ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AL-HADJ LAKHDER DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Option: ***Physique Chimie Théorique Chimie Informatique***

Présenté par :

LAIB SOUHILA

Thème :

Etude théorique des réarrangements haptotropiques π-π des fragments $M(CO)_3$

soutenue le : 13/09/ 2011

Devant le jury composé de :

A. Dibi	Prof	Université de Batna	Président
N. Ouddai	Prof	Université de Batna	Rapporteur
A. Djebaili	Prof	Université de Batna	Examinateur
D.Hammoutène	Prof	USTHB	Examinateur

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Remerciements

Ce mémoire est réalisé dans l'Ecole Doctorale Physique Chimie Théorique Chimie Informatique à la faculté des sciences, département de chimie de l'université de BATNA, sous la direction de Madame Ouddai Nadia, professeur à l'université de BATNA, à qui je tiens particulièrement à remercier, pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail. Qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience durant ces années de thèse.

Mes remerciements vont à:

- Monsieur DIBI Ammar, professeur à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il me fait en examinant ce mémoire et en présidant le jury.
- Madame Hammoutène Dalila, professeur à l'université USTHB pour avoir bien voulu examiner ce travail.
- Professeur A. Djebailli, qui a bien voulu faire part de jury pour examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont à tous les enseignants de l'Ecole Doctorale qui ont contribué à ma formation.

Enfin, j'adresse un grand merci à mes amis et les membres de ma famille surtout ma mère de m'avoir supporté, aidé et soutenu, ils ont été mon principal soutien durant toutes mes années d'études sur le plan moral et matériel.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

SIGLES ET ABREVIATIONS

Les abréviations et sigles mentionnés ci-dessous ont également été utilisés :

OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
N_t	Nombre totale
Ψ	Fonction d'onde
CO	monoxyde de carbone
HOMO	Highest Occpied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Occ	Occupation
IR	Infra-Rouge

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE……...……...……1

CHAPITRE I : Règle des 18 électrons et les méthodes de calculs utilisées

1-Introduction……..... 8
2- Règle des 18 éléctrons……..……...…… 8
3- Méthodes de calculs quantiques utilisées……10
3.1- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)…… 10
3.2- Familles de foncionnelles……11
a. Fonctionnelles LDA (Lcal Donsity Aproximation)…… 11
b. Fonctionnelles NLD (Non Lcal Donsity Aproximation)…… 12
• Aproximation du gradient généralisé (GGA)…….. 12
c. Fonctionnelles hybrides…… 13
3.3- Succès et limites de la DFT…… 13
4- Présentation générale de l'ADF…… 14
4.1- Un peu d'histoire ……. 14
4.2- Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF…… 14
4.2.1- Calcul de fragments …… 14
4.2.2- Incorporation des effets relativistes …… 15
4.2.3- Les bases…… 15
4.2.4- Optimisation des géométries……. 15
5- Références…… …… 16

CHAPITRE II : Etude théorique des orbitales frontières des composés de type $M(CO)_3$, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni

1-Introduction…… 19
2-Les caracteristiques des méteaux de transition (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni)… 20

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.1-Rayon etomique …… 20
2.2-Degré d'oxydation…… 21
2.3-Activité catalytique…… 21
2.4-Formation des complexes de coordination…… 21
3-Les métaux-carbonyles…… 21
3.1- Synthèse des métaux-carbonyles…… 22
3.2-Nature de la liaison métal-carbonyle…… 22
3.3-La réactivité des complexes carbonyles…… 24
4-Etude géométrique du ligand CO…… 24
4.1-Calcul de fréquences…… 24
4.2-Les distances…… 25
4.3-Les charges de Hirshfeld…… 25
4.4-Analyse orbitalaire…… 25
5-Etude géométrique du complexes $M(CO)_3$ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni)…… 27
5.1- Les géométies optimisées…… 27
5.2-Les charges de Hirshfeld…… 28
5.3-Orbitales moléculaires…… 29
6-Détails de calculs…… 35
7-Conclusion…… 36
8-Références…… 37

CHAPITRE III : Migration haptotropique du fragment $M(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique M=Cr, Mo et W

1-Introduction…… 39
2-Etude théorique…… 41
2.1- Calcul de fréquences…… 41
2.2- Détermination de la géométrie…… 42
2.2.1-Paramètres géométriques…… 42
2.2.1.a-Distances internucléaires…… 43
2.2.2-Propriétés éléctroniques…… 44
2.2.2.a-Energie éléctronique…… 45

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2.2.b-Niveaux énergetiques des orbitales frontières ……. 45
2.2.2.c- Les charges de Hirshfeld 47
3-Mode de la liaison (analyse de décomposition d'énergie)…… 49
4-Migration haptotropique……. 51
5- Détails de calculs…….. 57
6-Conclusion…… 58
7-Références…… 59

CHAPITRE VI : Migration haptotropique du fragment $Cr(CO)_3$ au travers de la molécule d'oestradiol

1-Introduction…… 61
2-Analyse en DFT…… 65
2.1- Géométies optimisées……... 65
2.1.1- Calcul de fréquences…….....65
2.1.2-Les distances…… 66
2.1.3- Les charges de Hirshfeld…… 67
2.2- Orbitales moléculaires……. 67
3- Migration haptotropique dans la molécule d'oestradiol…….. 71
4- Détails de calculs……. 75
5- Conclusion…… 76
6- Références…… 77

CONCLUSION GENERALE…….……...… 78

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Introduction générale

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Introduction générale

La chimie théorique est une discipline neuve, apparue vers 1930, son objectif est l'application de la mécanique quantique aux problèmes de la chimie. Il s'agit de calculer une propriété chimique, à partir des équations de base de cette mécanique, de fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes. Dans la grande majorité des cas, les principes et les équations de base interviennent pour permettre au théoricien de déterminer le comportement des électrons dans les molécules. Ce comportement détermine à son tour la géométrie et la structure des molécules ainsi que leur aptitude à entrer en réaction et les changements et déformations qu'elles subissent lorsqu'elles réagissent.

Le développement de la chimie théorique est intimement lié au développement de l'outil informatique qui permet de traiter, de regrouper et de déterminer un grand nombre d'informations et de données, dans un court laps de temps.

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

La connaissance des orbitales moléculaires d'une molécule permet de connaitre sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des orbitales moléculaires est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres molécules. Dans le cas idéal, connaitre le mécanisme d'une réaction signifie connaitre les positions exactes de tous les atomes, de toutes les molécules impliquées, du début à la fin de la réaction. L'étude du mécanisme réactionnel défini est extrêmement complexe, et il n'y a que quelques réactions très simples dont on puisse dire que le mécanisme est connu.

La chimie organométallique est constituée de deux types de réarrangement : le réarrangement sigmatropique (de type σ) et le réarrangement haptotropique (de type π). On trouve plusieurs possibilités pour ces deux types, tels que les réarrangements sigmatropiques dans les complexes organométalliques linéaires, qui caractérise généralement les réarrangements allyliques des dérivés de l'aluminium [1], de calcium [2] et de zinc [3-4]. Il existe aussi des réarrangements sigmatropiques intramoléculaires dans les complexes organométalliques de type MCp [5-6]. A titre d'exemples, les complexes des dérivés de pentadienyl des métaux alcalins (Na, K, Rb et Cs), de lithium [7-8], magnésium [9], béryllium, zinc [10] et étain [11]. La migration sigmatropique du dernier complexe est de type (1,5), faite entre la molécule du pentadienyl et R_3Sn (figure 1) [12-13].

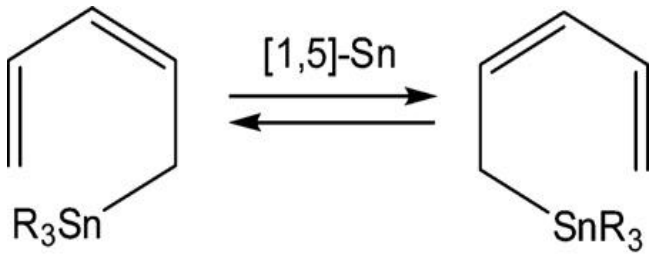


Figure 1 : Migration sigmatropique (1,5) de SnR_3 dans la molécule du pentadienyl.

Entre les années 1960 et 1990 Jutzi [14] a montré l'existence des réarrangements sigmatropiques dans les complexes organométalliques cycliques. Par exemple, dans les dérivés organométalliques d'endenyl (figure 2).

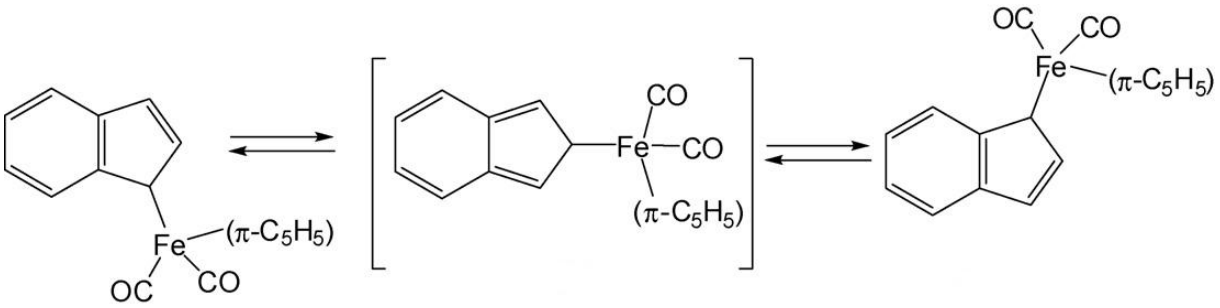


Figure 2 : Migration sigmatropique dans les dérivés d'endenyl.

Le réarrangement haptotropique se trouve dans les complexes organométalliques linéaires, par exemple la migration haptotropique η^2 du fragment $Fe(CO)_4$ dans la molécule tétraméthylallène (figure 3) [15].

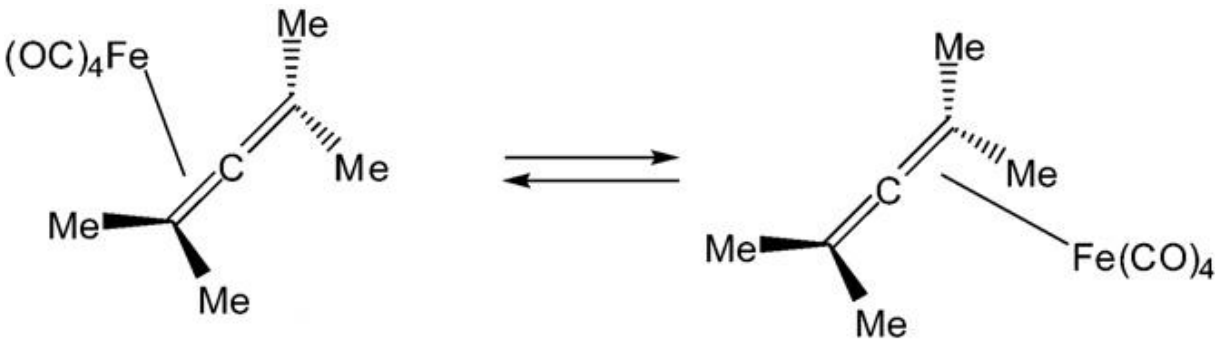


Figure3: Migration haptotropique du fragment $Fe(CO)_4$ dans la molécule du tétraméthylallène.

Les réarrangements haptotropiques intramoléculaires se trouvent également dans plusieurs complexes organométalliques, tels que dans les dérivés du cyclooctatétraène du fer, ruthénium et osmium (figure 4) [16].

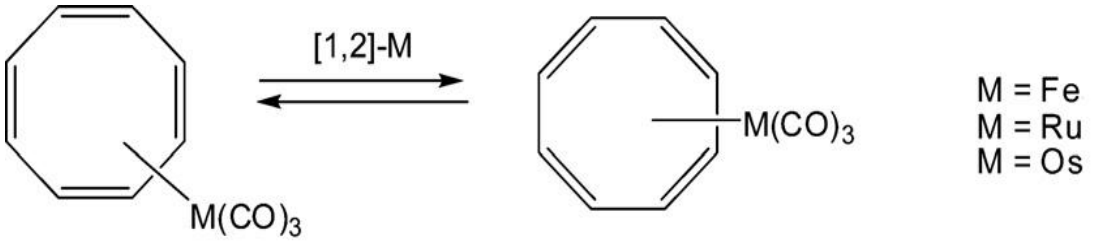


Figure4: Le réarrangement haptotropique intramoléculaire dans les dérivés du cyclooctatétraène.

Dans ce mémoire nous allons aborder l'étude du réarrangement haptotropique π-π dans les complexes organométalliques cycliques intramoléculaires.

Le premier chapitre comporte un rappel sur la règle des 18 électrons et les méthodes de calculs quantiques utilisées dans notre travail.

Dans le second chapitre, une étude géométrique du ligand CO, étude théorique de la structure électronique des complexes monométalliques de type [$M(CO)_3$, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni], en se basant sur la nature des orbitales frontières à l'aide des calculs effectués en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans le troisième chapitre, nous examinerons l'effet du métal sur les profils énergétiques résultant du mécanisme dans les complexes du type [($\square^6$-C_6H_6)$M(CO)_3$] (M=Cr, Mo et W), afin d'évaluer la variation des paramètres réactionnels avec le métal utilisé.

Nous consacrerons le dernier chapitre à la chimie bio-organométallique, toujours en rapport avec le réarrangement haptotropique, une étude théorique sera effectuée sur la molécule d'œstradiol.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Références:

[1] H. Lehmkuhl, D. Reiner, J. Organomet. Chem. 33, C25 (1970).

[2] K.H. Thiele, J. Kohler, J. Organomet. Chem. 7, 365 **(1967)**.

[3] K.H. Thiele, K. Zdumek, J. Organomet. Chem. 4, 10 **(1965)**.

[4] E.G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lemkuhl, K. Seevogel,W. Stempfle, Chem. Ber. 117, 1363 **(1984)**.

[5] H. Yasuda, A. Nakamura, J. Organomet. Chem. 285, 15 **(1985)**.

[6] R.D. Ernst, Acc. Chem. Res. 18, 56 **(1985)**.

[7] M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, J. Am. Chem. Soc. 100, 3258 **(1978)**.

[8] H. Basshardt, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 63, 2393 **(1980)**.

[9] H. Yasuda, M. Yamauchi, A. Nakamura, T. Sei, N. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 1089 **(1980)**.

[10] H.Yasuda,Y. Ohnuma, A. Nakamura, N. Kai, N.Yasuoka, N. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 **(1980)**.

[11] Y. Naruta, Y. Nishigaichi, K. Maruyama, J. Org. Chem. 56, 2011 **(1991)**.

[12] M.J. Hails, B.E. Mann, C.M. Spencer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 729 **(1983)**.

[13] A. Hill,W.A. Boyd, H. Drsai, A. Darki, J. Organomet. Chem. 514, 1 **(1996)**.

[14] P. Jutzi, Chem. Rev. 86, 983 **(1986)**.

[15] R. Ben-Shoshan, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 89, 2231 **(1967)**.

[16] F.A. Cotton, Acc. Chem. Res. 1, 257 **(1968)**.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Chapitre I

Règle des 18 électrons et les méthodes de calculs utilisées

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

1. Introduction :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière, en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Ce dernier peut donner une description satisfaisante des systèmes contenant des particules très légères comme les atomes d'hydrogènes. La connaissance de la structure électronique des complexes organométalliques est cruciale pour comprendre leurs géométries, leurs propriétés physico-chimiques et leurs réactivités. Il existe certaines méthodes permettant de calculer ces propriétés en fonction de leur structure électronique.

La chimie des complexes des métaux de transition est largement dominée par une règle dite « règle des 18 électrons » [1].

2. La règle des 18 électrons :

Dite *EAN* (de l'anglais Effective Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [2] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Considérons un métal de transition entouré de ℓ ligands, chacun d'eux se liè au métal par l'intermédiaire d'une seule orbitale. Il y a donc ℓ orbitales de ligands susceptibles d'interagir avec les neuf OA du métal (cinq OA d, une OA s et trois OA p). Cette règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires dans un complexe quelconque représenté sur la figure 1. Les orbitales des ligands sont placées plus bas en énergie que celles du métal, ce qui traduit la différence d'électronégativité entre le métal et les ligands. L'interaction entre ces deux groupes d'orbitales conduit à la formation de ℓ OM liantes principalement développées sur les ligands, ℓ OM antiliantes principalement développées sur le métal. Comme il y a nécessairement autant d'OM que d'orbitales avant interaction (ℓ+9), il reste (9-ℓ) orbitales non liantes sur le métal. Une stabilité particulière est souvent obtenue lorsque les OM liantes, qui caractérisent les liaisons métal-ligand, et les OM non liantes du métal sont toutes doublement occupées. Le nombre d'électrons N_t correspondant à cette situation est alors : $N_t = 2\ell+2(9-\ell) = 18$.

On retrouve ainsi la règle des 18 électrons dans de très nombreux complexes, il existe cependant des complexes à plus de 18 électrons. Des OM antiliantes sont alors occupées, ce qui ne peut se produire que lorsqu'elles sont suffisamment basses en énergie, c'est-à-dire lorsque les interactions métal-ligand sont faibles. C'est le cas des complexes à champ faible. A l'inverse, les complexes à champ fort possédant plus de 18 électrons sont rarissimes. En

A' l'inverse, les complexes à champ fort possédant plus de 18 électrons sont rarissimes. En revanche, il existe de nombreux complexes possédant moins de 18 électrons. Par exemple les

complexes plans carrés [ML_4] sont stables. Dans ces complexes l'orbitale p antisymétrique par rapport au plan de la molécule et reste non liante dans le diagramme d'OM. Elle est toutefois trop haute en énergie. Il y a donc seulement (8-ℓ) orbitales accessibles dans ces complexes. Le remplissage optimal est alors obtenu pour 16 électrons.

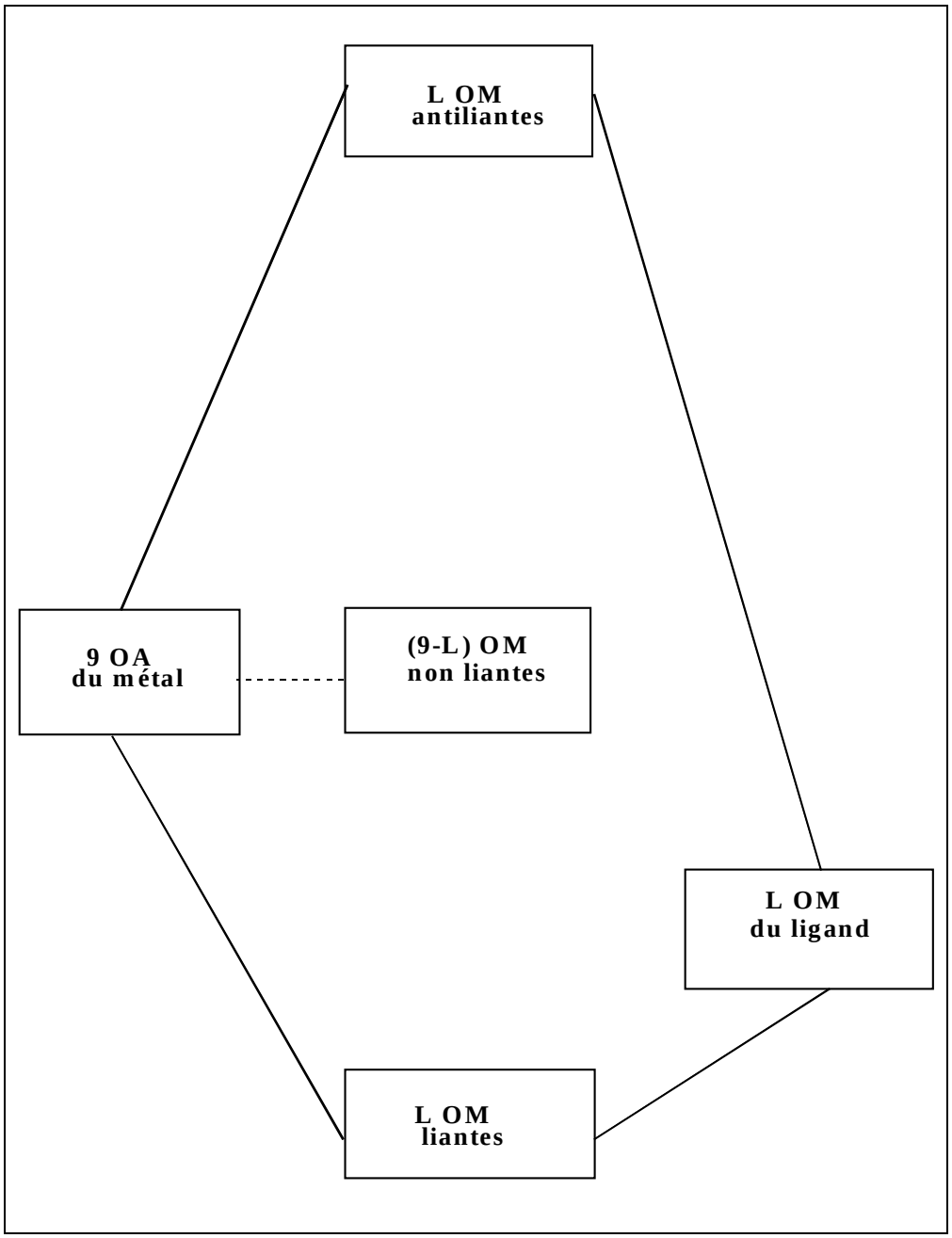


Figure 1 : Diagramme d'interaction entre les OA du métal et les orbitales des ligands dans un complexe quelconque.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

3. Méthodes de calculs quantiques utilisées :

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec une très grande précision [3]. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numériques des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés lors des expériences.

