



UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MAGISTERE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

Magistère en Chimie
Option : Chimie des matériaux

Thème

**ASPECT THEORIQUE DES PROPRIETES
OPTIQUES ET MAGNETIQUES DES
COMPOSES ORGANOMETALLIQUES
HETERONUCLEAIRES DES METAUX DE
TRANSITION**

Par

SAMSAR Djamila

Soutenu le 28 / 06 / 2008 devant le jury :

Mr. A. Dibi	Prof.	Université de Batna	Président
Mr. L. Belkhiri	M.C.	Université de Constantine	Examineur
Mr. A. Djebaili	Prof.	Université de Batna	Examineur
Mme. N. Ouddai	M.C.	Université de Batna	Rapporteur

Sommaire

Introduction Générale	7
Références	10

Chapitre I :

I.1.Introduction	12
I.2.Conditions de stabilité d'un système chimique	13
1.La règle des 18 électrons (ou formalisme E.A.N)	14
I.3.Méthodes de calculs quantiques utilisées	15
1.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	17
2.Time-Dependent Density Functional Theory TD-DFT.....	19
1.Introduction	20
2.Terminologie utilisée en UV.....	21
Références.....	22

Chapitre II :

II.1.Introduction	24
II.2. Etude théorique des composés 1-métallacyclopent-3-yne.....	26
1.Géométries optimisées.....	27
2.Analyse orbitale	28
II.3. Etude théorique des composés métallacyclocumulènes.....	30
1.Géométrie optimisées	31
2.Analyse orbitale	32
II.4.Discussion des résultats	33
II.5.Propriétés optiques des métallacyclopentyne	35
II.6.Conclusion.....	39
Références	

Chapitre III :

III.1.Introduction	43
III.2.Etude théorique des complexes $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4: \eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)$, $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)] \text{MCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{M} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{MCp}_2$ (M=Zr et Ti) ...	46

1.Géométries optimisées.....	46
2.Analyse orbitale	48
III.4. Evaluation du couplage magnétique par la technique de brisure de symétrie.....	60
III.3.Les propriétés optiques	
1. Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)]\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)$ et $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)] \text{ZrCp}_2$	56
2. Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)] \text{ZrCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{Zr} (\mu-\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{CCCCH}_2) \text{ZrCp}_2$	59
3.Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Ti} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)]\text{TiCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{Ti} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)] \text{TiCp}_2$	62
III.5.Conclusion	65
Références.....	66

Chapitre IV :

III.1.Introduction	68
III.2.Etude théorique des complexes $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cp}_2\text{M} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{M}=\text{Zr et Ti})$	71
1.Géométries optimisées	71
2.Analyse orbitale	74
III.3.Etude théorique des complexes oxydés $[\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]^{n+}$ et $[\text{Cp}_2\text{M} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]^{n+}(\text{M}=\text{Zr et Ti})$	78
1.Géométries optimisées	78
2. Analyse orbitale	80
III.4.Les propriétés optiques	
1. Les propriétés optiques des complexes $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu (-\eta^4:\eta^2 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cp}_2\text{Zr}[\mu (-\eta^3:\eta^3 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$	86
2.Les propriétés optiques des complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}[\mu (-\eta^4:\eta^2 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cp}_2\text{Ti}[\mu (-\eta^3:\eta^3 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$	96
IV.6.Etude théorique du composé $[\text{Cp}_2\text{V} (\mu -\eta^2:\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})]\text{ZrCp}_2$	101
1.Geométrie optimisée.....	102
2.Analyse orbitale.....	103
IV.7.Conclusion	106
Conclusion Générale	110

SIGLES ET ABREVIATIONS

Afin d'alléger le texte, diverses abréviations ont été utilisées pour désigner certains groupes ou composés comme les monométalliques (1M) (2M) et (3M-M), (5M-M) pour désigner la structure cis et trans homobimétalliques et (3M-M'), (5M-M') pour las structure cis et trans hétérobimétalliques. Les transfert de charge: métal ligand, intramoléculaire, ligand métal sont respectivement désignés par les lettres (MLCT) (metal-to ligand), ICT (intramolecular charge transfer) et LMCT (ligand to metal). Les abréviations et sigles mentionnés ci-dessous ont également été utilisés.

ΔE Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante

t-Bu tertio-butyle

SiMe₃ triméthylsilyle

IR Infrarouge

UV ultraviolet

HOMO Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie

LUMO Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie

SOMO Orbitale moléculaire occupée par un seul électron

Ph phényle

PI potentiel d'ionisation

LS bas spin

BS brisure de symétrie

Remerciements

Ce mémoire est réalisé au laboratoire de chimie et chimie de l'environnement (LCCE) du département de chimie, faculté des sciences de l'université de BATNA, sous la direction de Madame Ouddai. N, à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance pour sa bienveillance et de m'avoir supervisé durant ce travail.

Mes remerciements vont à:

- Monsieur T. Bendaikha doyen de la faculté des sciences.
- Monsieur Ammar. Dibi, professeur à l'université pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.
- Monsieur L. Belkhiri, Maître de conférence, qui a bien voulu faire part de jury pour examiner ce mémoire.
- Monsieur A. Djebailli, Professeur, qui a bien voulu faire part de jury pour examiner ce mémoire.
- Je témoignerai une reconnaissance toute particulière au Pr. Henry Chermette du département de Chimie et Physique théorique, de l'université de CLAUDE BERNARD – LYON 1 de m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je tiens enfin à remercier mes collègues, mes amis et les membres de ma famille pour leurs encouragements.

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie des complexes bimétalliques suscite actuellement un vif intérêt en raison de leurs importantes propriétés physicochimiques et du transfert électronique, les composés formés de centres métalliques séparés par un pont organique conjugué, le plus souvent carboné, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études [1-2]. Afin d'améliorer ou du moins de modifier les propriétés intrinsèques de ces « fils moléculaires », plusieurs possibilités s'offrent aux expérimentateurs. La première d'entre elles consiste à jouer sur la longueur de l'espaceur dans le but de modifier les interactions entre les centres métalliques. C'est pourquoi, bien qu'une grande majorité des composés étudiés présentent un chaînon butadiynyle C_4 , des complexes contenant des chaînes comportant jusqu'à une vingtaine d'atomes de carbone ont été caractérisés. Une autre manière d'influer sur les propriétés de communication de ces molécules consiste à insérer au sein des « fils moléculaires » des groupes riches en électrons tels que des entités conjuguées (phényle, thiophène, carborane...)[3-7]. Il n'est pas non plus rare de trouver, au lieu de l'entité conjuguée, un cyclopentyne ou un cyclocumulène; à titre d'exemple des composés comme $Cp_2M[\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2)]M'L_2$ à pont C_4 (μ -trans-butatriène), ou $Cp_2M[\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2)]M'L_2$ et $[Cp_2V(\mu-\eta^2:\eta^4-PhC_4Ph)MCp_2]$ ($M=Ti$ et Zr , $M'=Zr$, Ti , Ni) ($L=Cp_2$ et Ph_3) à pont C_4 (μ -cis-butatriène) étudiés dans ce mémoire. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux composés ayant des fragments métalliques à base de zirconium, titane, nickel et vanadium.

Un intérêt croissant a été porté vers la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques et chimiques de ces complexes homos et hétérobimétalliques associant des métaux de transition du groupe IV et V ou du groupe IV et X. cela est dû principalement à leur nouveau comportement chimique résultant de la combinaison synergétique et des propriétés des deux métaux qui peuvent être utilisés dans des réactions catalytiques, ainsi qu'à leur utilisation en tant que précurseurs organométalliques potentiels dans la synthèse des films ultra-fins, utilisés dans la conception des revêtements durs et adhérents par dépôt chimique en phase vapeur (O.M.C.V.D.) qui veut dire: La déposition organométallique en phase vapeur) [8-9].

Nous avons axé notre travail sur l'étude des molécules à pont carboné butatriène $Cp_2M[\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2)]M'L_2$ et $Cp_2M[\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2)]M'L_2$ ($M=Zr$ et Ti , $M'=Zr$, Ti et Ni) (Schéma1) [10-16]. Les molécules à pont butadiyne: les $Cp_2M[\mu-(\eta^3:\eta^3-HC_4H)]M'L_2$ et $Cp_2M[\mu-(\eta^4:\eta^2-HC_4H)]M'L_2$ synthétisées conjointement par le groupe de Rosenthal ne font

pas l'objet de notre recherche. Nous avons aussi étudié la molécule $[\text{Cp}_2\text{V}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})\text{-MCp}_2]$ ($\text{M}=\text{Zr}$ et $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$) synthétisée par le groupe de Danjoy [8].

D'un point de vue académique, il est crucial de comprendre exactement la nature des liaisons métal-carbone, d'apprécier la distribution électronique le long des chaînons carbonés et la perturbation induite par les sites métalliques. Afin de rationaliser la structure électronique de ce type de complexes et de comprendre le mode de coordination de l'espaceur avec les fragments métalliques, nous avons entrepris des calculs de structures électroniques à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les complexes de forme cis; désignés comme suit : $(3\text{M-M}')$ à pont C_4 ($\mu\text{-cis-butatriène}$) et les complexes de forme trans, $(5\text{M-M}')$ à pont C_4 ($\mu\text{-trans-butatriène}$). Nous avons traité l'aspect théorique de leurs arrangements structuraux et leurs comportements face à l'oxydation.

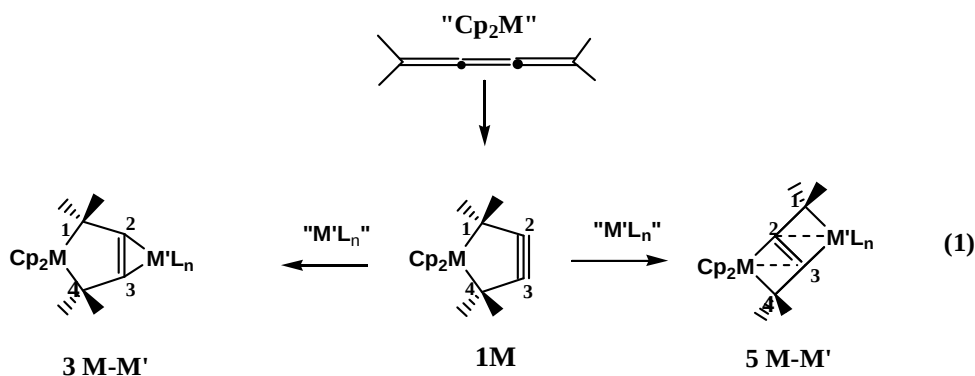


Schéma 1

Pour étudier ces composés et minimiser le temps de calcul, on a remplacé les phosphines par des hydrogènes.

Le premier chapitre est consacré aux méthodes de calculs de chimie quantique utilisées et ceci, après avoir rappelé les règles de stabilité des métaux de transition (règle des 18 électrons).

Le deuxième chapitre porte sur l'étude structurale des composés métallacyclopentynes et métallacyclocumulènes ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr et Hf) qui sont les espèces intermédiaires dont l'existence a été suggérée dans la formation des complexes bimétalliques.

Dans le troisième chapitre, nous nous attardons sur les complexes homobimétalliques: $\text{Cp}_2\text{M}[\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{)}]\text{MCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{M}[\mu\text{-(}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{)}]\text{MCp}_2$, ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr) ainsi que le composé homobimétallique synthétisé, porteur du ligand phosphine $\text{Cp}_2\text{Zr}[\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{)}]\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)$. La substitution de titane par zirconium est commentée afin de tirer

les similitudes et les différences dans leurs propriétés électroniques. Nous comparons également les structures électroniques des composés de forme cis à celles des trans.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les composés hétérobimétalliques : $\text{Cp}_2\text{M} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{M}'\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PH}_3$,) ($\text{M}=\text{Zr}$ et Ti et $\text{M}'=\text{Ni}$) et enfin le composé à pont butadiyne: $[\text{Cp}_2\text{V} (\mu-\eta^2:\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph}) \text{MCp}_2]$ ($\text{M}=\text{Zr}$).

Les chapitres (II, III et IV) montrent les résultats obtenus. Une conclusion générale est présentée à la fin.

Afin de compléter notre étude quantitative et de mieux comprendre les propriétés spectroscopiques des composés, nous avons entrepris une étude des propriétés optiques de ces complexes homos et hétérobimétalliques en utilisant la TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory).

Les calculs DFT ont été effectués avec le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) en utilisant la fonctionnelle BP86. Les bases utilisées sont de type Slaterienne triple- ζ pour les orbitales de valence de l'ensemble des atomes. Des corrections relativistes de type ZORA ont été utilisées pour les systèmes comportant des atomes zirconium et Hafnium. Le formalisme de type *spin polarisé* a été employé pour tous les systèmes à couche électronique ouverte.

Références

- [1] de Montigny, F.; Argouarch, G.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Roisnel, T.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics*; **2005**; 24; 4558-4572.
- [2] Jiao, H.; Costuas, K.; Gladysz, J. A.; Halet, J.-F.; Guillemot, M.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C.J. *Am. Chem. Soc.*; **2003**; 125; 9511-9522.
- [3] Weyland, T.; Costuas, K.; Mari, A.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics*; **1998**; 17; 5569-5579.
- [4] Le Stang, S.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics*; **2000**; 19; 1035-1043.
- [5] Paul, F.; Meyer, W. E.; Toupet, L.; Jiao, H.; Gladysz, J. A.; Lapinte, C.J. *Am. Chem. Soc.* **2000**; 122; 9405-9414.
- [6] Bruce, M. I.; Costuas, K.; Davin, T.; Ellis, B. G.; Halet, J.-F.; Lapinte, C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; Toupet, L.; White, A. H. *Organometallics*; **2005**; 24; 3864-3881.
- [7] Le Narvor, Nathalie. ; Toupet, L.; Lapinte, C. J. *Am. Chem. Soc.*; **1995**; 117; 7129-7138
- [8] Danjoy, C.; Zhao, J.; Donnadieu, B.; Legros, J.-P.; Valade, L.; Choukroun, R.; Zwick, A.; Cassoux, P. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1100-1105.
- [9] Choukroun, R.; Donnadieu, B.; Zhao, J.-S.; Cassoux, P.; Lepetit, C.; Silvi, B. *Organometallics*; **2000**; 19; 1901-191.
- [10] Bach, M. A.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2005**, 24, 3047-3052.
- [11] Pulst, S.; Arndt, P.; Heller, B.; Baumann, W.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1175; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1112.
- [12] Rosenthal, U.; Pulst, S.; Arndt, P.; Ohff, A.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V. *Organometallics* **1995**, 14, 2961.
- [13] Choukroun, R.; Donnadieu, B.; Lorber, C.; Pellny, P.-M.; Baumann, W.; Rosenthal, U. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4505.
- [14] Beweries, T.; Bach, M. A.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics*; **2007**; 26; 241-244
- [15] Pellny, P.-M.; Peulecke, N.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics*; **2000**; 19; 1198-1200.
- [16] Kirchbauer, F. G.; Pellny, P.-M.; Sun, H.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics*; **2001**; 20; 5289-5296

Chapitre I

**Introduction aux relations structure-
nombre d'électrons en chimie
organométallique et aux méthodes de
calculs quantiques**

I.1. Introduction

La mission de ce premier chapitre est de préparer le lecteur à comprendre les trois derniers chapitres qui contiennent les résultats de nos travaux de recherche. Ce premier chapitre est donc introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite, dont la première partie est consacrée à la description des propriétés électroniques des composés qui représentent les fragments de base. Ensuite une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques commençant par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont actuellement le choix naturel pour les calculs de la structure électronique des complexes de métaux de transition. Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul de complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons. Ces méthodes donnent des temps de calculs relativement raisonnables et des résultats assez corrects et de mesures de plusieurs grandeurs physico-chimiques. Les méthodes de calcul de chimie quantique étant bien décrites dans de nombreux ouvrages scientifiques, nous n'allons pas en donner ici une description complète, mais nous allons nous arrêter sur certaines notions qui nous seront utiles pour l'interprétation de certains de nos résultats.

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est donc indispensable pour la compréhension de cette chimie. Les chercheurs s'intéressant à cette chimie font alors appel à des règles empiriques et des outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structure, voire de prédire la structure de nouveaux édifices. Cette simulation numérique s'avère incontournable lorsque les résultats expérimentaux sont difficilement accessibles.

Les composés chimiques décrits dans ce mémoire appartiennent à la chimie organométallique où l'aspect covalent est très important. Cette chimie des complexes des métaux de transition est largement dominée par la règle dite « des 18 électrons » [1-2].

I.2. Conditions de stabilité d'un système chimique

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et/ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement antiliantes. Cette situation générale est schématisée sur le schéma suivant.

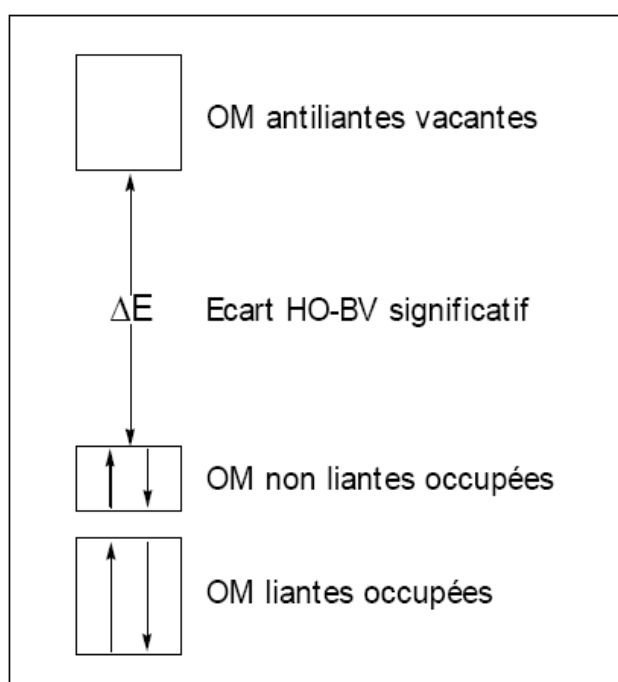


Figure 1 : Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable

Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [3], l'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [4] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique.

En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égale au nombre de paires d'électrons

de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la figure 1 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement. Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

I.2.1 La règle des 18 électrons (ou formalisme EAN)

Cette règle dite EAN (de l'anglais Effective Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [5] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle s'énonce de la façon suivante: dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (règle de l'octet), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (règle des 18 électrons). Cette dernière règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'un complexe ML_n (L = ligand donneur d'un doublet électronique, $n \leq 9$) représenté sur la figure 2 [6]. Les interactions orbitales des n combinaisons des orbitales frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (cinq OA d, une OA s et trois OA p) conduisent à la formation de n OM liantes et n OM antiliantes. Les $(9 - n)$ OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes. Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit $n + (9 - n) = 9$ orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons. Cette règle comporte néanmoins des exceptions comme nous le verrons par la suite. Par exemple les complexes plans carrés sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires sont souvent observés pour un compte de 14 électrons au lieu de 18. Dans ces complexes une ou deux OM dérivant de la sous-couche p de valence du métal sont non liantes. Cependant, elles sont inaccessibles aux électrons du fait de leur haute énergie.

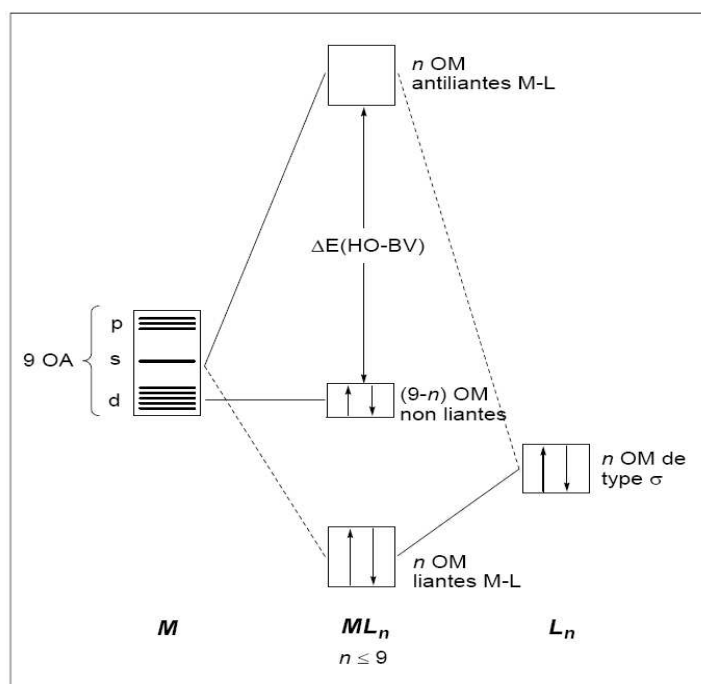


Figure 2 : Diagramme d'interactions orbitales général pour un complexe ML_n à 18 électrons

I.3.Méthodes de calculs quantiques utilisées

Les propriétés physiques et chimiques des atomes et molécules tirent leurs origines des interactions de nature coulombienne entre électrons et noyaux. Dans les calculs de la structure électronique ou encore dans la description de la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule, il est essentiel de tenir compte correctement de ces interactions. C'est le cas de l'équation proposée par Schrödinger en 1926. Elle est à la base de la chimie quantique. Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus de deux électrons, d'où l'utilisation de méthodes approchées.

Dans le domaine de chimie-physique quantique, deux grandes familles se dégagent: les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*. Les méthodes semi-empiriques : de résolution plus rapide que les méthodes *ab initio*, elles permettent de modéliser les "gros" systèmes moléculaires grâce à deux approximations. La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres. Elles utilisent des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ou obtenus par des calculs *ab initio*. Elles ont tendance à conduire à d'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules.

Toutefois, on peut supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de molécules de structures voisines.

Au cours de ces dernières années, l'importante évolution dans le domaine informatique et les progrès réalisés dans les méthodes de calcul de chimie quantique permettent de donner une bonne prédiction et une bonne description des propriétés électroniques d'une entité donnée. Ces circonstances favorisent une utilisation plus courante de ces outils dans différents domaines de la chimie pour la comparaison de résultats expérimentaux et calculés ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

Le choix de la méthode quantique plus ou moins élaborée utilisée dépend souvent de la nature et de la taille du système. On recherche souvent le meilleur compromis entre qualité des résultats et un temps de calcul raisonnable. Les méthodes que nous avons utilisées sont la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode TD-DFT.

I.3.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La méthode élaborée qui donne de bons résultats quantitatifs et un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules organométalliques. Elle apporte une aide de tout premier ordre lorsque la détermination structurale par diffraction des rayons X n'est pas possible. Les nombreux outils spectroscopiques et physico-chimiques disponibles actuellement donnent de nombreuses indications sur l'arrangement spatial, mais ils ne permettent pas toujours de lever toutes les interrogations sur une géométrie.

L'idée centrale de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{x}^n)$ ($4n$ variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique $\rho(\mathbf{x})$ (4 variables) [7-9]. En particulier, l'énergie électronique totale peut s'écrire sous la forme:

$$E = E[\rho] \quad (1)$$

Rappelons qu'une fonctionnelle est une application qui a pour variable une fonction (dans notre cas, la densité électronique $\rho(\mathbf{x})$); une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction alors qu'une fonction fait correspondre à un nombre un nombre. L'énergie peut être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$$E = E[\rho(r)] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2)$$

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

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr \quad (3)$$

et $v_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Cette dernière est, elle-même, décomposée en deux fonctionnelles :

$$v_{ee}[\rho] = j[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

Où $J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron donnée par :

$$j[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (5)$$

et $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$.

La fonctionnelle de la densité électronique, telle qu'elle est utilisée aujourd'hui, est en fait basée sur les théorèmes publiés en 1964 par Hohenberg et Kohn [10]. Le premier théorème a comme conséquence que l'énergie de l'état fondamental d'un système ne dépend que de sa densité électronique. Le deuxième théorème qui montre que l'énergie de l'état fondamental est donnée par la densité électronique exacte [11], permet la mise en oeuvre du principe variationnel. Cependant, ces théorèmes ne permettent pas pour autant des calculs précis. En particulier, l'énergie ne peut pas être calculée de façon exacte, car l'expression de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connue. La méthode de Kohn et Sham, proposée en 1965, permet de remédier à ce problème [12]. Ces auteurs considèrent un système fictif d'électrons non interagissant ayant la même densité électronique que le système réel étudié. Cette méthode propose de calculer l'énergie cinétique notée $T_s[\rho]$ à partir des spin-orbitales φ_i de ce système fictif. L'énergie de répulsion électronique est divisée en deux contributions: l'énergie coulombienne classique $J[\rho]$ et l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Selon ce modèle, la fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (6)$$

Où $v(r)$ est le potentiel externe (dans notre cas, celui d'attraction électrons-noyaux) et T_s l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

La densité électronique $\rho(r)$ est calculée à partir des spin-orbitales φ_i^σ σ étant le spin associé à l'orbitale φ

$$\rho(r) = \sum_{i,\sigma} |\varphi_i^\sigma(r)|^2 \quad (7)$$

Le modèle de Kohn-Sham se résume alors à résoudre un ensemble d'équations couplées:

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

De manière auto-cohérente. Du fait que le modèle de Kohn-Sham n'est pas un modèle à électrons indépendants, l'énergie électronique totale du système E^{KS} n'est pas la somme des énergies des n spin-orbitales φ_i occupées. En fait,

$$E^{KS}[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - J[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (9)$$

Le véritable problème dans l'utilisation de la méthode de Kohn-Sham (dans les méthodes DFT en général) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle E_{xc} qui, bien qu'universelle est inconnue. On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange-corrélation» $\rho_{xc}(r_1, r_2)$ qui n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de coulomb qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit au même moment.

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}(r_1, r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (10)$$

En pratique, il existe plusieurs familles de fonctionnelles utilisées en DFT pour tenter de représenter E_{xc} : signalons les fonctionnelles LDA (Local Density approximation) [13,14] basées sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation) faisant intervenir le gradient de la densité électronique. Les résultats DFT présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant des fonctionnelles de type GGA.

I.3.2. Time-Dependent Density Functional Theory TD-DFT

1. Introduction

Le plus souvent, les molécules organiques absorbent dans l'ultra-violet. En les complexant à un métal de transition, une photochimie via les états Transfert de Charge Métal vers Ligand TCML dans le visible se développe. Ainsi, la complexation de certaines molécules organiques peut conduire à des propriétés photophysiques ou photochimiques intéressantes ouvrant la voie à de nombreuses études sur la photoréactivité des complexes des métaux de transition [15-16]. Les complexes des métaux de transition possèdent également des propriétés photophysiques et photochimiques propres aussi nombreuses que variées.

