travers un mode de coordination de  $\eta^1$  à  $\eta^6$ , en accord avec le comptage d'électrons et la nature du métal, montrant sa capacité à s'adapter à la demande électronique du métal ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans les espèces étudiées, la chaîne fermée (closed-shell) est la plus favorisée avec un compte de 18 électrons; sauf pour les modèles Ti et V qui sont déficients (configuration à 16 électrons) donc à chaîne ouverte (open shell). Cette étude a montré la différence dans la capacité de la coordination de ce ligand hétéropolycyclique: la coordination du cycle central  $C_5N$  est moins favorisée que les cycles terminaux  $C_6$ , en accord avec la localisation de la densité des électrons  $\pi$ . La plupart des complexes étudiés présentent un comportement fluxionnel élevé. Cette souplesse favorise la possibilité de l'existence de plusieurs isomères, ainsi que leur interconversion par des déplacements haptotropiques.

Vu l'intérêt crucial que présentent Les poly(pyrazolyl)borates en chimie de coordination et dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et d'en déduire leurs propriétés magnétiques, nous nous sommes intéressés à l'étude de ces scorpionates de type  $M(t-BuTp^{i-Pr})R$  (où :  $M = Fe, Ru$  et  $R = Cl, Me$ ).  $M$  est dans un environnement tétraédrique pour ces complexes étudiés en symétrie  $C_{3v}$ . La présence du fer oriente la stabilité de ces complexes vers un état quintuplet (haut spin) qui leur confère des propriétés magnétiques intéressantes. Par contre la présence du ruthénium, dans les mêmes conditions, stabilise plutôt, l'état singulet à bas spin. Le remplacement de  $R$  par  $CH_3$  ou  $Cl$  n'altère pas la structure, non plus les propriétés du complexe.

ملخص:

بينت دراسة المعلمات الهندسية، والبنى الإلكترونية، والهجرة الهابتوتروبية haptotropique لسلسلة من المركبات الافتراضية ذات الصيغة العامة  $CpM(C_{13}H_9N)$  et  $(CO)_3M(C_{13}H_9N)$  ( $M =$  première rangée de métaux de transition,  $Cp = C_5H_5$ , et  $C_{13}H_9N =$  ligand phénanthridine)

بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية أنه يمكن للمخلب فينوثريدين phénanthridine ربط المعادن من خلال وضع تنسيق  $\eta^1$  إلى  $\eta^6$  بموجب عدد الإلكترونات وطبيعة المعدن التي تبين قدرتها على تكييف نفسها مع الطلب الإلكتروني للمعدن، وكذلك للهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات. تفضل النماذج المدروسة السلسلة المغلقة (closed-shell) 18 إلكترون باستثناء نماذج التيتانيوم والفاناديوم الفقيرة التي تفضل السلسلة المفتوحة ذات الترتيب 16 إلكترون (open-shell). وقد أظهرت هذه الدراسة الاختلاف في قدرة التنسيق لهذا المخلب hétéropolycyclique: تنسيق الحلقة المركزية  $C_5N$  أقل حذا من الحلقات النهائية  $C_6$ ، وذلك بالاتفاق مع موقع كثافة الإلكترونات  $\pi$ . أظهرت معظم هذه المركبات سلوك مروني غني. تشجع هذه المرونة إمكانية وجود ايزومرات عدة، فضلا عن تحولات إزاحة هابتوتروبية haptotropique

نظرا للاهتمام الحاسم بالبولى بيرازوليل بورات poly(pyrazolyl)borates في كيمياء التنسيق و من أجل فهم العلاقة بين البنية الإلكترونية والهندسية واستنتاج خصائصها المغناطيسية، إهتمنا بدراسة نوع من هذه السكوريبوتات  $M(t-BuTp^{i-Pr})R$  (où :  $M = Fe, Ru$  et  $R = Cl, Me$ ) scorpionates. بينت دراسة هذه المعقدات في التماثل  $C_{3v}$  أن المعدن  $M$  داخل هيكل رباعي السطوح. وجود الحديد يوجه الاستقرار في هذه المعقدات نحو الحالة الخماسية (سبين مرتفع) معطيا بذلك لهم خصائص مغناطيسية هامة. بيد أن وجود الروثينيوم، في ظل نفس الظروف، يوجه الاستقرار نحو الحالة الفردية (سبين منخفض). استبدال  $R$  بواسطة  $CH_3$  أو الكلور لا يغير من هيكل ولا من خصائص هذه المعقدات.