3.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais 'Density Functional Theory', est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [4-5].

La DFT n'est pas seulement une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger [6], elle est complètement différent [7-8], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab initio plus traditionnelles de type Hartree–Fock et post-Hartree-Fock [4]. Cette théorie propose une approche qui donne un rôle prépondérant à la densité électronique du système. Ainsi, le problème à n électrons pourra être résolu dans l'espace de $\rho(r)$.

En 1964, Hohenberg et Kohn [5], ont montré que l'énergie E, la fonction d'onde Ψ et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique ρ (r).

- Le premier théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce : les propriétés de l'état fondamental du système ne dépendent que de la densité électronique totale et qu'en particulier l'énergie peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E=E[\rho(r)] \qquad \textbf{(1)}$$

- Le second théorème permet d'introduire un principe variationnel, c'est-à-dire la densité électronique exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = \int \rho(r).v(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \qquad \textbf{(2)}$$

Où F_{HK} [ρ(*r*)] est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui est indépendante du potentiel *v*(*r*).

$$F_{HK}\,[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \qquad \textbf{(3)}$$

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho(r)]$ énergie d'interaction électronique.

L'énergie totale *E*[ρ(*r*)] est déterminée par la minimisation de $F_{HK}\,[\rho(r)]$ par rapport à la densité en appliquant le principe variationnel.

En 1965 Kohn et Sham [7], ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité électronique à partir d'orbitales. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant [9] construit sur N spin orbitales orthonormées Φ_i alors:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} \Phi_i^*(r)\ \Phi_i(r) \qquad \textbf{(4)}$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité F_{KS} [ρ(*r*)] en fonction de T_{KS} [ρ(*r*)] comme suit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + J_{KS}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \qquad \textbf{(5)}$$

$J_{KS}[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique de Kohn et Sham et $E_{XC}\,[\rho(r)]$ est appelée fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation.

Kohn et Sham ont établi la relation suivante de la fonctionnelle énergie totale :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + J_{KS}\,[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{XC}\,[\rho(r)] \qquad \textbf{(6)}$$

Toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité réside dans le fait que E_{XC} soit inconnue, il faut chercher des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

3.2 Familles de fonctionnelles :

a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation) :

Ce modèle est basé sur le gaz uniforme d'électrons. C'est un système dans lequel les électrons sont simplement en mouvement dans une distribution de charges positives, et dont la charge totale est zéro [10].

Ce modèle est loin d'être réaliste pour traiter des atomes ou des molécules mais c'est l'unique système pour lequel on est capable de calculer les termes E^X et E^C. Il est possible d'exprimer l'énergie totale d'échange et corrélation dans l'approximation LDA comme [10] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r))dr \qquad \textbf{(7)}$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$, pondérée par la densité électronique $\rho(r)$.

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [11]. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

b. Fonctionnelles NLD (Non Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Les approches les plus importantes sont les méthodes du gradient généralisé.

- **Approximation du gradient généralisé (GGA):**

L'idée de cette approximation est que l'approximation de densité locale inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA. Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)dr \qquad \textbf{(8)}$$

La fonctionnelle *f* dépend non seulement de la densité ρ_α et ρ_β mais aussi de leurs gradients $\nabla\rho_\alpha$ et $\nabla\rho_\beta$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Il existe plusieurs fonctionnelles d'échange GGA : les fonctionnelles B86 (Becke) [12], P86 (Perdew) [13] et la fonctionnelle récente PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [14].

Les fonctionnelles de corrélation sont beaucoup plus difficiles à établir. Pour cette raison, on se limitera à donner une description qualitative des fonctionnelles de corrélation les plus connues. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation de Perdew, P86 [15]. Quelques années plus tard, Perdew et Wang ont élaboré un formalisme pour arriver à une fonctionnelle de corrélation PW91 [16]. Une fonctionnelle de corrélation très utilisée actuellement est celle développée par Lee, Yang et Parr, (LYP) [17].

c. Fonctionnelles hybrides :

Les fonctionnelles hybrides (DFT/HF), représentent l'hybridation entre la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation de l'approximation du gradient généralisé et le terme d'échange de Hartree-Fock.

Il existe plusieurs fonctionnels hybrides : la fonctionnelle hybride B3LYP [18], PBE0 [19-20] et B3 [21-22]….etc.

3.3 Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartee-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [23].
Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

4. Présentation générale de l'ADF :

4.1 Un peu d'histoire :

Le programme fonctionnel de densité d'Amsterdam ADF (en anglais Amsterdam density functional) a une longue histoire, son développement a commencé à la fois les années 70, exact en 1973 par un groupe d'Amsterdam sous la direction de Pr. E.J.Baerends [4-24] avec les développements de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn et la méthode Kohn-Sham. En 1978, le Pr. T.Ziegler [4-24], avec son groupe Calgary ont participé aussi dans ce développement. Ensuit plusieurs académie ont étaient participé dans ce développement, nous indiquons ici : l'Etats-Unis, Canada, Japon, l'euroupe (La Suisse, Allemagne, Hollandes, Pologne,…) [25]. Sans oublier à la fin les travaux du groupe SCM qu'ils sont derrière les dernières versions de l'ADF [26].

Le programme ADF dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation et permet également d'incorporer les effets relativistes au sein des calculs soit par le biais d'une approche scalaire soit par l'inclusion des termes de spin-orbit [27]. Ce logiciel se base sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF [28].

4.2 Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF:

4.2.1 Calculs de fragments :

Le programme d'ADF construit une molécule à partir des fragments, qui peuvent être des atomes ou plus grands parties, par exemple ligands dans un complexe, groupes fonctionnels ou molécules organiques ….etc.

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

partie, c'est l'énergie d'interaction orbitalaire (interaction entre orbitales frontières, HOMO-LUMO).

4.2.2 Incorporation des effets relativistes :

Le programme d'ADF offre la possibilité d'introduire les effets relativistes en deux différentes manières :

- Par la théorie de premier ordre de perturbation (le prétendu Pauli hamiltonien) [29-30],
- Et plus récemment par ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [31].

Ces deux approximations fournissant une description plus précise des effets relativistes.
Dans nous calculs ont a employé la deuxième approximation qui est ZORA.

4.2.3 Les bases :

Avec l'ADF des orbitales de type de Slater (STO) [32] sont employées, avec le droit de choisir un cœur gelé et relativiste pour chaque atome, dans notre thèse nos calculs ont été fais associées à l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) en utilisent la base de type triple-zêta polarisées (TZP). Il s'agit d'orbitales de Slater (STO) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes.

4.2.4 Optimisation des géométries:

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par Ziegler et autres [8-33]. Dans ce calcul, il est possible calculer des états de transition ou de calculer des propriétés thermodynamiques.

Dans notre travail, Nous avons utilisé la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau GGA-PW91 avec la base TZP (Triple Zeta Polarisée) et l'intégrale d'ordre 6 pour l'optimisation de la géométrie et dans l'étude quantitative.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

5. Références :

[1] (a) N. V. Sidgwick, *Trans. Faraday Soc. 19*, 469 **(1923)**. (b) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1, 337 **(1972)**.

[2] N. V. Sidgwick, H. E Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A176, 153 **(1940)**.

[3] F. Jensen, in: Introduction to computational Chemistry, Wiley-VCH, New York, **(2001)**.

[4] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, J Comput Chem.22, No. 9, 931 **(2001)**.

[5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 36B, 864 **(1964)**.

[6] E. Schrödinger, Ann. Physik, 79, 361 **(1926)**.

[7] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140A, 1133 **(1965)**.

[8] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 322, 88 **(1988)**.

[9] J. C Slater, Phys. Rev., 34, 1293 **(1929)**; 38, 38 **(1931)**.

[10] W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemistery Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH (Ed), Weinheim, Germany, Chap. VI, p. 70 **(2000)**.

[11] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, Can. *J. Phys.*, 58, 1200 **(1980)**.

[12] A. D. Becke, *J. Chem. phys.*, 84, 4524 **(1986)**.

[13] J. P. Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.* B, 33, 8800 **(1986)**.

[14] (a) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev.* Lett., 77, 3865 **(1996)**. (b) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev.* Lett., 78, 1396 **(1997)**.

[15] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* B, 33, 8822 **(1986)**.

[16] J. P. Perdew, Y.Wang, *Phys. Rev.* B, 33, 8822 **(1996)**.

[17] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* B, 37, 785 **(1988)**.

[18] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623 **(1994)**.

[19] J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Erzenhof, *J.Chem. Phys.*, 105, 9982 **(1996**).

[20] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110, 6158 **(1999**).

[21] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372 **(1993)**.

[22] A. D. Becke, Int. J. Quantum *Chem. Symp*, 28, 625 **(1994)**.

[23] Franck Rabilloud, thèse de doctorat, Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent, Université de Paul Sabatier Toulouse III, **(2000)**.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

[24] C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends, Parallelisation of the Amsterdam Density Functional Program .

[25] T.A. Barckholtz, B.E. Bursten: Journal of Organometallic Chemistry .596, 212 **(2000)**.

[26] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije University, Amsterdam,Netherlands; http://www.scm.com.

[27] M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* 91, 719 **(1991)**.

[28] S. M. Blinder, *Am, J. Phys.* 33, 431 **(1965)**.

[29] J.G. Snijders, E.J. Baerends, *Mol. Phys.* 36, 1789 **(1978)**.

[30] T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, J. *Chem. Phys*. 74, 1271 **(1981)**.

[31] E. Van Lenthe, thèse de doctorat, the zora equation, Université Vrije d'Amsterdam, Netherlands, **(1996)**.

[32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 57, 57 **(1930)**.

[33] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys*. 95, 7401 **(1991)**.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Chapitre II

Etude théorique des orbitales frontières des composés de type $M(CO)_3$

M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

1. Introduction :

Les métaux de transition jouent un rôle très important dans la vie. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Leur particularité est dans leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme et conductivité….Ils possèdent généralement des propriétés intéressantes pour la vie quotidienne. Ils ont une aptitude à former des alliages entre eux, ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre. Ces éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la séparation des dérivés du pétrole et des matières plastiques. On emploie les dérivés du titane et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. Des catalyseurs contenant du fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote.

La plupart des métaux de transition qui subissent des réarrangements haptotropiques sont liés au ligand carbonyle CO. Ce ligand est une espèce à dix électrons où la distance entre l'atome de carbone et l'oxygène à l'état libre est d'environ 1.128 A° [1], est une molécule métastable, se décompose lentement, se fixe sur l'hémoglobine du sang, se trouve à l'état gazeux, incolore et très toxique. Le mélange avec l'air est facile puisque sa densité est proche de celle de l'air, ce gaz résulte de la combustion incomplète des substances carbonées.

Nous allons étudier dans ce chapitre les complexes de type $M(CO)_3$ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) de symétrie C_{3V}. Ce type de complexes n'ont, en effet pas pu être synthétisées à ce jour mais se trouvent liés avec d'autres ligands, tel que $[Cr(CO)_3(NR_3)_3]$ [2].

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2. Caractéristiques des métaux de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) :

2.1 Rayon atomique :

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur et à mesure que le numéro atomique Z augmente (figure 1). Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électrons, et donc plus proches du noyau.

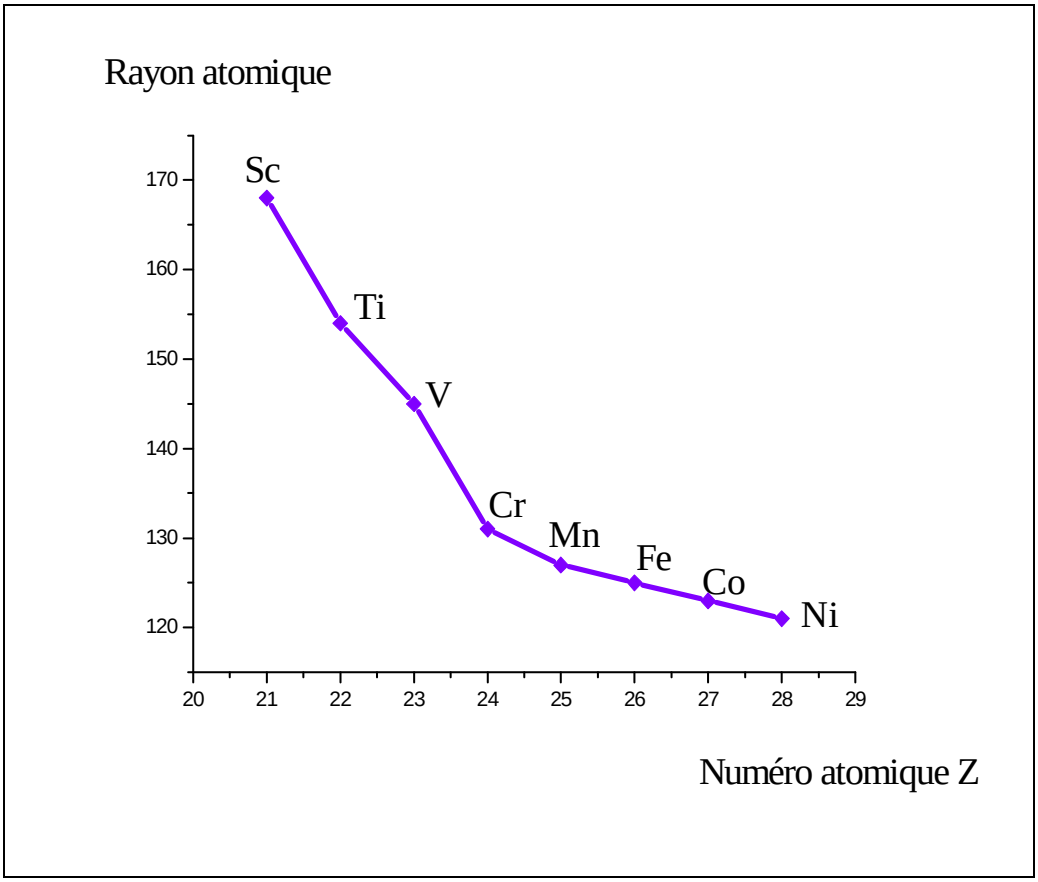


Figure 1 : les rayons atomiques des métaux de transition : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2 Degré d'oxydation :

Le nombre de degré d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degré d'oxydation diminue. Le degré d'oxydation (+II) existe pour tous ces éléments, sauf le scandium (Sc) avec une degré d'oxydation (+III).

2.3 Activité catalytique :

Certains de ces métaux forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par exemple, le fer est un catalyseur dans le procédé Hieber [3], le nickel est utilisé dans l'hydrogénation des alcènes.

2.4 Formation des complexes de coordination :

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par une liaison dative (ou liaison de coordination), nettement plus faible que la liaison de covalence. Cette liaison est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2s du ligand, avec des orbitales vides du métal. Les complexes des métaux de transition jouent un rôle fondamental en biochimie, par exemple, l'hémoglobine et le coenzyme B_{12}[4] qui contiennent respectivement un atome de fer et un atome de cobalt.

3. Les métaux-carbonyles :

La famille des métaux-carbonyles constitue l'une des plus importantes de la chimie organométallique, en synthèse organique et en catalyse. La présence du ligand CO est responsable de la stabilité des métaux-carbonyles avec des degrés d'oxydation généralement nuls (métaux-carbonyles neutres) ou négatifs (métaux-carbonyles anioniques). On trouve également des composés mixtes, c'est-à-dire contenant des ligands carbonyles et d'autres ligands. Il existe de nombreux métaux-carbonyles paramagnétiques à 17 électrons $[V(CO)_6]$ [5]. Il existe aussi des complexes à l'état de mono-ou de dianion à 18 électrons, tels que

$[Mn(CO)_5]^-$ ou $[Fe(CO)_4]^{2-}$. On connaît même des trianions (plus rares), tels que $[Nb(CO)_5]^{3-}$ [5].

3.1 Synthèse des métaux-carbonyles :

La synthèse des métaux-carbonyles est industrielle. Il est parfois possible d'utiliser directement le métal (Equation 1), ou par des réactions thermales et photochimiques des carbonyles binaires (Equation 2), mais la méthode la plus courante consiste à réduire un sel métallique en présence de CO (Equation 3), ils sont commerciaux et peu coûteux [6].

$$Ni + 4CO \longrightarrow [Ni(CO)_4] \qquad \textbf{(1)}$$

$$2[Fe(CO)_5] \xrightarrow{hv} [Fe_2(CO)_9] + CO \qquad \textbf{(2)}$$

$$CrCl_3 + Al + 6CO \longrightarrow [Cr(CO)_6] + 1/2\ Al_2Cl_6 \qquad \textbf{(3)}$$

3.2 Nature de la Liaison métal-carbonyle (CO) :

Le carbonyle CO est le ligand le plus important de la chimie organométallique, c'est un ligand L. Comme tous les ligands L, il donne un doublet d'électrons au métal de manière coaxiale : il s'agit d'une liaison σ d'une orbitale p du carbone de CO vers une orbitale d vacante du métal (liaison σ M←CO) (Voir la figure 2). Il en est une autre qui, est tout aussi importante : c'est la liaison en retour latérale (c'est-à-dire d'une orbitale d du métal vers l'orbitale antiliante π^* vide de CO (liaison π M→CO). Le ligand CO se comporte donc comme un donneur σ et un accepteur π. Le retour π compense partiellement la liaison σ et permet au métal de transition de se décharger de son excès de densité électronique. Ce retour π correspond à un peuplement du niveau π* du carbonyle. Ce peuplement d'un niveau antiliant conduit à un affaiblissement de la liaison carbone-oxygène. Cet effet est visible en IR (ν(CO)) passe de 2143 cm^{-1} dans CO libre à moins de 2100 cm^{-1} dans un carbonyle terminal [7] (la liaison s'allonge de 1.128 Å dans CO libre à environ de 1.150 Å dans un ligand terminal [1]). Le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson [8], permettant de rendre compte de ce mode de liaison avec retour π avec le ligand CO, est représenté dans la figure 2.

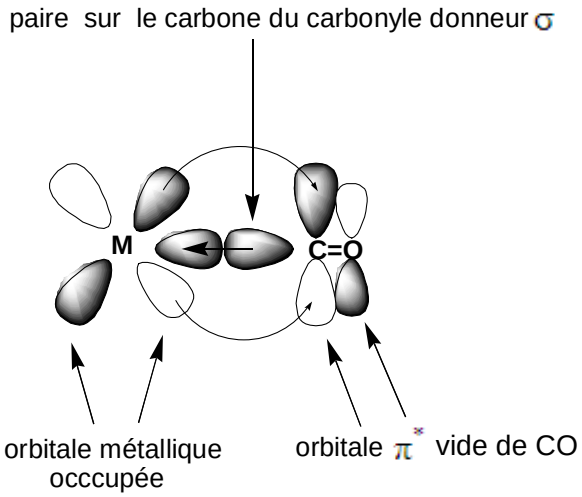


Figure 2 : nature de la liaison entre le métal et le ligand CO (modèle de Dewar-Chatt-Duncanson).

Le carbonyle peut lier jusqu'à trois métaux. Par infrarouge, on peut facilement déduire le type de liaison du carbonyle et même étudier la symétrie des complexes carbonyles. Plus le carbonyle est lié, plus la force de la liaison C≡O est faible, la rétrodonation du métal vers le ligand ayant tendance à allonger la liaison : on va vers un modèle C=O (tableau1).