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements intersystèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité).

La photochimie de diverses molécules peut être étudiée par le biais de la mécanique quantique chimique. Après excitation électronique, une molécule peut subir de nombreux processus comme le montre le diagramme de Perrin-Jablonsky suivant : Ce diagramme fait apparaître deux grands types de processus: les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation). Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre.

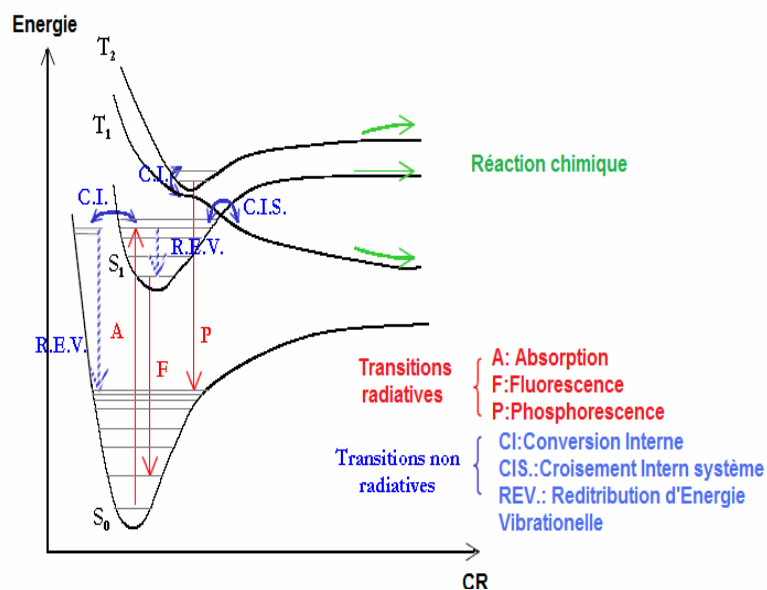


Figure 3 : le diagramme de Perrin-Jablonsky

Il existe deux types de transitions non adiabatiques :

- les transitions radiatives : fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).
- les transitions non radiatives : Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents). Les processus chimiques qui nous intéressent sont ultrarapides (ils se déroulent dans des temps inférieurs à une picoseconde), l'étude des transitions radiatives ont lieu en des temps plus longs (la fluorescence a lieu entre 10^{-12} et 10^{-6} seconde après l'absorption de photon et la phosphorescence commence entre 10^{-6} et 1 seconde après l'absorption). Les états électroniques excités les plus bas en énergie sont responsables du comportement photochimique et photophysique d'une molécule. Il convient alors de connaître leurs natures (symétrie et spin), leurs énergies et leurs forces d'oscillateurs dans la région de Franck-Condon et leurs énergies le long de la coordonnée de réaction. Les forces d'oscillateurs entre l'état fondamental et chacun des états excités peuvent être calculées grâce au programme CASSI (CAS State Interaction)[1]. Des moments dipolaires de transition obtenus, les forces d'oscillateur f ou ϵ se donne par la formule :

$$\epsilon = \frac{2}{3} \mu^2 \Delta E \quad \text{ou} \quad \Delta E = E_{\text{excité}}^{\text{CASSCF}} - E_{\text{fondamental}}^{\text{CASSCF}} \quad (11)$$

L'origine des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes des métaux de transition peut être révélée par des études théoriques.

Le choix de la stratégie de calcul est la partie la plus délicate. Avec l'avènement de la théorie Time-Dependent-Density-Functional-Theory TD-DFT faisant appel aux densités électroniques, de nombreux calculs de spectres d'absorption [17-20] ont été effectués.

Comme le potentiel de Kohn-Sham et la densité sont interdépendants, les équations sont résolues par un processus Self-Consistent-Field. Pour le calcul des énergies d'excitation et des forces d'oscillateurs, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps doivent être résolues :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_s(\mathbf{r}, t) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (12)$$

Dans le cas de calcul d'énergies d'excitation, ces équations peuvent être résolues par une méthode perturbative.

2. Terminologie utilisée en UV

Groupe chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption.

Groupe auxochrome : groupement saturé qui, quand il est lié à un chromophore, modifie à la fois la longueur d'onde et augmente l'intensité de l'absorption maximale.

Effet bathochromique : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (contraire = hypsochromique).

Effet hyperchromique : augmentation de l'intensité d'absorption (contraire = hypochromique).

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

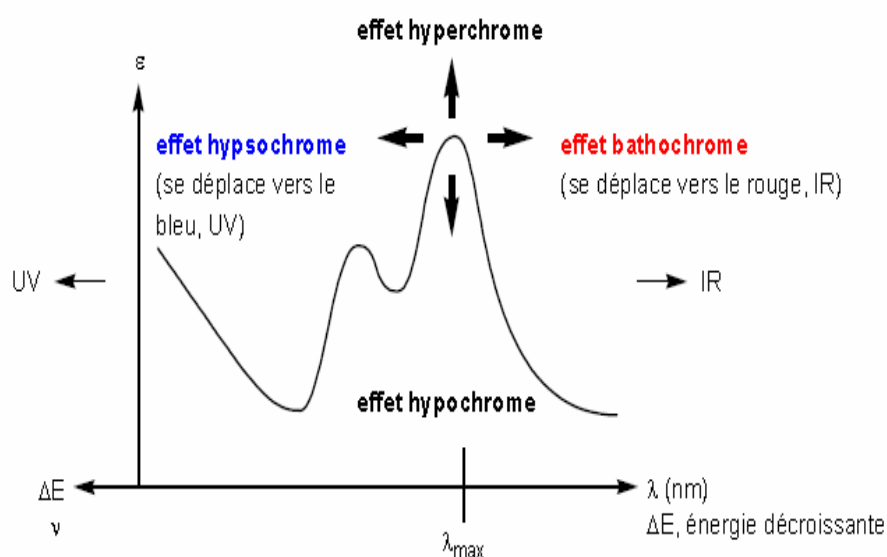


Figure 4 : les différentes propriétés des spectres UV-visible

Références:

- [1] Sidgwick, N. V. *Trans. Faraday Soc.* **1923**, 19, 469.
- [2] Tolman, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 337.
- [3] Jean, Y. ; Volatron, F. *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*; McGraw-Hill: Paris **1991**.
- [4] Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. Roy. Soc.* **1937**, A161, 220.
- [5] Sidgwick, N. V.; H. E Powell. *Proc. Roy. Soc.* **1940**, A176, 153.
- [6] Albright, T. A.; J. K. Burdett, M. H; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in Chemistry*; John Wiley & Sons; New York, **1985**.
- [7] Wolfsberg, M.; Helmholz, L. *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 837.
- [8] Ammeter, J. H.; Burgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3686.
- [9] Whangbo, M. H.; Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 5498.
- [10] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, **1989**.
- [11] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [12] Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1113.
- [13] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [14] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 651.
- [15] Vogler, A.; Osman, A. H.; Kunkely, H. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2337-2340
- [16] Kunkely, H.; A, Vogler. *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 504-507.
- [17] van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Rosa, A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, 103, 6835-6844.
- [18] Ricciardi, G.; Rosa, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, 104, 635-643.
- [19] Turki, M.; Daniel, C.; Zalis, S.; Vlcek, A., Jr.; van Slageren, J.; Stufkens, D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11431-1144.
- [20] Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; van Gisbergen, S. J. A. *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, 105, 3311-3327.

Chapitre II

Etude théorique des composés métallacyclopentynes et métallacyclocumulènes

II.1.Introduction

Un intérêt croissant est observé pour l'étude et la caractérisation des complexes organométalliques à chaînons carbonés insaturés de type butadiyne ou butatriène. Ils ont fait l'objet de nombreuses investigations avec divers fragments tels que: titanocène " Cp_2Ti " [1], et zirconocène " Cp_2Zr "[2]. Ces métallocènes qui jouent un rôle essentiel dans la chimie structurale et catalytique, sont importants dans les réactions de couplage oxydant des molécules insaturées telles que les alcynes, les oléfines, ou comme les groupes acétylides et les vinylidènes [3].

La première étape de notre travail concerne l'étude de la structure électronique des complexes métallacyclopentynes et métallacyclocumulènes, les fragments de base des composés bimétalliques auxquels beaucoup de recherche ont été consacrées [4-9].

Récemment, Suzuki a rapporté la synthèse et la structure du premier alcyne-cyclique caractérisé par diffraction des rayons X : 1-zirconacyclopent-3-yne, un composé dérivé de zirconocène et du 1,2,3-butatriène (schéma1)[7], ainsi qu'une variété de composés de même genre a été synthétisée et intensivement étudié [10-12]. Quant à Rosenthal et ses collaborateurs, ils ont préparé les métallacyclocumulènes qui montrent une structure et une réactivité similaires à celles des métallacyclopentynes [13-15]. Plusieurs études théoriques sur la structure de ces complexes sont apparues [16-19]; notamment par Jemmis et collaborateurs, qui ont suggéré que l'interaction interne des liaisons insaturées $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{C}$ avec les métaux est l'effet stabilisateur principal des composés (1-métallacyclopenta-2, 3, 4-triènes) et 1-métallacyclopent-3-yne (forme B dans le schéma 2) [18,19]. D'autre part Lin et Lam [20], ont conclu que la structure de 1-zirconacyclopent-3-yne n'est pas uniquement formée par le mode de coordination $\eta^2-\sigma, \sigma$ (forme A) (schéma 2).

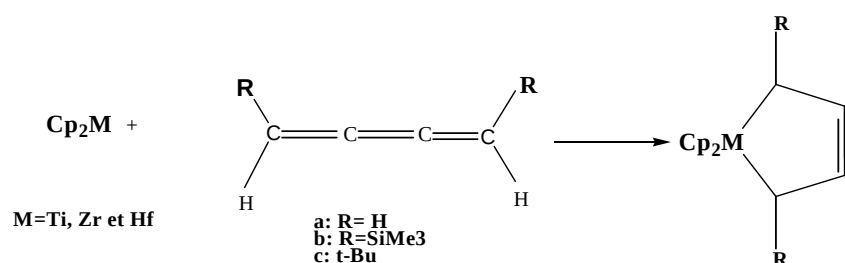


Schéma 1

L'appel du concept d'un hybride de résonance, pour décrire le mode de liaison dans ce genre de composés organométalliques est tout à fait habituel où on trouve les chaînes insaturées pouvant se lier de façon σ et / ou π à des centres métalliques. Les exemples rapportés dans la littérature sont nombreux avec une grande diversité de groupements métalliques [21-22]. Nous pouvons également avoir une structure alternative de Lewis (c), qui explique l'interaction entre le centre métallique et la liaison centrale de l'alcyne des métallacyclopentynes.

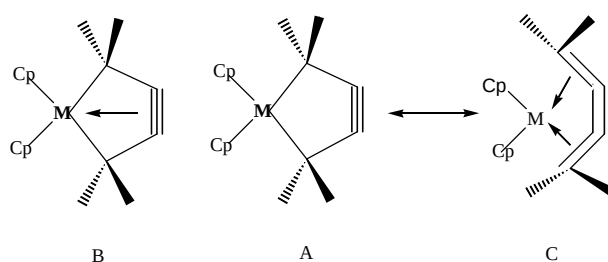


Schéma2 : Le mode de liaison suggéré dans le composé 1-métallacyclopent-3-yne.

Les composés de ce chapitre contiennent les métaux de transition pauvres en électrons de la gauche du tableau périodique groupe (IV B) telsque le Titane, Zirconium et le Hafnium avec une configuration d^2 . Cette dernière va de Ti (II) très réducteur, à Fe(VI) très oxydant, le degré d'oxydation +4, étant le plus stable pour les trois éléments et, qui semblent suivre la règle des 18 électrons.

Tableau 1: configurations électroniques et propriétés physiques des métaux de transition

	Ti	Zr	Hf
Z	22	40	72
La configuration électronique	[Ar] $3d^2 4s^2$	[kr] $4d^2 4s^2$	[Xe] $5d^2 6s^2$
Le rayon métallique /pm	147	160	158
r_M^{+4} /pm	68	80	81

I.2. Etude théorique des composés métallacyclopentynes

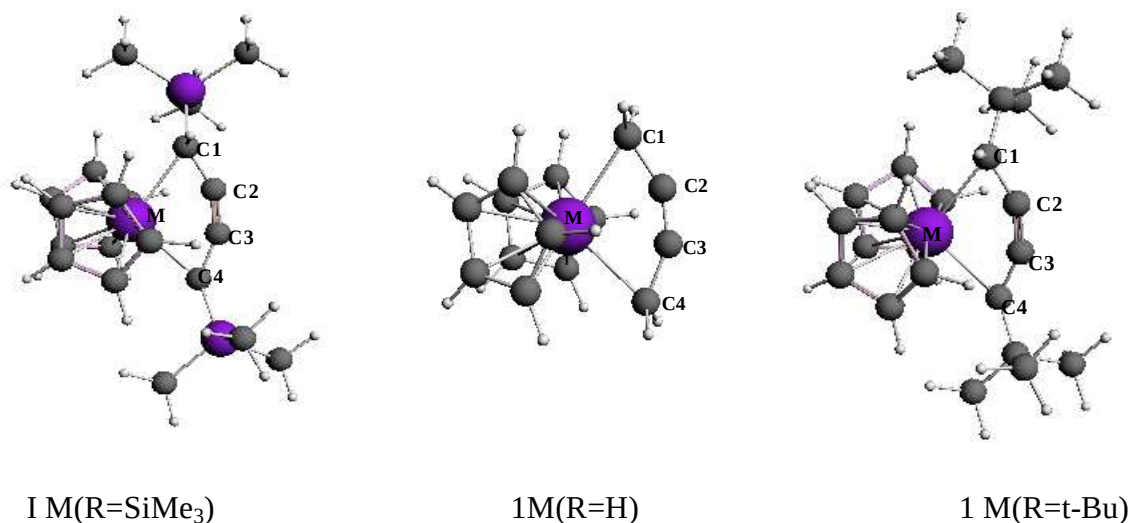


Schéma 2: les arrangements structuraux des composés métallacyclopentynes (1M) (M=Ti, Zr et Hf) (R=H, t-Bu et SiMe₃)

1. Géométries optimisées

Après l'étude DFT effectuée sur la géométrie des complexes monométalliques 1M (M=Ti, Zr et Hf) (R=H, SiMe₃ et t-Bu), une comparaison de leurs structures électroniques nous a semblé nécessaire. Nous présentons Les principaux résultats dans le tableau 2 afin de mettre en exergue les différences. Les structures caractérisées par diffraction des rayons X sont également reportées.

Les distances interatomiques calculées pour les composés 1M (M=Ti et Zr) et (R=H) de symétrie C_{2v} sont très proches de celles mesurées par diffraction des rayons X.

Les distances carbone-carbone C1-C2/C3-C4 et C2-C3 ainsi que métal-carbone Ti-C1 et Ti-C2 dans le composé 1Ti optimisé sont respectivement plus longues : de 0.004Å et 0.01 Å ainsi que moins de 0.03Å et 0.02Å que celles observées dans le composé synthétisé.

Les déviations entre les distances C1-C2/C3-C4, C2-C3 et Zr-C1, Zr-C2 calculées et expérimentales du composé 1Zr (R=H et R=SiMe₃) sont respectivement plus longues : de 0.02Å, 0.02Å, et 0.04Å, 0.03Å pour 1Zr(R=H) et de 0.013Å, 0.05Å et 0.03Å, 0.04Å pour R=SiMe₃. Les angles C1-C2-C3 et C1-M-C4 sont remarquablement bien reproduits avec des déviations de 0.2° et 0.1° pour 1Ti (R=H) respectivement.

Ces angles sont reproduits avec des déviations de 0.3° et 1° pour ($R=H$), ainsi que 0.3° et 0.1° pour $R=SiMe_3$ respectivement par rapport aux valeurs expérimentales pour les composés à base de zirconium.

Les distances M-Cp des composés 1Ti et 1Zr sont plus longues et tombent dans la gamme de celles enregistrées pour des composés de même type tels que: $Cp_2M(CH_3)_2$ où la distance M-Cp est entre 2.17 et 2.18 Å pour ($M = Ti$) et entre 2.27 et 2.28 Å pour ($M = Zr$) [23,24].

Les paramètres du composé 1Hf, pour lequel aucune structure cristalline n'est disponible, sont proches de celles mesurées par diffraction des rayons X du composé caractérisé : 1-Hafnacyclopent-3-yne substitué ($R=SiMe_3$), pour lequel les déviations moyennes entre les distances calculées et expérimentales : C1-C2/C3-C4, C2-C3 et Hf-C1, Hf-C2 sont respectivement plus longues de 0.01Å, 0.023Å et 0.04Å.

Les angles C1-C2-C3 et C1-M-C4 sont bien reproduits avec des déviations de 0.2° et 1° . Les liaisons courtes M-C2/C3 par rapport aux liaisons M-C1/C4 révèlent une structure qui n'est pas formellement alcyne suggérant qu'il doit y avoir une interaction entre le centre métallique et la liaison centrale C2-C3.

la substitution des hydrogènes par les tertio-butyles(t-Bu) et les triméthylsilyles ($SiMe_3$), provoque un allongement considérable aux niveaux des liaisons M-C1/C4 avec une valeur moyenne de 0.9Å pour tous les composés quelque soit la nature de l'atome métallique et un léger changement au niveaux des liaisons carbone-carbone. Nous suggérons que l'allongement des liaisons métal-carbone est dû principalement à l'encombrement stérique qui mène à la distorsion du fragment C_4 par rapport au Cp_2M (12°), ce qui n'est pas le cas dans le composé non substitué, où le métal et les quatre atomes sont dans le même plan.

Les longueurs des liaisons et les angles des composés 1-métallacyclopent-3-yne pour les différents composés, simples et substitués sont récapitulés dans le tableau 2.

Tableau 2: Principaux paramètres géométriques optimisés et caractérisés des composés 1M (M=Ti, Zr et Hf) et (R= H, t-Bu et SiMe₃). (Les données expérimentales sont données en gras).

	C1-C2	C2-C3	M-C1	M-C2	M-Cp	C1-C2-C3	C1-M-C4
M=Ti							
R=H	1.397 1.393(3)	1.258 1.248(3)	2.38 2.353(2)	2.221 2.202(2)	2.17	151.9 151.7(1)	103.90 103.8(1)
R=t-Bu	1.389	1.261	2.48	2.23	2.17	157.0	101.3
R=SiMe₃	1.40	1.262	2.47	2.23	2.17	151.9	103.5
M=Zr							
R=H	1.42 1.406(3)	1.256 1.237(5)	2.457 2.415(3)	2.35 2.32 (3)	2.286	151.2 151.5(3)	100 99.9(1)
R=t-Bu	1.423	1.254	2.52	2.34	2.284	155.8	97.5
R=SiMe₃	1.428 1.415	1.256 1.206	2.53 2.50	2.33 2.29	2.28	156.4 155.9	97.1 98.1(2)
M=Hf							
R=H	1.412	1.26	2.432	2.318	2.27	151.68	98
R=t-Bu	1.41	1.258	2.474	2.323	2.27	153.2	98.6
R=SiMe₃	1.418 1.403(7)	1.258 1.229	2.472 2.429(7)	2.317 2.276(5)	2.27	153.24 153.1(5)	99.16 100.4(2)

2- Analyse orbitale

Les diagrammes orbitaux moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents composés optimisés: 1M (M=Ti, Zr et Hf) et (R=H, SiMe₃ et t-Bu) sont comparés sur la figure 1. A première vue, on remarque un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (respectivement 2.82, 3.5 et 3.53 eV), comme prévu pour de tels composés, où les centres métalliques sont dans un environnement pseudo-octaédrique, et respectent la règle des 18 électrons. L'écart énergétique augmente avec la taille du métal.

Bien que les structures électroniques des composés soient comparables, on peut néanmoins noter l'écart HOMO-LUMO calculé pour le composé 1Zr (R=H) qui est plus important, soit de 0.68 eV par rapport à celui de 1Ti (R=H), principalement à cause d'une plus basse énergie de l'orbitale basse vacante dans ce dernier.

La modélisation avec la DFT surestime les énergies des orbitales moléculaires occupées. Par contre elle sous-estime les énergies des orbitales moléculaires non occupées et par conséquent, entraîne une diminution de l'énergie du gap HOMO-LUMO par rapport à ce qui est réellement observé.

Les diagrammes énergétiques des composés avec différents substituants sont similaires à ceux des composés nonsubstitués avec une diminution de l'écart énergétique.

Les orbitales frontières hautes occupées sont bien exposées et prêtes à réagir avec d'autres espèces électrophiles. La HOMO est liante entre le métal et les carbones terminaux C1/C4, et entre les deux carbones centraux C2 et C3, antiliante entre les carbones C1 et C2, ainsi que C3 et C4. Le recouvrement orbitalaire entre le centre métallique et la liaison centrale C2-C3 révèle une interaction entre les deux entités. Dans notre cas, la basse symétrie des fragments et l'inhomogénéité des ligands et leur caractère donneur font que les orbitales frontières métalliques se mélangent et sont quelque peu différentes de celles des composés nonsubstitués (voir les figures 2, 3 et 4). Les OF π du fragment $[C_4H_2R_2]^{4-}$ sont d'une part, moins bien orientées par rapport à celles du fragment $[C_4H_4]^{4-}$ pour interagir avec les OF du fragment Cp_2M . d'autre part, l'angle de distorsion est plus grand dans le cas (R=SiMe₃ et t-Bu) à cause de l'encombrement stérique dû aux ligands qui entraîne un moins bon recouvrement des OF du fragment métallique avec les OF π du pont C₄. Et mène à des allongements considérables des liaisons M-C1 et M-C4 des composés substitués commentés dans la géométrie optimisée. Les orbitales π du pont carboné C₄ qui s'étendent de part et d'autre du plan de symétrie du fragment, bien orientées et prêtes, à réagir avec d'autres métaux comme le montre la figure 9 (voir la fin de chapitre).

Une analyse des énergies et de la composition de la région HOMO-LUMO des composés des 1M (R=H, SiMe₃ et t-Bu) permet d'obtenir des indications sur les changements intervenant au cours de changement du ligand et du métal.

La composition des orbitales frontières de ces composés est montrée dans les tableaux 4, 5 et 6. Le changement de ligand en passant des composés nonsubstitués aux composés substitués avec (R=SiMe₃ et t-Bu), affecte légèrement les énergies et les compositions des orbitales frontières.

La HOMO dérive principalement des orbitales d des métaux et des orbitales π du ligand C_4 , avec respectivement une participation de C1 et C4 de 40%, C2 et C3 de 13% et Ti de 47% pour le composé 1Ti (voir le tableau 4), ces contribution pour le composé 1Zr sont : C1 et C4 de 43%, C2 et C3 de 15 % et Zr de 40%. Pour le composé 1Hf, le pourcentage de C1 et C4 est de 43%, C2 et C3 est de 15 % et Hf est de 38%. Le petit volume de l'atome du titane lui permet de s'approcher du pont C_4 et par conséquent conduit à un recouvrement orbitalaire plus fort avec l'entité C2-C3 par rapport aux autre métaux ce qui augmente sa contribution dans la HOMO. La composition de Leur région HOMO-1 provient de mélange entre les orbitales π des ligands cyclopentadiényles et du pont C_4 , avec une participation de moins de 10% du métal pour tous les cas. Leurs pourcentages varient lors de changement de ligands mais restent principalement délocalisés sur l'entité C2-C3 et les cyclopentadiényles. La LUMO est majoritairement à caractère métallique pour les composés à base de titane et délocalisées sur les centres métalliques et les cyclopentadiényles pour les composés à base de Zirconium et de Hafnium (voir tableau 4 et 5).

Les charges de Mulliken sont dépendantes de la base utilisée et par conséquent incertaines. La méthode de Hirsfeld ne souffre pas de ceci et semble habituellement donner un bon accord avec l'intuition chimique.

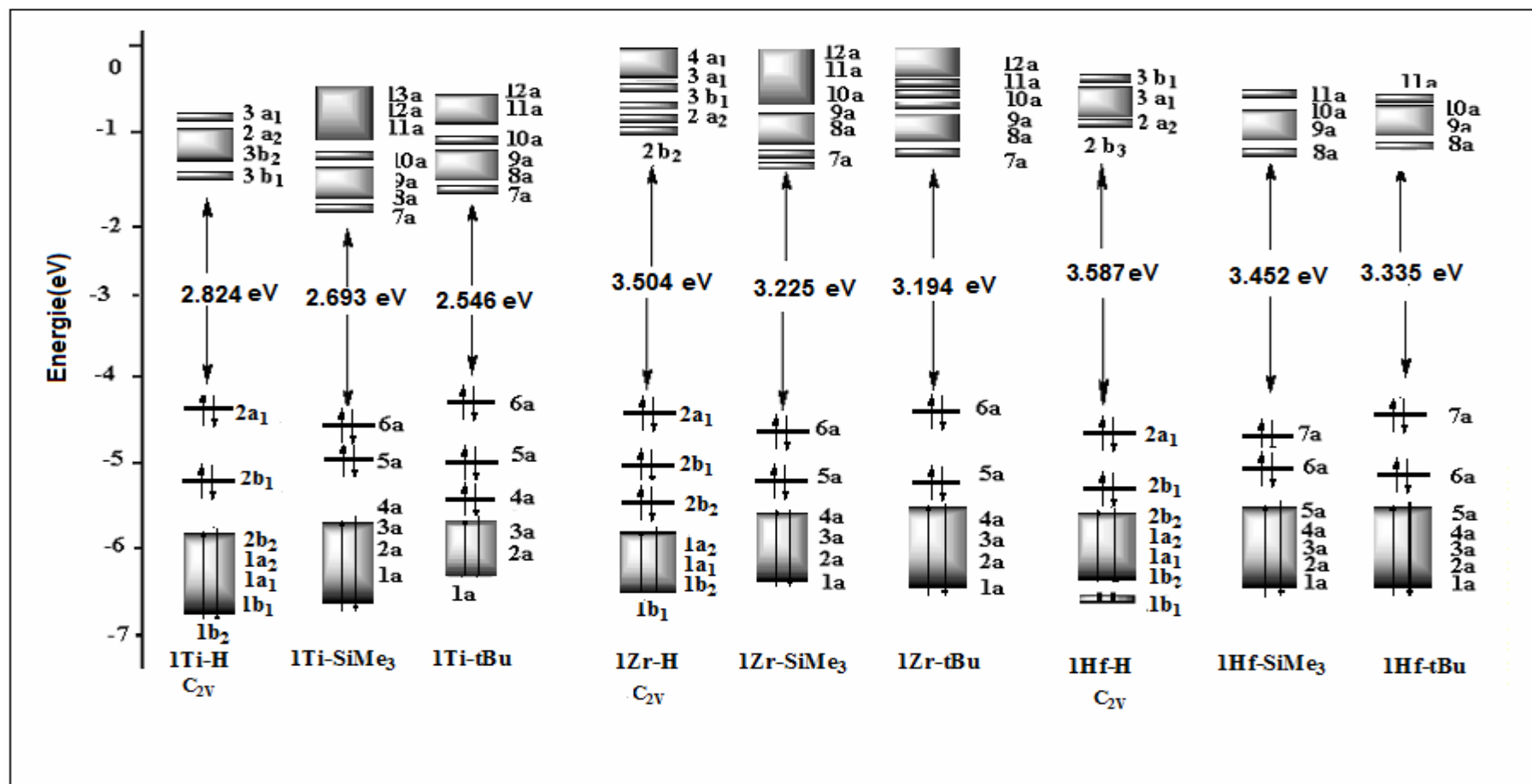


Figure 1: diagrammes orbitaux DFT des composés 1-métallacyclopent-3-ynes (M=Ti, Zr et Hf ; R=H, SiMe₃ et t-Bu).