Tableau 1 : Variation de fréquence de vibration ν(CO) (cm^{-1}) en fonction du nombre des métaux liés au carbonyle CO.

ν(CO) IR	**2143**	**2120-1850**	**1850-1720**	**1730-1500**
Mode de Liaison M-CO	C≡O Libre	$^{-}$M-C≡O^{+} Terminal donneur 2é	M M C=O Pont donneur 2é	M M M C=O Pont triple donneur 3é

Ainsi, le métal est riche en électrons (densité électronique élevée), la rétrodonation augmente et la longueur de la liaison CO aussi. La fréquence de vibration diminue (tableau1).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

3.3 La réactivité des complexes carbonyles :

La liaison/rétroliaison M-CO augmente la réactivité du CO puisque cette liaison implique la donation de la paire libre centrée sur le carbone, ce qui augmente le caractère électrophile du carbone (susceptibles aux attaques par des nucléophiles), et la rétroliaison M-CO implique la donation des orbitales du métal vers l'orbitale π^* du CO, ce qui augmente le caractère nucléophile du carbone et d'oxygène (susceptible aux attaques par des électrophiles).

4. Etude géométrique du ligand CO :

Des calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF, la fonctionnelle GGA-PW91 et la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6.

4.1 Calcul de fréquence :

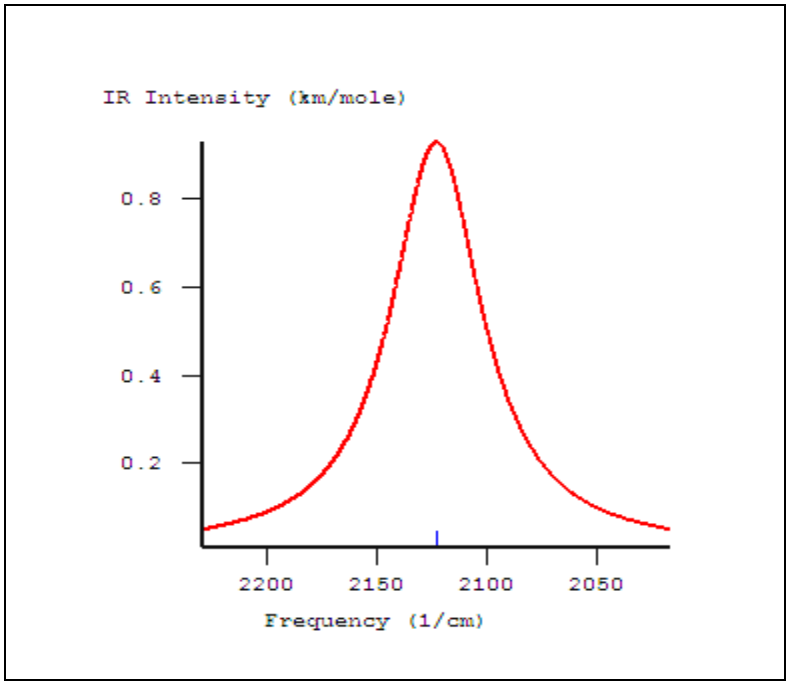


Figure 3: l'intensité (IR) en fonction de fréquence.

D'après le calcul de fréquence en méthode DFT avec le logiciel ADF, le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de fréquence (cm^{-1}) (figure 3) présente des fréquences

positives ; il y a aucune fréquence imaginaire (négative), ceci prouve que la géométrie du ligand CO de symétrie $C_{\infty v}$ est stable.

4.2 Les distances :

Tableau 2: La distance (Å) optimisée et expérimentale.

C-O expérimentale	C-O optimisée
1.128	1.121

Le calcul de la distance de la liaison carbone-oxygène montre que la variation entre la valeur optimisée (1.121Å) et expérimentale (1.128Å) [1] est de 0.007Å (tableau 2).

4.3 Les charges de Hirshfeld :

D'après l'analyse des charges de Hirshfeld [9-10] du ligand CO, on trouve une charge négative sur l'atome d'oxygène (-0.075), et une charge positive sur l'atome de carbone (+0.075) (voir tableau 3).

Tableau 3: les charges de Hirshfeld du ligand CO.

Atome	Hirshfeld
C	0.075
O	-0.075

4.4 Analyse orbitalaire :

La description orbitalaire du ligand CO, de symétrie $C_{\infty v}$ est typique d'une molécule diatomique hétéronucléaire. Les orbitales frontières sont illustrées sur la figure 4.

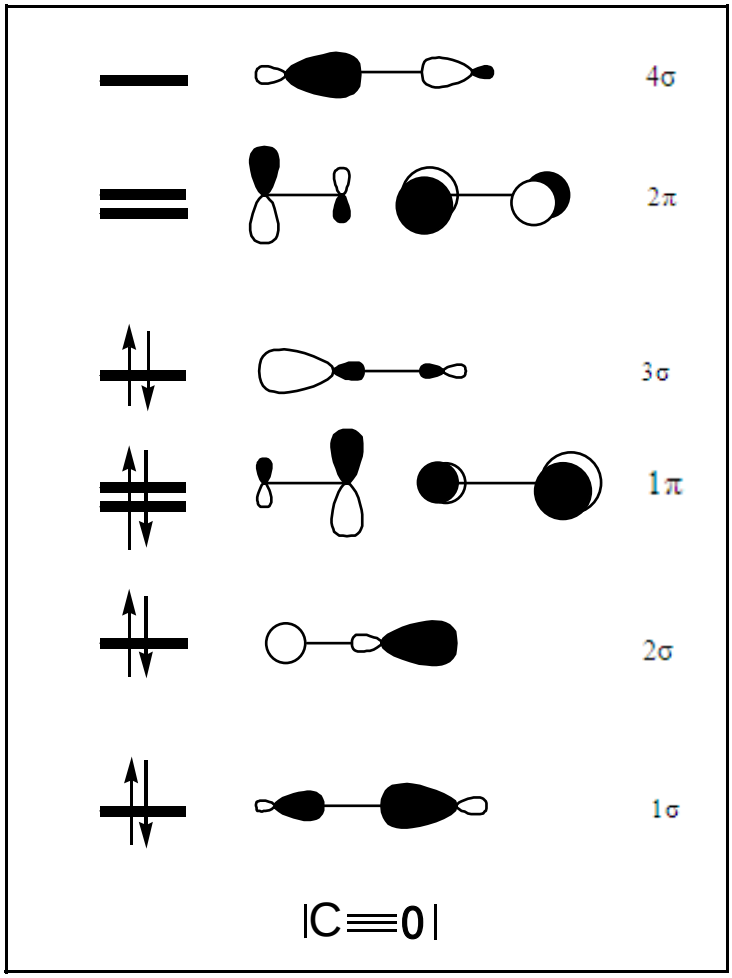


Figure 4 : Orbitales frontières de la molécule CO.

Les dix électrons occupent les orbitales frontières 1σ, 2σ, 1π et 3σ. Le tableau 4 fournie la composition des orbitales moléculaires au voisinage des orbitales 2σ, 1π, 3σ, 2π et 4σ. L'analyse de leurs compositions montre que la HOMO est centré sur l'atome de carbone (92%) formée d'orbitale à caractère σ (3σ), est une orbitale non liante et représente le doublet libre de carbone. Les deux orbitales occupées 2σ et 1π portent également un fort caractère oxygène (82% et 74%, respectivement). 2σ est une orbitale non liante et représente le doublet libre d'oxygène.

Les orbitales 2π et 4σ sont des orbitales vacantes centrées sur l'atome de carbone (78% et 85%, respectivement) (Voir tableau 4).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Tableau 4: Energie (E, eV) et composition en pourcentage des orbitales frontières (OF) du ligand CO.

OM	**2σ**	**1π**	**3σ**	**2π**	**4σ**
E	-14.197	-11.796	-9.098	-2.096	- 2.947
OCC	2	2	2	0	0
C%	19	27	92	78	85
O%	82	74	9	27	9

5. Etude géométrique des complexes $M(CO)_3$ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni):

D'après l'optimisation de géométrie de ces complexes de symétrie C_{3V} en méthode DFT à l'aide du logiciel ADF, en utilisant la fonctionnelle GGA-PW91 et la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6, les principaux résultats de la géométrie finale sont donnés aux cours de ce chapitre.

5.1 Géométries optimisées :

Les distances importantes des géométries optimisées en DFT pour les complexes étudiés sont rassemblées dans le tableau 5 accompagnées de quelques valeurs expérimentales pour comparaison. Ces valeurs expérimentales ce trouvent avec d'autres ligands car ces composés ne sont pas stables et n'ont pas été isolés [2]. Les distances métal-carbone calculées étant bien sur différentes de part la nature de l'atome métallique, sont légèrement plus courtes par rapport aux valeurs expérimentales 2.250 Å [3], 1.830 Å [1] et 1.840 Å [1] dans les complexes du Sc, Fe et du Ni, respectivement. Un allongement plus important est observé pour les autres complexes.

Plusieurs possibilités pour former la liaison métal-carbone : les liaisons simples, doubles et triples sont observées en fonction du compte électronique. Une liaison double est proposée dans les métaux-carbènes telle que M=C=O, une liaison triple est observée dans les métaux-carbynes, cette dernier étant plus courte que les liaisons doubles et simples, par exemple la diffraction X montre que la distance de 1.740 Å a été mesurée pour la liaison triple Ta≡C [11], cette liaison est plus courte que la liaison simple V-C (2.000 Å) (dans la même colonne), de

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

même pour la liaison triple W≡C (1.790 Å) [11], comparer avec la liaison simple Cr-C (1.910 Å) (tableau 5).

Tableau 5: Sélection de distances (Å) optimisées et expérimentales dans les complexes de type $M(CO)_3$.

Complexe	$Sc(CO)_3$	$Ti(CO)_3$	$V(CO)_3$	$Cr(CO)_3$	$Mn(CO)_3$	$Fe(CO)_3$	$Co(CO)_3$	$Ni(CO)_3$
M-C	**2.150** [a] 2.250 [b]	2.100 [a] 1.970 [b]	2.000 [a] 1.950 [b]	1.910 [a] 1.850 [b]	1.870 [a] 1.800 [b]	**1.790** [a] 1.830 [b]	1.830 [a] 1.810 [b]	**1.820** [a] 1.840 [b]

[a] Les valeurs optimisées.

[b] Les valeurs expérimentales.

5.2 Les charges de Hirshfeld

L'évolution des charges atomiques nettes obtenues par une analyse de Hirshfeld dans ces complexes montre que la plus grande charge positive (0.509) se trouve sur l'atome de chrome, ainsi qu'une plus forte charge négative (-0.169) sur chaque ligand CO, ces résultats nous permettent de dire que la liaison ionique est plus forte dans le complexe $Cr(CO)_3$ par rapport aux autre complexes (voir tableau 6). Les charges de Hirshfeld sur le métal sont quasi semblables dans les complexes $Sc(CO)_3$, $Ti(CO)_3$ et $V(CO)_3$, (respectivement 0.431, 0.447 et 0.414).

Tableau 6 : Charges de Hirshfeld dans les complexes $M(CO)_3$.

Complexe Atome	$Sc(CO)_3$	$Ti(CO)_3$	$V(CO)_3$	$Cr(CO)_3$	$Mn(CO)_3$	$Fe(CO)_3$	$Co(CO)_3$	$Ni(CO)_3$
Charge sur M	0.431	0.447	0.414	**0.509**	0.248	0.158	0.074	0.170
Charge sur C	-0.018	-0.015	0.000	-0.021	0.042	0.058	0.074	0.034
Charge sur O	-0.125	-0.133	-0.138	-0.148	-0.125	-0.110	-0.098	-0.091

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

5.3 Orbitales moléculaires :

Les complexes $M(CO)_3$ à base de Sc, Ti, Mn et Fe ne sont pas stables, car leurs HOMO et LUMO sont presque dégénérées. Le composé le plus stable est $Cr(CO)_3$ car il présente le meilleur gap énergétique (2.354 eV) (voir figure 5).

Tous les composés de la série, présentent un ensemble de six orbitales, ces niveaux se trouvent les plus hautes en énergie pour le complexe du scandium. Ce complexe à couche ouverte, peut subir une oxydation à un électron, ce qui engendre un large écart énergétique de 0.408 eV.

L'analyse orbitalaire du complexe du titane, montre que les orbitales frontières sont la HOMO, la HOMO-1, la LUMO et la LUMO+1. Energétiquement ces quatre orbitales se trouvent détachées des autres orbitales vacantes et occupées. Ce complexe peut jouer le rôle de donneur ou d'accepteur de deux électrons pour donner un écart énergétique plus important de (0.283 ou 1.790 eV, respectivement) (figure 5). Toutes les OF de ce complexe à caractère métallique majoritaire (57% pour l'OM $1a_1$, 60% pour l'OM $1e_1$ et 91% pour l'OM $2a_1$), (voir tableau 7).

Le complexe du vanadium possède une couche ouverte, donc il peut accepter un électron pour donner un fort écart énergétique HOMO-LUMO (figure 5). L'analyse de leur composition montre que toutes les OF de ce complexe sont à caractère métallique majoritaire (61% pour l'OM $1a_1$, 63% pour l'OM $1e_1$ et 85% pour l'OM $2a_1$), (voir tableau 7).

.

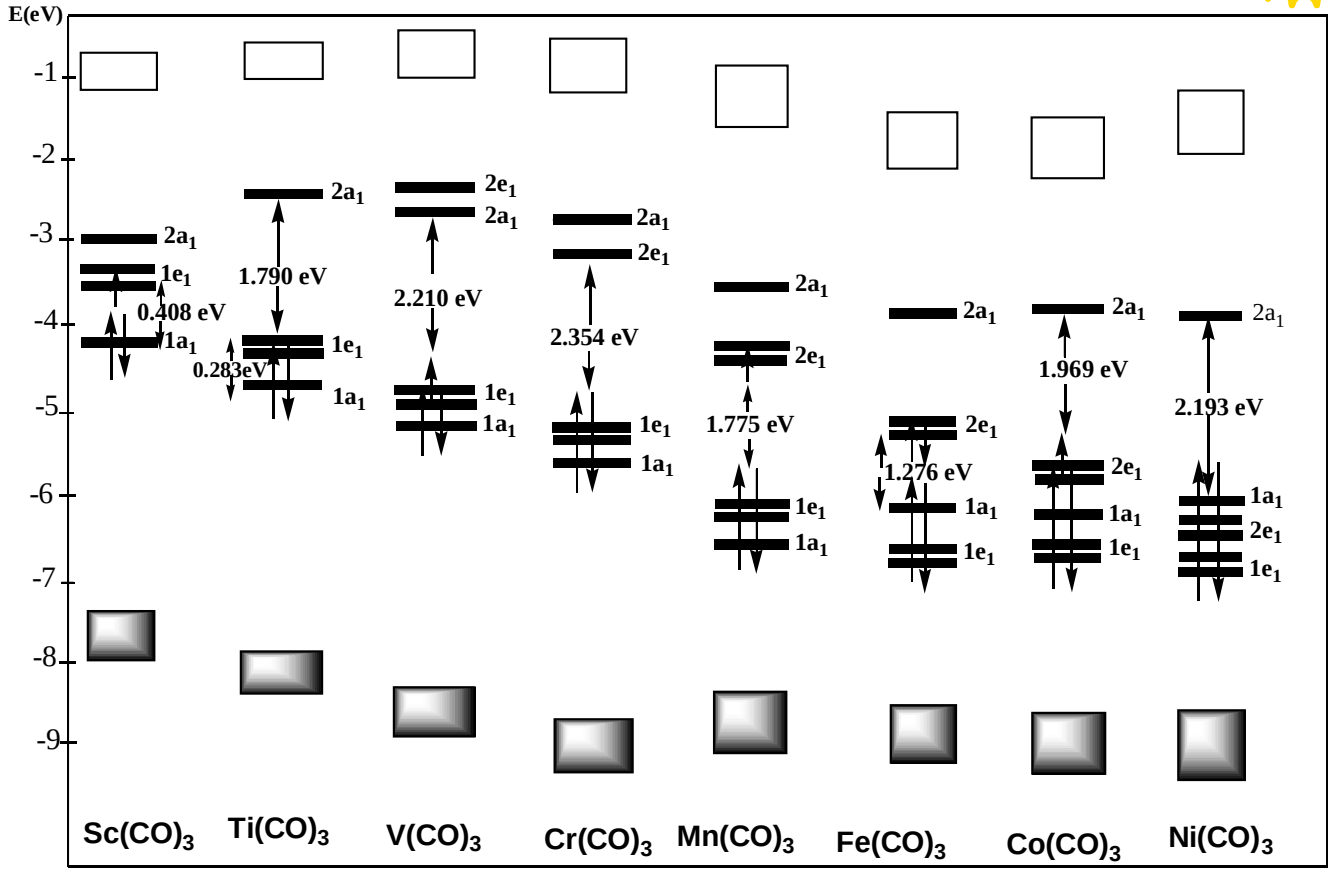


Figure 5: Diagrammes orbitalaires en DFT des fragments de type $M(CO)_3$, (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

Les orbitales frontières des complexes du Mn et du fer possèdent un caractère métallique majoritaire (voir tableau 7). Energétiquement ces orbitales se trouvent détachées des autres orbitales vacantes et occupées. Le complexe du Mn à couche ouverte, peut céder facilement un électron pour donner un large écart énergétique de 1.775 eV. De même pour le complexe du fer, il subir une oxydation à deux électrons pour donner un écart énergétique plus important de 1.276 eV (voir figure 5).

Le complexe du cobalt possède cinq OF occupées. Ce complexe à couche ouverte, peut accepter un électron pour donner un écart énergétique plus important de 1.969 eV. Les HOMOs à caractère métallique plus important (80% pour l'OM $1e_1$, 86% pour l'OM $1a_1$ et 71% pour l'OM $2e_1$). Les LUMOs à caractère carboné majoritaire (44% pour l'OM $2a_1$), ces orbitales sont liantes entre le cobalt et le carbone et antiliante entre le carbone et l'oxygène (voir figure 7).

Le composé du nickel présente la particularité d'être ML_3 plan de symétrie D_{3h} et par conséquent, ces OFs possèdent une expansion spéciale différente de celles de leurs homologues $M(CO)_3$, traduit par l'énergie la plus faible dans l'orbitale atomique d_Z^2 de (-6.133 eV) (comparer avec les autres métaux de la même série, par exemple avec le complexe du chrome (-5.715 eV), avec le complexe du vanadium (-5.188 eV) et avec le complexe du titane (-4.645 eV)) (tableau 7), et plus éloignée des orbitales de valence du ligand CO. $Ni(CO)_3$ possède cinq OF occupées et basses en énergie. La HOMO qui dérive principalement de l'orbitale atomique d_Z^2, possède un caractère purement métallique (100% pour l'OM $1a_1$). La LUMO de type π et à caractère carbone majoritaire (58% C pour l'OM $2a_1$) (tableau 7).