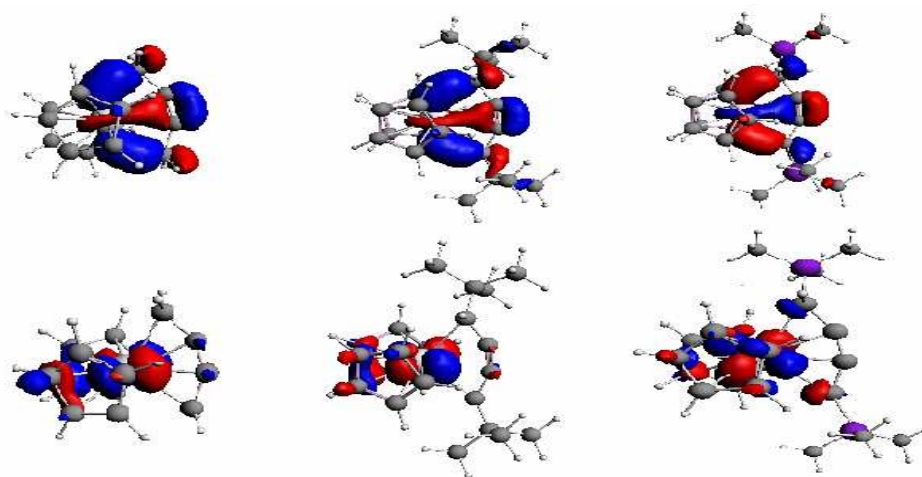


Figure 2 : Dessins HOMO (en haut) et LUMO (en bas) des composés 1Ti (R=H, t-Bu et SiMe₃).

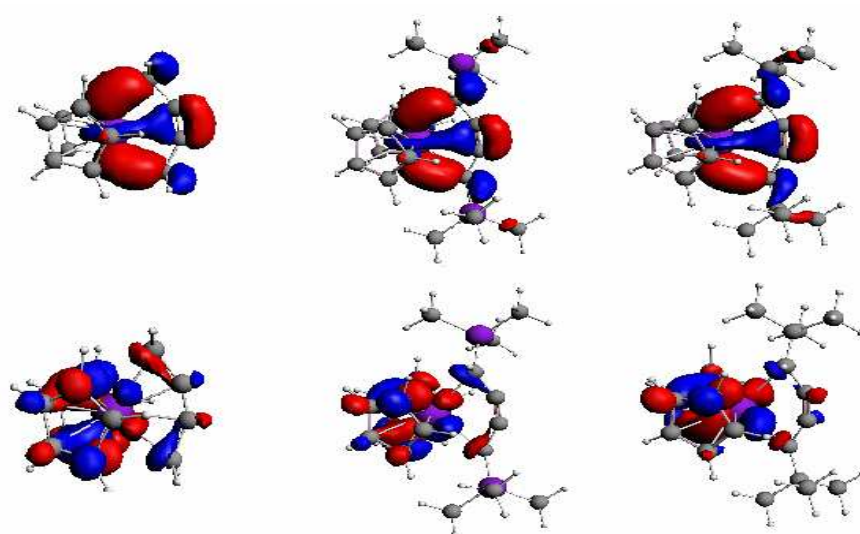


Figure 3: Dessins HOMO (en haut) et LUMO (en bas) des composés 1Zr (R=H, t-Bu et SiMe₃).

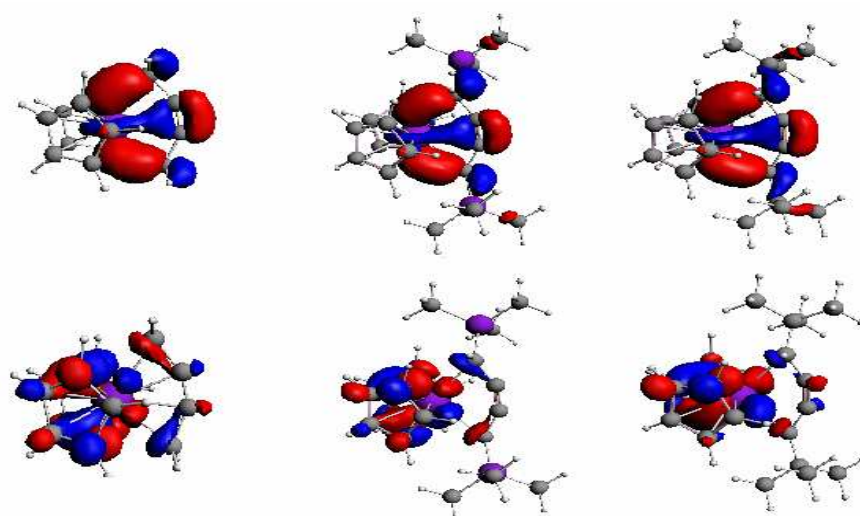


Figure 4 : Dessins HOMO (en haut) et LUMO (en bas) des composés 1Hf (R=H, t-Bu et SiMe₃).

Tableau 4: Energies (E, eV) et localisations (en pourcentage) de OM de la région HO-BV pour les composés 1-métallacyclopent-3-yne M=Ti et Zr respectivement :(R=H, t-Bu et SiMe₃).

R=H				
OCC	2	2	0	0
E	-5.332	-4.425	-1.601	-1.213
Ti%	8	47	79	48.
C1.4%	0	40	0	10
C2.3%	24	13	4	4
Ccp	68	0	17	38
R= t-Bu				
OCC	2	2	0	0
E	-5.18	-4.10	-1.558	-1.356
Ti%	6	50	79	61
C1.4%	5	38	1	10
C2.3%	32	11	3	3
Ccp	57	0	18	30
SiMe ₃				
OCC	2	2	0	0
E	-5.165	-4.609	-1.916	-1.439
Ti%	4	44	72	61
C1.4%	4	40	6	10
C2.3%	36	13	2	0
Ccp	56	3	20	28
R=H				
OCC	2	2	0	0
E	-5.59	-4.48	-0.9804	-0.736
Zr%	5	40	40	42
C1.4%	0	43	6	0
C2.3%	24	15	4	31
Ccp	71	2	50	26
R= t-Bu				
OCC	2	2	0	0
E	-5.401	-4.19	-0.999	-0.002
Zr%	2	42	41	36
C1.4%	12	44	7	2
C2.3%	29	12	1	33
Ccp	56	2	50	29
SiMe ₃				
OCC	2	2	0	0
E	-5.44	-4.68	-1.454	-0.874
Zr%	0	37	51	38
C1.4%	6	45	10	25
C2.3%	40	15	1	7
Ccp	46	3	38	29

Tableau 5: Energies (E, eV) et localisations (en pourcentage) de OM de la région HO-BV pour les composés 1-Hafnacyclopent-3-ynes, respectivement (R=H , R=t-Bu et R=SiMe₃).

R=H				
OM	11b ₁	15a ₁	10b ₂	7a ₂
OCC	2	2	0	0
E	-5.62	-4.656	-1.076	-0.628
Hf%	4	38	32	33
C1.4%	0	43	6	2
C2.3%	25	15	5	42
Ccp	70	3	57	0
R= t-Bu				
OM	64a	65a	66a	67a
OCC	2	2	0	0
E	-5.447	-4.456	-1.121	-0.824
Hf%	0	40	54	32
C1.4%	7	43	8	6
C2.3%	42	12	0	22
Ccp	41	4	34	40
R= SiMe ₃				
OM	64a	65a	66a	67a
OCC	2	2	0	0
E	-5.39	-4.449	-0.99	-0.97
Hf%	3	33	37	25
C1.4%	9	53	5	7
C2.3%	31	14	2	36
Ccp	53	0	56	32

L'étude des charges nettes atomiques par analyse de Hirshfeld [25], sur ces espèces (voir tableau 6) montre que les atomes de carbones de l'espaceur C₄ connectés aux métaux sont négativement plus chargés que ceux du centre de C₄. La charge du métal augmente suivant sa taille.

On remarque aussi que la charge négative sur les atomes terminaux liés directement au ligand SiMe₃ augmente sous l'effet de ce dernier, quelque soit le métal, nous suggérons que cela est dû à la faible électronégativité de Si (1.99) par rapport à celle du carbone (2.55) ce qui conduit à la déformation du nuage électronique et une augmentation de la densité électronique autour des carbones C1/C4.

Tableau 6: les charges de Hirshfeld des différents composés étudiés.

M=Ti	C1	C2	C3	C4	Ti
SiMe ₃	-0.1737	-0.0607	-0.0614	-0.1709	0.3353
t-Bu	-0.0761	-0.0688	-0.0688	-0.0759	0.3202
H	-0.1366	-0.0636	-0.0636	-0.1366	0.3218
M=Zr	C1	C2	C3	C4	Zr
SiMe ₃	-0.1918	-0.0645	-0.0647	-0.1899	0.4618
t-Bu	-0.0992	-0.0698	-0.0686	-0.0973	0.4393
H	-0.1579	-0.0667	-0.0667	-0.1579	0.4409
M=Hf	C1	C2	C3	C4	Hf
SiMe ₃	-0.1907	-0.0660	-0.0660	-0.1900	0.4573
t-Bu	-0.0993	-0.0570	-0.0570	-0.1000	0.4369
H	-0.1667	-0.0641	-0.0641	-0.1667	0.4368

II.3. Etude théorique des composés métallacyclocumulènes

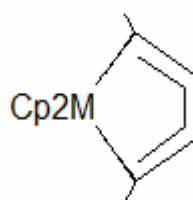


Figure 5 : arrangement structural du composé 2M

Les métallacyclocumulènes rapportés par Rosenthal et collaborateurs ont montré une structure et une réactivité similaires à celles des métallacyclopentynes [6,26]. Les propriétés des liaisons ont été intensivement analysées [27-28]. On suggère une interaction forte entre le métal et la liaison insaturée C2-C3. Des études ont été faites par Jemmis et collaborateurs indiquant la nature cumulénique des liaisons dans les composés 2M [18,29-31]. Ces composés cumuléniques désignés comme suit : 2M, constituent le fragment de base du composé

bimétallique du vanadium étudié dans le chapitre 4. Les paramètres calculés sont comparables à ceux trouvés expérimentalement (voir tableau 7).

1. Géométries optimisées

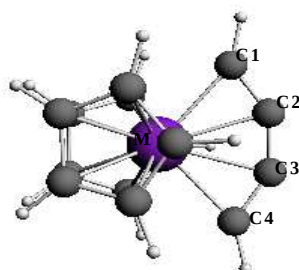


Figure 6: arrangement structural du composé 2M

Tableau7: les paramètres géométriques des composés métallacyclocumulènes (distances en Å et angles en degrés, l'indice de liaison en italique).

Molécule	M-C1	M-C2	C1-C2	C2-C3	C1-C2-C3	M-C1-C2
2Zr	2.367 2.357 <i>0.6143</i>	2.367 2.303 <i>0.3487</i>	1.322 1.28 <i>1.8545</i>	1.327 1.31 <i>1.52</i>	147.7 149.9	74 71.7
2Ti	2.26 2.21 <i>0.6291</i>	2.258 2.252 <i>0.3635</i>	1.293 1.277 <i>1.8826</i>	1.333 1.344 <i>1.553</i>	146.3 145.1	73.3 73.9

Un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales est observé en général. La distance carbone-carbone calculée pour le pont cumulénique C₄ est surestimée de 1 à 4%. Ceci est tout à fait acceptable. Les longueurs de liaison M-C calculées sont surestimées de 1 à 6% et tombent dans la gamme des liaisons M-C simples généralement rencontrées expérimentalement dans ce genre de complexes. Les distances C1-C2 et C2-C3 ne sont pas formellement doubles pour un système cumulénique, elles varient entre double et simple sachant que la double liaison est de 1.276Å dans le composé du même genre comme le composé: (SiMe₃)₂C=C=C=C-(SiMe₃)₂ [32]. La délocalisation des électrons se traduit par un nivellement des différences entre simple et doubles liaisons. Les résultats sont suivies d'une analyse de l'indice de liaison qui confirme la délocalisation des les liaisons multiples sur tout le pont C₄.

2- Analyse orbitale

A première vue, on remarque l'écart énergétique élevé pour les deux composés. Une légère différence de 0.08eV entre les deux diagrammes. Les HOMOs sont liantes entre le métal et les atomes terminaux C1, C4, ainsi qu'entre les deux atomes C2 et C3, et antiliantes entre les atomes C1 et C2 ainsi que C3 et C4. Elles sont pour les composés 2Zr et 2Ti respectivement, de 35% de Zr et 43% de Ti, 37% à 33% de C1/C4, 21% à 18% de C2/C3 et de 7% à 6% de cyclopentadiényles. Les LUMOs sont délocalisées sur le chaînon C₄, avec une contribution métallique quasiment nulle.

Tableau 8: les charges de Hirshfeld des composés métallacyclocumulènes

les charges de Hirshfeld					
molécule	M	C1	C2	C3	C4
2Zr	0.4731	-0.1328	-0.0735	-0.0731	-0.1331
2Ti	0.3315	-0.1106	-0.0702	-0.0702	-0.1116

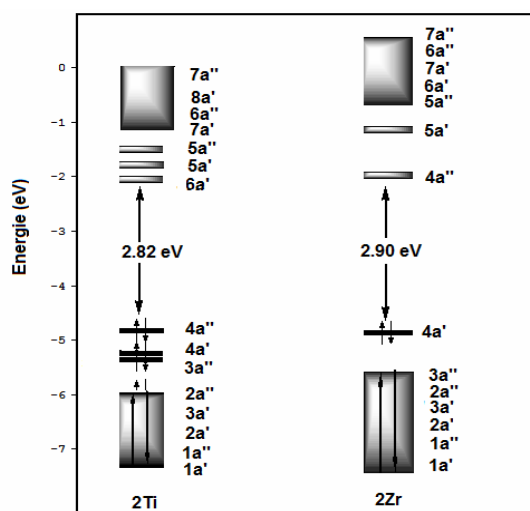


Figure 7: Diagrammes énergétiques des composés métallacyclocumulènes 2Zr et 2Ti

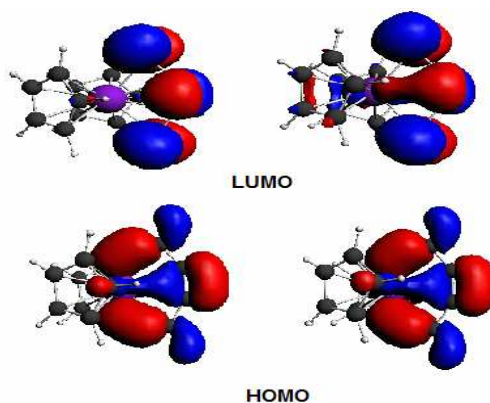


Figure 8: dessins HOMO-LUMO des composés 2Zr (à gauche) et 2Ti (à droite)

Les charges de Hirshfeld varient selon la taille de métal, elles sont plus fortes sur le zirconium par rapport au titane, les charges des carbones sont plus négatives dans le composé à base de zirconium ce qui donne un caractère plus ionique au composé 2Zr.

II.4 Discussion des résultats

La nature de l'interaction des orbitales π du pont C_4 avec les orbitales des métaux dans les métallacyclopentynes est similaire à celles dans les métallacyclocumulènes. Les orbitales π perpendiculaires au plan C_4 sont principalement localisées sur les atomes des carbones C2 et C3 (1M-HOMO-1, HOMO-2) dans les métallacyclopentynes. Par conséquent ces orbitales π dans les métallacyclopentynes sont disponibles pour interagir avec un deuxième métal. Les orbitales π dans les métallacyclocumulènes sont plus délocalisées (2M-HOMO-2 et 2M-HOMO-5) et moins disponibles pour interagir avec le deuxième métal.

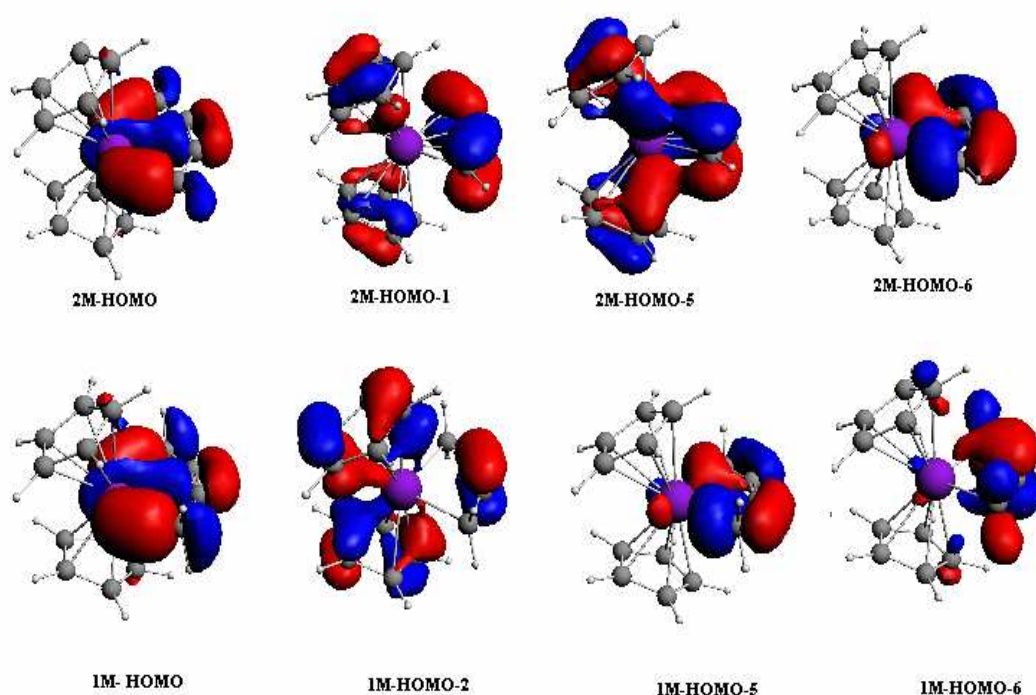
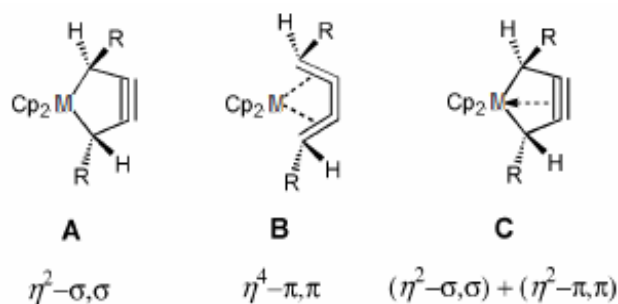


Figure 9 : la région des orbitales frontières occupées des composés 1M et 2M

Les distances M-C2 dans les métallacyclopentynes sont plus courtes que les distances M-C1, suggérant que la structure de Lewis (a) représentant le métallacyclopent-3-yne ne puisse pas décrire la structure exacte (Le schéma 3). Cette différence trouve son explication dans l'étude de la topologie de la distribution de densité électronique faite par Jemmis[31] et Lin et Lam

[20] qui indique que la coordination du ligand de but-2-yne-1,4-diyl à l'atome de Zr dans le système 1-zirconacyclopent-3-yne est une résonance hybride entre les deux modes de coordination $\eta^2-\sigma, \sigma$ et $\eta^2-\pi, \pi$. Les résultats des calculs suggèrent que les composés soient fortement stables et leurs stabilités ne s'expliquent pas sans le concept de résonance hybride proposé par Jemmis et Lin. Les paramètres géométriques ne dépendent pas considérablement des substituants (R= SiMe₃ ou t-Bu), le seul changement crucial est trouvé pour la distance M-C1/C4.



shéma3 : la structure des 1-métallacyclopent-3-ynes proposée par Lewis

Le caractère délocalisé du pont C₄ est confirmé par les indices de liaisons regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 9: les indices de liaisons Mayer des composés métallacyclopentynes et métallacyclocumulènes 1Zr, 1Ti, 2Zr, 2Ti.

Composé	M-C1	M-C2	C1-C2	C2-C3
1Zr	2.457 2.436 0.5553	2.35 2.318 0.3872	1.42 1.409 1.1588	1.256 1.237 2.1267
1Ti	2.38 2.35 0.6048	2.221 2.02 0.3967	1.397 1.393 1.12	1.258 1.248 2.0388
2Zr	2.367 2.357 0.6143	2.367 2.303 0.3487	1.327 1.28 1.8545	1.327 1.31 1.52
2Ti	2.26 2.21 0.6291	2.258 2.252 0.3635	1.293 1.277 1.8826	1.329 1.344 1.553

II.5. Propriétés optiques des métallacyclopentynes

Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV sont dites "Verticales" car la molécule n'a pas le temps de changer de géométrie entre l'état fondamental (relaxé) et l'état électronique excité (non relaxé). L'énergie des quanta ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) dépend de la nature des molécules (fonctions, type de liaisons, type d'atomes, des substituants). Des calculs en TD-DFT (time-dependent density functional theory) ont été effectués sur les complexes monométalliques, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence des substituants sur les propriétés optiques. Les spectres simulés UV-visible des trois composés (R=H, SiMe₃ et t-Bu) 1-métallacyclopent-3-yne à base de zirconium ont été calculés. Comme montré sur la figure 10.

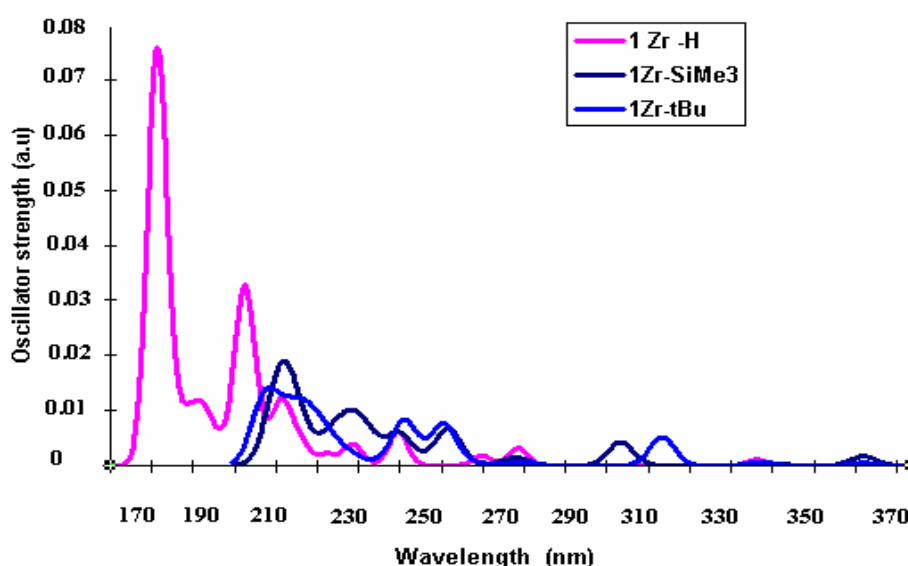


Figure 10 : Spectres UV-visible des trois composés 1-zirconacyclopent-3-yne (R=H, SiMe₃ et t-Bu).

Ces trois complexes n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'onde. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons essayé d'analyser l'allure des spectres en fonction de la structure des composés correspondants. Le spectre du composé nonsubstitué (R=H), absorbe intensivement dans l'ultra-violet. Les complexes avec substituants présentent des bandes d'absorption plus larges et moins intenses que celles de 1Zr(R=H), la largeur des bandes est due au grand nombre de transitions électroniques permises à cause de l'absence de symétrie. Les premiers pics d'absorption correspondent aux transitions HOMO→LUMO, avec des intensités faibles, ils se situent à des énergies inférieures, vers les 368 nm et 348nm et à force

d'oscillateur ($f=0.013$), (0.003) et (0.007) pour les composés 1Zr (R=t-Bu, SiMe₃ et R=H) respectivement, les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur le pont C₄ et le centre métallique vers des orbitales situées sur le métal et les ligands cyclopentadiényles (ICT). En accord avec l'écart énergétique HOMO/LUMO des composés (écart plus grand dans le cas de la molécule 1M ou R=H) conduit à un déplacement ipsochrome du spectre correspondant. L'effet électron donneur des substituants t-Bu et SiMe₃ augmente le caractère bathochromique des spectres UV- visible des composés substitués (λ augmente). Plusieurs excitations dans la région 368-200 nm peuvent être attribuées à différentes transitions autres que HOMO→LUMO (voir le tableau 10). Les excitations du composé 1Zr(R=H) correspondent aussi à des transition des orbitales occupées situées dans la zone de la HOMO, en particulier la HOMO-2, HOMO-3 à caractère métal et chaînon carboné, vers des orbitales situées dans la région de la LUMO à caractère ligands. Le changement des longueurs d'onde des bandes d'absorption en passant du complexe nonsubstitué (R=H) aux composés substitués (R=SiMe₃ et t-Bu), montre bien la dépendance des énergies d'excitation à l'effet donneur des ligands. On remarque aussi le caractère hyperchrome dans le spectre de 1Zr (R=H), représenté par l'intensité de pic à 180 nm et à force d'oscillateur ($f=0.38$), dû principalement aux transitions ($\pi\rightarrow\pi^*$) de la HOMO-5 vers la LUMO+5, nous suggérons que cela est dû à la facilité de la délocalisation des électrons π sur l'ensemble de chaînon carboné C₄, dû principalement à sa planéité.