Tableau 7: Energie (E, eV) et composition en pourcentage de quelques orbitales moléculaires (OM) de la région HOMO-LUMO pour les complexes de type $M(CO)_3$

$Sc(CO)_3$				n_t=9
OM	$1a_1$	$1e_1$	$1e_1$	$2a_1$
E	-4.158	-3.750	-3.750	-2.290
OCC	2	1	0	0
Sc	53	51	51	91
C	27	29	29	7
O	21	20	20	0
$Ti(CO)_3$				n_t=10
OM	$1a_1$	$1e_1$	$1e_1$	$2a_1$
E	-4.645	-4.362	-4.362	-2.572
OCC	2	2	0	0
Ti	57	60	60	91
C	22	20	20	6
O	22	19	19	0
$V(CO)_3$				n_t=11
OM	$1a_1$	$1e_1$	$2a_1$	$2e_1$
E	-5.188	-4.941	-2.731	-2.694
OCC	2	1	0	0
V	61	63	85	71
C	16	15	12	19
O	22	19	2	8
$Cr(CO)_3$				n_t=12
OM	$1a_1$	$1e_1$	$2a_1$	$2e_1$
E	-5.715	-5.464	-2.839	-3.110
OCC	2	2	0	0
Cr	64	67	68	78
C	12	12	19	17
O	22	20	9	5

$Mn(CO)_3$				n_t=13
OM	$1a_1$	$1e_1$	$2e_1$	$2e_1$
E	-6.170	-6.146	-4.371	-4.371
OCC	2	2	1	0
Mn	70	72	68	68
C	10	9	20	20
O	18	17	10	10
$Fe(CO)_3$				n_t=14
OM	$1e_1$	$1a_1$	$2e_1$	$2e_1$
E	-6.633	-6.379	-5.103	-5.103
OCC	2	2	2	0
Fe	76	77	69	69
C	6	7	20	20
O	15	13	9	9
$Co(CO)_3$				n_t=15
OM	$1e_1$	$1a_1$	$2e_1$	$2a_1$
E	-6.910	-6.380	-5.776	-3.807
OCC	2	2	1	0
Co	80	86	71	37
C	4	4	18	44
O	12	7	9	20
$Ni(CO)_3$				n_t=16
OM	$1e_1$	$2e_1$	$1a_1$	$2a_1$
E	-6.788	-6.474	-6.133	-3.940
OCC	2	2	2	0
Ni	88	70	100	19
C	4	17	0	58
O	6	10	0	25

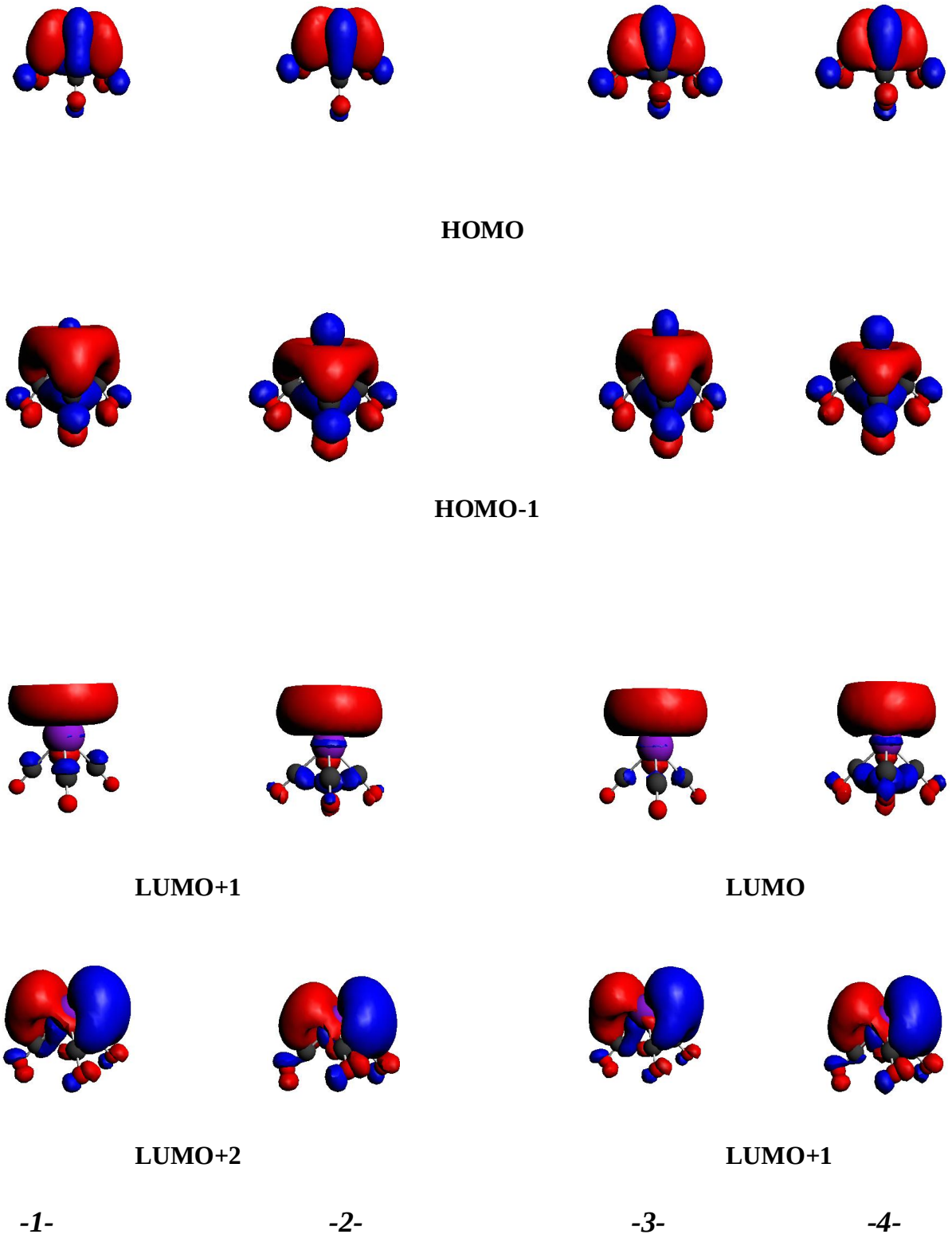


Figure 6: Dessins HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 des composées 1, 2, 3 et 4 du scandium, titane, vanadium et chrome

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

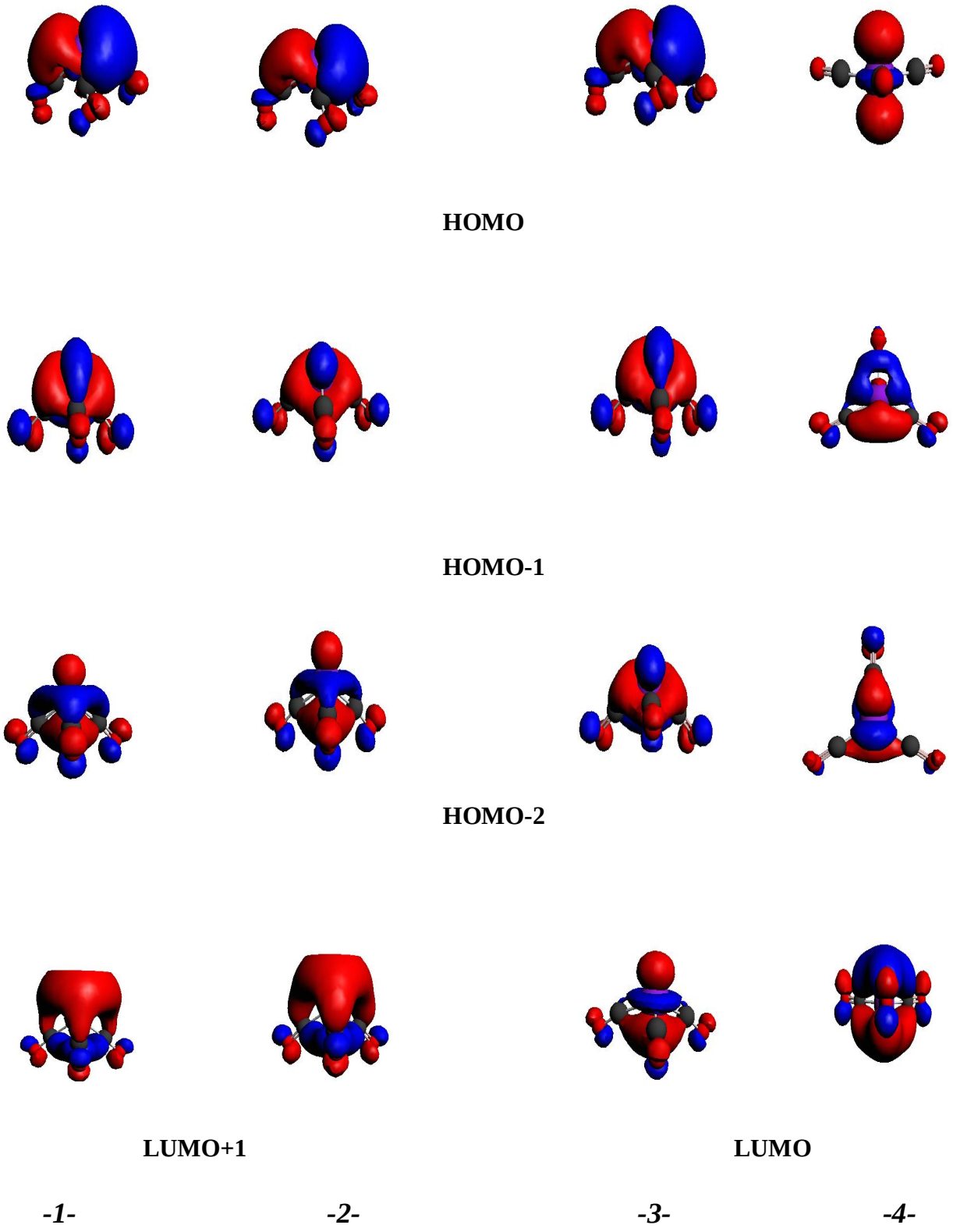


Figure 7: Dessins HOMO, HOMO-1, HOMO-2, LUMO et LUMO+1 des composées 1, 2, 3 et 4 du manganèse, fer, cobalt et nickel

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

6. Détails des calculs :

Tous les calculs ont été effectués au moyen de calculs quantiques, en utilisant la méthode de la fonctionnelle de densité, la fonctionnelle GGA-PW91 et la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6 et à l'aide du logiciel ADF.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

7. Conclusion :

Le ligand CO est très stable, se comporte comme un donneur σ et un accepteur π.

Les calculs DFT ont montré que les complexes $M(CO)_3$ ne sont pas tous stables à l'état neutre. Le composé le plus stable est $Cr(CO)_3$, car il présente le meilleur gap énergétique (2.354 eV).

La différence dans les longueurs des liaisons M-C peut être attribuée à la nature des atomes métalliques, et à l'arrangement structural de ces composés.

L'analyse des charges de Hirshfeld montre l'existence d'une liaison ionique entre les centres métalliques et les atomes de carbone du ligand carbonyle. Cette liaison est plus forte dans le complexe du chrome.

Tous les composés de la série présentent un ensemble de six orbitales moléculaires, ce qui permet de déceler les orbitales frontières de chaque composé.

la perte des électrons pour les complexes $M(CO)_3$, (M=Sc, Mn et Fe) améliore l'écart énergétique pour obtenir des géométries stables, par contre pour les complexes du vanadium et du cobalt son aptitude à gagner un (1) éléctron améliore son gap.

La géométrie du complexe $Ni(CO)_3$ est un cas exceptionnel par rapport aux autres complexes. Leur HOMO est 100% métallique de type d_{Z^2}.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

8. Références :

[1] J.Chatt, L.A.Duncanson J.Chem.Soc.2939 **(1953)** ;M.J.S.Dewar Bull.Soc. Chim . Fr. 18. C79 **(1951)**.

[2] G.R. Dobson – Trends in Reactivity for Ligand Exchange Reactions of Octahedral Metal Carbonyls, *Acc. Chem. Res*. 9, 300 **(1976)**.

[3] J.S. Thayer-Organometallic Chemistry. A Historical Perspective. *Advan. Organomet. Chem*. 13, 1 **(1975)**.

[4] D. Dolphin-B12; Wiley, New York, **(1982)**.

[5] P.Chini - Large Metal Carbonyl Clusters, *J. Organomet. Chem.* 200, 37 **(1980)**; *Advan. Organomet. Chem.* 14, 285 **(1976)**.

[6] H.Werner - Complexes of carbon Monoxide : An Organometallic Family Celebrating its Birthday, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 29, 1077 **(1990)**.

[7] F.A. Cotton-Metal Carbonyls : Some New Observations in an Old Field, *Prog. Inorg. Chem*. 21, 1 **(1976)**.

[8] J.Chatt, L. A. Duncanson *J. Chem. Soc*. 2939 **(1953)**; M.J.S. Dewar *Bull. Soc. Chim. Fr*. 18, C79 **(1951)**.

[9] Bickelhaupt, F. M.; van Eikama Hommes, N. J. S.; Guerra, C. F.; Baerends, E. J. *Organometallics* 15, 2923 **(1996)**.

[10] Hirshfeld, F. L. *Theochem* 44, 129 **(1977)**.

[11] R.R. Schrok-Alkylydene Complexes of Niobium and Tantlum, Acc .Chem. Res. 12, 98 **(1979)**; Science (**1983)**, 219, 13 **(1983)**.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Chapitre III

Migration haptotropique du fragment $M(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique

M=Cr, Mo et W

1. Introduction :

Les arènes forment des complexes à 18 électrons [1], qui sont généralement hexahapto, les plus connus et utilisées en synthèse organique sont les arènes-métaux-tricarbonyles (colonnes du chrome et du manganèse), en particulier les arènes-chrome-tricarbonyles. Le chrome hexacarbonyle $Cr(CO)_6$ est la matière première pour la synthèse thermique des arènes-chrome-tricarbonyles (Equation 1) [2-3].

$$Cr(CO)_6 + \text{arène} \longrightarrow (Cr(\text{arène})(CO)_3) + 3CO$$

Equation 1 : La synthèse thermique des arènes-chrome-tricarbonyles.

La complexation par le fragment $Cr(CO)_3$ fait avec une grande densité d'électrons [4-5] et entraîne une localisation partielle du cycle benzénique [6-7].

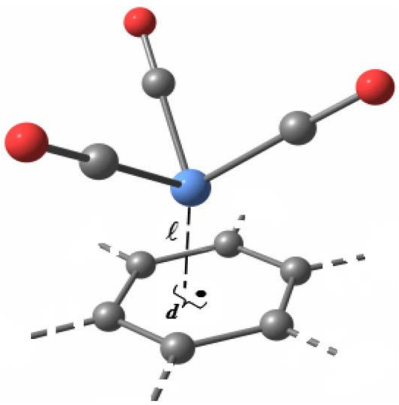


Figure 1 : L'interaction entre le fragment $Cr(CO)_3$ et le cycle benzénique.

Il n'est pas rare de rencontrer des complexes tétrahapto ou dihapto dans certaines conditions, en particulier pour satisfaire la règle des 18 électrons. Taube a montré que Os^{II} est particulièrement apte à former des complexes d'arène dihapto [8]. De tels complexes dihapto sont également connus avec Ag^{I}, mais mal caractérisés structuralement.

La migration haptotropique des fragments métalliques au travers d'un système aromatique, a fait l'objet actuellement des études expérimentales et théoriques [9-10]. La plus part des

métaux de transition qui subissent des réarrangements haptotropiques sont liés au ligand carbonyle CO.

L'équipe de Françoise et Eric Rose a synthétisé une série de complexes de type [(□^{6}-arène)M(CO)$_3$] (arène=$C_6H_5COCHMe$) [11]. Dans le but de réduire le temps du calcul, nous avants modélisé ces complexes par les complexes [(□^{6}-arène)M(CO)$_3$] (arène=C_6H_6).

Dans ce chapitre, nous examinerons l'effet du métal sur les profils énergétiques résultant du réarrangement haptotropique des fragments M(CO)$_3$, avec M=Cr, Mo et W au travers d'un cycle benzénique, afin de comparer les similitudes et les différences dans leurs paramètres géométriques et propriétés électroniques.

2. Etude théorique :

2.1 Calcul de fréquence :

D'après le calcul de fréquence des trois géométries optimisées avec l'utilisation de la méthode DFT, la fonctionnelle GGA-PW91 et la base TZP (Triple Zeta Polarisée), Le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence (cm^{-1}) montre que toutes les fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont stables.

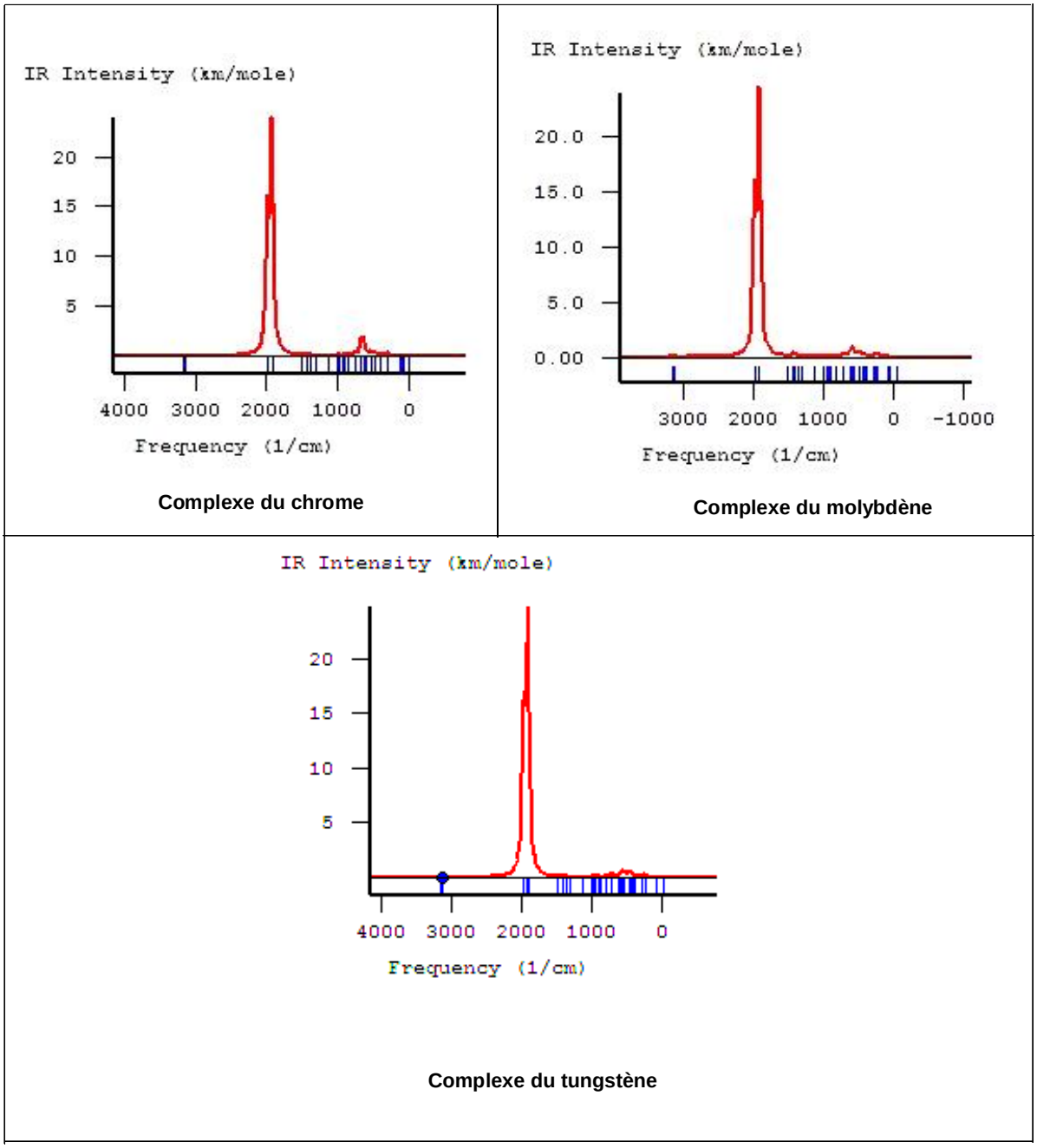


Figure 2 : Les diagrammes des fréquences des complexes [(□^{6}-C_6H_6)M(CO)$_3$] (M=Cr, Mo et W).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2 Détermination de la géométrie:

Dans le but de déterminer la géométrie des complexes [(□^{6}-C_6H_6)M(CO)$_3$] (M=Cr, Mo et W), nous avons effectué les calculs d'optimisation à l'aide du programme ADF en nous appuyant sur les deux fonctionnelles : LDA et GGA (BLYP, PW91 et PBE). Ces calculs nous ont permis de faire une comparaison des paramètres géométriques et des propriétés électroniques des trois complexes avec les données expérimentales.

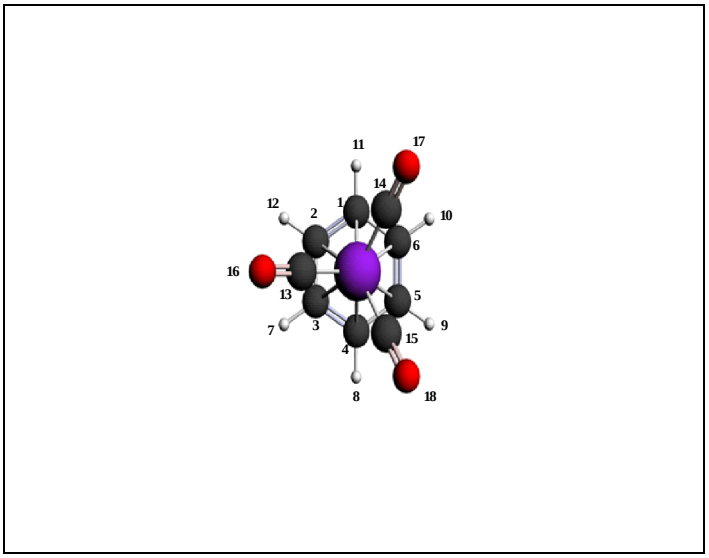


Figure 3 : La géométrie optimisée des trois complexes.

2.2.1 Paramètres géométriques :

Les longueurs des liaisons de chaque complexe sont présentées et comparés aux données expérimentales disponibles et aux deux autres complexes.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2.1.a) Les distances:

Tableau 1 : Distances calculées en (Å) avec différentes fonctionnelles.

Complexe du chrome					
Méthode / Distance	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**	**Valeurs expérimentales**
(Cr, C_{14})	**1.823**	1.883	1.855	1.855	**1.800**
(Cr, C_1)	2.190	2.309	2.251	2.250	**2.500**
(C_{13}, O_{16})	1.160	1.169	1.166	1.168	**1.150**
(C_2, C_3)	1.405	1.403	1.402	1.401	/
(C_1, C_2)	1.399	1.390	1.398	1.395	/
(C_1, H_{11})	1.088	1.086	1.087	1.089	/
Complexe du molybdène					
Méthode / Distance	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**	**Valeurs expérimentales**
(Mo, C_{14})	1.962	**2.002**	1.981	1.984	**2.060**
(Mo, C_1)	2.357	2.489	2.415	2.414	**1.380**
(C_{13}, O_{16})	1.160	1.171	1.167	1.169	**1.150**
(C_2, C_3)	1.406	1.408	1.406	1.407	/
(C_1, C_2)	1.398	1.392	1.397	1.390	/
(C_1, H_{11})	1.089	1.086	1.087	1.088	/
Complexe du tungstène					
Méthode / Distance	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**	**Valeurs expérimentales**
(W, C_{14})	1.969	1.997	**2.026**	1.988	**2.070**
(W, C_1)	2.325	2.442	2.426	2.378	**2.046**
(C_{13}, O_{16})	1.159	1.163	1.166	1.160	**1.150**
(C_2, C_3)	1.403	1.404	1.407	1.404	/
(C_1, C_2)	1.392	1.397	1.394	1.396	/
(C_1, H_{11})	1.089	1.088	1.087	1.086	/

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Dans ce tableau (1), toutes les distances internucléaires pour les trois complexes obtenues avec différentes fonctionnelles sont très proches. La liaison Cr-C_{14} est mieux décrite par la fonctionnelle LDA. Elle est en accord avec la valeur expérimentale dont elle est surestimée de 0.023Å. Cette liaison donne une même valeur pour les deux fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE (1.855Å).

La liaison Mo-C_{14} est mieux décrite par la fonctionnelle GGA-BLYP, et la liaison W-C_{14} par la fonctionnelle GGA-PW91. Ses valeurs calculées sont respectivement inferieure de 0.058Å et de 0.044Å par rapport aux valeurs expérimentales. La liaison Cr-C_{14} est plus courte par rapport aux deux autres liaisons des complexes du Mo et du W.

La liaison Cr-C_1 est bien décrite par la fonctionnelles GGA-BLYP, Elle est en accord avec la valeur expérimentale de 0.191Å. Les valeurs obtenues pour les liaisons Mo-C_1 et W- C_1 sont toutes très éloignées par rapport à la valeur expérimentale de 1.109 et 0.396Å, respectivement.

Pour la liaison C_{13}-O_{16}, les valeurs données par toutes les fonctionnelles et pour les trois complexes sont plus longues de 0.01Å par rapport à la valeur expérimentale.

Les liaisons simples C_2-C_3 antracycliques sont toutes aux environs de 1.400Å, tandis que les liaisons doubles C_1=C_2 sont en moyenne égales à 1.390Å.

Les valeurs obtenues pour la liaison C_1-H_{11} sont presque identiques pour toutes les fonctionnelles et dans les trois complexes. Elles sont estimées à 1.087Å.

2.2.2 Propriétés électroniques :

Dans cette partie, nous présentons les énergies électroniques totales des orbitales frontières et les charges de Hirshfeld des métaux, du carbone et de l'oxygène des trois complexes.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2.2.a) Energie électronique :

Tableau 2: Energie totale en (eV) obtenue avec la fonctionnelle utilisée.

Méthode Complexe	LDA	GGA-BLYP	GGA-PW91	GGA-PBE
Complexe du Cr	**-141.512**	-132.123	-141.312	- 141.375
Complexe du Mo	**-142.072**	-132.679	-141.456	-141.966
Complexe du W	-142.909	-133.276	**-143.185**	-142.785

Dans les complexes du chrome et du molybdène, la fonctionnelle LDA donne la valeur la plus basse de l'énergie électronique totale. Par contre pour le complexe du tungstène, la fonctionnelle qui donne la valeur la plus basse est la GGA-PW91.

Dans le complexe du chrome, les deux fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE donnent des valeurs très proches.

2.2.2.b) Niveaux énergétiques des orbitales frontières :

Tableau 3 : Énergie en (eV) des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et leurs gaps.

Complexe du chrome				
Méthode	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**
HOMO	-5.445	-4.823	-5.181	-5.125
LUMO	-2.138	-1.960	-2.068	-2.013
GAP	**3.307**	2.863	3.113	3.112
Complexe du molybdène				
Méthode	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**
HOMO	-5.441	-4.846	-5.183	-5.125
LUMO	-2.422	-2.216	-2.321	-2.263
GAP	3.019	**2.630**	2.862	2.862
Complexe du tungstène				
Méthode	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**
HOMO	-5.480	-4.934	-5.245	-5.188
LUMO	-2.473	-2.259	-2.394	-2.324
GAP	3.007	2.675	2.851	2.864

Dans les trois complexes, le gap le plus important est obtenu avec la fonctionnelle LDA, et les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE ont données des écarts énergétiques très proches en énergies.

Le gap le plus important est obtenu avec le complexe du chrome (3.307eV) et par la fonctionnelle LDA, tandis que le plus faible est obtenu avec le complexe du molybdène (2.630 eV) et par la fonctionnelle GGA-BLYP. Par conséquent, la stabilité croit avec l'écart énergétique.

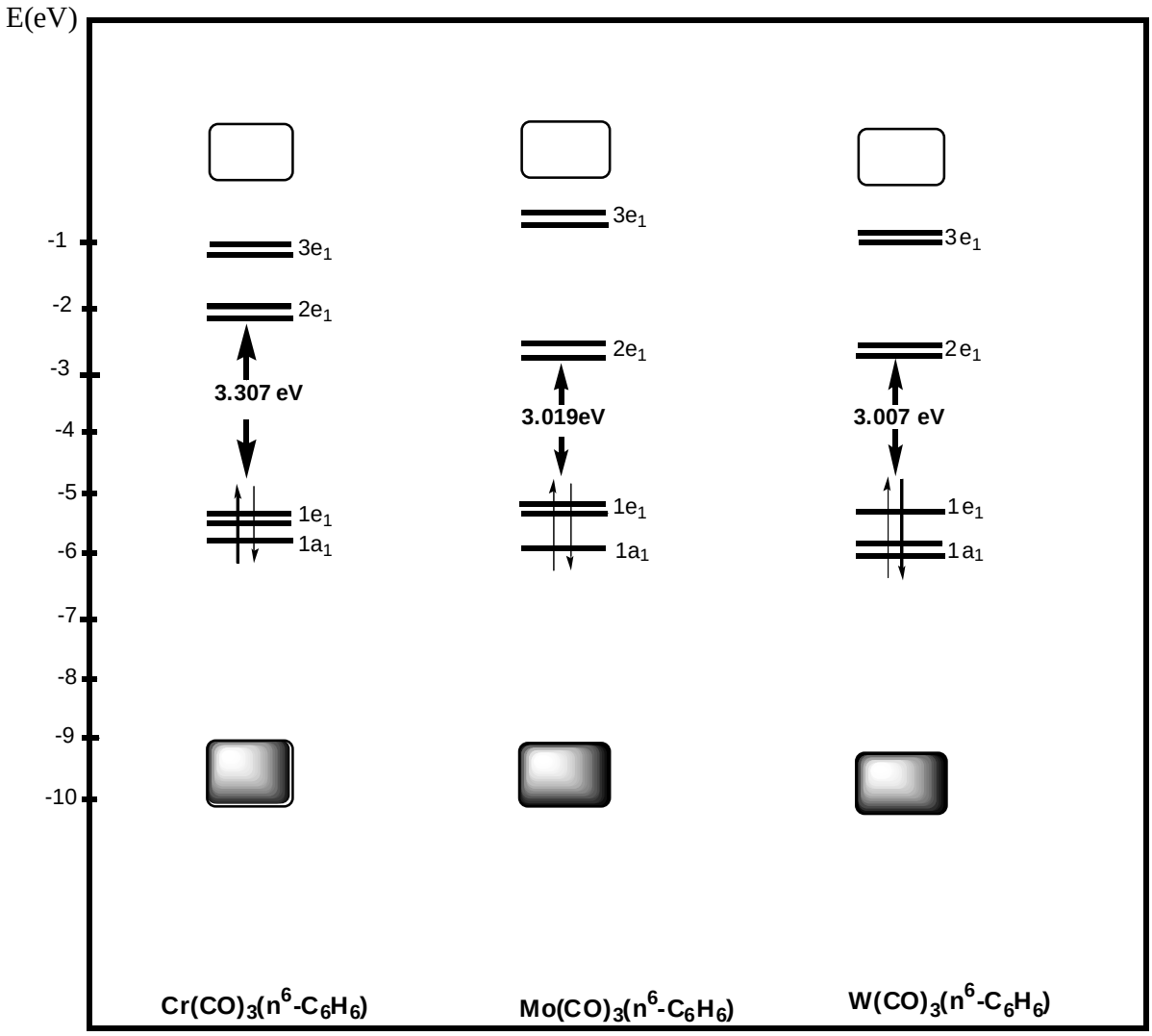


Figure 4: Diagramme orbitalaire calculé en DFT avec la fonctionnelle LDA des complexes de type $[M(CO)_3(\square^6\text{-}C_6H_6)]$, (M=Cr, Mo et W).

L'analyse du diagramme orbitalaire des trois complexes (figure 4) montre un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (3.307 eV, 3.019 eV et 3.007eV), ce qui explique une bonne stabilité de ces complexes.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.2.2.c) Les charges de Hirshreld :

Tableau 4: Charges de Hirshfeld.

Complexe du chrome				
Méthode / Atome	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**
Cr	0.286	**0.304**	**0.304**	0.299
C_5 du cycle	-0.055	-0.042	-0.046	-0.046
C_{14} du CO	0.015	0.012	0.010	0.009
O_{16}	-0.146	-0.155	-0.148	-0.148
Complexe du molybdène				
Méthode / Atome	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**
Mo	0.212	0.294	0.254	0.213
C_5 du cycle	-0.050	-0.038	-0.004	0.046
C_{14} du CO	0.012	0.009	0.009	0.010
O_{16}	-0.146	-0.159	-0.148	-0.148
Complexe du tungstène				
Méthode / Atome	**LDA**	**GGA-BLYP**	**GGA-PW91**	**GGA-PBE**
W	0.141	0.178	0.076	0.152
C_5 du cycle	-0.046	-0.030	-0.030	-0.036
C_{14} du CO	0.043	0.038	0.040	0.039
O_{16}	-0.146	-0.151	-0.143	-0.150

L'étude des charges atomiques nettes sur ces trois complexes neutres montre que le chrome possède une charge plus positive (0.304) calculée par les deux fonctionnelles GGA-BLYP et GGA-PW91 (voir tableau 4).

L'étude des charges atomiques nettes sur ces trois complexes neutres montre que le chrome possède une charge plus positive (0.304) calculée par les deux fonctionnelles GGA-BLYP et GGA-PW91 (voir tableau 4 et figure 5).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Pour les trois complexes, la fonctionnelle LDA prévoit une forte charge positive sur les atomes de carbone du carbonyle et une forte charge négative sur les atomes de carbone du cycle benzénique.

L'atome d'oxygène possède des charges négatives et presque identiques dans les trois complexes et pour toutes les fonctionnelles.

Quelque soit le modèle, la charge de l'atome de carbone du cycle benzénique est plus négative que celle du carbonyle CO. Ce résultat montre que l'interaction entre les atomes métalliques et le cycle benzénique est plus forte et présente un caractère ionique. Ce caractère est plus important avec l'atome du chrome (liaison ionique forte).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

3. Mode de liaison (Analyse de décomposition d'énergie) dans les complexes de type $[M(CO)_3(\square^6\text{-}C_6H_6)]$, avec M=Cr, Mo et W :

Les travaux principaux des analyses des liaisons sont les analyses de décomposition d'énergie, puisque l'énergie est le facteur crucial pour la structure et la réactivité, ces analyses peuvent être bien utiles pour obtenir les informations sur la force d'entrainement menant la géométrie et la réactivité moléculaire. Cette méthode a été à l'origine développée par Morokuma [12] et plus tard modifiée par Ziegler et Rauk [13]. La méthode de décomposition d'énergie concerne un calcul DFT effectuée sur chacun des deux fragments isolés.
Le centre d'analyse de la liaison est l'énergie d'interaction globale. Cette énergie peut être divisée en trois composants principaux:

$$\Delta E_{int}=\Delta E_{orb}+\Delta E_{elect}+\Delta E_{Pauli}=\Delta E_{orb+Pauli}+\Delta E_{elect} \qquad (1)$$

Où $\Delta E_{elestat}$ donne l'énergie électrostatique d'interaction entre les fragments, qui sont calculés par la distribution de la densité d'électrons des fragments. Cette énergie contient une contribution déstabilisante résultant de la répulsion entre les nuages électroniques et entre les noyaux des deux fragments, et une contribution stabilisante résultant de l'attraction entre le nuage électronique d'un fragment et le(s) noyau(x) de l'autre. La limite de stabilisation des interactions orbitalaires, ΔE_{orb} peut être assimilée, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, à la somme des interactions stabilisantes à 2 électrons-2orbitales. La troisième limite dans l'équation **(1)** ΔE_{Pauli}, se rapporte aux interactions répulsives entre les fragments, qui sont provoquées par le fait que deux électrons avec le même spin ne peuvent pas occuper la même région dans l'espace, est une composante déstabilisante. Dans le cadre de l'approximation monoélectronique, ce terme peut être grossièrement assimilé à la somme des répulsions à 4 électrons-2 orbitales entre les deux fragments.

On examine les complexes $M(CO)_3(\square^6\text{-}C_6H_6)$, avec M=Cr, Mo et W pour déterminer la nature de la liaison chimique avec une analyse de décomposition d'énergie entre les deux fragments $M(CO)_3$ (fragment métallique) et le benzène, dans laquelle la coupure de la liaison entre les deux fragments est de façon homolytique. Le tableau 5 donne les résultats du calcul.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Tableau 5: Les valeurs des énergies d'interaction globale, électrostatique, orbitalaire et de pauli en eV des complexes $M(CO)_3(\square^6\text{-}C_6H_6)$, avec M=Cr, Mo et W.

Energie / Complexe	ΔE_{elect}	ΔE_{orb}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{int}
Complexe du chrome	-3.633	-4.883	5.978	-2.538
Complexe du molybdène	-3.838	-4.181	6.103	-1.916
Complexe du tungstène	**-4.710**	-4.973	7.415	-2.268

Les termes $\Delta E_{orb+pauli}$ sont tous déstabilisants. Ceci peut s'expliquer par le fait que la stabilisation des 2 électrons associés à la formation de la liaison métal-benzène n'est pas suffisante pour compenser les répulsions à 4 électrons-2orbitales. Cette déstabilisation est contrebalancée par le terme ΔE_{elect} qui prédomine largement, en accord avec le caractère ionique de cette liaison. La stabilisation électrostatique est plus forte dans le complexe du tungstène (ΔE_{elect}= -4.710 eV).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

4. Migration haptotropique dans les complexes [M(CO)$_3$(□^{6}-C$_6$H$_6$)] avec M= Cr, Mo et W:

Le complexe formé par les fragments M(CO)$_3$, avec M=Cr, Mo et W et le cycle benzénique, subit des □^{6}-□^{6} réversibles (figure 6). Pendant ce réarrangement intramoléculaire, la rotation des fragments M(CO)$_3$ génère différentes conformations. Ce processus est illustré par la figure 7.

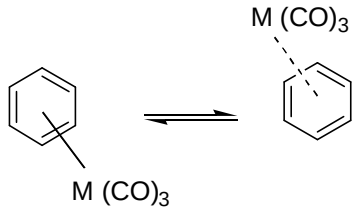


Figure 6: Migration haptotropique □^{6}-□^{6} dans les complexes [(□^{6}–benzène)M(CO)$_3$].

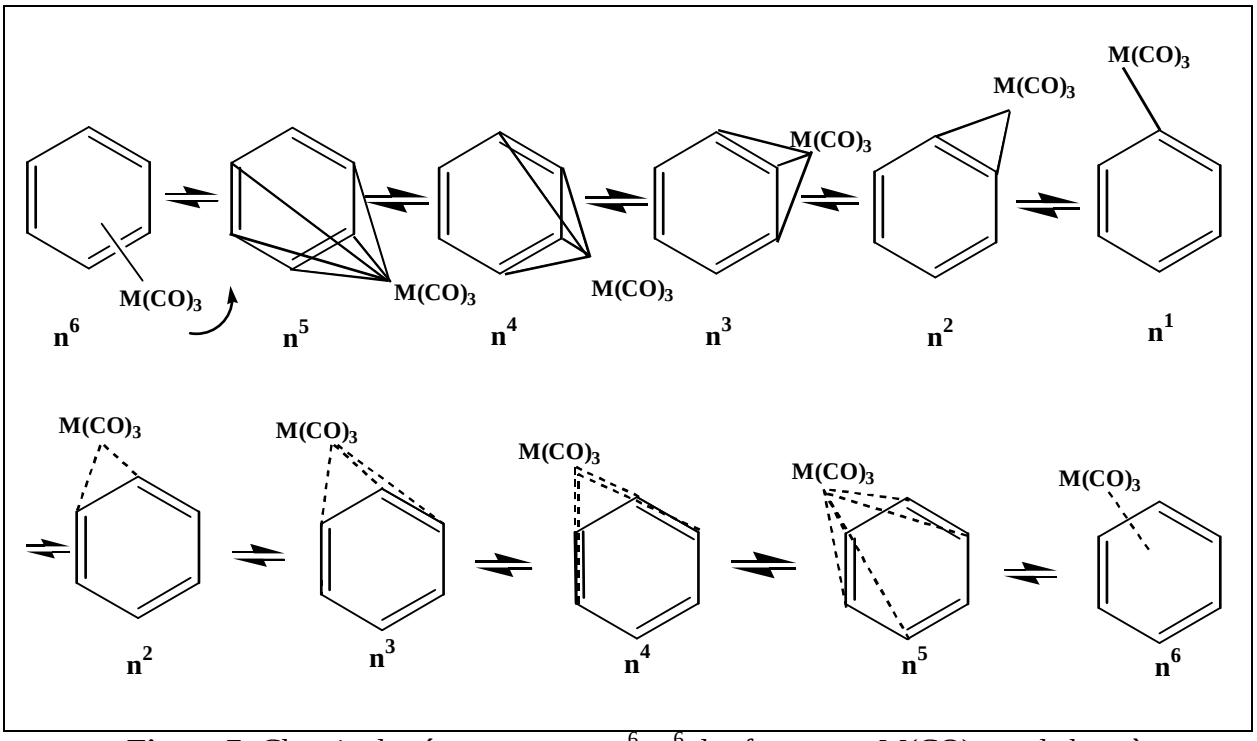


Figure 7: Chemin du réarrangement □^{6}-□^{6} des fragments M(CO)$_3$ sur le benzène.

Pour les trois complexes, lorsque le fragment $M(CO)_3$ migre, on passe de l'état initial $\square^6$ à l'état final avec une augmentation très importante de l'énergie de liaison (voir les figues 7, 8 et 9).

Pour le complexe du chrome, on observe que les passages $\square^4(\theta=112°)\rightarrow\square^3(\theta=132°)$, $\square^1(\theta=172°)\rightarrow\square^2(\theta=192°)$ et $\square^5(\theta=242°)\rightarrow\square^6(\theta=252°)$ sont très faciles avec des écarts énergétiques très petits de (12.537, 10.256 et 3.849 Kcal/mol, respectivement) (voir figure 7). Le passage d'un état vers l'autre provoque un allongement dans les liaisons Cr-C, par exemple dans la liaison Cr-C_3 de 0.022Å (passage $\square^4(\theta=112°)\rightarrow\square^3(\theta=132°)$) (voir tableau 6).

Le passage $\square^3(\theta=132°)\rightarrow\square^2(\theta=152°)\rightarrow\square^1(\theta=172°)$ et $\square^2(\theta=192°)\rightarrow\square^4(\theta=232°)\rightarrow\square^5(\theta=242°)$ conduit à deux états de transition $\square^2(\theta=152°)$ et $\square^4(\theta=232°)$ correspondant à la rotation du fragment $Cr(CO)_3$ de l'état initial à l'état final avec des énergies d'activations très importantes de (142.292 et 103.159 Kcal/mole, respectivement) (voir figure 7).