Tableau 10 : contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des composés 1Zr(R=H, t-Bu et SiMe₃).

λ (nm)	f	composition%	caractère
1Zr(R=H)			
348	0.007	90;(HOMO→ LUMO)	LMCT
268	0.02	66;(HOMO → LUMO+4)	LMCT
245	0.039	83;(HOMO-1 → LUMO+1)	LMCT+ $\pi \rightarrow \pi^*$
205	0.18	45; (HOMO-3 → LUMO+2)	LMCT+ $\pi \rightarrow \pi^*$
180	0.38	40 /20 ;(HOMO -2/ HOMO-5→ LUMO+5)	$\pi \rightarrow \pi^*$ +ICT
1Zr(R=SiMe ₃)			
368	0.013	98; (homo→lumo)	ICT
300	0.031	53; (homo→lumo+2)	ICT
270	0.01	57; (homo→lumo+3)	ICT
250	0.039	77 ; (homo-1→ lumo+1)	LMCT
230	0.045	44;(homo-3→ lumo+1)	LMCT
218	0.042	55; (homo -6→ lumo)	LMCT
215	0.022	34; (homo -1→ lumo+6)	$\pi \rightarrow \pi^*$
1Zr(R=t-Bu)			
368	0.003	98;(homo→ lumo)	ICT
330	0.042	83;(homo→lumo+2)	ICT
260	0.032	60;(homo→lumo+3)	ICT + $\pi \rightarrow \pi^*$
240	0.056	65;(homo-2→lumo)	LMCT
225	0.036	40;(homo-3/homo-4→lumo+2)	LMCT
210	0.042	52;(homo-6→ lumo+3)	ICT

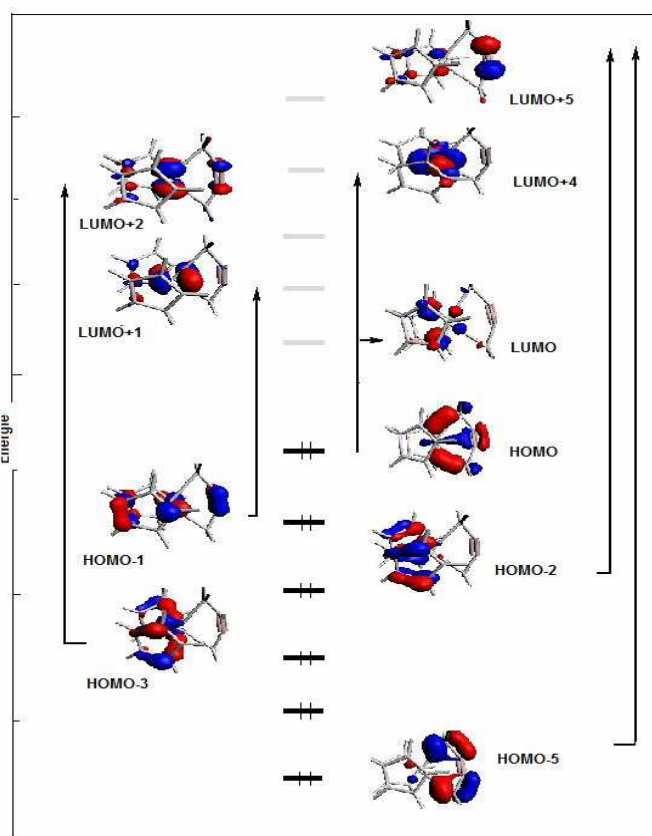


Figure 8 : principales transitions électroniques du spectre 1Zr (R=H)

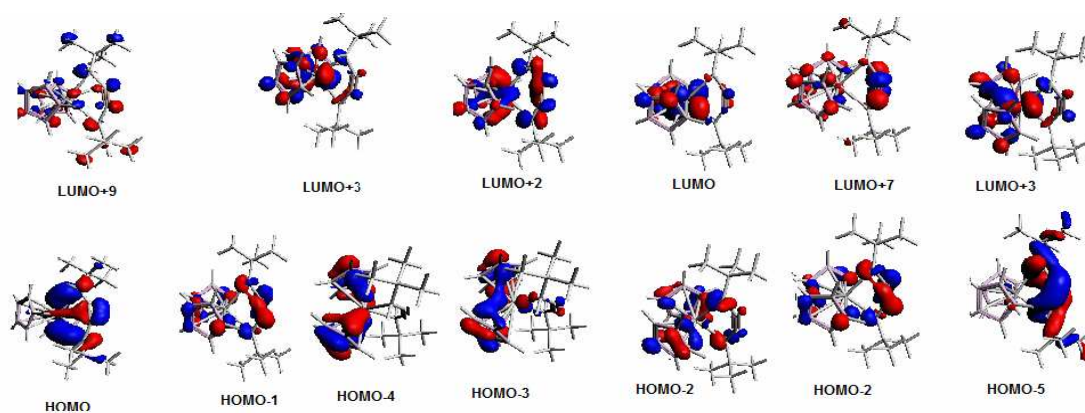


Figure 9: principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre 1Zr ($\text{R}=\text{SiMe}_3$)

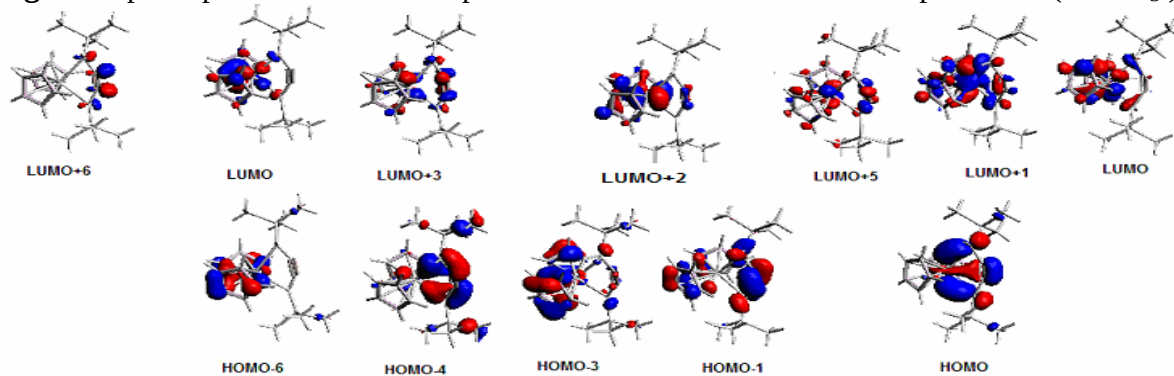


Figure 10: principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre 1Zr ($\text{R}=\text{t-Bu}$)

II.6. Conclusion

En résumé, les résultats présentés dans ce chapitre ont permis d'éclairer la structure électronique de divers complexes organométalliques, métallacyclopentynes et métallacyclo-cumulènes. A l'aide des calculs DFT, nous avons montré que, quelque soit le métal, les structures « alcyne » (structure 1M) et « cumulène » (structure 2M), un hybride de résonance doit être invoqué pour rationaliser leurs structures. Nos résultats indiquent que le mode de liaison métal-carbone est très similaire dans tous les complexes. Comme noté précédemment dans la littérature. Une liaison C-C qui n'est pas formellement triple, ou double, des formes résonnantes ont été proposés pour mieux décrire la nature des liaisons dans ces composés, sachant que la triple liaison et la double liaison formelles dans ce genre de composés est de 1.199Å pour le composé $(\text{SiMe}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{SiMe}_3)_3$ et de 1.276Å dans le composé cumulénique $(\text{SiMe}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ [20]. Un bon accord entre les distances et les angles expérimentaux et calculés excepté pour la liaison C2-C3 calculée pour 1Zr qui est plus longue (1,258Å) que celle trouvée expérimentalement (1.237Å). Les distances M-C2 dans les métallacyclopentynes sont plus courtes que les distances M-C1, suggérant que la structure de Lewis (a) représentant le métallacyclopent-3-yne ne puisse pas décrire la structure exacte.

Les paramètres géométriques ne dépendent pas considérablement des substituants ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ ou t-Bu), le seul changement crucial est trouvé pour la distance M-C1/C4.

Le caractère métallique de la HOMO est plus fort dans les composés du titane par rapport aux autres métaux à cause de son petit volume qui lui permet de s'approcher plus de l'entité C2-C3 du pont C_4 , et par conséquent la longueur de la liaison C2-C3 et les distances M-C sont respectivement plus longues et plus petites dans les composés de titanes par rapport aux autres. Les propriétés optiques des composés 1Zr ($\text{R} = \text{H}$, t-Bu et SiMe_3) ont été étudiées. L'étude des spectres UV-visible des trois composés du zirconium montre un caractère hyperchrome dans le domaine ultra-violet pour le composé nonsubstitué, nous suggérons que cela est dû principalement à la planéité du pont carboné C_4 , l'effet donneur des ligands t-Bu et SiMe_3 provoque un déplacement bathochromique des longueurs d'ondes des deux spectres théoriques des composés substitués.

Références

- [1] Beckhaus, R. In *Metallocenes-Synthesis, Reactivity, Applications*; Togni, A.; Halterman, R. L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**; Vol 1, Chapitre 4, p 153.
- [2] Negishi, E.; Montchamp, J.-L. In *Metallocenes-Synthesis, Reactivity, Applications*; Togni, A.; Halterman, R. L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, Vol 1, Chapitre 5, p241.
- [3] Rosenthal, U.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A. *Organometallics* **2003**, 22, 884-900
- Exemples des cyclocumulènes:
- [4] Rosenthal, U.; Ohff, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Tillack, A.; Burlakov, V. V. *Angew. Chem.* 1994, 106, 1678; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1605.
- [5] Burlakov, V. V.; Ohff, A.; Lefebvre, C.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *Chem. Ber.* **1995**, 128, 967.
- [6] Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8313.
- Exemples des métallacyclopentynes:
- [7] Suzuki, N.; Watanabe, T.; Yoshida, H.; Iwasaki, M.; Saburi, M.; Tezuka, M.; Hirose, T.; Hashizume, D.; Chihara, T. *Organometallic Chemistry* **2006**, 691, 1175–1182
- [8] Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Parameswaran, P.; Jemmis, E. D. *Chem. Commun.* **2004**, 2074.
- [9] Hashizume, D.; Suzuki, N.; Chihara, T. *Chem. Commun.*, **2006**, 1233–1235
- [10] Suzuki, N.; Aihara, N.; Takahara, H.; Watanabe, T.; Iwasaki, M.; Saburi, M.; Chihara, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 60.
- [11] Suzuki, N.; Watanabe, T.; Iwasaki, M.; Chihara, T. *Organometallics* **2005**, 24, 2065-2069
- [12] Suzuki, N.; Aihara, M.; Iwasaki, M.; Saburi, M.; Chihara, T. *Organometallics* **2005**, 24, 791-793
- [13] Bach, M.A.; Burlakov, V.V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; U. Rosenthal. *Organometallics* **2005**, 24, 3047-3052.
- [14] Rosenthal, U.; Burlakov, V.V.; in: I. Marek (Ed.), *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, p. 355.
- [15] Rosenthal, U.; Burlakov, V.V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A. *Organometallics* **2005**, 24, 456-471;
- [16] Suzuki, N.; Watanabe, T.; Hirose, T.; Chihara, T. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1488-1489
- [17] Suzuki, N.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y. *Science* **2002**, 295, 660.

- [18]Jemmis, E. D.; Phukan, A. K.; Giju, K. T. *Organometallics* **2002**, 21, 2254-2261.
- [19]Jemmis, E. D.; Phukan, A. K.; Jiao, H.; Rosenthal,U. *Organometallics*, **2003**, 22, 4958-4965
- [20]Lam, K. C.; Lin, Z. *Organometallics*, **2003**, 22, 3466–3470. *cta Crystallogr.* **1993**, C49, 331.
- [21] Akita, M.; Moro-oka.; Y, *Bull. Soc. Jpn* **1995**, 68, 420.
- [22] Koustsantonis, G.A. ; Selegue, J.P. *Oganomitallics* **1992**, 11, 2704.
- [23] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, :4796.
- [24] Erker, G.; Engel, K.; Kruger, C.; Chiang, A. P. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3311.
- [25] Hirshfeld, F. L. *Theo. Chem.* **1977**, 44, 129
- [26] Rosenthal, U.; Ohff, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Tillack, A.; Burlakov, V. V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1605-1607.
- [27] Rosenthal, U.; Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V. *Acc. Chem. Res.* **2000**,33, 119.
- [28] Rosenthal, U.; Arndt, P.; Baumann, W.; Burlakov, V. V.; Spannenberg, A. J. *Organomet. Chem.* **2003**, 670, 84.
- [29] Jemmis, E. D.; Phukan, A. K.; Giju, K. T. *Organometallics* **2002**, 21, 2254-2261.
- [30] Jemmis, E. D.; Giju, K. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6952-6964.
- [31]Jemmis, E. D.; Phukan, A. K.; Jiao, H.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2003**, 22, 4958-4965

Chapitre III

Etude théorique des composés homobimétalliques des métaux de transition

III.1 Introduction

Depuis quelques années, des efforts considérables ont été accomplis en chimie organométallique pour la synthèse et l'étude des composés bimétalliques associant deux métaux de transition du groupe 4. Les composés organobimétalliques ayant des fragments monométalliques connectés par un pont C_4 , cumulène ou diyne sont très étudiés actuellement, notamment à cause de leurs propriétés catalytiques intéressantes (voir chapitre d'introduction) [1-6]. Ces composés sont de formules générales $Cp_2M [\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2)] MCp_2$ ($M=Ti, Zr$) et $Cp_2M [\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2)] MCp_2$, à pont carboné C_4 , respectivement (μ -cis-butatriène) et (μ -trans-butatriène), ainsi que le complexe porteur du ligand phosphine, donneur d'électrons et faible accepteurs π , $Cp_2Zr[\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2)]ZrCp_2(PMe_3)$. Les métallacyclopentynes (1M) et les métallacyclocumulènes (2M) étudiés dans le chapitre précédent peuvent se lier de façon σ et/ou π à d'autres centres métalliques pour former les complexes homobimétalliques grâce à la liaison centrale C2-C3 du pont C_4 insaturé [7].

La méthode de la synthèse utilisée par Suzuki et collaborateurs pour obtenir le composé 4M-M est brièvement rappelée ci-dessous sur (le schéma 2) [7].

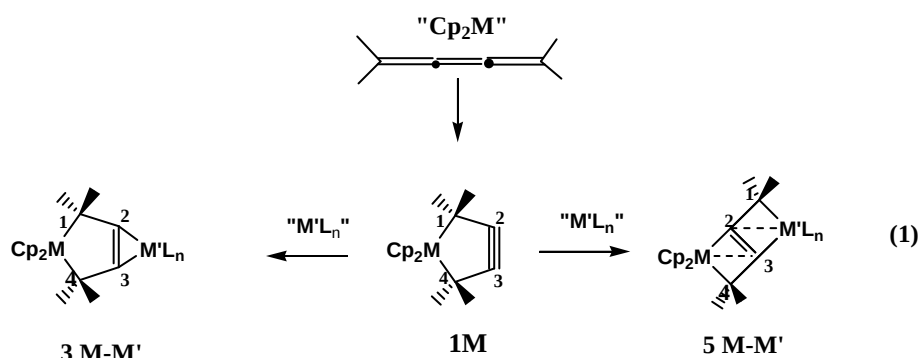


Schéma 1

Le composé $Cp_2Zr [\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2)] ZrCp_2(PMe_3)$ est formé par la réaction de 1-zirconacyclopent-3-yne et $Cp_2Zr(but-1-ène)(PMe_3)$, avec un rendement de 67% Selon la réaction suivante (schéma2)[7].

Le même composé, 1-zirconacyclopent-3-yne réagit avec le fragment $Cp_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ pour donner le complexe $Cp_2M [\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2CCCCCH_2)] MCp_2$ noté 5Zr-Zr, ce dernier qui peut également être obtenu par l'extraction du ligand donneur triméthylphosphine, PMe_3 par un acide de Lewis (schéma 3) ou par la réaction de 1-zirconacyclopent-3-yne avec le zirconocene [3].

Ce même produit pourra être obtenu par la réaction de $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ avec le $\text{ClCH}_2\text{CMCCH}_2\text{Cl}$ et qui est décrit comme un dimétallabicycles (2,5-dimétallabicyclo-[2.2.0]hex-1(4)-ènes).

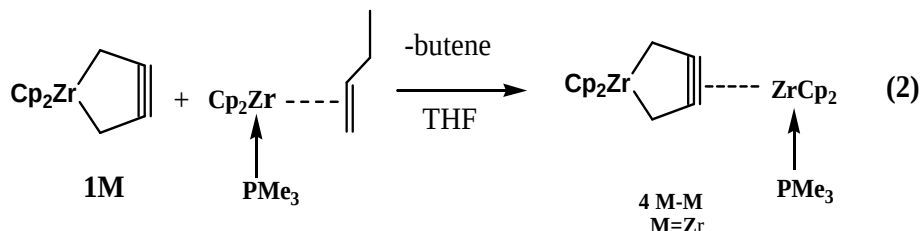


Schéma 2

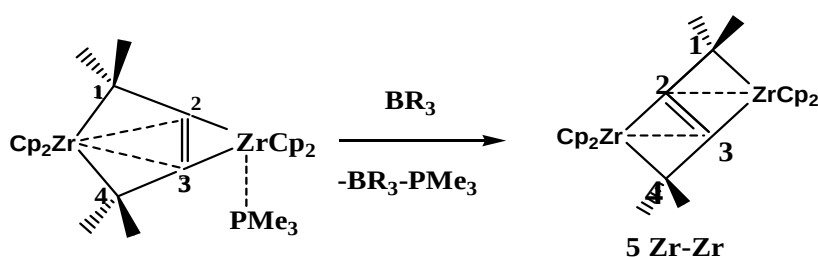


Schéma 3

D'autre part le complexe 1M (M=Ti) réagit avec le fragment $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ pour donner le complexe 5Ti-Ti, ce dernier qui peut également être obtenu par la réaction de $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ avec le $\text{ClCH}_2\text{CMCCH}_2\text{Cl}$ (schéma 4)[8].

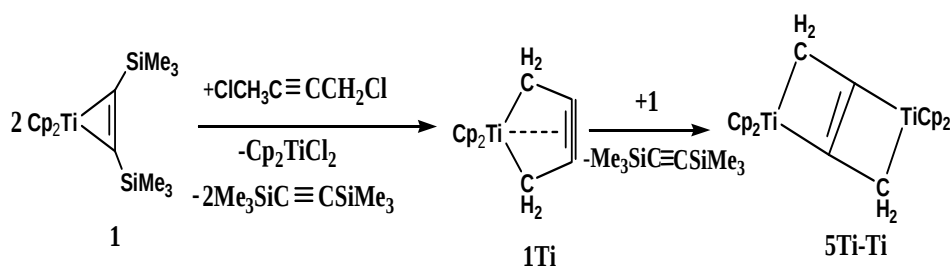


Schéma 4

La première étape de notre travail concerne l'étude de la structure électronique du complexe $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{)}]\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)$ (4Zr-Zr), $\text{Cp}_2\text{M} [\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{)}]\text{MCp}_2$ (3M-M) à pont C_4 (μ -cis-butatriène) et $\text{Cp}_2\text{M} [\mu\text{-(}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{)}]\text{MCp}_2$ à pont C_4 (μ -trans-butatriène) (5M-M).

Les symboles des atomes métalliques sont ajoutés après le nombre pour indiquer les structures calculées. Après nos calculs ont été conduits sur les composés oxydés sans relaxation afin de comparer l'effet de réarrangement structural et de ligand sur les potentiels d'ionisation

verticaux des différents états d'oxydations. Dans le but de compléter notre étude quantitative et de mieux comprendre leurs propriétés spectroscopiques, nous avons entrepris une étude des propriétés optiques de ces complexes homobimétalliques simples et à ligands en utilisant la TD-DFT.

III.2 Structure électronique des composés $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)$, $\text{Cp}_2\text{M} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)] \text{MCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{M} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{MCp}_2$

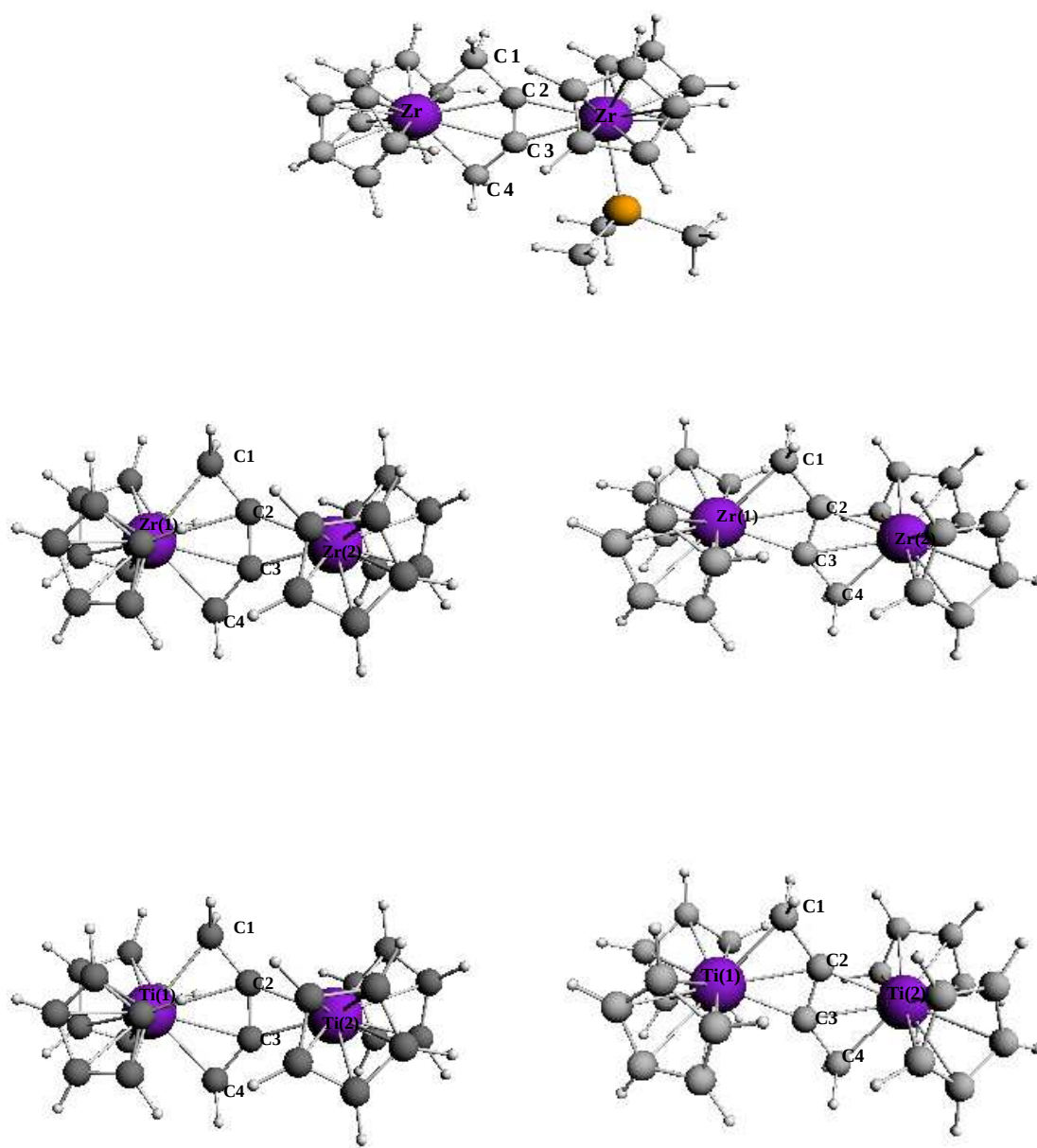


Figure 1 : Arrangements structuraux des composés (4Zr-Zr) (en haut), (3M-M) (à gauche) et (5M-M) (à droite) ($\text{M}=\text{Zr}$ et Ti).

1. Géométries optimisées

Les principaux résultats des optimisations des géométries en DFT effectuées sur les complexes 4Zr-Zr, 3M-M et 5M-M avec (M=Zr, Ti) sont regroupés dans les tableaux 1. Les structures caractérisées par diffraction des rayons X sont également rapportées.

Les complexes 3M-M suivants, pour lesquels aucune caractérisation cristallographique n'est disponible sont comparés avec des composés de même genre, expérimentalement connus. Les distances calculées Zr(1)-C1 et Zr(1)-C4(valeur moyenne), Zr(1)-C2, Zr(1)-C3, Zr(2)-C2 et Zr(2)-C3 ainsi que C1-C2, C3-C4 et C2-C3 dans le composé 4Zr-Zr optimisé sont respectivement plus longues de 0.04Å, 0.05Å, 0.03 Å et 0.04Å, est plus courtes de 0,005Å, 0.01 Å et 0.02Å que celles caractérisées par diffraction des rayons X. Les angles C1-C2-C3 et C1-M (1)-C4 sont également en bon accord avec les données expérimentales (déviations de 0.2° et 3°) respectivement. Les distances courtes des liaisons M(1)-C1/M(1)-C4 par rapport aux liaisons M(1)-C2/ M(1)-C3 donnent une idée sur le changement structural qui s'est produit lors de l'interaction externe de l'entité C₄ du premier fragment avec le deuxième fragment métallique, sachant que c'est le cas inverse dans les fragments de base des metallacyclopentynes.

Les paramètres structuraux optimisés pour le composé 3Zr-Zr et 3Ti-Ti tombent dans la gamme des distances carbone-carbone simples et doubles et les liaisons Zr-C et Ti-C généralement rencontrées expérimentalement dans ce genre de complexes. Les distances interatomiques calculées pour le composé 5Zr-Zr et 5Ti-Ti optimisés sont comparées à celles mesurées par diffraction des rayons X. Les distances C1-C2, C3-C4 sont respectivement reproduites avec une précision de 0,01Å et 0.03Å pour les composés 5Zr-Zr et 5Ti-Ti. La distance C2-C3 est sous-estimée et reproduite avec une précision de moins de 0.01Å et 0.02Å pour les composés 5Zr-Zr et 5Ti-Ti respectivement.

Les distances M(1)-C1, M1-C3 et M(2)-C4, M(2)-C2 sont respectivement plus courtes de 0.04Å, 0.06Å et 0.04Å que les valeurs expérimentales pour le composé 5Zr-Zr et de 0.01Å, 0.03Å, 0.005Å et 0.07Å pour le composé 5Ti-Ti. Les angles C1-C2-C3 et C2-C3-C4 sont également en bon accord avec les données expérimentales (déviations de 2° pour C1-C2-C3). L'angle de torsion M(1)-C2-C3-M(2) égale à 180° contrairement aux composés cis (3M-M) ou il atteint jusqu'à 26.5° pour le 3Zr-Zr. Ces résultats ont été confirmés par les indices des liaisons regroupés dans le même tableau.

Tableau 1 : Les paramètres géométriques optimisés en DFT pour les composés 3M-M et 5M-M étudiés. (L'indice de liaison Mayer en italique et les valeurs expérimentales en gras).

cis	4Zr-Zr	3Zr-Zr	3Ti-Ti	trans	5Zr-Zr	5Ti-Ti
	Distances (Å)				Distances (Å)	
C1-C2	1.475 1.48 (4) <i>0.9573</i>	1.467 / <i>0.876</i>	1.454 / <i>1.1151</i>	C1-C2	1.502 1.492 <i>0.9378</i>	1.474 1.443 <i>0.8839</i>
C2-C3	1.346 1.366(4) <i>1.6648</i>	1.359 / <i>1.5368</i>	1.334 / <i>1.766</i>	C2-C3	1.3617 1.371 <i>1.6743</i>	1.345 1.325(5) <i>1.521</i>
C3-C4	1.479 1.49 (4) <i>0.9838</i>	1.468 / <i>0.99</i>	1.453 / <i>1.1191</i>	C3-C4	1.504 1.492 <i>0.9350</i>	1.478 1.443(4) <i>0.8832</i>
M(1)-C1	2.32 2.279(4) <i>0.6628</i>	2.3457 / <i>0.6529</i>	2.239 / <i>0.6164</i>	M1-C1	2.266 2.225 <i>0.6897</i>	2.1571 2.167(3) <i>0.8439</i>
M(1)-C4	2.32 / <i>0.6624</i>	2.344 / <i>0.6528</i>	2.24 / <i>0.6106</i>	M(1)-C4	/	/
M(1)-C2	2.51 2.461(3)	2.53	2.417 / <i>0.3918</i>	M(1)-C2	2.442 / <i>0.3081</i>	2.289 2.268(3) <i>0.3214</i>
M(1)-C3	2.525 2.495(3)	2.53	2.418 / <i>0.3811</i>	M(1)-C3	2.251 2.184 <i>0.4511</i>	2.1224 2.152(3) <i>0.6353</i>
M(2)-C2	2.262 2.221(3) <i>0.5429</i>	2.238 / <i>0.5583</i>	2.126	M(2)-C2	2.250 2.184 <i>0.4486</i>	2.1227 2.167(3) <i>0.6347</i>
M(2)-C3	2.332 2.292(3) <i>0.5004</i>	2.24 / <i>0.567</i>	2.14	M(2)-C3	2.442 / <i>0.3075</i>	2.289 / <i>0.3213</i>
M(2)-C4	/	/	/	M(2)-C4	2.266 / <i>0.6950</i>	2.157 2.152(3) <i>0.8239</i>
M-CP	2.30	2.30	2.14	M-CP	2.30	2.151
Angles (°)						
C1-C2-C3	138.84 138.65(3)	138.5	139.06	C1-C2-C3	130.8 129	131.4 131.7
C1-M1-C4	100.32 103.3(1)	98.60	103.99	C2-M(1)-C4	70.4	73.9
C2-M2-C3	33.77	35.34	32.04	C1-M(2)-C3	70.4	73.9
M(1)-C2-C3-M(2)	174.2	153.5	167.7	M(1)-C2-C3-M(2)	180 180.0	180 180.0
CP ₁ -M-CP ₂	131.4	133.9	136.1	CP ₁ -M-CP ₂	131.4	132.6

Le changement du chaînon carboné, en passant des composés cis aux composés trans affecte drastiquement les liaisons lors du processus de réarrangement, et conduit à un raccourcissement des liaisons métal-carbone et à un allongement des liaisons carbone-carbone dans les composés trans-butatriène 5M-M. L'angle Cp(centroïde)-M-Cp(centroïde) (θ) varie de 131° jusqu'à 133° selon le métal. Une forte interaction de type π intervient également entre le métal et l'entité C2-C3 du composé de titane, montrée par l'indice de liaison (0.3918).

2. Analyse orbitale

Les cinq composés sont représentés sur la figure 2. Pour tous les composés étudiés un écart énergétique moyen sépare les orbitales occupées des orbitales vacantes (respectivement 1.098 et 0.9 eV) pour les composés 3Zr-Zr et 3Ti-Ti et (1.512 et 1.26 eV) pour les composés 5Zr-Zr et 5Ti-Ti, néanmoins le composé 4Zr-Zr présente un large écart énergétique HOMO/LUMO (2.30 eV). Les orbitales vacantes des composés trans 5Zr-Zr et 5Ti-Ti sont déstabilisées vers des énergies hautes. Les deux orbitales frontières hautes occupées et basses vacantes des composés 5M-M sont bien exposées, elles sont largement séparées du reste des blocs haut et bas, théoriquement, ils sont susceptibles de perdre et d'accepter des électrons. Si on songe une attaque électrophile, la réaction affecterait aussi bien les carbones que le métal, si bien sûr la réaction est contrôlée orbitalement. Les composés 3M-M (M=Zr, Ti) représentent des LUMOs à caractère 100% métallique situées sur le deuxième métal et des HOMO-1 avec des lobes bien orientés, ces orbitales peuvent interagir entre eux pour réarranger la structure de ces composés à une structure plus stable qui est la forme trans. Le caractère de la HOMO des composés 4Zr-Zr et 3M-M (M=Zr et Ti) est liant entre M(1)-C1, M(1)-C4, C1-C2, C3-C4, et entre C2-M(2) et C3-M(2), elles sont localisées au milieu de la molécule sur les deux fragments métalliques. La HOMO-1 à caractère liant entre métal-carbone M-C et C2-C3, antiliant entre C1-C2 et C2-C3, localisée principalement sur le premier fragment.

Une analyse des énergies et de la composition des orbitales les plus hautes occupées et les plus basses vacantes de ces espèces permet d'obtenir des indications sur leurs structures.

La HOMO de 4Zr-Zr est principalement localisée sur le métal Zr et le pont C₄ (40% Zr et 50% C₄), tandis que la LUMO est délocalisée sur les deux fragments, elle est de 41% Zr(2) et 17% Zr(1), mélangée par des orbitales situées sur les cyclopentadiényles. L'orbitale HOMO-1 est localisée sur le premier fragment (voir le tableau 2).

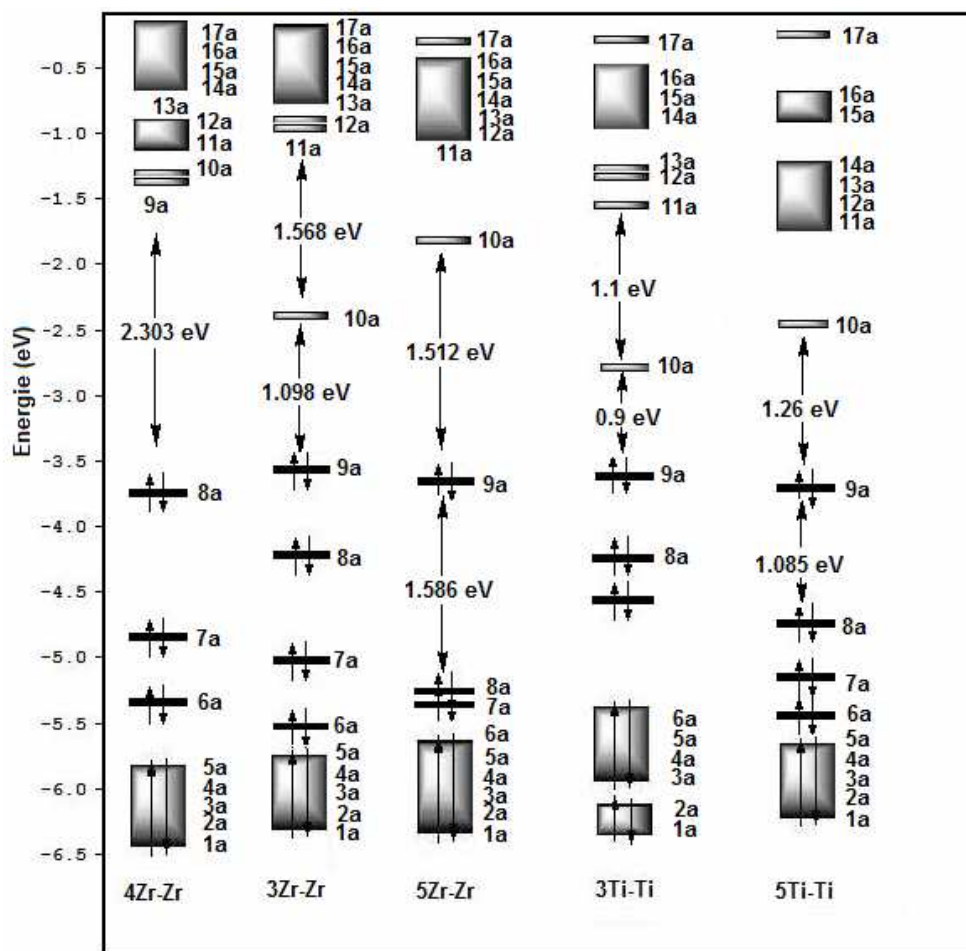


Figure 2 : diagrammes énergétiques des composés 3M-M et 5M-M.

Le changement du chaînon carboné, en passant du composé *cis* au composé *trans*, affecte légèrement les énergies et les compositions des HOMO, excepté pour la contribution du métal M(1), passant de 9% et 15% dans les composés 3Zr-Zr et 3Ti-Ti à 31% et 34 % dans les composés 5Zr-Zr et 5Ti-Ti respectivement. Le reste est localisé sur le pont C₄.

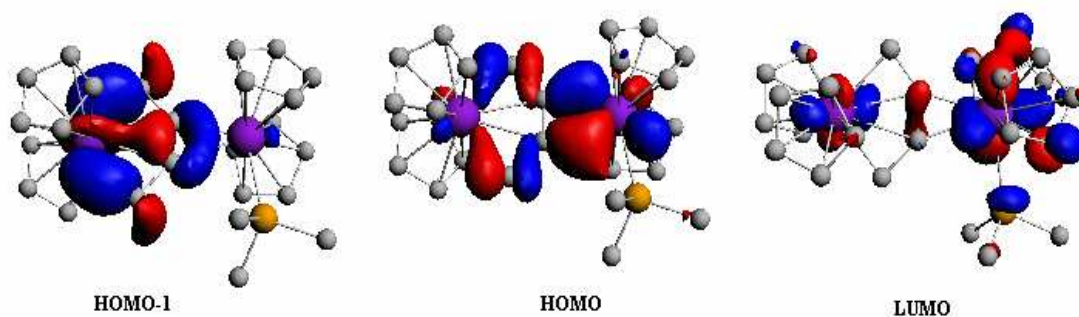


Figure 3: dessins HOMO-1, HOMO et LUMO des composés (4Zr-Zr)

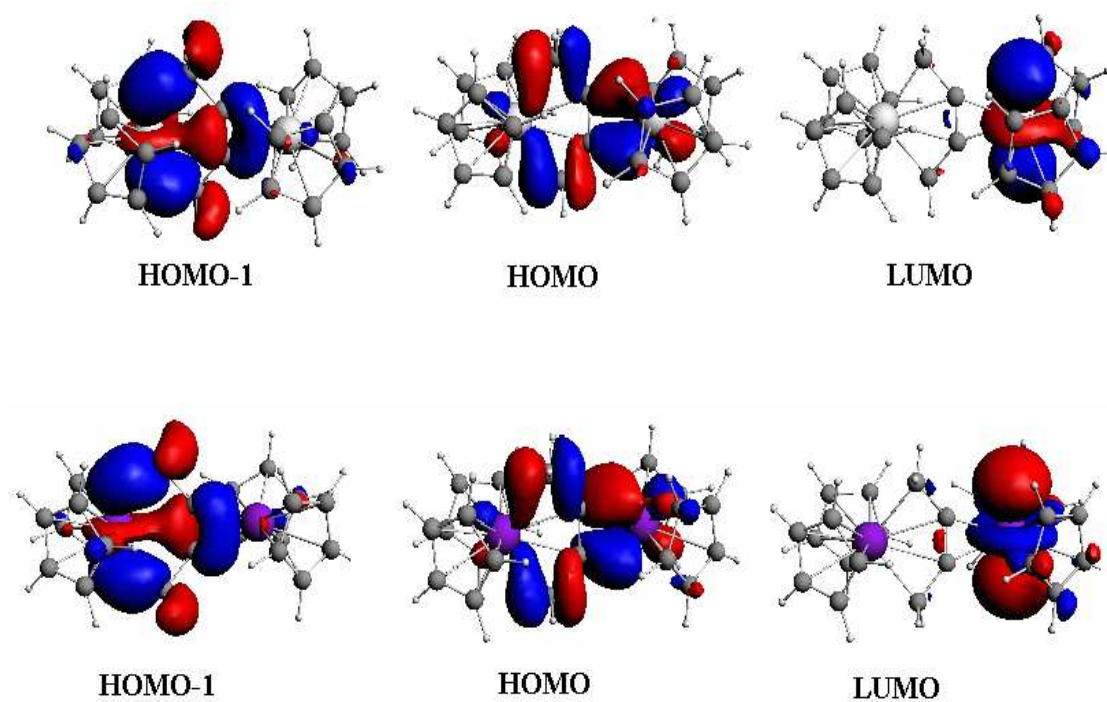


Figure 4 : dessins HOMO-1, HOMO et LUMO des composés 3M-M (M=Ti) (en haut) et (M= Zr) (en bas)

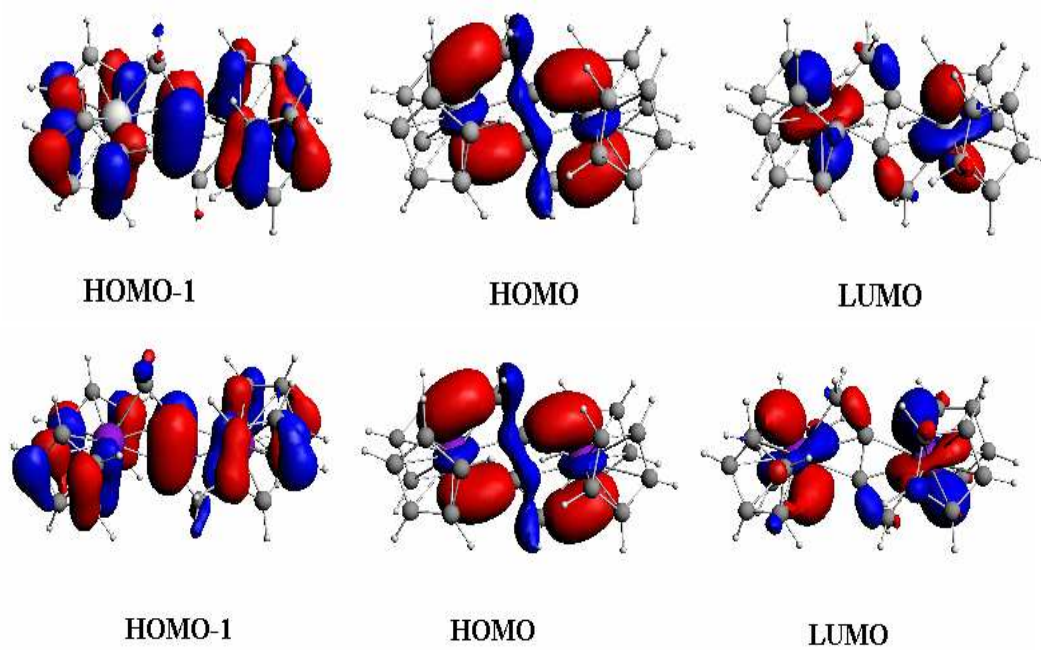


Figure 5 : dessins HOMO-1, HOMO et LUMO des composés 5M-M (M=Ti) (en haut) et (M= Zr) (en bas)

Quand à la LUMO des composés cis, qui représente l'orbitale dz^2 vide, localisée sur le deuxième métal, est affectée par le changement du chaînon C_4 , elle est délocalisée sur les deux fragments métalliques avec une contribution égale pour les deux métaux. La contribution de C_4 est quasiment nulle. L'énergie de la HOMO des composés cis 3M-M n'est pas affectée par la modification des chaînons carbonés C_4 . Par contre, les énergies des autres orbitales sont affectées. Les énergies des orbitales LUMO des composés 5M-M sont plus hautes que celles des composés cis, conduisant à des complexes avec un écart HOMO/LUMO plus élevé pour les 5Zr-Zr et 5Ti-Ti respectivement (1,51 et 1,26 eV).

Afin d'évaluer l'effet électronique du groupement phosphine attaché au fragment $ZrCp_2$, nous avons étudié les charges atomiques nettes obtenues par une analyse de Hirshfeld. L'insertion d'une phosphine dans le composé 4Zr-Zr, au milieu du deuxième fragment entraîne une légère diminution de la charge sur le métal (2), à cause de l'effet donneur d'électrons du ligand phosphine. Les charges négatives sur les carbones et les charges positives sur les centres métalliques traduisent le transfert de charge du métal vers le pont carboné C_4 .

Afin de comprendre les propriétés chimiques et physiques de ces composés, en particulier face à l'oxydation chimique, il est important de connaître la composition des orbitales les plus hautes occupées. La composition et les énergies des orbitales frontières du composé 3M-M et 5M-M sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Energies (ϵ en eV) et localisations sur les centres métalliques et sur le pont C₄ (%) des OM situées dans la région HOMO-LUMO pour les composés 4Zr-Zr, 3Zr-Zr, 5Zr-Zr, 3Ti-Ti et 5Ti-Ti.

	4Zr-Zr			3Zr-Zr			5Zr-Zr			3Ti-Ti			5Ti-Ti		
Occ ($\uparrow/\downarrow$)	2	2	0	2	2	0	2	2	0	2	2	0	2	2	0
ϵ (eV)	-4.225	-3.078	-0.775	-4.211	-3.558	-2.46	-4.995	-3.409	-1.897	-4.413	-3.609	-2.695	-4.722	-3.637	-2.372
M(1)	35	6	17	34	9	0	0	31	42	41	15	0	0	34	48
M(2)	0	40	41	0	35	89	0	31	42	3	45	94	0	34	48
C _{2,3}	22	25	4	20	27	0	32	22	0	17	18	0	36	17	0
C _{1,4}	43	25	0	42	28	0	0	16	0	39	22	0	0	15	0
Ccp	0	4	33	4	4	11	68	0	16	0	0	6	64	0	4
p	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Les charges nettes atomiques par analyse de Hirshfeld, sur ces espèces neutres et oxydées sont regroupées dans le tableau 3. Les résultats montrent que les atomes de carbones terminaux du pont C_4 connectés au métal(1) sont négativement plus chargés que les atomes centraux connectés au métal(2).

L'effet électron donneur du ligand phosphine lié au fragment $ZrCp_2$ dans le composé 4Zr-Zr diminue la valeur d'énergie d'ionisation de ce complexe (5.41eV) par rapport à celle de 3Zr-Zr (5.8 eV). Dans une comparaison des complexes 3M-M et 5M-M, la différence dans la première oxydation peut être attribuée non seulement aux effets stéréoélectroniques mais également aux effets de conjugaison du pont C_4 .

Les potentiels d'ionisation verticaux (IP) calculés pour les composés 4M-M, 3M-M et 5M-M sont comparés dans le tableau 3. Ils correspondent à l'arrachage des électrons de la HOMO. En effet, le processus d'oxydation correspond à la perte d'électrons occupant des OM délocalisées sur l'ensemble de la chaîne $M(1)-C_4-M(2)$ et affecte à la fois les centres métalliques et le pont C_4 . Les potentiels d'ionisation sont particulièrement plus petits dans le cas des complexes trans. Les énergies de la première ionisation verticale des complexes 4Zr-Zr, 3Zr-Zr, 3Ti-Ti, 5Zr-Zr, et 5Ti-Ti sont respectivement 5.41, 5.8, 5.69, 5.71et 5.68eV.

Tableau 3: Energies (ε en eV), les charges de Hirschfeld et les potentiels d'ionisations des composés, $[3M-M]^{n+}$, $[5M-M]^{n+}$, $[4r-Zr]^{n+}$ ($n=0,1+$), $M=Zr$ et Ti).

composé	$[4Zr-Zr]^{n+}$		$[3Zr-Zr]^{n+}$		$[3Ti-Ti]^{n+}$		$[5Zr-Zr]^{n+}$		$[5Ti-Ti]^{n+}$	
n	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
E (ev)	-376.39	-370.98	-310.93	-305.13	-309.12	-303.43	-311.51	-305.80	-309.7	- 304.1
M(1)	0.5092	0.5142	0.5111	0.5372	0.3470	0.3648	0.5018	0.5737	0.3470	0.3939
M(2)	0.4192	0.4728	0.5628	0.6469	0.3900	0.4451	0.4905	0.5732	0.3900	0.3938
C1	- 0.2098	-0.1616	-0.2064	-0.1547	-0.1736	-0.1263	- 0.2101	- 0.1641	- 0.1736	-0.1353
C2	- 0.1176	- 0.0789	- 0.1396	-0.1007	-0.1076	-0.0782	-0.1194	-0.0826	-0.1076	-0.006
C3	- 0.1210	-0.0819	-0.1383	- 0.1020	-0.1077	-0.0768	-0.1184	- 0.0823	- 0.1077	- 0.006
C4	- 0.2106	-0.1615	-0.2068	-0.1559	-0.1740	-0.1243	-0.2082	-0.1637	- 0.1740	- 0.1352
PI(eV)	5.41	/	5.8	/	5.69	/	5.71	/	5.68	/

III.4 Evaluation du couplage magnétique par la technique de brisure de symétrie

L'évaluation des constantes du couplage (J_s) en méthode DFT dans des systèmes organométalliques binucléaires a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Suite aux travaux de L.Noodleman sur la technique de brisure de symétrie [9-10], de nouveaux développements ont été récemment publiés [11]. Rappelons que la brisure de symétrie permet la localisation des spinorbitales sur chaque extrémité du dimère, et ainsi une meilleure estimation de l'énergie de l'état singulet comparée à celle obtenue pour un système symétrique. E_{BS} et E_{HS} étant les énergies de liaisons totales respectivement de l'état singulet en symétrie brisée et de l'état triplet.

$$J_s = J_{DFT} / (1 + S_{AB}^2) ; \quad J_{DFT} = 2(E_{BS} - E_{HS}) \quad (1)$$

$$S_{AB}^2 = P_{HS}^2 - P_{BS}^2 \quad (2)$$

S_{AB}^2 est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales magnétiques A et B de la solution de la symétrie brisée. Un moyen a été proposé pour estimer cette valeur grâce à la population de spin sur les centres métalliques de l'état singulet en symétrie brisée et de l'état triplet (respectivement P_{BS} et P_{HS}). Aux niveaux du programme ADF, les populations de spin sont calculées selon l'approximation de Mulliken. Il nous a semblé intéressant d'appliquer ces équations à un de nos composés que nous avons étudié. Dans l'approximation BS, on se base sur l'hypothèse que dans la fonction d'onde BS les spins α et β sont localisés sur les deux centres métalliques. Avec ADF, il est possible de proprement imposer la polarisation de spin sur chaque centre magnétique.

Tableaux 4: valeurs absolues des population de spin des atomes de Ti et énergie totale de liaisons des états haut spin (HS) et singulet en symétrie brisé (BS) de l'espèce $5Ti-Ti^{2+}$. Les constantes de couplages magnétique J_{DFT} (eV) et J_s (cm⁻¹) sont calculés suivant les équations (1) et (2). S_{AB}^2 carré de l'intégrale de recouvrement.

	$P_{HS}(M)$	$P_{BS}(M)$	S_{AB}^2	E_{HS}	E_{BS}	J_{DFT}	J_s
$[5Ti-Ti]^{2+}$	0.3166	0.3739	0.03956	-321.56	-321.76	-0.4	-3099

Afin de pouvoir estimer les constantes de couplage magnétique dans nos composés, nous avons entrepris le calcul des états de bas spin des espèces $[5\text{Ti-Ti}]^{2+}$ et de $[5\text{Zr-Zr}]^{2+}$ (pour le quel on a pas trouvé un état de symétrie brisé qui donne un résultat souhaité qui convient à ce qu'on a demandé). L'état singulet en symétrie brisé est nettement plus stable que l'état triplet. Les équations (1) et (2) permettent de donner une estimation du couplage magnétique en fonction de l'énergie totale des complexes bas spin en BS et haut spin et de la population de spin des atomes de titane et zirconium des états précédemment décrits. Un fort couplage antiferromagnétique est calculé pour le composé $[5\text{Ti-Ti}]^{2+}$ ($J_s = -3099\text{cm}^{-1}$), (voir tableau 4). Les paramètres géométriques étant fixés lors de ce calcul.

III.5 Les propriétés optiques

1. Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)]\text{ZrCp}_2 (\text{PMe}_3)$ et $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)]\text{ZrCp}_2$

Dans le but de comprendre l'effet de l'allongement des chaînons carbonés sur les propriétés physiques de ce genre de complexes et l'influence des ligands phosphines sur les propriétés électroniques de ces molécules, il nous a semblé nécessaire d'étudier les propriétés optiques des composés homobimétalliques.