Pour le complexe du molybdène, on observe que les passages $\square^6(\theta=73°)\rightarrow\square^5(\theta=93°)$ et $\square^1(\theta=173°)\rightarrow\square^2(\theta=193°)$ sont très difficiles avec des écarts énergétiques très importants de (98.532 et 97.508 Kcal/mole, respectivement). Les passages $\square^4(\theta=233°)\rightarrow\square^5(\theta=243°)\rightarrow\square^6(\theta=253°)$ sont très faciles avec des écarts énergétiques de (3.019 et 6.545 Kcal/mole) (voir figure 8).

Un allongement très important de la liaison Mo-C (benzène) est observé lors le passage d'un état vers l'autre, par exemple dans le passage $\square^1(\theta=173°)\rightarrow\square^2(\theta=193°)$ (Mo-C_2 et Mo-C_3 de 0.104 et 0.387 Å, respectivement) (tableau 6).

Nous avons trouvé trois états de transition correspondant au mouvement de rotation du fragment $Mo(CO)_3$ de l'état initial à l'état final : état $\square^4(\theta=113°)$, $\square^2(\theta=153°)$ et $\square^3(\theta=223°)$ avec des énergies d'activations très importantes de (210.442, 224.201 et 40.654 Kcal/mole) (voir figure 8).

Les passages □^{5}(ɵ=89°)→□^{4}(ɵ=109°)→□^{3}(ɵ=129°)→□^{2}(ɵ=149°) dans le complexe du tungstène sont tous très faciles avec des écarts énergétiques très petits de (18.184, 6.275 et 3.576 Kcal/mole, respectivement) (voir figure 9).

Les passages □^{2}(ɵ=189°)→□^{3}(ɵ=219°)→□^{4}(ɵ=229°) sont très difficiles avec des écarts énergétiques très importants de (124.054 et 134.026 Kcal/mole, respectivement).

Un allongement très important de la liaison W-C (benzène) est observé lors le passage d'un état vers l'autre, par exemple dans le passage □^{4}(ɵ=173°)→□^{3}(ɵ=193°) (dans les liaisons W-C_2 et Mo-C_3 de 1.120 et 0.883 Å, respectivement) et dans le passage □^{3}(ɵ=129°)→□^{2}(ɵ=149°) (dans les liaisons W-C_2 et Mo-C_3 de 0.438 et 0.185 Å, respectivement) (tableau 6).

Nous avons trouvé deux états de transition correspondant au mouvement de rotation du fragment $W(CO)_3$ de l'état initial à l'état final : état □^{1}(ɵ=169°) et □^{5}(ɵ=239°) avec des énergies d'activations très importantes de (180.481 et 314.96 Kcal/mole) (voir figure 9).

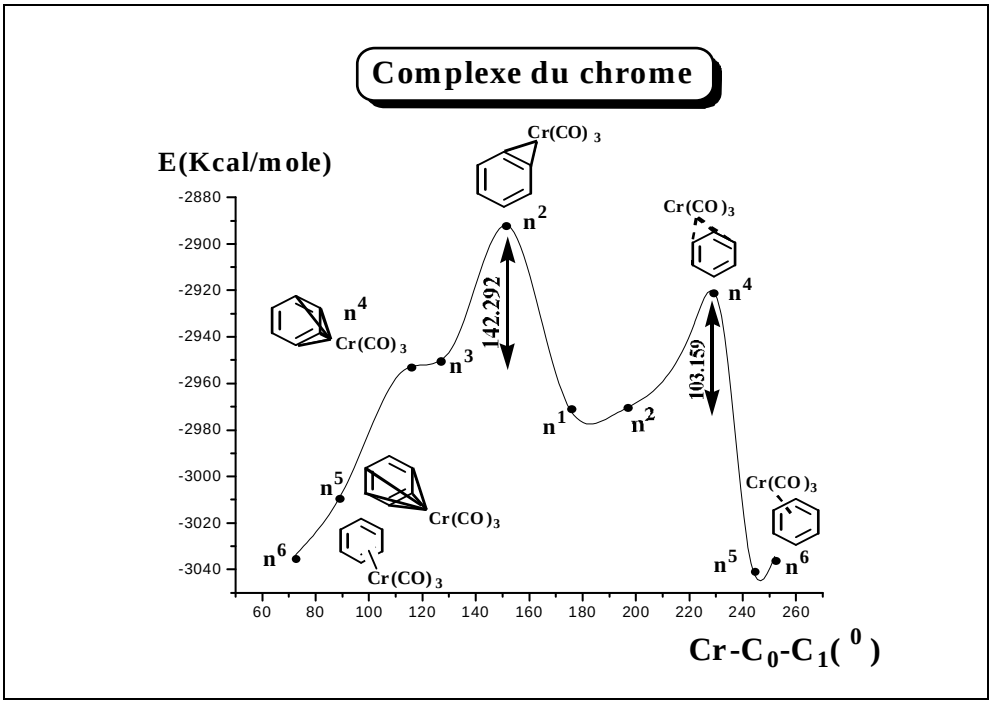


Figure 7: Profil énergétique de la migration haptotropique du fragment $Cr(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique.

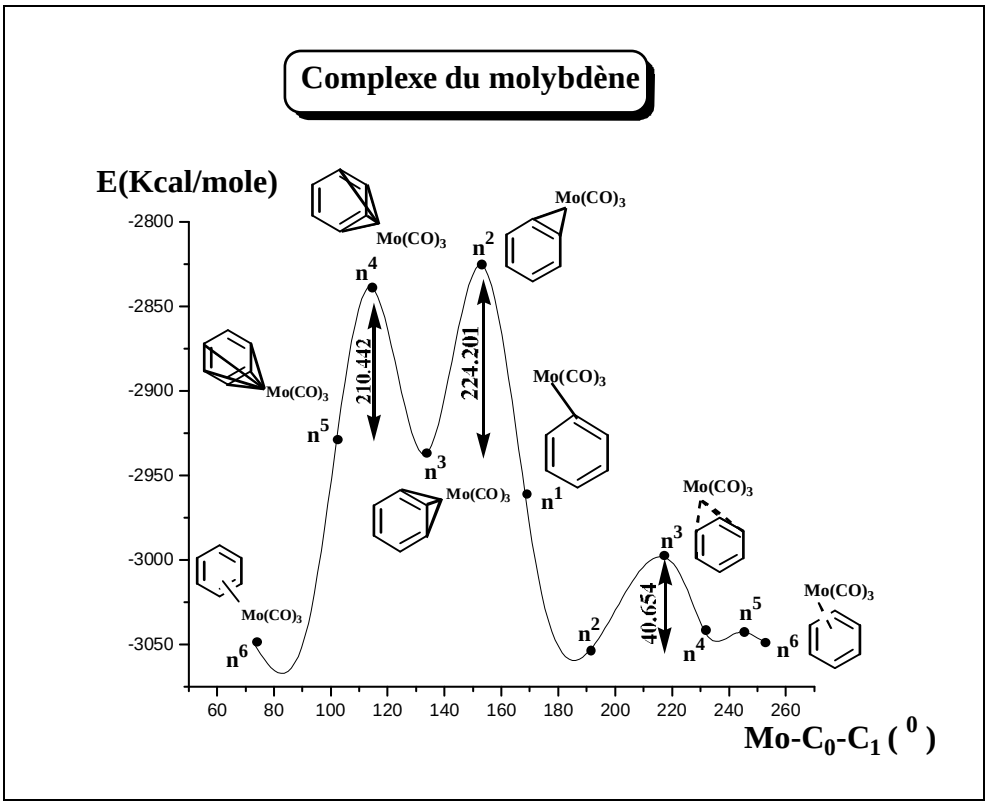


Figure 8: Profil énergétique de la migration haptotropique du fragment $Mo(CO)_3$ au travers du cycle benzénique.

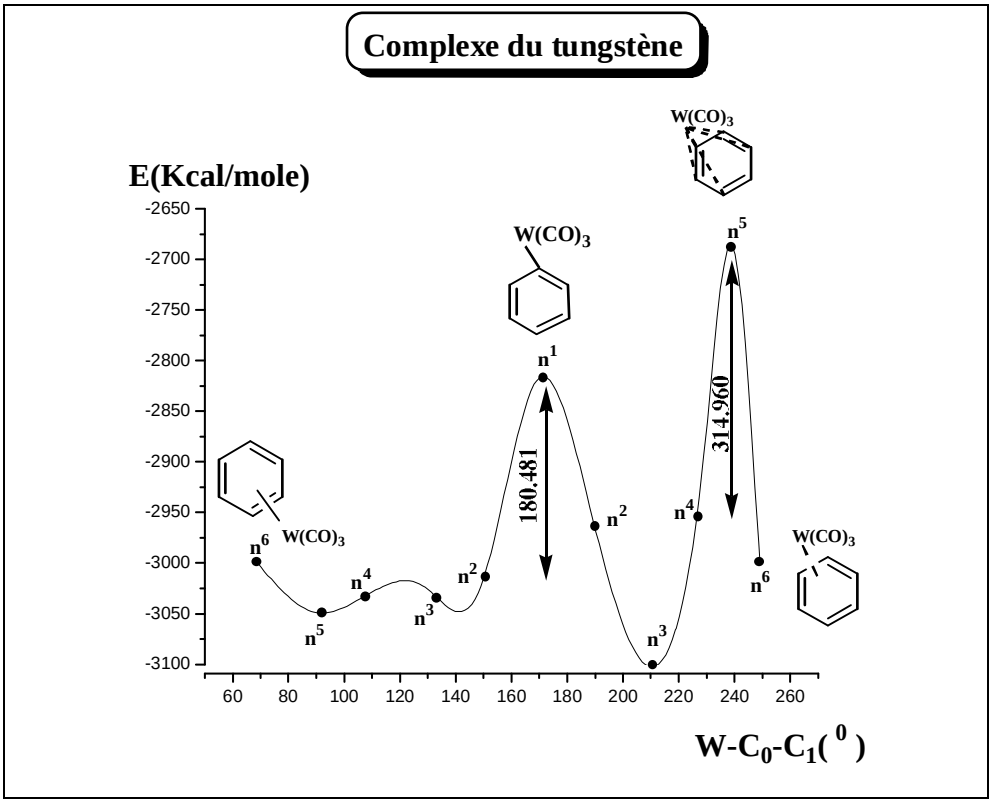


Figure 9: Profil énergétique de la migration haptotropique du fragment $W(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Tableau 6: Les principaux résultats de la migration haptotropique des fragments $M(CO)_3$ (M=Cr, Mo et W) au travers du cycle benzénique.

	Complexe du chrome		**Complexe du molybdène**		**Complexe du tungstène**	
Etat	**Angle $Cr-C_0-C_1$ (°)**	**Distance (Å)**	**Angle $Mo-C_0-C_1$ (°)**	**Distance (Å)**	**Angle $W-C_0-C_1$(°)**	**Distance (Å)**
η^6	72	$Cr-C_0$=2.251	73	$Mo-C_0$=2.001	69	$W-C_0$=2.028
η^5	92	$Cr-C_5$=2.265	93	$Mo-C_5$=2.025	89	$W-C_5$=2.132
η^4	112	$Cr-C_2$=2.271 $Cr-C_3$=2.350	113	$Mo-C_2$=2.430 $Mo-C_3$=2.437	109	$W-C_2$=2.292 $W-C_3$=2.562
η^3	132	$Cr-C_2$=2.278 $Cr-C_3$=2.372 $Cr-C_4$=2.383	133	$Mo-C_2$=3.089 $Mo-C_3$=3.351 $Mo-C_4$=2.418	129	$W-C_2$=3.412 $W-C_3$=3.445 $W-C_4$=2.654
η^2	152	$Cr-C_2$=3.760 $Cr-C_3$=2.891 $Cr-C_4$=2.720 $Cr-C_5$=2.426	153	$Mo-C_2$=3.256 $Mo-C_3$=3.491 $Mo-C_4$=2.725 $Mo-C_5$=2.432	149	$W-C_2$=3.850 $W-C_3$=3.630 $W-C_4$=2.847 $W-C_5$=2.397
η^1	172	$Cr-C_0$=2.850 $Cr-C_1$=2.832 $Cr-C_2$=3.849 $Cr-C_3$=3.223 $Cr-C_4$=2.789 $Cr-C_5$=2.526	173	$Mo-C_0$=2.420 $Mo-C_1$=2.417 $Mo-C_2$=3.469 $Mo-C_3$=3.635 $Mo-C_4$=2.890 $Mo-C_5$=2.587	169	$W-C_0$=2.732 $W-C_1$=2.612 $W-C_2$=3.921 $W-C_3$=3.846 $W-C_4$=2.881 $W-C_5$=2.598
η^2	192	$Cr-C_2$=3.522 $Cr-C_3$=3.025 $Cr-C_4$=2.520 $Cr-C_5$=2.369	193	$Mo-C_2$=3.365 $Mo-C_3$=3.248 $Mo-C_4$=2.638 $Mo-C_5$=2.284	189	$W-C_2$=3.758 $W-C_3$=3.720 $W-C_4$=2.635 $W-C_5$=2.420
η^3	222	$Cr-C_2$=2.865 $Cr-C_3$=2.836 $Cr-C_4$=2.325	223	$Mo-C_2$=3.134 $Mo-C_3$=2.935 $Mo-C_4$=2.424	219	$W-C_2$=3.364 $W-C_3$=3.502 $W-C_4$=2.214
η^4	232	$Cr-C_2$=2.598 $Cr-C_3$=2.423	233	$Mo-C_2$=2.987 $Mo-C_3$=2.400	229	$W-C_2$=2.795 $W-C_3$=2.640
η^5	242	$Cr-C_5$=2.272	243	$Mo-C_5$=2.022	239	$W-C_5$=2.204
η^6	252	$Cr-C_0$=2.251	253	$Mo-C_0$=2.001	249	$W-C_0$=2.028

Le tungstène (W) donne le chemin le plus difficile, avec deux états de transition et une énergie d'activation globale égale à 495 Kcal/mole.

Pour le composé à base de molybdène, les résultats obtenus ne sont très différents, trois états de transition avec une énergie d'activation totale de 475 Kcal/mole, sont nécessaires pour le passage de l'état initial à l'état final.

Le réarrangement le plus facile est obtenu avec le chrome (Cr), seulement deux états de transition et une énergie d'activation totale de 245 Kcal/mole, environ la moitié d'énergie utilisée dans les deux cas précédents.

Tableau 7: Energie d'activation et interne (E_a et ΔG) en Kcal/mole et l'entropie ΔS en (cal/mole.K^{-1}) pour la migration haptotropique des fragments $M(CO)_3$ au travers du cycle benzénique

Energie / **Complexe**	**E_a**	**ΔG**	**ΔS**
Complexe du chrome	142.292 103.159	85.037	103.868
Complexe du molybdène	210.442 224.201 40.654	84.268	109.690
Complexe du tungstène	180.481 314.960	84.461	110.585

Les passages des fragments $M(CO)_3$ d'un côté à l'autre du benzène sont thermodynamiquement très difficiles avec des énergies internes positives et très grandes (tableau 7).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

5. Détails des calculs :

Les calculs DFT ont été effectués avec le programme ADF. Les procédures de calcul d'optimisation de structures utilisées avec la fonctionnelle LDA (de l'anglais Local Density Approximation) proposée par Vosko-Wilk-Nusair, des corrections non locales sur l'échange et la corrélation ont été appliquées en utilisant respectivement les fonctionnelles GGA-BLYP, GGA-PW91 et GGA-PBE. Les bases utilisées sont de type slatérienne triple-ζ pour les orbitales de valence de l'ensemble des atomes. Des corrections relativistes de type ZORA ont été utilisées pour les trois systèmes (du chrome, du molybdène et du tungstène). Le mode de la liaison est déterminé par la méthode de fragmentation (analyse de décomposition d'énergie).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

6. Conclusion :

Les calculs DFT effectuées sur les trois les complexes avec les deux fonctionnelles : LDA et GGA (BLYP, PW91 et PBE), ont montré que les différences dans les longueurs des liaisons M-C(CO) et M-C(benzène) peuvent être attribuées en partie à la nature des atomes métalliques.

Concernant les paramètres électroniques, nous avants pu constater que l'utilisation de la fonctionnelle LDA donne la meilleure énergie électronique totale pour le complexe du chrome et de molybdène. Pour le tungstène l'utilisation de la fonctionnelle PW91 donne les meilleurs résultats.

La fonctionnelle LDA fournit des écarts énergétiques notés gap, élevés pour les trois complexes. Le plus fort est obtenu avec le complexe du chrome (3.307 eV).

L'analyse des charges de Hirshfeld montre l'existence d'une liaison ionique entre les centres métalliques de ces complexes et les atomes de carbone du benzène. Cette liaison est plus forte dans le complexe du chrome puisqu' il possède la plus grande charge positive sur le chrome (0.304).

L'analyse de décomposition d'énergie montre l'existence d'une attraction électrostatique entre les centres métalliques de ces complexes et le cycle benzénique et il apparait que le caractère de la liaison M-C est ionique pour tous les complexes. La stabilisation électrostatique est plus forte dans le complexe du tungstène (ΔE_{elect}= -4.710 eV).

les profils énergétiques qui produits à la migration haptotropique des fragments $Cr(CO)_3$, $Mo(CO)_3$ et $W(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique montrent que le mécanisme le plus difficile est obtenu avec le complexe du tungstène, tandis que le mécanisme le plus facile est obtenu avec le complexe du chrome.

Les passages des fragments $M(CO)_3$ d'un côté à l'autre du cycle benzénique sont thermodynamiquement très difficiles avec des énergies internes élevées et positives.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

7. Références:

[1] H. Le Bozec, D. Touchard, P.H. Dixneuf – Organometallic Chemistry of Arene Ruthenium and Osmium Complexes, *Advan. Organomet. Chem.*, rédacteurs : F.G.A. Stone, R. West ; Academic Press, New York, 29, 163 **(1989)**.

[2] A. Arrais, E. Diana, G. Gervasio, R. Gobetto, D. Marabello, P.L. Stanghellini, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1505 **(2004)**.

[3] Z.Y. Own, S.M. Wang, J.F. Chung, D.W. Miller, P.P. Fu, Inorg. Chem. 32, 152 **(1993)**.

[4] K.K. Baldridge, M. Nambu, J.S. Siegel, Helv. Chim. Acta 86, 1587 **(2003)**.

[5] S.M. Hubig, S.V. Lindeman, J.K. Kochi, Coord. Chem. Rev. 200, 831 **(2000)**.

[6] H. Toube – Chemistry of Ru^{II} and Os^{II} Amines, *Pure Appl. Chem.* 51, 901 **(1979)**; W.D. Harman, H. Toube – Synthesis of $[Os(NH_3)_5(\square^2\text{-TMB})]^{2+}$: A Valuable Precursor for Pentaammineosmium (II) Chemistry, *Inorg. Chem.* 26, 2917 **(1987)**; *J. Am. Chem. Soc.* 109, 108 **(1987)**, 8223 **(1883)** et **(1986)**.

[7] (a) Y. Oprunenko, S. Malyugina, P. Nesterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, J.Organomet. Chem. 597, 42 **(2000)**; (b) K.H. D□tz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nattinen, J. Organomet. Chem. 671, 58 **(2003)**.

[8] S. Ketrat, S. Müller, M. Dolg, J. Phys. Chem. A 111, 6094 **(2007)**.

[9] O. Joistgen, A. Pfletschinger, J. Ciupka, M. Dolg, M. Nieger, G. Schnakenburg, R. Fr□hlich, K.H. D□tz, Organometallics, **(2009)**.

[10] J.F. Schneider, K. N□ttinen, B. Lewall, M. Nieger, M. Niecke, K.H. D□tz, Eur. J. Org. Chem. 1541 **(2005)**.

[11] (a) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. Van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, J. Comput. Chem. 22, 931 **(2001)**; (b) F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, Rev. Comput. Chem. 15, 1 **(2000)**.

[12] (a) K. Morokuma, J. chim. Phys. 55, 1236 **(1971)**; (b) K. Kitaura, K. Morokuma, international. J. Quantum chim. 10, 325 **(1976)**.