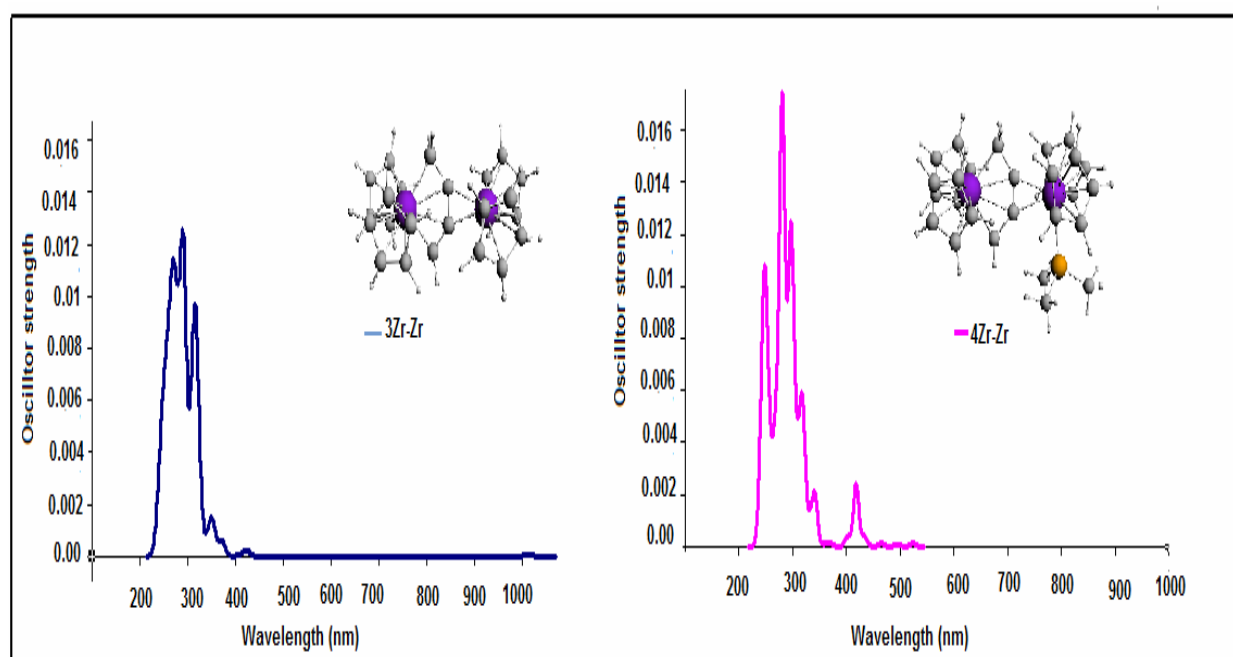


Figure 6: spectres d'absorption théoriques UV-visibles des composés 4Zr-Zr et 3Zr-Zr.

Ces deux complexes absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde. Seules les intensités des raies changent d'un complexe à l'autre (figure 6). Les transitions observées dans ce domaine mettent en jeu la HOMO et la LUMO de ces complexes en accord avec l'écart énergétique calculé pour le 4Zr-Zr et 3Zr-Zr respectivement (2.3 et 1.08 eV). Le complexe 3Zr-Zr présente une bande d'absorption qui enveloppe plusieurs transitions. A cause de l'absence de symétrie dans les composés, un grand nombre de transitions électroniques permises sont possibles. Cette bande enveloppe quatre excitations dans la région 314nm à 270 nm à force d'oscillateur élevée ($f=0.060, 0.170, 0.064$ et 0.037), attribuées aux maxima d'absorption situés à 314nm, 290nm, 271nm et à 270nm. Ces excitations correspondent à une transition des orbitales occupées situées dans la zone de la HOMO, en particulier la HOMO et la HOMO-1 à caractère C_4 vers des orbitales situées dans la région de la LUMO à caractère métal indiquant un transfert de charge ligands métal (LMCT). La même bande est observée dans le spectre de 4Zr-Zr mais avec des intensités différentes. le premier pic d'absorption de ce spectre est moyen, se situe aux alentours de 418 nm, à une énergie inférieure et à force d'oscillateur moyenne ($f=0.03$), les transitions qui le constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales de la (HOMO) à contribution majoritaire sur le pont C_4 et les deux métaux vers la LUMO localisée sur les deux métaux, Le deuxième pic à 340 nm et à ($f=0.018$) est le plus faible de toute la série, les transitions qui le constituent correspondent à des transitions des orbitales localisées sur le premier fragment (le ligand C_4 et le métal(1) des orbitales (HOMO-1) vers la LUMO+1 localisée sur le deuxième métal. À 317 nm on trouve un pic plus intense à force d'oscillateur ($f=0.064$) associé à un transfert de charge ICT (intra charge molecular)) de la HOMO vers la LUMO+8 et LUMO+10. L 'intervalle entre 270 et 300nm englobe deux pics très intenses, le plus distinct est à 297 nm, il correspond à des transitions des orbitales π du pont C_4 et les cyclepentadièyles (la HOMO) vers des orbitales π^* des ligands (la LUMO+12 et la LUMO+1)($\pi \rightarrow \pi^*$)(Interligands). Le deuxième pic situé à 282 nm et à ($f=0.105$), du aux transitions des orbitales π des ligands (HOMO-2) vers LUMO+2 situés sur des orbitales localisées sur les deux métaux (LMCT). Le dernier pic qui se situe à 278 nm ($f=0.073$) est dû à un transfert de charge ligands métal. Les principales orbitales représentant les transitions électroniques de départ et d'arrivées des composés 4Zr-Zr et 3Zr-Zr sont illustrées sur les figures 7 et 8.

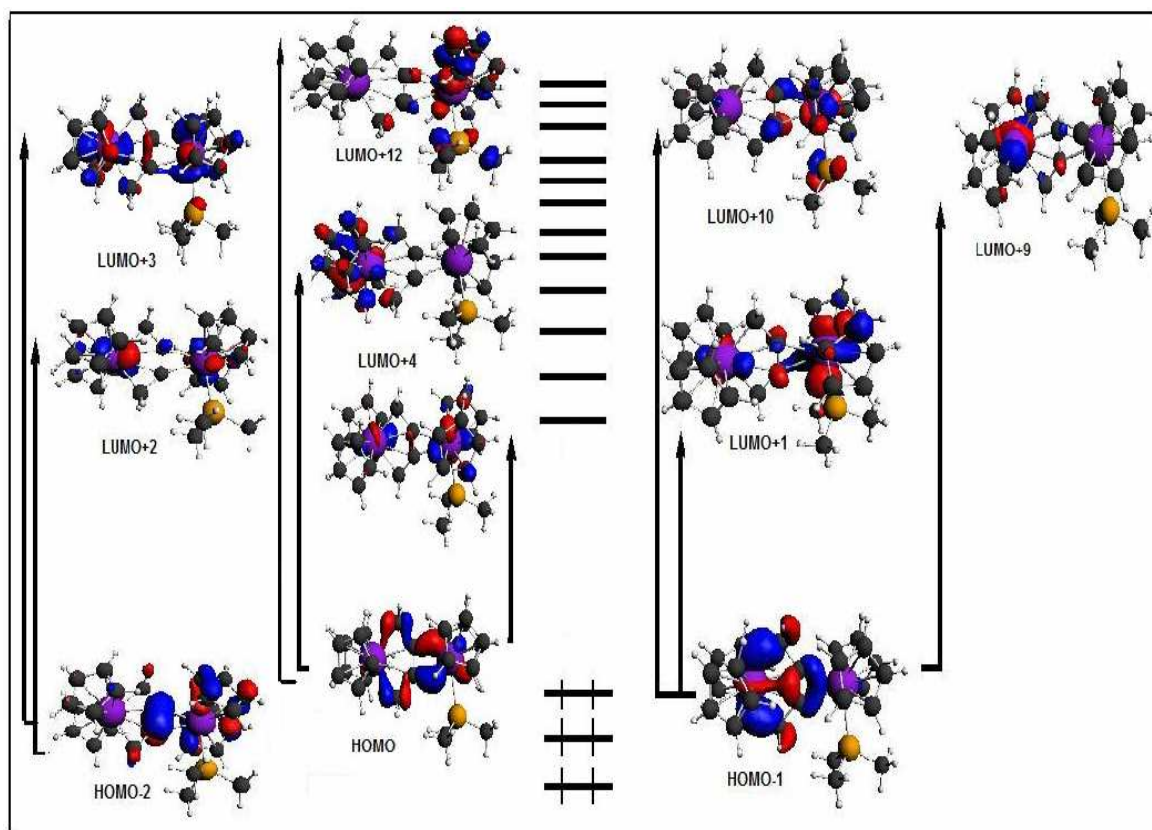


Figure 7: les principales transitions électroniques du composé 4Zr-Zr.

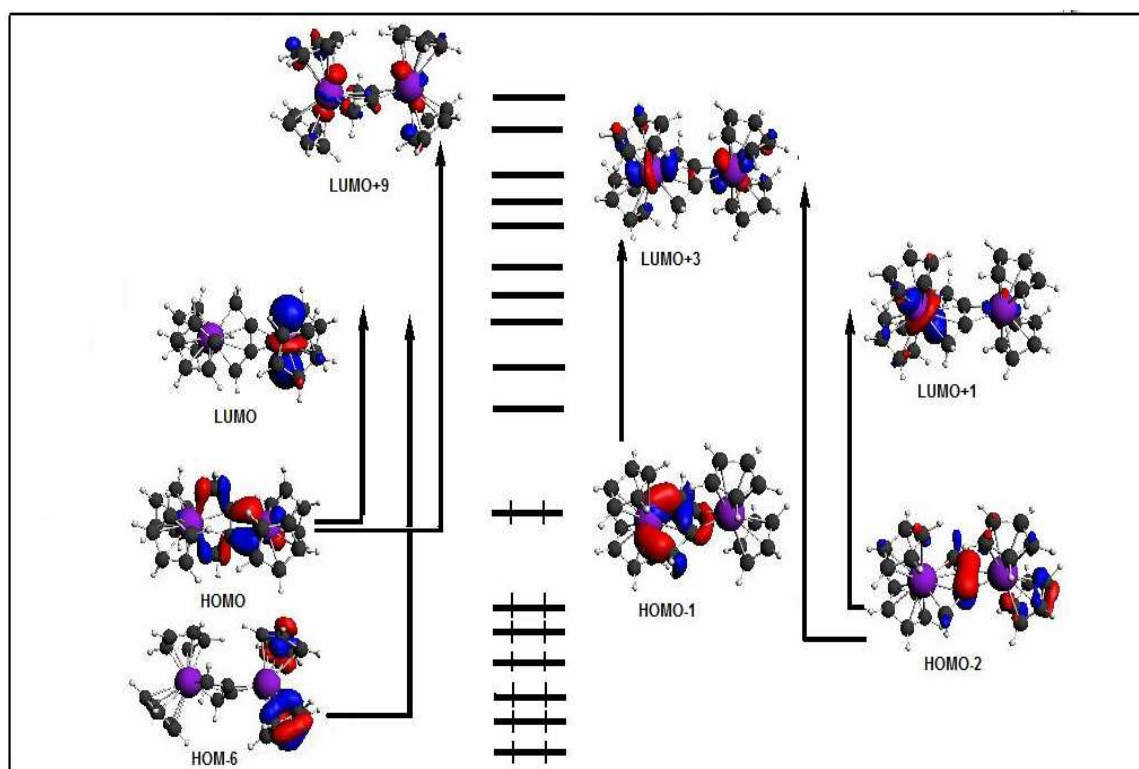


Figure 8: les principales transitions électroniques du composé 3Zr-Zr.

2. Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)] \text{ZrCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCH}_2)] \text{ZrCp}_2$

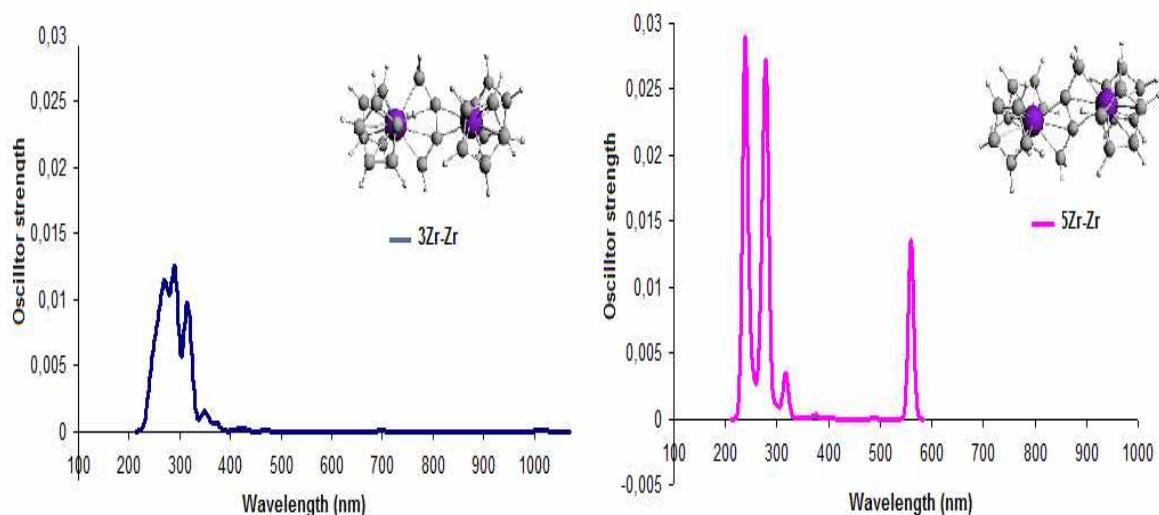


Figure 9: spectres d'absorption UV-visible des composés 5Zr-Zr et 3Zr-Zr

La différence principale entre les deux spectres est que les pics du spectre de 5Zr-Zr sont découplés et très intenses traduisant la faible délocalisation électronique sur le pont C_4 et la probabilité de transition très élevée due à la forme trans du pont C_4 , contrairement au composé cis qui représente une bande large avec des faibles intensités. Le spectre de 5Zr-Zr représente quatre pics d'absorption distincts, le premier pic d'absorption est très intense, il se situe aux alentours de 580 nm à une énergie inférieure et à force d'oscillateur significative $f=0.175$, les transitions qui le constituent correspondent à transitions électroniques de la (HOMO) vers la LUMO, des orbitales à contribution majoritaire sur le pont C_4 et les deux métaux vers des orbitales bien localisées sur les deux métaux, conduisant à un transfert de charge des ligands vers les métaux (LMCT). Le pic à 316nm est peu intense, les transitions qui le constituent correspondent à des transitions électroniques des orbitales à contribution majoritaire sur le ligand C_4 et les deux métaux (HOMO) vers la LUMO+8 localisée sur les deux métaux (intracharge transfer molecular) (ICT). Le troisième pic qui se situe approximativement à 278 nm et à force d'oscillateur significative ($f=0.198$) dû aux transitions électroniques des orbitales (HOMO-1) à contribution majoritaire sur le ligand C_4 et les deux métaux vers les LUMO+2/LUMO+3, localisées sur les deux métaux (LMCT). Quatrième pic aux alentours de 240 nm est formé par deux transitions, la première à force d'oscillateur importante (0.076) à 241nm, ses transitions correspondent à un transfert de charge des

orbitales localisées sur les Cp (la LUMO-8) vers (la LUMO+1) localisée sur les métaux. La deuxième au maximum d'intensité se positionne à 238 nm et de plus grande force d'oscillateur (0.276), correspondent à des transferts de charge électroniques du ligand C₄ la (HOMO-11) vers (la LUMO) située sur les deux métaux, un transfert à caractère (LMCT).

Tableau 4: les longueurs d'onde des maxima d'absorption des spectres théoriques et compositions des différentes bandes en termes de transitions plus grosse d'oscillateur des composés 4Zr-Zr, 3Zr-Zr.

λ (nm)	f	Composition%	Caractère
4Zr-Zr			
481 nm	0.030	93; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+4)	LMCT
340 nm	0.018	46/32.8; (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1/ LUMO+2)	L $\rightarrow$ M
317 nm	0.064	50; HOMO $\rightarrow$ LUMO+10/+8	ICT
297 nm	0.025	29.3; HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+4/+3	ICT
297 nm	0.108	25.5; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+12)	ICT
		21.63 (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1)	L $\rightarrow$ M ₂
282 nm	0.105	51.2; (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2)	L $\rightarrow$ M
		15.35; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+3)	L $\rightarrow$ M
279 nm	0.076	64.3; (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3)	L $\rightarrow$ M
250 nm	0.045	53.6; (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+9)	ICT
λ	f	composition%	caractère
3-Zr-Zr			
424 nm	0.004	97; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)	ICT
372 nm	0.0095	82; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+4)	LMCT
353 nm	0.006	71; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+5)	ICT
314 nm	0.060	52.5; (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3)	LMCT
290 nm	0.170	70.5; (HOMO -2 $\rightarrow$ LUMO+1)	LMCT
271 nm	0.064	51.5; (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3)	LMCT
270 nm	0.037	57.8; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+11)	MLCT
		30.3; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+3)	ICT

Tableau5: les longueurs d'onde des maxima d'absorption des spectres théoriques et compositions des différentes bandes en termes de transitions plus grosse d'oscillateur du composé 5Zr-Zr.

5 Zr-Zr			
λ (nm)	f	Composition %	caractère
580 nm	0.175	93.9 ; HOMO $\rightarrow$ LUMO	ICT
320 nm	0.029	83.3 ; HOMO $\rightarrow$ LUMO +8	ICT
278 nm	0.198	56.6/15.5 ; HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO +3/LUMO+4	(LMCT)
/	/	12.6 : HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO +1	ICT
275 nm	0.051	85.1; HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO +3	ICT
241 nm	0.076	69.5; HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO+1	Lcp $\rightarrow$ M
241 nm	0.276	25.5; HOMO-11 $\rightarrow$ LUMO	L _{C4} $\rightarrow$ M
		18; HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO +6	L _{C4} $\rightarrow$ M

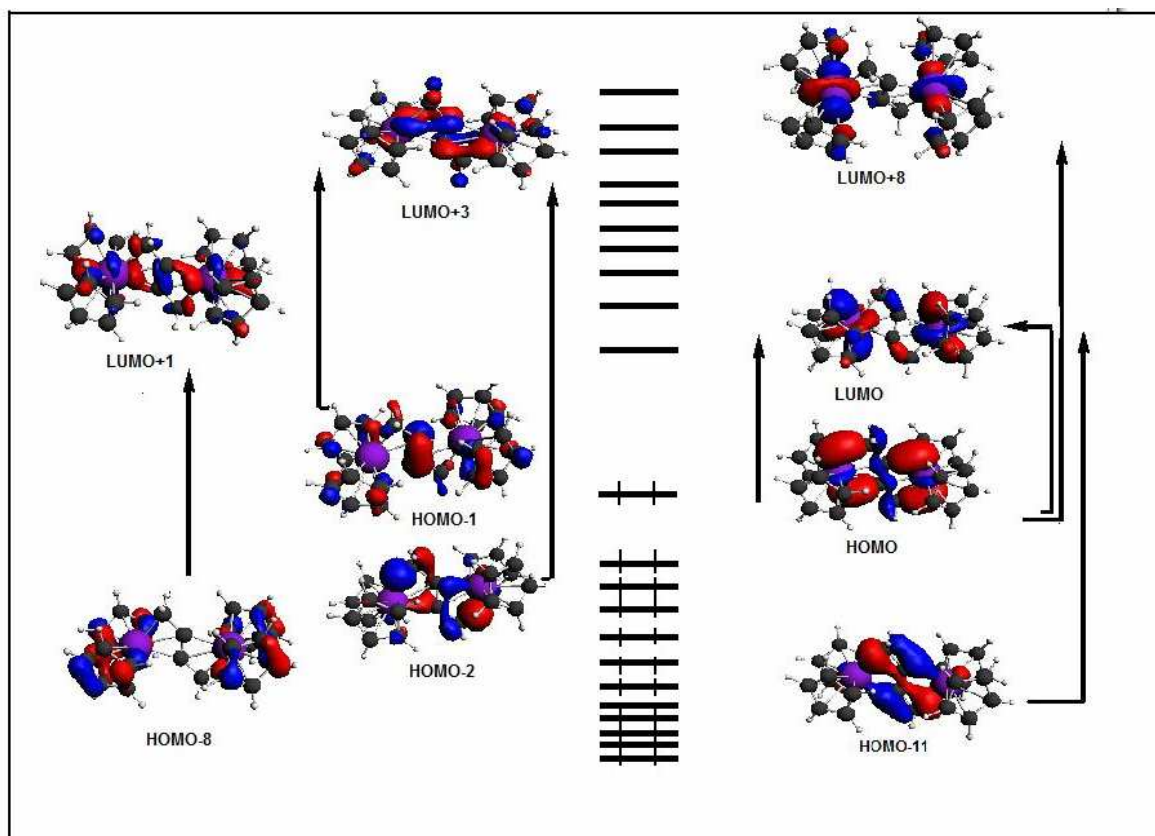


Figure 10: les principales transitions électroniques du composé 5Zr-Zr

3. Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Ti} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{CCCCCH}_2)]\text{TiCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{Ti} [\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{CCCCCH}_2)]\text{TiCp}_2$

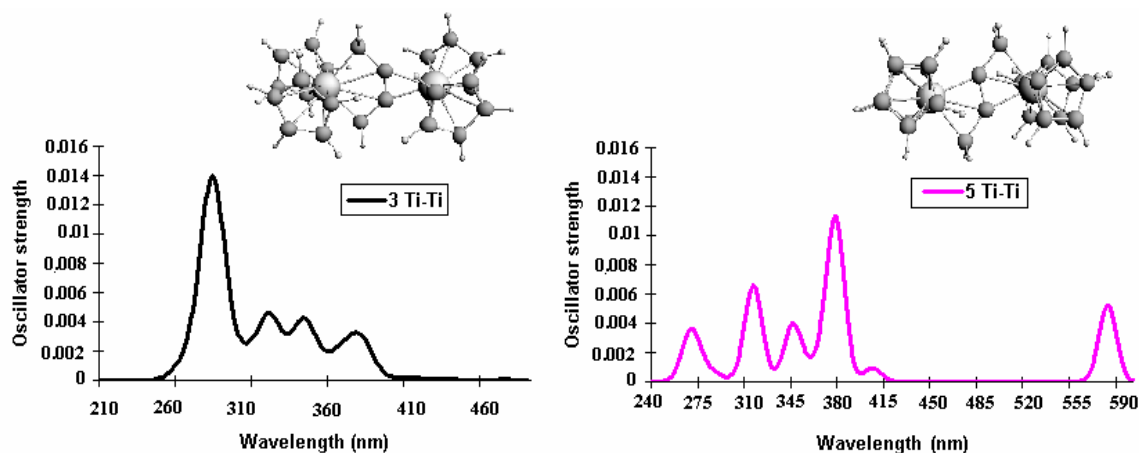


Figure 11 : spectres d'absorptions UV-visible des composés 5Ti-Ti et 3Ti-Ti

La comparaison de ces spectres montre un déplacement bathochromique lorsque la chaîne carbonée du pont C_4 prend la forme trans. Les forces d'oscillateur des maxima de toutes les bandes du composé cis sont plus grandes que ceux du composé trans suggérant une probabilité plus élevée des transitions CT (ICT et MLCT) et $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le composé 3Ti-Ti que dans le composé 5Ti-Ti. Tous ces faits indiquent un meilleur déplacement électronique dans le composé 3Ti-Ti. La transitions HOMO-LUMO de 3Ti-Ti est enregistré dans l'infrarouge à une force d'oscillateur très faible ($f=0.0007$) est due au transfert de charge des orbitales situées principalement sur le pont C_4 et les deux métaux vers une orbitales d_{z^2} de deuxième métal contrairement à celle de 5Ti-Ti qui donne un pic très intense avec ($f= 0.085$) et se situe aux alentours de 582nm, ses transition sont dues au transfert de charge ICT. Cela est en accord avec l'écart énergétique HOMO/LUMO (0.9eV et 1.26eV) calculé pour les composés 3Ti-Ti et 5Ti-Ti respectivement. Le pic le plus intense de spectre 5Ti-Ti aux alentours de 378nm avec ($f= 0.177$), formé par des transitions électroniques π de la (HOMO-1)située sur le pont C_4 et les ligands cyclopentadiényles vers la LUMO+1 qui est majoritairement localisée sur les deux centres métalliques du titane et Cp (MLCT). le pic le plus intense aux alentours de 386 nm avec une force d'oscillateur importante ($f=0.056$), formé par des transitions électroniques π de la (HOMO-2) située sur ligands C_4 et Cp vers la LUMO+1 qui est majoritairement localisée sur le premier fragment et le centre métallique 2 (ICT), le deuxième pic est à 350 nm plus intense formé de deux transitions, l'une de la HOMO localisée sur le pont C_4 et les deux centre métalliques vers des orbitales situées sur le

premier fragment (MLCT). Le troisième pic se situe à 326 nm à ($f=0.05$), il correspond à des transferts de charges du premier fragment au deuxième (ICT).

le dernier pic très intense aux alentours de 286nm ($f=0.26$), dû aux transitions électroniques du ligand C₄ et méta(2) vers des orbitales réparties sur le premier fragment, il s'agit d'un transfert de charge intramoléculaire (ICT)(voir figure 12 et 13).

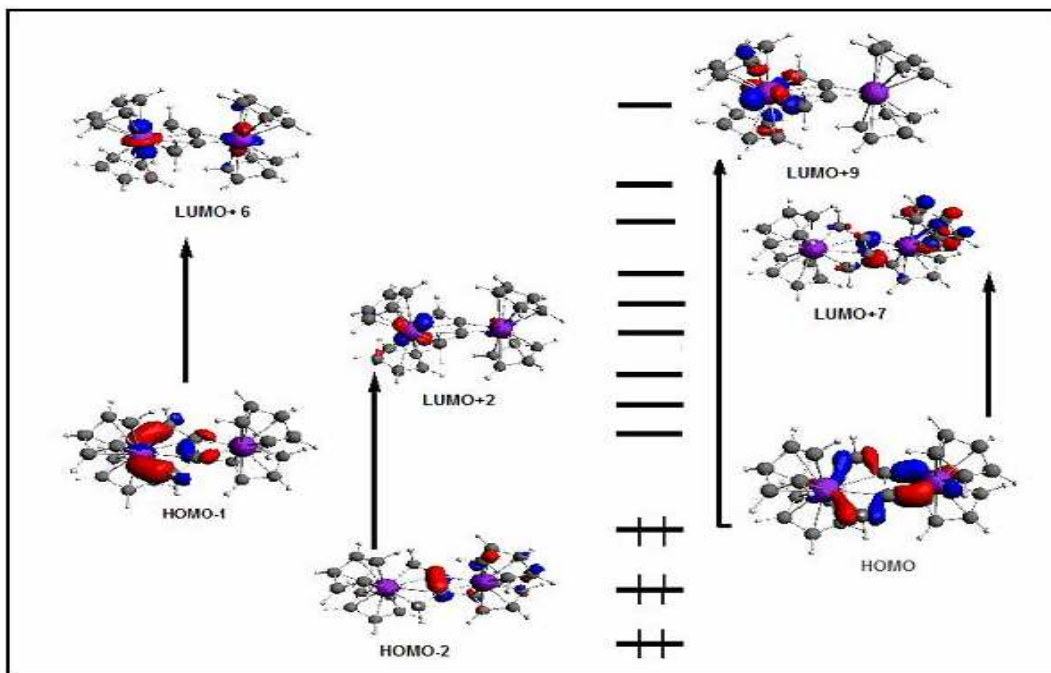


Figure 12: les principales transitions électroniques du composé 3Ti-Ti.

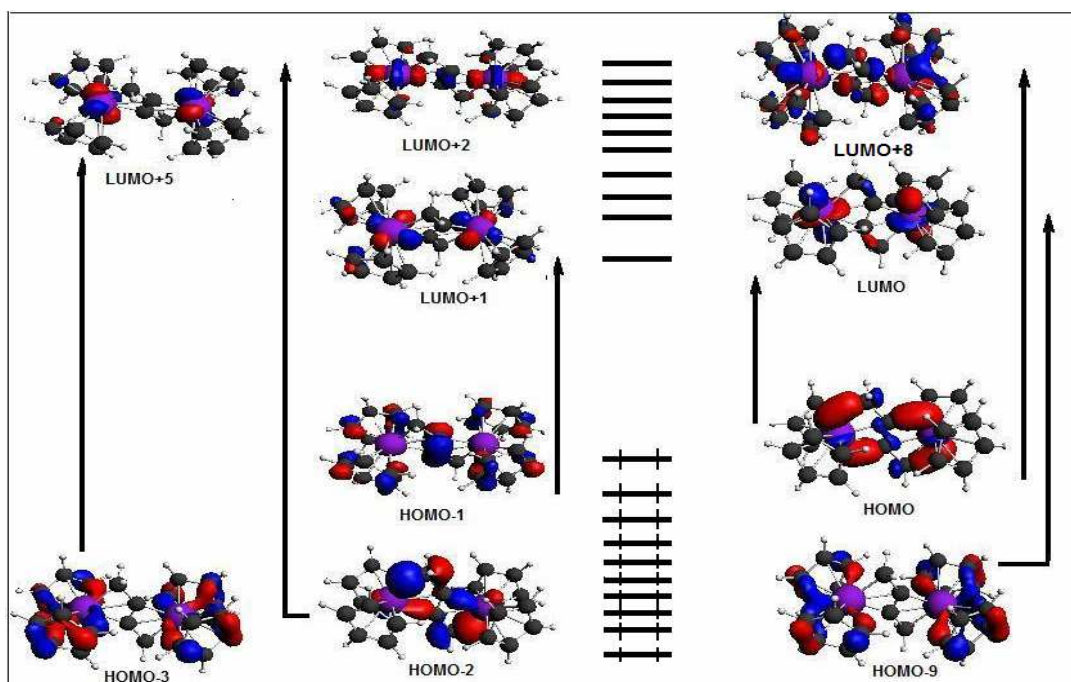


Figure 13: les principales transitions électroniques du composé 5Ti-Ti.

Tableau 6: principales transitions électroniques calculées pour le complexe 3Ti-Ti et 5Ti-Ti et leurs forces d'oscillateurs associées.

λ (nm)	f	composition%	caractère
3Ti-Ti			
386	0.056	60; (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2)	ICT
350	0.080	40.4; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+7)	MLCT
/	/	21.2 ; (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2)	ICT
326	0.050	48 ; (HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+2)	ICT
286	0.265	38; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+9/LUMO+10)	ICT
λ (nm)	f	composition%	caractère
5Ti-Ti			
579	0.085	81.8; (HOMO $\rightarrow$ LUMO)	LMCT
379	0.177	76.8; (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1)	LMCT
370	0.058	46.4; (HOMO $\rightarrow$ LUMO+8)	ICT
/	/	24.7; (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+4)	LMCT
316	0.036	55.3; (HOMO -2 $\rightarrow$ LUMO+1)	LMCT
/	/	21; (HOMO-9 $\rightarrow$ LUMO)	LMCT
317	0.050	17; (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2)	LMCT
270	0.026	58.1; (HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+5)	LMCT

Les calculs DFT ont été effectués avec le programme ADF (Amsterdam Density Functional) [12], développé par Baerends et colls [13-14]. La fonctionnelle LDA (de l'anglais Local Density Approximation) utilisée a été celle proposée par Vosko-Wilk-Nusair [15-16]. Des corrections non locales sur l'échange et la corrélation ont été appliquées en utilisant respectivement les fonctionnelles Becke88 pour l'échange et Perdew86 pour la corrélation [17-18]. Les procédures de calcul d'optimisation de structures utilisées ont été développées par T. Ziegler [19]. Pour les composés Zr des corrections relativistes ont été ajoutées en utilisant l'hamiltonien scalaire ZORA (zeroth order regular approximation)[20]. Pour les calculs TD-DFT nous avons eu recours à la LB94 qui est mieux adaptée.

III.6 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la structure et la liaison dans les composés homobimétalliques, cis et trans, formés à partir des métallacyclopentynes. Cette étude a permis de voir une idée sur l'arrangement structural des composés homobimétalliques des métaux de transition. Les trois composés 4Zr-Zr, 5Zr-Zr, et 5Ti-Ti sont stables si on tient compte de l'écart HOMO /LUMO calculés, le composé 4Zr-Zr présente une HOMO haute en énergie (2.3 eV), délocalisée sur le pont C₄ et sur le métal Zr(2), si on songe une attaque électrophile, la réaction affecterait aussi bien les carbones que le métal. Les études théoriques effectuées sur les complexes homobimétalliques, 3M-M, 4Zr-Zr et 5M-M, ont montré que les distances carbone-carbone du pont C₄ de 4Zr-Zr sont similaires à celles obtenues pour le modèle 3Zr-Zr, une légère différence due au ligand phosphine. La distance Zr(2)-C3 dans le composé 4Zr-Zr est plus longue de 0.09 Å que la distance Zr(2)-C3 dans le composé 3Zr-Zr, Un large angle de torsion Zr(1)-C2-C3-Zr(2) proche de 26.5° est calculé dans la structure optimisée 3Zr-Zr, cet angle diminue aussi bien pour le composé 4Zr-Zr de 7 degré que pour le composé 5Zr-Zr de 0 degré. Ceci reflète une forte tension et un encombrement stérique important entre les groupements organométalliques ce qui mène à une structure plane plus stable dans les deux composés 5Zr-Zr, 5Ti-Ti et 4Zr-Zr. La diminution de la charge de Hirshfeld sur l'atome de Zr(2) dans le composé 4Zr-Zr est due à l'effet donneur de la phosphine. Leur facilité à s'oxyder est due à l'écart HOMO/HOMO-1 significatif et la nature des HOMO. Celles-ci sont hautes en énergie et largement séparées des autres orbitales vacantes et occupées. Théoriquement, ils sont susceptibles de perdre des électrons et donner une série d'oxydation. De l'autre côté ils peuvent capter des électrons. La LUMO des 3Ti-Ti et 3Zr-Zr est une orbitales d_{z2} sur du deuxième métal parallèle au plan MC₄ de la molécule cette dernière mène à l'instabilité des complexes cis. Ils peuvent être stabiliser par un groupement donneur d'électrons telle que la triméthylphosphine PMe₃, ce qui explique l'observation expérimentale de la géométrie plane de Cp₂Zr[(μ-η⁴: η²-H₂C₄H₂)]ZrCp₂ (PMe₃). Ou par l'interaction avec les carbones terminaux (C1 ou C4) pour former les complexes trans (un réarrangement orbitalaire).

Afin de pouvoir estimer les constantes de couplage magnétique dans nos composés, nous avons entrepris le calcul des états de bas spin d'espèce [5Ti-Ti]²⁺ en symétrie brisée. Les calculs ont montré un fort couplage antiferromagnétique pour le composé [5Ti-Ti]²⁺ (J_s= -3099cm⁻¹).

Les propriétés optiques des composés ont été comparées deux à deux, selon les ligands et la forme de chaînon carboné, plusieurs transitions sont permises à cause de l'absence de symétrie. L'effet du ligand donneur PMe_3 montre un caractère hyperchrome du spectre de 4Zr-Zr par rapport au composé sans ligand 3Zr-Zr, ainsi que la forme trans du pont C_4 conduit à un déplacement bathochromique par rapport aux spectres simulés des composés cis.

Références

- [1]Beweries, T.; Bach, M. A.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal,U. *Organometallics*; **2007**; 26; 241-244
- [2] Suzuki, N.; Aihara, N.; Takahara, H.; Watanabe, T.; Iwasaki, M.; Saburi, M.; Hashizume, D.; Chihara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 60-61
- [3] Suzuki, N.; Watanabe, T.; Iwasaki, M.; Chihara, T. *Organometallics* **2005**, 24, 2065-2069
- [4] Pavan Kumar, P. N. V.; Jemmis, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 125-131.
- [5] Jemmis, E. D. ; Giju, K.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6952-6964
- [6]Bach, M. A.; Parameswaran, P.; Jemmis, E. D.; Rosenthal, U.*Organometallics*; **2007**, 26, 2149-2156.
- [7] Bach, M. A.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2005**, 24, 3047-3052
- [8]Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Parameswaran, P.; Jemmis, E. D. *Chem. Commun.* **2004**, 2074.
- [9]Norman, J.G. Jr.;Ryan, P.B. ; Noodelman, L.J.*Am.Chem.Soc.* **1980**, 102, 4279.
- [10]Noodelman, L. J. *Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737.
- [11]Bencini, A.; Gatteschi , D; Mattesini, M.; Toti, F. ; Ciofini, I. *Mol. Crys. And Liq.Cryst.* **1999**, 335, 665.
- [12] Amsterdam Density Functional (ADF) Program, release **2002.01**, SCM, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands (<http://www.scm.com>).
- [13] Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [14] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524.
- [15] Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- [16] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [17] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 986, 34, 7406.
- [18] Verluis,L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [19] Lethe, E. van.; Baerends, E. J.; G. Snijders J. J. *Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
- [20] van Lethe E.; van Leeuwen, R.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. J. *Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783.

Chapitre IV

Etude théorique des composés hétérobimétalliques des métaux de transition

IV.I. Introduction

Une extension intéressante à la chimie des complexes bimétalliques des métaux de transitions, décrite dans le chapitre précédent, consiste à synthétiser des systèmes dans lesquels on associe des groupements contenant des métaux riches en électrons tel que le nickel à des groupements des métaux de transitions du groupe 4 tel que le zirconium et le titane[1], pauvres en électrons pour former la série des complexes de formules générales $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{NiL}_2$ [2] et $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{NiL}_2$ avec $\text{L} = \text{PPh}_3$ [3-5]. Ainsi que le composé hétérobimétallique associant deux métaux du groupe 4 et 5, le $\text{Cp}_2\text{Zr} [\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-PhC}_4\text{Ph})]\text{VCp}_2$, susceptible de présenter des propriétés magnétiques intéressantes. (Schéma 2)[6-9]. Ces composés sont constitués à partir de deux fragments métalliques connectés par un pont carboné C_4 , cis ou trans-butatriène (schéma1) ou butadiyne, comme les métallacyclopentynes et les métallacyclocumulènes étudiés dans le deuxième chapitre. Ces derniers peuvent également coordonner d'une façon intermoléculaire avec leurs liaisons insaturées à d'autres fragments métalliques pour former ces complexes hétérobimétalliques (shéma2). Récemment des recherches ont été orientées vers la synthèse de tels composés pour leurs propriétés catalytiques, notamment par le groupe de U. Rosenthal [1,3]. D'autre part Le groupe de C. Danjoy s'est lancé dans la synthèse et l'étude des premiers complexes organométalliques hétérobimétalliques caractérisés par diffraction des rayons X et qui servent de précurseurs potentiels pour la synthèse des films ultra-fins. Ces composés ont été synthétisés dans le cadre de conception des revêtements durs et adhérents par dépôt chimique en phase vapeur à partir des précurseurs organométalliques (O.M.C.V.D.)[10]. Des mesures de susceptibilité magnétique indiquent que l'état d'oxydation formelle du vanadium est IV. Un ensemble de techniques chimiques, électrochimiques, spectroscopiques et théoriques a été utilisé pour déterminer le mode de liaison du ligand C_4 avec les fragments métalliques dans ce type de composés.

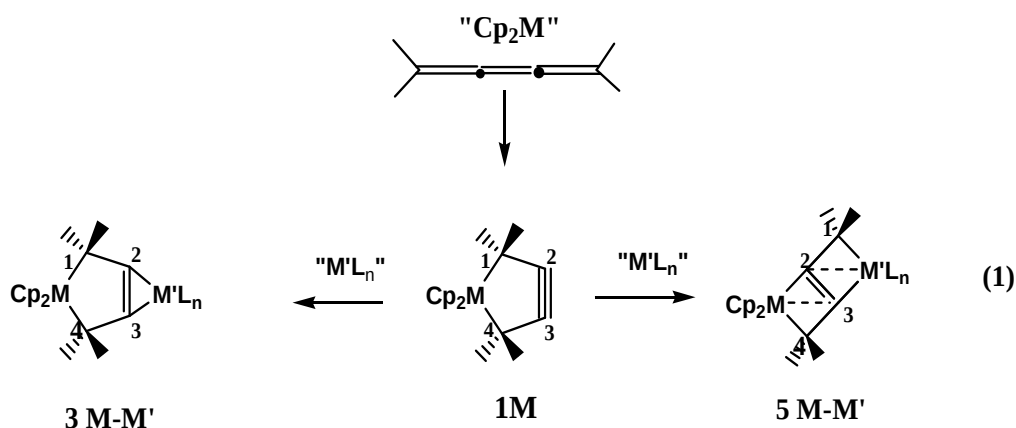


Schéma 1

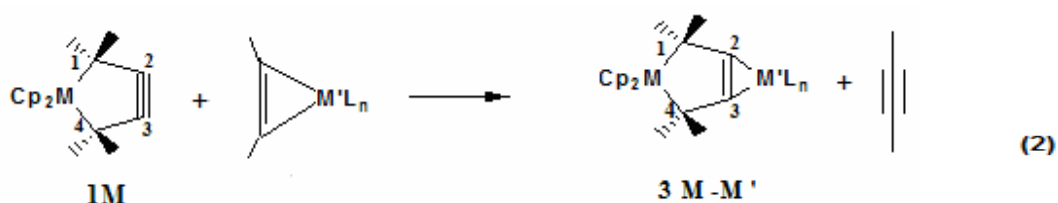


Schéma 2

Le 1-zirconacyclopent-3-yne $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)$ réagit avec des quantités équimolaires du complexe à base de nickel $\text{L}_2\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ ou ($\text{L}=\text{PPh}_3$ ou PCy_3) dans le THF à la température ambiante pour donner les complexes binucléaires $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\eta^4\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{NiL}_2$ [2]. Expérimentalement, le composé 3Zr-Ni, est le seul complexe obtenu à partir d'un métallacyclopentyne et un complexe oléfinique du nickel. Les énergies des réactions calculées sont exothermiques pour 3Ti-Ni et 3Zr-Ni (-2,3 kcal/mol) et (-3,9 kcal/mol) respectivement. Ceci explique la réalisation expérimentale de complexe 3Zr-Ni. De même, le complexe 3Ti-Ni est une cible expérimentale envisageable. Les états d'oxydation formelles pour les métaux sont $\text{M}^{(+4)}$ et le nickel comme $\text{Ni}^{(2+)}$ et le fragment $\text{cis}[\text{H}_2\text{CCCCCH}_2]^{(-4)}$.

Afin de rationaliser la structure électronique de ce type de complexes et de comprendre le mode de coordination du pont C_4 avec les fragments métalliques, nous avons entrepris des calculs (DFT) des structures électroniques de ces composés en remplaçant les phosphines par des PH_3 pour minimiser le temps de calcul, et dans le but d'élargir notre étude, nous avons étudié l'effet d'oxydation sur ces composés organométalliques. Il nous a paru intéressant de comprendre les changements induits par ce phénomène sur ces systèmes.

Des calculs DFT ont été effectués sur les cations $[3M-Ni]^{n+}$ et $[5M-Ni]^n$, de façon à calculer les potentiels d'ionisations adiabatiques des composés neutres. Ce potentiel se calcule par différence entre les énergies totales de la forme cationique et de la forme neutre optimisées. Notre étude a été suivie par l'étude des propriétés spectroscopiques.

Une comparaison a été faite entre les états de haut spin et bas spin pour savoir si les composés représentent des propriétés magnétiques. Par conséquent Les modèles étudiés en méthode DFT sont les suivants : $Cp_2M[(\mu-\eta^4: \eta^2-H_2C_4H_2)]Ni(PH_3)_2]^{0-2+}$ symbolisés comme suit : $[3M-Ni]^{0-2+}$ et $Cp_2M[(\mu-\eta^3: \eta^3-H_2C_4H_2)]Ni(PH_3)_2]^{0-2+}$ $[5M-Ni]^{0-2+}$ (M=Zr, Ti).

IV.2 Les composés neutres

1- Géométries optimisées

Une première étape a consisté à optimiser les composés neutres hétérobimétalliques, cis $Cp_2M[(\mu-\eta^4: \eta^2-H_2C_4H_2)]Ni(PH_3)_2$ (3M-Ni) et trans et $Cp_2M[(\mu-\eta^3: \eta^3-H_2C_4H_2)]Ni(PH_3)_2$ (5M-Ni) avec (M=Zr, Ti).

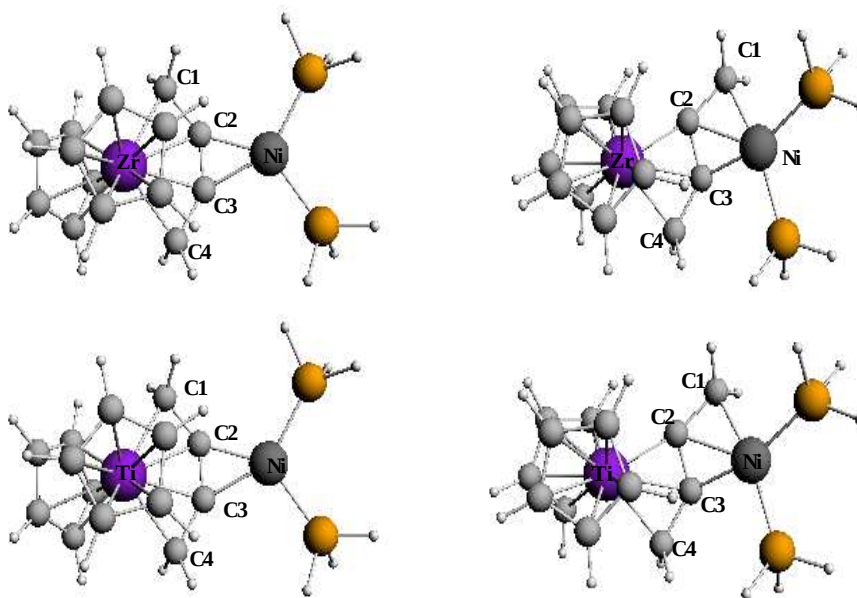


Figure 1 : les arrangements structuraux des composés $Cp_2M[(\mu-\eta^4: \eta^2-H_2C_4H_2)] Ni(PH_3)_2$ (à gauche), et $Cp_2M[(\mu-\eta^3: \eta^3-H_2C_4H_2)] Ni(PH_3)_2$ (M=Zr et Ti)(à droite).

Les principaux résultats de l'optimisation de la géométrie des composés hétérobimétalliques cis 3M-Ni et trans 5M-Ni où M= Zr et Ti et $M'L_2= Ni(PH_3)_2$, en méthode DFT sont regroupés

dans le tableau1. Les structures caractérisées par diffraction des rayons X sont également reportées.

Les distances interatomiques calculées pour le composé 3Zr-Ni sont très proches de celles de composé avec ligand PPh₃ mesurées par diffraction des rayons X [2]. Les distances C1-C2, C3-C4 et C2-C3 optimisées sont respectivement reproduites avec une précision de moins de 0,003Å (valeur moyenne) et 0.01Å. Les distances Zr-C1/C4 et Zr-C2/C3 sont respectivement surestimées avec une déviation moyenne de 0.05Å et moins de 0.03Å par rapport aux valeurs expérimentales. Les distances Ni-C2 et Ni-C3 avec une précision de 0.015 Å, les angles C1-C2-C3 et C2-C3-C4 sont également en bon accord avec les données expérimentales (déviations de 2°). La déviation de M1-C2-C3-M2 est 48°, l'indice de liaison C2-C3 confirme le caractère délocalisé de la liaison centrale sur tout le squelette C₄.

Les paramètres structuraux des autres composés étudiés pour lesquels aucune détermination expérimentale n'a encore pu être obtenue, tombent dans la gamme des distances Zr-C, Ti-C et C-C simples et doubles des systèmes conjugués de ce genre de composés. Seulement il faut noter que les distances interatomiques C1-C2 et C2-C3 sont plus longues dans les composés 5M-Ni que dans les 3M-Ni à cause de l'arrangement structural des composés trans, qui diffère significativement de celui des composés cis. L'angle entre le fragment Ni(PH₃)₂ et le fragment C2-C3 dans les composés 3Zr-Ni atteint jusqu'à 43°, ce qui traduit la forte répulsion entre l'entité C2-C3 et l'atome de nickel. Cette déviation peut être expliquée par l'analyse orbitale du caractère antiliant des liaisons entre l'entité C2-C3 et le nickel. Une légère distorsion entre l'entité C2-C3 et le fragment métallique du nickel contrairement aux composés homobimétalliques qui sont quasiment plans. Le recourbement fort de Cp₂M pour les composés du titane réduit principalement l'interaction antiliante des deux fragments métalliques et le pont C₄ (voir l'analyse orbitale). Tous les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau1, calculés et expérimentales (en gras), suivies d'une analyse de l'indice de liaison Mayer.

Tableau 1: Les paramètres géométriques optimisés en DFT pour les composés 3M-Ni et 5M-Ni neutres (les paramètres cristallographiques en gras et les indices de liaisons sont en italique).

cis	3Zr-Ni	3Ti-Ni	trans	5Zr-Ni	5Ti-Ni
	Distances (Å)			Distances (Å)	
C1-C2	1.455 1.452(4) 1.046	1.430 / 1.016	C1-C2	1.492 / 0.929	1.443 / 1.0349
C2-C3	1.32 1.305(4) 1.585	1.315 / 1.559	C2-C3	1.374 / 1.5428	1.158 / 1.3642
C3-C4	1.455 1.452(4) 1.0457	1.431 / 1.0143	C3-C4	1.484 / 0.9522	145.8 / 0.9761
M-C1	2.368 2.318 0.612	2.302 / 0.6752	M-C1	/	/
M-C4	2.372 2.323 (3) 0.614	2.295 / 0.6865	M-C4	2.328 / 0.5691	2.23 / 0.6831
M-C2	2.429 2.397 (3) 0.2198	2.326 / 0.2836	M-C2	2.192 / 0.7863	2.09 / 0.7483
M-C3	2.429 2.392(3) 0.2200	2.323 / 0.2836	M-C3	2.41 / 0.1943	2.30 / 0.3210
Ni-C2	1.923 1.908(3) 0.7089	1.957 / 0.6802	Ni-C2	2.45 / 	2.21 /
Ni-C3	1.935 1.917(3) 0.7089	1.957 / 0.6802	Ni-C3	1.975 / 0.7517	1.999 / 0.6930
Ni-C1	/	/	Ni-C1	2.004 / 0.7656	2.03 / 0.7661
M-Cp	2.29	2.14	M-Cp	2.31	2.14
Ni-P	2.169 2.165(1) 0.897	2.166	Ni-P	2.195 / 0.9522	2.172 / 0.8867
Angles (°)			Angles (°)		
C1-C2-C3	143.4 141.7 (3)	142.6	C1-C2-C3	107	115.8
C2-C3-C4	143.4 142.4 (3)	142.6	C2-C3-C4	132.7	131.7
C1-M-C4	99.4	103.7	C2-M1-C4	70.6	68.1
C2-Ni-C3	39.7	39.27	C1-Ni-C3	70.9	72.7
M1-C2-C3-M2	48	45.2	M1-C2-C3-M2	15.7	46.9

Les distances métal-carbone changent amplement lors du réarrangement géométrique de la forme cis à la forme trans. On note aussi un allongement des liaisons C1-C2/C3-C4 et C2-C3 et M-C2 dans 3M-M' par rapport à celles des fragments de base les cyclopentynes en raison de l'interaction avec le deuxième métal. Les ligands phosphines sont presque dans le plan C2-Ni-C3 (déviations entre le plan PNiP et C2NiC3 est de 2° pour (3Zr-Ni). La nécessité de la réorganisation pour obtenir un recouvrement efficace est plus forte pour Cp₂Zr (17.2°) que Cp₂Ti (14.4°).

2. Analyse orbitale

Les quatre composés sont stables si on tient compte des écarts HOMO /LUMO calculés, dans tous les cas, un large écart énergétique sépare le bloc des OM occupées du bloc des OM vacantes, néanmoins le composé 5Ti-Ni représente un faible écart énergétique (0.828 eV).