[13] T. Ziegler, A. Rauk, Theoret. Chim. Acta 46, 1 **(1977)**.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Chapitre IV

Migration haptotropique du fragment $Cr(CO)_3$ au travers de la molécule d'œstradiol

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

1. Introduction :

La chimie bio-organométallique structurale liée à de nombreuses applications sur les complexes métalliques comprenant des liaisons métal-carbone pour des buts biologiques [1]. La préparation de ces complexes et d'une grande importance car ils peuvent interagir avec des molécules biologiques comme les enzymes [2]. Le professeur Gérard Jaouen à Paris, a fait une série d'études de l'activité biochimique des organométalliques des dérivés des hormones stéroïdes [3]. Ces hormones constituées de quatre cycles et les noyaux contiennent 17 atomes de carbone dans lesquels trois cycles à six atomes et un cycle à cinq atomes de carbone (Figure 1). On peut modifier ces noyaux dans les différents composés de stéroïdes, par exemple, l'addition d'un groupe hydroxyle, un groupe carbonyle ou un cycle à double liaison. Les stéroïdes reliés principalement en structure, mais sont très différents au niveau des fonctions. Les petits changements dans la structure du stéroïde amène à de grands changements dans l'action hormonale.

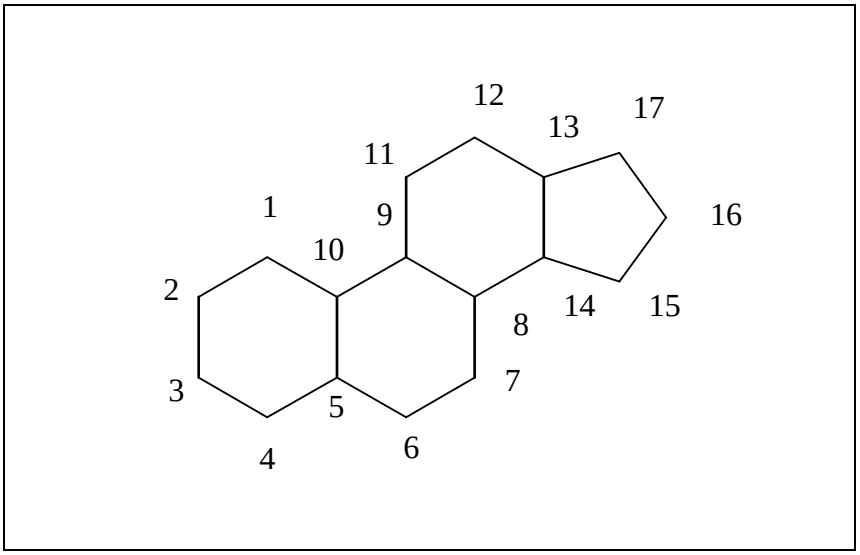


Figure 1: Les noyaux des cycles du stéroïde.

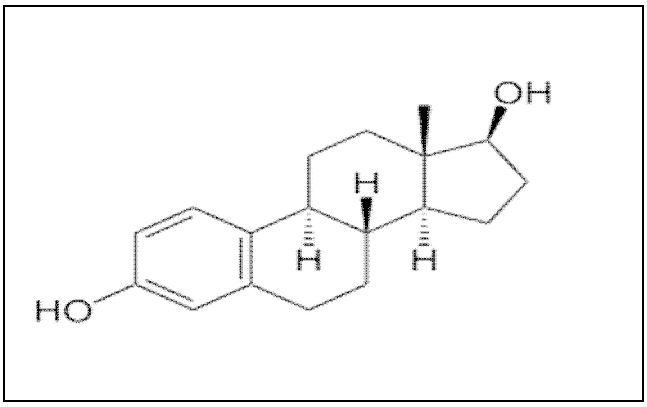


Figure 2: Structure de l'œstradiol.

L'œstradiol synthétisé à partir de la testostérone par l'aromatisation du cycle A (Figure 3). La testostérone est synthétisée dans les testes de cholestérol (Figure 4).

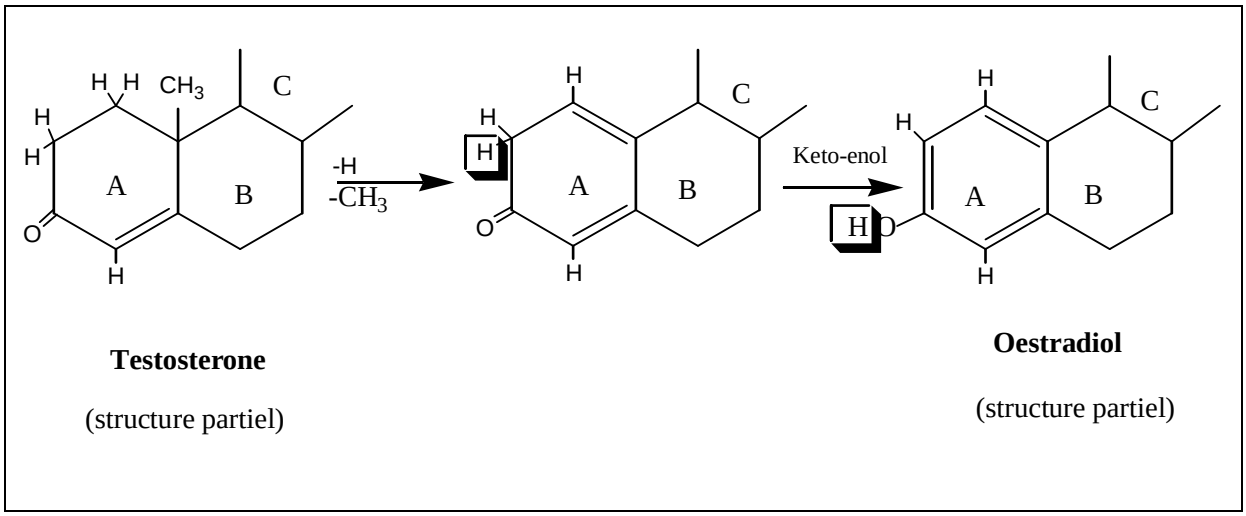


Figure 3: La synthèse de l'œstradiol par l'aromatisation du cycle A.

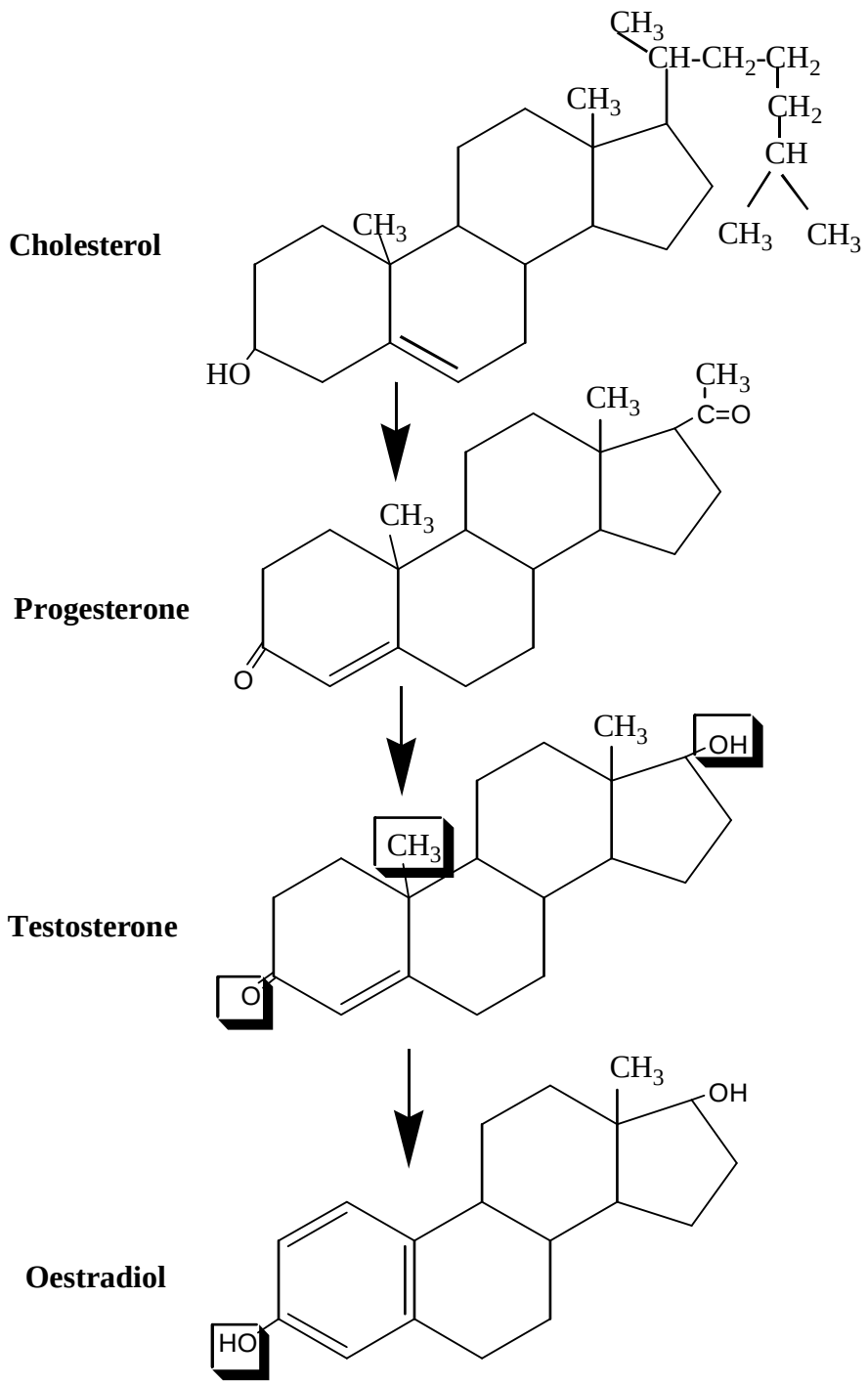
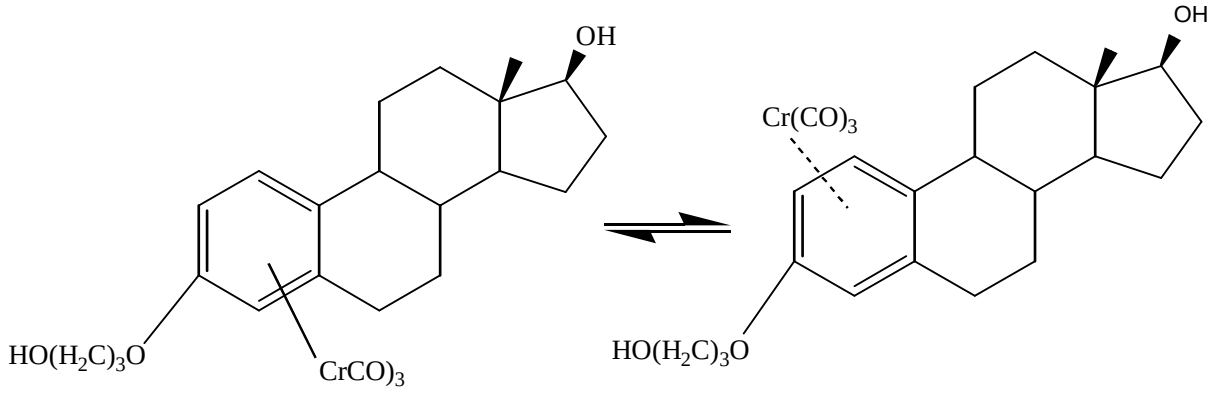


Figure 4 : Les structures des différents stéroïdes

Les déplacements haptotropiques des fragments ML_n, tels que $(C_5H_5)Fe$, $Mn(CO)_3$ ou $Cr(CO)_3$, au travers des maillages en carbone polycyclique, font l'objet actuellement d'études expérimentales et théoriques [4-5]. Un intérêt particulier a été porté à l'étude du fragment $Cr(CO)_3$, pour ses propriétés inhabituelles, en particulier son potentiel analytique qui a été démontré pour la première fois en 1985 dans le cas d'une liaison d'une hormone à son récepteur spécifique [6].



Isomère α **Isomère β**

Figure 5 : La complexation du fragment $Cr(CO)_3$ avec le cycle aromatique de l'œstradiol.

La présence du groupement phénol rend le composé instable et inutilisable biologiquement. De plus le groupement phénol est essentiel pour la liaison de l'hormone à son récepteur. L'éloignement du groupement OH en utilisant une chaine de 3 carbones produit 2 diastéréoisomères stables α et β (Figure 5). L'isomère β dans lequel $Cr(CO)_3$ se trouve dans la même face que les groupements 17β-OH et 13β-CH_3 montre une faible reconnaissance pour le récepteur ostrogénique alors que la reconnaissance est bien meilleure pour l'isomère α.

Notre travail consiste en une analyse des orbitales frontières des deux isomères α et β, ensuite une étude comparative. Enfin, nous aborderons le mécanisme du réarrangement haptotropique.

2. Analyse en DFT :

Un calcul a été effectué sur les deux isomères α et β par l'utilisation de la méthode de la fonctionnelle de densité, la fonctionnelle GGA-PW91 et la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6 et à l'aide du logiciel ADF.

2.1 Géométries optimisées :

2.1.1 Calcul de fréquence :

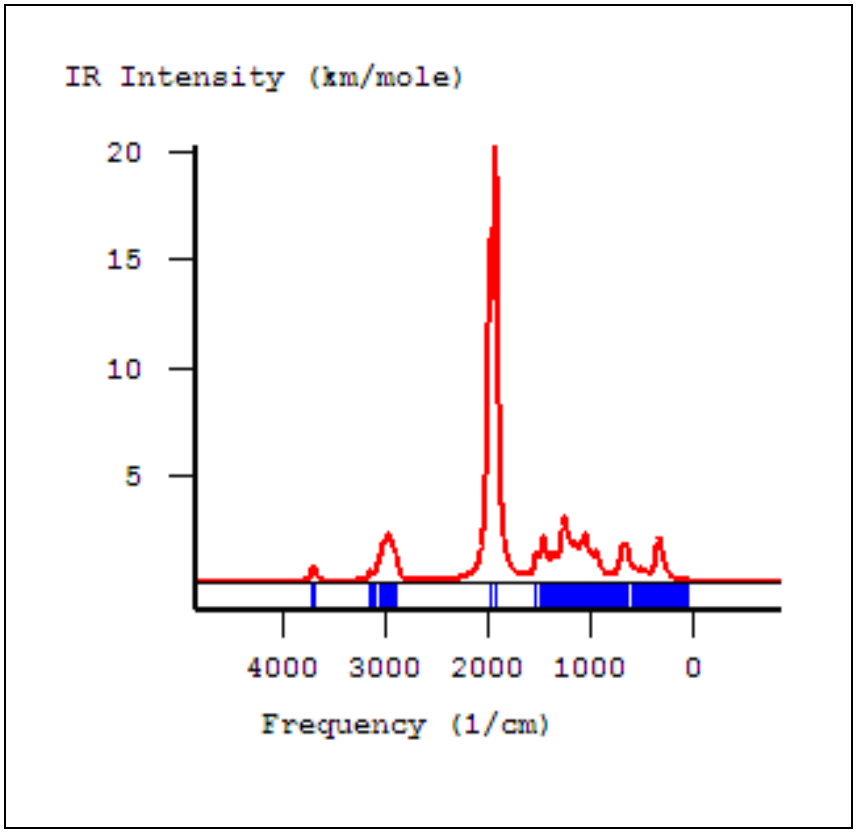


Figure 6 : l'intensité (IR) en fonction de la fréquence.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

D'après le calcul de la fréquence en méthode DFT avec le logiciel ADF, le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction des fréquences (cm^{-1}) présente des fréquences positives ; il n'y a aucune fréquence imaginaire (négative), ceci prouve que la géométrie de la molécule d'œstradiol est stable.

2.1.2 Les distances :

Tableau 1: Sélection de distances (Å) optimisées et expérimentales dans les isomères α et β.

	Isomère α	**Isomère β**
M-C du CO	1.855 **1.850**[a]	1.853 **1.850**[a]
M-C du benzène	2.265 **2.500**[a]	2.279 **2.500**[a]

[a] Valeurs expérimentales.

L'arrangement structural dans les deux isomères est semblable, cependant une liaison métal-carbone (M-C) du benzène plus courte dans l'isomère α (2.265Å) que dans l'isomère β (2.279Å) est observée. Cette liaison est plus courte dans les deux isomères respectivement, 0.221Å et 0.235Å par rapport à la valeur expérimentale 2.500 [2]. Les distances métal-carbone (carbone du monoxyde) sont semblables dans les deux isomères.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

2.1.3 Les charges de Hirshfeld :

Tableau 2 : Charges de Hirshfeld dans les isomères α et β

Isomère	Cr	C(CO)	C(benzène)	O(CO)	H(benzène)
Isomère α	**0.287**	0.006	**-0.064**	-0.206	0.048
Isomère β	**0.284**	0.002	**-0.065**	-0.203	0.065

Les résultats du tableau 2 montrent la présence d'une liaison ionique entre le fragment métallique $Cr(CO)_3$ et le cycle benzénique de l'œstradiol dans les deux formes α et β.

2.2 Orbitales moléculaires :

Les diagrammes DFT des orbitales moléculaires des deux isomères étudiés sont illustrés sur la figure 7. Les représentations des orbitales frontières sont données dans tableau 4.

Une similitude entre les deux diagrammes qui montrent la présence de trois orbitales, HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 détachées des autres orbitales. Un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes est calculé pour ces deux isomères (3.390 et 3.334 eV, respectivement). Le tableau 3 fournie la composition des orbitales moléculaires au voisinage de la HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et LUMO pour chaque isomère. L'analyse de la composition des HOMOs, montre une composition fortement métallique (63% pour l'OM 7a, 55% pour l'OM 8a, 56% pour l'OM 9a) dans l'isomère α et (54% pour l'OM 7a, 62% pour l'OM 8a, 58% pour l'OM 9a) dans l'isomère β. Pour les deux isomères l'orbitale moléculaire LUMO est de type π, possède un caractère carbone (du CO) majoritaire (77% pour l'isomère α) et (73% pour l'isomère β), antiliante entre les atomes de carbone du cycle benzénique, entre les atomes de carbones de ligand carbonyle CO, et liante entre le chrome et les atomes de carbone du carbonyle CO.

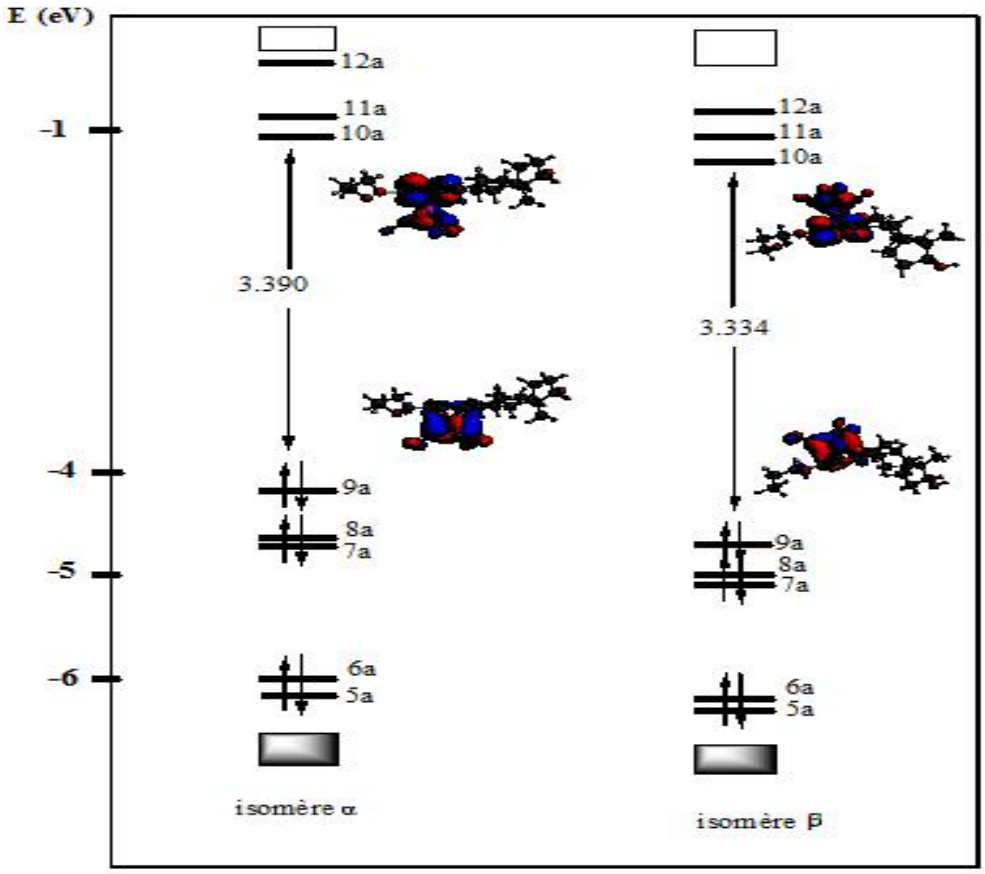


Figure 7: Diagramme orbitalaire en DFT des isomères α et β de la molécule d'œstradiol.

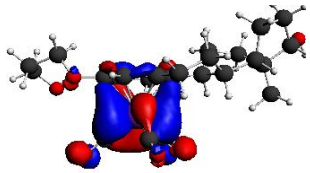
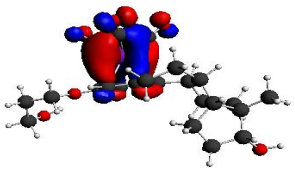
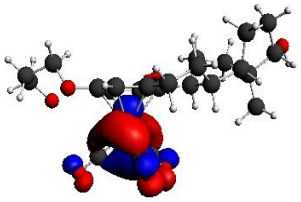
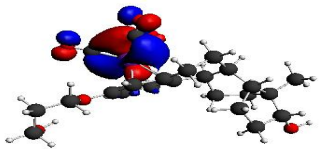
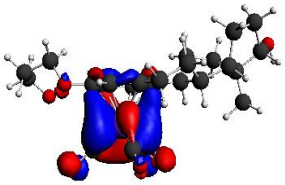
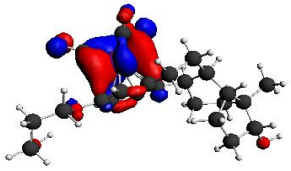
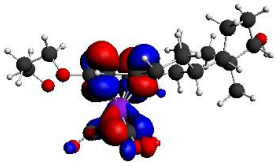
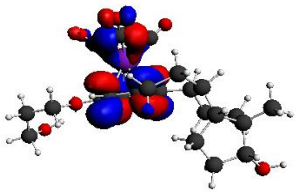
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Tableau 3: Energie (E, eV) et composition en pourcentage (%) de quelques orbitales moléculaires (OM) de la région HOMO-LUMO pour les deux isomères α et β.

Isomère **α**				
OM	**7a**	**8a**	**9a**	**10a**
E	-4.702	-4.668	-4.528	-1.144
OCC	2	2	2	0
Cr	63	55	**56**	3
C(CO)	0	12	8	**77**
C(benzène)	10	20	12	10
O	13	10	14	5
H	0	0	0	1
Isomère **β**				
OM	**7a**	**8a**	**9a**	**10a**
E	-4.967	-4.960	-4.772	-1.431
OCC%	2	2	2	0
Cr	54	62	**58**	5
C(CO)	12	0	22	**73**
C(benzène)	9	10	10	11
O	15	17	3	4
H	0	0	0	2

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Tableau 4: Dessins HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et LUMO des isomères α et β.

Isomère OM	Isomère α	Isomère β
HOMO-2		
HOMO-1		
HOMO		
LUMO		

3. Migration haptotropique dans la molécule d'œstradiol :

Après l'étude structurale en DFT effectuée sur les isomères α et β, une comparaison de leurs énergies et structures électroniques dans la réaction de réarrangement nous assemble nécessaire.

Le chrome est coordonné avec une hapticité $\square^6$ au cycle benzénique de l'œstradiol. La rotation du fragment $Cr(CO)_3$ génère différentes conformations, nous avons testé ces différentes formes lors du processus, le schéma par la figure 8.

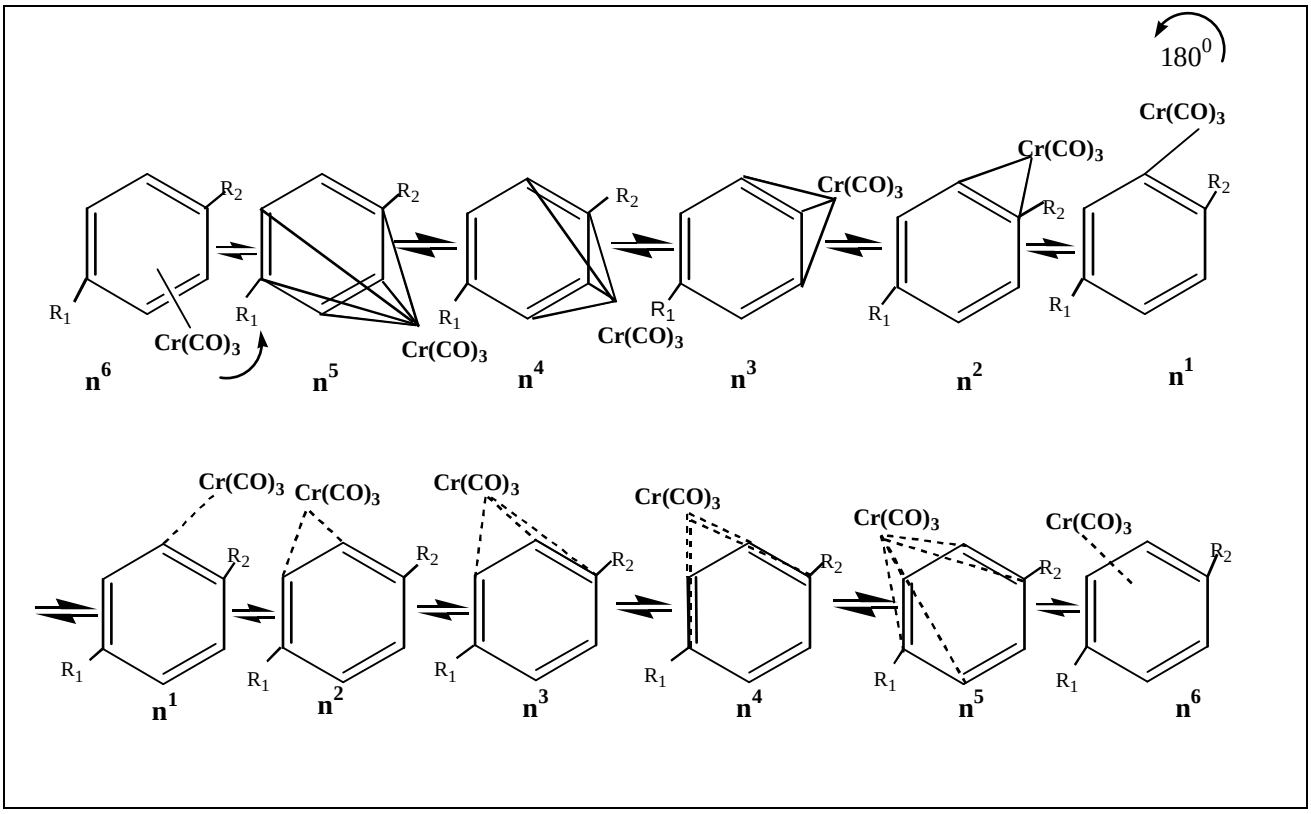


Figure 8: Chemin du réarrangement $\square^6$-$\square^6$ du fragment $Cr(CO)_3$ sur le cycle benzénique de la molécule d'œstradiol, avec R_1=$O(CH_2)_3OH$ et R_2=$C_{11}H_{16}CH_3OH$.

Nous avons trouvé deux profils énergétiques (1 et 2) correspondant au mouvement de rotation du fragment $Cr(CO)_3$ de l'état initial $\square^6$ (isomère α) vers l'état final $\square^6$ (isomère β) (figure 9).

Le passage depuis l'état $\square^1$ (de l'isomère α) vers l'état $\square^1$ (de l'isomère β) avec une rotation de 180^0 (figure 9) est très difficile et conduit à une déstabilisation très importante à cause de

la présence des substitutions R_1 et R_2 qui entrave ce passage, donc pour arriver à l'état final □^{6} il faut commencer depuis l'état □^{1} (de l'isomère β) (profil énergétique 2, figure 9).

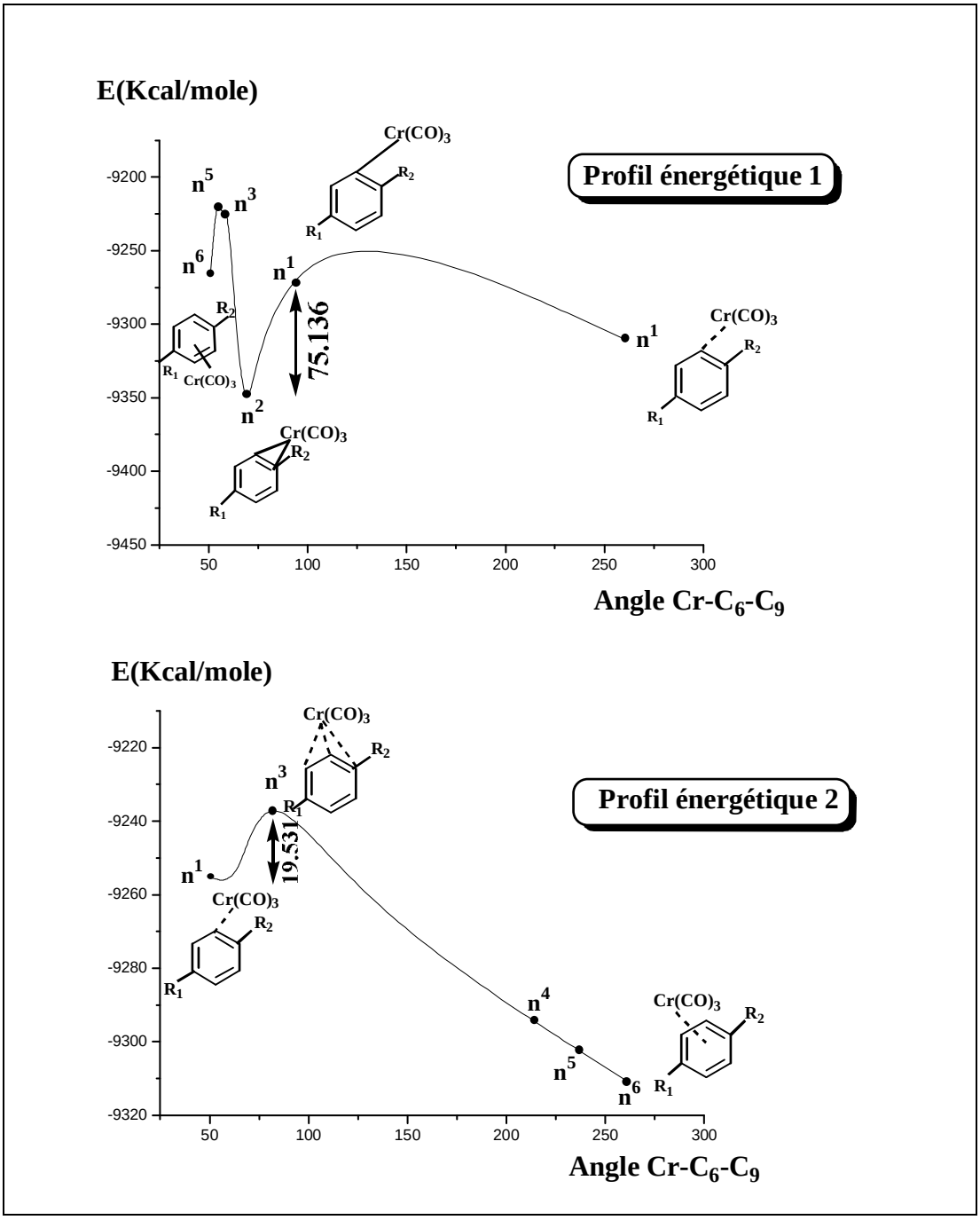


Figure 9: Profils énergétiques de la migration haptotropique du $Cr(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique de la molécule d'œstradiol, avec R_1=$O(CH_2)_3OH$ et R_2=$C_{13}H_{16}CH_3OH$.

Les profils énergétiques produits par la migration haptotropique du fragment $Cr(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique d'œstradiol montrent que tous les passages sont très difficiles avec des écarts énergétiques très importants, par exemple les écarts énergétiques lors des passages $\square^6(\theta=51^\circ)\rightarrow\square^5(\theta=54^\circ)$, $\square^3(\theta=60^\circ)\rightarrow\square^2(\theta=69^\circ)$ et $\square^3(\theta=129^\circ)\rightarrow\square^4(\theta=78^\circ)$ sont de 54.308, 46.861 et 290.173 Kcal/mole, respectivement (voir figure 9).

Les passages $\square^5(\theta=54^\circ)\rightarrow\square^3(\theta=60^\circ)$ et $\square^5(\theta=65^\circ)\rightarrow\square^6(\theta=51^\circ)$ sont plus faciles par rapport aux autres passages avec des écarts énergétiques de 3.227 et 10.416 Kcal/mole, respectivement (voir figure 9).

Le passage depuis un état vers l'autre provoque un allongement dans les liaisons Cr-C (du benzène), par exemple dans la liaison $Cr\text{-}C_9$ un allongement de 0.007Å pour le passage $\square^6(\theta=51^\circ)\rightarrow\square^5(\theta=54^\circ)$ (voir tableau 5).

Nous avons trouvé deux états de transition correspondant au mouvement de rotation du fragment $Cr(CO)_3$ de l'état initial vers l'état final. Le premier état de transition est l'état $\square^1(\theta=81°)$ avec une énergie d'activation de (75.136 Kcal/mole) et le deuxième est l'état $\square^3$ $(\theta=129°)$ avec une énergie d'activation de (19.531 Kcal/mole) (voir la figure 9).

Le profil énergétique montre que le mécanisme réactionnel est thermodynamiquement difficile avec une énergie interne élevée et positive (ΔG=+327.886 Kcal/mole).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Tableau 5: Les principaux résultats des optimisations de géométries DFT effectuées sur les isomères α et β.

Isomère α					
L'angle Cr-C_6-C_9 (°)					
η6	**η5**	**η3**	**η2**	**η1**	**η1**
51	54	60	69	81	261
Distances (Å) Cr-C(Benzène)					
η6	**η5**	**η3**	**η2**	**η1**	**η1**
Cr-C_4=2.294 Cr-C_5=2.211 Cr-C_6=2.220 Cr-C_7=2.305 Cr-C_8=2.266 Cr-C_9=2.267	Cr-C_9=2.274	Cr-C_5=2.248 Cr-C_7=2.422 Cr-C_8=2.682	Cr-C_4 =2.324 Cr-C_5=2.249 Cr-C_6=2.385 Cr-C_7=2.469	Cr-C_4=2.429 Cr-C_5=2.256 Cr-C_6=2.473 Cr-C_7=2.545 Cr-C_8=2.281 Cr-C_9=2.272	Cr-C_4=2.426 Cr-C_5=2.258 Cr-C_6=2.470 Cr-C_7=2.542 Cr-C_8=2.284 Cr-C_9=2.274

Isomère β				
L'angle Cr-C_6-C_9 (°)				
η1	**η3**	**η4**	**η5**	**η6**
261	129	78	65	51
Distances (Å) Cr-C(Benzène)				
η1	**η3**	**η4**	**η5**	**η6**
Cr-C_4=2.426 Cr-C_5=2.258 Cr-C_6=2.470 Cr-C_7=2.542 Cr-C_8=2.284 Cr-C_9=2.274	Cr-C_5=2.248 Cr-C_7=2.422 Cr-C_8=2.682	Cr-C_9=2.490 Cr-C_6=2.352	Cr-C_9=2.274	Cr-C_4=2.294 Cr-C_5=2.211 Cr-C_6=2.220 Cr-C_7=2.305 Cr-C_8=2.266 Cr-C_9=2.267

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

4. Détails des calculs :

Tous les calculs ont été effectués au moyen de calculs quantiques, en utilisant la méthode de la fonctionnelle de densité, la fonctionnelle GGA-PW91, des corrections relativistes ont été ajoutées en utilisant l'hamiltonien scalaire ZORA (zeroth order regular approximation) et en utilisant la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6 et à l'aide du logiciel ADF.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

5. Conclusion :

Les calculs DFT, ont montré que pour les deux isomères α et β la présence de trois orbitales frontières qui se trouvent la HOMO, la HOMO-1 et la HOMO-2. Celles-ci sont hautes en énergie et largement séparées des autres orbitales vacantes et occupées. Un fort écart énergétique HOMO-LUMO de 3.390 eV obtenu avec l'isomère α.

L'analyse des charges de Hirshfeld montre l'existence d'une liaison ionique entre le fragment métallique $Cr(CO)_3$ et le cycle benzénique de l'œstradiol.

Dans la migration haptotropique du fragment $Cr(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique de la molécule d'œstradiol, les résultats montrent que l'allongement progressif de l'ordre de liaison Cr-C et de l'énergie de liaison est en accord avec une augmentation de l'angle $Cr\text{-}C_9\text{-}C_6$. Cette migration conduit à deux états de transition $\square^1$(ɵ=81°) et $\square^3$(ɵ=129°), avec des énergies d'activation de (75.136 et 19.531 Kcal/mole, respectivement).

Le profil énergétique correspond au mouvement de rotation du fragment $Cr(CO)_3$ de l'état initial $\square^6$ (isomère α) vers l'état final $\square^6$ (isomère β) montre que cette migration est thermodynamiquement très difficile (ΔG=327.886 Kcal $mole^{-1}$).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

6. Références :

[1] G. Jaouen, A. Vessieres, Pure Appl. Chem. 57 **(1985)**, **(1865)**.

[2] L.Stryer – *Biochemistry;* Freeman, New York, 3e éd., **(1988)**.

[3] J.E. Debreczeni, A.N. Bullock, G.E. Atilla, D.S. Williams, H. Bregman, S. Knapp, E. Meggers, Angew. Chem., Int. Ed. 45, 1580 **(2006)**.

[4] J. Oscar C .Jiménez-Halla ,Juvencio Robles, and Miquel Solá Chemical Physics Letters 465, 181, 189 **(2008)**.

[5] Julien Dubarle Offner, Roland Fr□hlich, Olga Kataeva, Françoise Rose-Munch, Eric Rose and Karl Heinz D□tz Orgametallics 28, 3004, 3011 **(2009)**.

[6] Novel Field of Research: Bioorganometallic Chemistry, Origins, and Founding Principles Gérard Jaouen, Wolfgang Beck, and Michael J. McGlinchey **(1985)**.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Conclusion générale

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Conclusion générale

En résumé, notre travail a consiste à étudier la structure électronique des complexes organométallique monométalliques.

L'étude théorique des orbitales frontières, en utilisant des calculs DFT. Les calculs effectués ont montrant que la substitution du métal à une grande influence sur les niveaux d'énergies et la nature des orbitales moléculaires. A partir des résultats obtenus dans les complexes de type $M(CO)_3$ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni), il est clair que les orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) relativement plus basses en énergies et sont largement séparées des autres orbitales vacantes et occupées dans le fragment $Cr(CO)_3$.

Notre travail nous a permis également de montrer d'importants développements sur les profils énergétiques qui produits à la migration haptotropique des fragments $Cr(CO)_3$, $Mo(CO)_3$ et $W(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique. Les résultats obtenus montrent que le mécanisme le plus difficile est obtenu avec le complexe du tungstène, tandis que le mécanisme le plus facile est obtenu avec le complexe du chrome.

Une étude approfondie du réarrangement haptotropique sur un complexe d'intérêt biologique (l'œstradiol). Les résultats de calcul DFT montrent que la migration haptotropique du fragment $Cr(CO)_3$ au travers d'un cycle benzénique dans la molécule de l'œstradiol conduit à deux états de transition η^1 de l'isomère α et η^3 de l'isomère β. Le profil énergétique qui produit à cette migration montre que le mécanisme réactionnel est thermodynamiquement très difficile.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Résume :

Ce travail concerne l'étude théorique des réarrangements haptotropiques π-π des fragments $M(CO)_3$. Cette étude est effectuée par la méthode DFT à l'aide de logiciel ADF pour décrire les propriétés énergétiques et structurales des ces composés.

Mots clés : DFT, ADF, complexes organométalliques, œstradiol, réarrangement haptotropique.

Abstract:

This work concern the study of the haptotropic rearrangements π-π of $M(CO)_3$ fragments. This study is achieved by DFT method and ADF program to describe the energetic and the structural proprieties of these complexes.

Key words: DFT, ADF, organometallic compounds, œstradiol, haptotropic rearrangement.

ملخص

هذا العمل يتعلق بالدراسة النظرية هذه الدراسة أنجزت بطريقة دف ت و بمساعدة برنامج ادف وذلك لوصف الخصائص الطاقوية و البنيوية لهذه المركبات.

كلمات مفتاحية : *د ف ت , أدف , المركبات العضو معد نية, استراديول , الترتيب الابتوتروبي.*