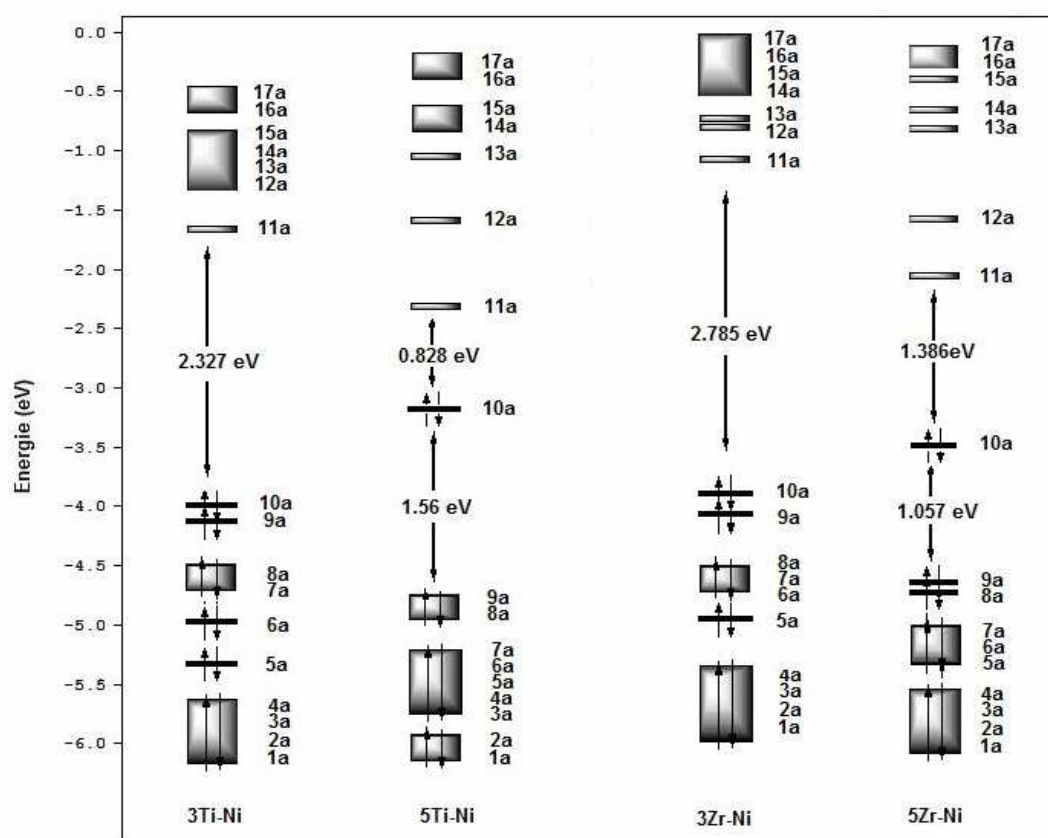


Figure 2: diagrammes orbitaux DFT des composés hétérobimétalliques 3M-Ni et 5M-Ni.

La HOMO et la LUMO des composés trans, sont respectivement, hautes et basses en énergie, largement séparées des deux blocs et bien exposées. Les composés 5M-Ni peuvent perdre deux électrons. Si on songe une attaque électrophile, la réaction affecterait aussi bien les carbones que le métal, si bien sur la réaction est contrôlée orbitalement pour les composés 5Zr-Ni et 5Ti-Ni. Ceci est montré par une analyse des énergies et de la composition des HOMOs des espèces neutres qui permet d'obtenir des indications sur les changements structuraux intervenant au cours des processus d'oxydations. Le recourbement du groupe $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ du plan C_4 réduit l'interaction antiliante entre les orbitales d du nickel et les MO π de l'entité C2-C3 (34°).

L'orbitale dz^2 qui représente la HOMO-1 des composés 3M-Ni est localisée sur le deuxième fragment est à 100%nickel. La HOMO est localisée sur le métal du nickel avec une contribution qui varie entre 56% et 50% pour les composés 3Zr-Ni et 3Ti-Ni respectivement et avec une participation de moins de 19% des métaux de zirconium et titane, ainsi que l'entité C2-C3 un peu mélangée avec C1, C4 pour les deux composés. La LUMO de 3Zr-Ni est localisée sur le deuxième fragment, elle représente 70% du ligand phosphine avec la participation de Zr et Ni de moins de 20%. Quand à celle du composé 3Ti-Ni, elle est majoritairement titane (84%). La HOMO est liante entre M-C1/C4 et entre le nickel et les C1/C3 ainsi qu'entre les deux carbones centraux C2-C3, antiliante entre C1 et C2 ainsi que C3 et C4. Pour les composés 5M-Ni. La HOMO-1 est délocalisée sur toute la molécule avec une participation de 43% jusqu'à 50% du nickel pour 5Ti-Ni et 5Zr-Ni respectivement, basse en énergie, la HOMO est délocalisée sur le pont C_4 et les deux métaux avec une participation plus élevée pour le composé du titane, elle est respectivement de 45 % titane et 36 % zirconium pour les deux composés 5Ti-Ni et 5Zr-N et dans une moindre mesure sur le nickel. Quant à la LUMO, elle est délocalisée sur toute la molécule.

Afin de comprendre les propriétés chimiques et physiques de ces composés, et en particulier leur comportement face à l'oxydation chimique, il est important de connaître les compositions des orbitales les plus hautes occupées. Les orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO sont représentées sur les figures 3,4.

Avant de discuter l'effet de l'oxydation sur la structure géométrique, il faut noter que pour les composés 3M-Ni et 5M-Ni, deux états d'oxydation sont possibles. Un état pour la première oxydation et deux états de spin sont possibles, singulet et triplet. Nous avons donc effectué des calculs DFT en spin polarisé sur les états triplets de ces espèces (haut spin, HS et bas spin, LS). L'état de haut spin est trouvé légèrement moins stable que le bas spin.

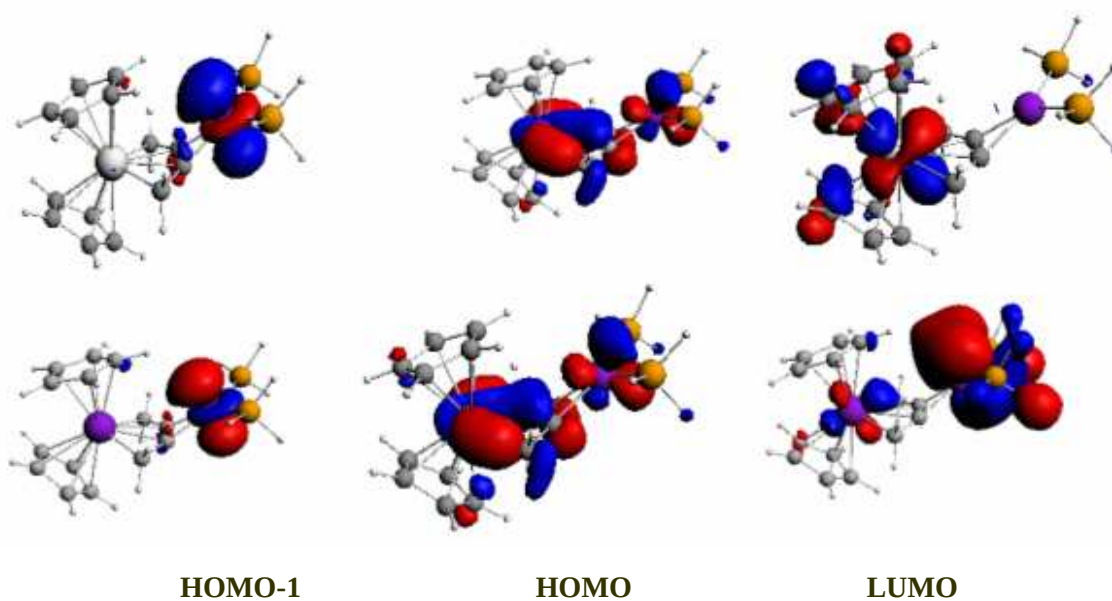


Figure 3 : les orbitales frontières des composés (3Ti-Ni) (en haut) (3Zr-Ni) (en bas)

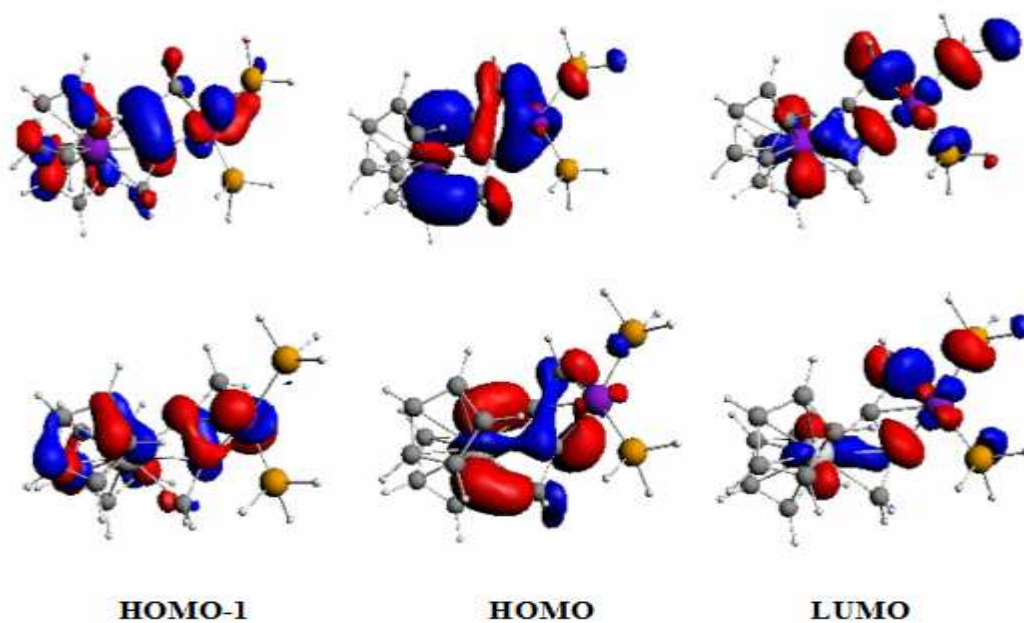


Figure 4 : les orbitales frontières des composés (5Zr-Ni) (en haut) et (5Ti-Ni) (en bas)

Tableau 2: Energies (en eV), occupations et caractères (en pourcentage) de quelques OM situées dans la région HOMO-LUMO des composés 3M-Ni

3Zr-Ni					
OM	48a	49a	50a	51a	52a
Occ(↑/↓)	2	2	2	0	0
ε (eV)	-4.623	-4.147	-3.9147	-1.130	-0.885
Zr	4	0	18	10	58
Ni	86	100	56	20	6
C2, 3	0	0	15	0	0
C1, 4	10	0	11	0	31
Ccp	0	0	0	0	3
Ph ₃	0	0	0	70	2
3Ti-Ni					
ε (eV)	-4.576	-4.146	-3.99	-1.663	-1.317
Ti	11	0	19	84	51
Ni	53	97	50	1	11
C1, 4	31	0	18	0	8
C2, 3	4	2	13	0	4
Ccp	0	0	0	15	0
Ph ₃	1	1	0	0	26

Tableau 3 : Energies (ε en eV), occupations et caractères de quelques OM en (%) situées dans la région HOMO- LUMO des composés 5M-Ni.

OM	48a	49a	50a	51a	52a
5Zr-Ni					
Occ(↑/↓)	2	2	2	0	0
ε	-4.534	-4.457	-3.4	-2.014	-1.56
Zr	0	0	36	24	3
Ni	98	50	12	29	23
P	0	0	2	13	64
C2,3	2	3	26	10	10
C1,4	0	0	24	23	0
C(cp)	0	47	0	1	0
5Ti-Ni					
ε (eV)	-4.762	-4.664	-3.097	-2.269	-1.57
Ti	1	3	45	22	12
Ni	90	43	9	32	21
P	0	0	2	12	66
C2, 3	9	16	25	12	0
C1, 4	0	2	18	20	1
C (cp)	0	36	1	2	0

IV.3. Les espèces oxydées

1. Arrangement structural des espèces oxydées

Les études théoriques effectuées sur ces composés à pont C₄ ont montré que l'oxydation correspond formellement au dépeuplement des HOMOs délocalisées à la fois sur les centres métalliques et la chaîne carbonée. Les géométries des espèces cationiques associées ont également été optimisées et d'après les propriétés des orbitales HOMO, on peut s'attendre à un raccourcissement au niveau des liaisons C1-C2 et C3-C4 et un allongement au niveau des liaisons métal-carbone et C2-C3 pour l'ensemble des espèces neutres.

Les longueurs de liaisons interatomiques calculées dans les composés cationiques [3Zr-Ni]ⁿ⁺, [3Ti-Ni]ⁿ⁺, [5Zr-Ni]ⁿ⁺ et [5Ti-Ni]ⁿ⁺ (n = 1, 2) varient selon le degré d'oxydation, en particulier les liaisons métal-carbone (voir tableau 4). Par exemple, l'oxydation de 3Zr-Ni en [3Zr-Ni]¹⁺, provoque un allongement de 0.1 Å (10%) pour la liaison Zr-C1/C4, 0.08Å (8%) pour la liaison Zr-C2/Zr-C3 et 0.02 pour la liaison centrale C2-C3 ainsi qu'un raccourcissement de moins de 0,06 Å (6%) pour la liaison C1-C2 (résultats similaires pour le composé 3T-Ni). ces changements pour les composés 5M-Ni sont un peu différents, un raccourcissement des liaisons carbone-carbone C1-C2 et C3-C4 de 0,06Å (6%) pour le composé [5Zr-Ni]¹⁺ et varie de 0.02 Å (2%) à 0.06 Å (6%) pour le composé [5Ti-Ni]¹⁺, ces évolutions pour la liaison nickel-carbone varient de 0.09 Å (9%) dans le composé 3Ti-Ni jusqu'à 0.05 Å (5%) dans le 3Zr-Ni. le changement de la distance Ni-C3 peut atteindre jusqu'à 0.35Å dans le composé 5Zr-Ni. Ces évolutions dans les longueurs de liaison M-C1/C4 et C-C après oxydation, peuvent être rationalisées en observant les propriétés nodales des HOMOs. Celles-ci sont localisées sur les atomes de l'entité M-C₄-Ni, avec un caractère liant entre M et C1/C4 ainsi que C2 et C3, antiliant entre les atomes C1 et C2, C3 et C4 et entre C2-C3 et l'atome du nickel, la HOMO est à caractère liant entre le métal(1) et C2/C4, entre C2 et C3 ainsi que la liaison entre le nickel et les carbone C1/C3 et antiliant entre Ni-C2 (voir figure 2 et 3).

Donc la première oxydation des composés parents a pu conduire à un allongement des liaisons liantes et un raccourcissement des liaisons à caractère antiliant.

Sans tenir compte de l'état de spin, les géométries optimisées des espèces " totalement " oxydées [3M-Ni]²⁺ sont significativement différentes de celles des composés [3M-Ni]¹⁺, surtout au niveaux des liaisons métal-carbone qui changent drastiquement. On observe très peu de différences entre les évolutions des liaisons carbone-carbone des états de haut spin

(HS) et de bas spin (LS) contrairement aux liaisons métal-carbone qui s'allongent beaucoup plus à l'état bas spin. Les distances M-C2/C3 raccourcissent plus à l'état bas spin.

Tableau 4: Les paramètres géométriques optimisés en DFT pour les composés $[3M-Ni]^{n+}$ neutres et oxydés étudiés.

	3Zr-Ni	3Zr-Ni ¹⁺	3Zr-Ni ²⁺ HS	3Zr-Ni ²⁺ LS	3Ti-Ni	3Ti-Ni ¹⁺	3Ti-Ni ²⁺ HS	3Ti-Ni ²⁺ LS
Distances (Å)								
C1-C2	1.455	1.398	1.38	1.366	1.429	1.372	1.378	1.32
C2-C3	1.32	1.34	1.34	1.376	1.315	1.336	1.34	1.37
M-C1/C4	2.37	2.500	2.60	2.72	2.302	2.426	2.54	2.62
M-C2/C3	2.422	2.500	2.51	2.68	2.326	2.35	2.42	2.57
Ni-C2/C3	1.945	1.888	1.92	1.86	1.957	1.87	1.92	1.87
Ni-P	2.169	2.19	2.27	2.22	2.166	2.14	2.26	1.88
M-Cp	2.30	2.29	2.235	2.21	2.14	2.04	2.08	2.05
Angles (°)								
C1-C2-C3	144.4	146	148.6	145.8	143.6	146.8	149.5	147.3
C1-M-C4	99.4	92.6	90.9	83.1	103.7	92.2	93.8	86.2
C2-Ni-C3	39.7	41.8	40.8	43.5	39.27	41.8	40.6	42.7
M-C2-C3-Ni	48	52.6	53.7	53.5	45.2	57.2	52.1	49.1
C1-C2-C3-C4	0	0	0	0	0	1.2	0.5	1.5

Les évolutions des paramètres géométriques sont un peu différentes dans le cas des composés trans. Un raccourcissement après chaque oxydation des liaisons carbone-carbone et un allongement aux niveaux des liaisons métal-carbone excepté pour la liaison Ni-C2 qui raccourcit considérablement traduisant les propriétés nodales et son caractère antiliant pour les deux composés à base de titane et zirconium.

Les autres paramètres sont peut affectés par l'effet de l'oxydation sauf les distances M-Cp des composés à base de titane qui raccourcissent lors de la première et deuxième oxydation à l'état bas spin et dans une moindre mesure dans l'état haut spin.

L'angle Cp-M-Cp évolue peu lors des trois oxydations. Les liaisons Ni-P sont aussi affectées. Les principales données structurales de la géométrie optimisée des cations et des composés neutres sont comparées dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 5 : Les paramètres géométriques optimisés en DFT pour le composés $[5M-Ni]^{n+}$ neutres et oxydés étudiés.

	5Zr-Ni	5Zr-Ni ¹⁺	5Zr-Ni ²⁺ HS	5Zr-Ni ²⁺ BS	5Ti-Ni	5Ti-Ni ¹⁺	5Ti-Ni ²⁺ HS	5Ti-Ni ²⁺ BS
Distances (Å)								
C1-C2	1.492	1.431	1.432	1.411	1.443	1.415	141.6	140.7
C2-C3	1.374	1.35	1.365	1.30	1.382	1.349	1.354	1.33
C3-C4	1.484	1.422	1.418	1.402	1.458	1.394	1.392	1.379
M-C4	2.328	2.415	2.399	2.451	2.23	2.38	2.436	2.446
M-C3	2.41	2.483	2.437	2.547	2.30	2.348	2.29	2.422
M-C2	2.192	2.349	2.307	2.551	2.09	2.229	2.19	2.32
Ni-C1	2.004	2.01	1.99	2.02	2.039	2.03	2.01	2.04
Ni-C2	2.45	2.1	2.08	2.00	2.21	2.06	2.03	2.02
Ni-C3	1.975	1.999	1.983	2.07	1.999	2.015	2.01	2.01
Ni-P	2.195	2.15	2.20	2.17	2.172	2.163	2.19	2.18
M-Cp _c	2.31	2.27	2.26	2.20	2.14	2.02	2.085	2.06
Angles (°)								
C1-C2-C3	107	126.3	128.1	142.5	115.8	127	131.7	134.5
C4-C3-C2	132.7	138.7	139.4	144.4	131.7	140.7	142	142
C2-M1-C4	70.6	66	67.3	62	68.1	73.6	69.7	2.422
C1-Ni-C3	70.9	76.5	78.5	77.8	72.7	75.8	72.5	76.9
M-C2-C3-Ni	15.7	40	34.1	43.6	46.9	54.4	49.5	51.2
C1-C2-C3C4	0	5.7	7.7	5.9	0	6.8	7.5	10.2
Cp ₁ -M-Cp ₂	131	129	127.5	132	132.5	130.1	126.7	136.3

2. Analyse orbitale des complexes oxydés

Lorsque nous avons oxydé les composés neutres, une réorganisation électronique a lieu, ce qui change l'ordre énergétique des orbitales et donne lieu à un système avec un état de spin différent. La contribution des métaux et des ligands dans les spin-orbitales varie selon le composé. Par exemple lors de la première oxydation les SOMOs (Single Occupied Molecular Orbital) des complexes cationiques $[3Zr-Ni]^{1+}$ et $[3Ti-Ni]^{1+}$, sont de (36%) de zirconium et de (47%) de titane, avec une participation de (39%) et de (36%) respectivement de C₄. La contribution du nickel dans cette spin-orbitale est moins de (25%), contrairement aux espèces neutres où les orbitales les plus hautes occupées sont surtout localisées sur l'atome de nickel. Ceci montre que l'arrachement de l'électron a affecté le nickel comme c'est prévu. La spin-orbitale la plus basse vacante a presque la même composition.

Tableau 6 : énergies (ϵ en eV) et compositions des orbitales frontières des composés oxydés $[3M-Ni]^{1+}$, $[3M-Ni]^{2+}$ (HS) et (LS).

		$[3M-Ni]^{1+}$			$[3M-Ni]_{HS}^{2+}$		$[3M-Ni]_{LS}^{2+}$	
	Occ ($\uparrow/\downarrow$)	1/1	1/0	0/0	1/0	1/0	1/1	0/0
3Zr-Ni	ϵ (eV)	-8.26 /-8.14	-7.8 /-7.30	-4.9 /-4.68	-12.5/-12.1	-11.6/-11.04	-11.9	-11.18
	Zr%	0 / 6	36 / 32	51 / 46	14/2	40/37	0	53
	Ni%	93 / 95	22 / 25	8 / 11	8/71	9/8	97	16
	C1/C4%	0 / 0	23 / 26	19 / 11	0/0	34/41	0	17
	C2/3%	6 / 5	16 / 15	5 / 4	7/10	12/11	3	13
	Ccp	1 / 0	2 / 1	12 / 13	71/18	5/3	0	0
	P	0 / 0	0 / 0	5 / 15	0/0	0/0	0	0
3Ti-Ni	ϵ (eV)	-8.43 /-8.32	-8.01 /-7.62	-5.49 /-5.2	-11.9/-12.0	-11.4/11.6	-11.9	-11.4
	Ti%	1/0	47/45	56/60	15/3	52/41	0	71
	Ni%	82/85	19/20	3/3	16/63	8/6	94	12
	C1/C4%	0/0	17/20	20/10	4/3	23/38	0	8
	C2/3%	11/10	12/13	5/3	11/12	10/11	6	6
	Ccp	6/5	5/5	16/24	54/18	6/3	0	3
	P	0 / 0	0 / 0	0 / 0	3/0	0/0	0	0

Les spin-orbitales les plus hautes occupées des systèmes trans $[5Zr-Ni]^{1+}$ et $[5Ti-Ni]^{1+}$ sont localisées sur le zirconium (60%) et le titane (77%) avec la contribution de (35%) et (21%) de C₄ respectivement. La contribution du nickel est presque nulle dans cette spin-orbitale est moins de (5%), tandis que les spin-orbitales vacantes sont délocalisées sur le nickel et le chaînon C₄ avec une participation de (30%) de Zirconium et de (15 %) de titane. Les énergies et la contribution des atomes des métaux et de chaînon carboné des spinorbitales α , les plus hautes occupées et des spinorbitales β basses vacantes des états doublet (première oxydation) et triplet (deuxième oxydation) ainsi que celles de la HOMO et la LUMO des états de deuxième oxydation bas spin sont regroupées dans les tableaux 6 et 7. L'état bas spin étant nettement préféré pour tous les composés.

Tableau 7: énergies (ϵ en eV) et compositions des orbitales frontières des composés oxydés $[5M-Ni]^{1+}$, $[5M-Ni]^{2+}$ (HS) et $[5M-Ni]^{2+}$ (LS) (bas spin).

		$[5M-Ni]^{1+}$			$[5M-Ni]^{2+}_{HS}$		$[5M-Ni]^{2+}_{LS}$	
	Occ ($\uparrow/\downarrow$)	1/1	1/0	0/0	1/0	1/0	1/1	0/0
5Zr-Ni	ϵ (eV)	-8.48 / -8.44	-6.77 / -6.15	-5.98/-5.81	-12.2/-11.83	-10.51/-9.7	-12.04	-10.24
	Zr%	5/ 5	60/30	12 / 24	6/5	64/40	0	80
	Ni%	39/35	5/13	33/27	13/16	2/10	98	2
	C1/C4%	0/0	12 /32	23/16	0/0	15/22	0	4
	C2/3%	11 / 13	23 / 25	9 / 15	15/14	19/26	2	8
	Ccp	45 / 47	0 / 0	0 / 0	66/65	0/0	0	6
	P	0 / 0	0 / 0	22 / 18	0/	0/2	0	0
5Ti-Ni	ϵ (eV)	-8.46 /-8.14	-6.86 /-6.17	-6.12 /-5.58	-12.2 /-11.8	-10.8 /-9.8	-12.18	-10.78
	Ti%	14 /13	77 / 15	6 /43	10/12	79/43	0	90
	Ni%	28 /20	1/ 24	35 /14	18/11	0/9	99	0
	C1/C4%	0 /0	8 / 28	24 /11	0/0	19/22	0	3
	C2/3%	5/6	13 / 17	12 /19	21/10	7/19	0	6
	Ccp	53 /61	1 / 0	0 / 3	51/67	1/3	1	1
	P	0 /0	0 /16	23 /10	0/0	0/4	0	0

Les diagrammes énergétiques des deuxièmes oxydations, haut spin et bas spin des composés $[5M-Ni]^{2+}$ (M= Zr et Ti) sont illustrés sur les figures 5 et 7.

Un calcul des énergies d'ionisation des cations $[5M-Ni]^{n+}$ est montré dans le tableau 8. Afin de comparer les potentiels des composés oxydés nous avons regroupé tous les résultats dans le même tableau.

Il est intéressant d'étudier la localisation de l'électron célibataire pour les composés oxydés. Les densités de spin atomiques présentées dans le tableau 8, montrent que l'électron célibataire est localisé sur le fragment M-C₄-Ni.

On observe en effet que la densité de spin dans les systèmes 3Zr-Ni et 3Ti-Ni lors de la première oxydation est égale à 0.4218 sur le zirconium et 0.5466 sur le titane et dans une moindre mesure sur l'atome de nickel 0.2359 et 0.1894 respectivement, le reste est distribué sur les carbones terminaux (0.12 et 0.09) respectivement, tandis que dans les systèmes oxydés $[5Zr-Ni]^{1+}$ et $[5Ti-Ni]^{1+}$, l'électron célibataire est localisé sur les atomes métalliques, environ 65% sur le zirconium, 84% sur le titane et sur l'atome C3 avec contribution de 14% à 10% respectivement. Les densités de spin par atome pour différentes espèces cationiques sont données dans le tableau 8. Les potentiels d'ionisation adiabatiques des complexe $[3M-Ni]^{n+}$ et $[5M-Ni]^{n+}$ (n=1et 2) des complexes ont été calculés (différence entre l'énergie totale du cation optimisé et l'énergie totale de l'espèce neutre correspondante (voir tableau 8). Les potentiels

d'ionisation sont particulièrement plus petits dans le cas des complexes trans. Les énergies nécessaires pour oxyder les complexes 3Zr-Ni, 3Ti-Ni, 5Zr-Ni et 5Ti-Ni aux premiers états cationiques sont respectivement 4.88eV, 4.82eV, 3.86eV et 3.84eV. Ces valeurs montrent que le complexe 5Ti-Ni est le plus facile à oxyder.

L'évolution des charges atomiques nettes obtenues par une analyse de Hirshfeld dans les composés étudiés, confirme le caractère délocalisé des OM hautes occupées, se traduisant par une perte de densité électronique, ou par une progressive augmentation de la charge positive, tant au niveau des atomes de carbone que des atomes métalliques (voir tableau 8).

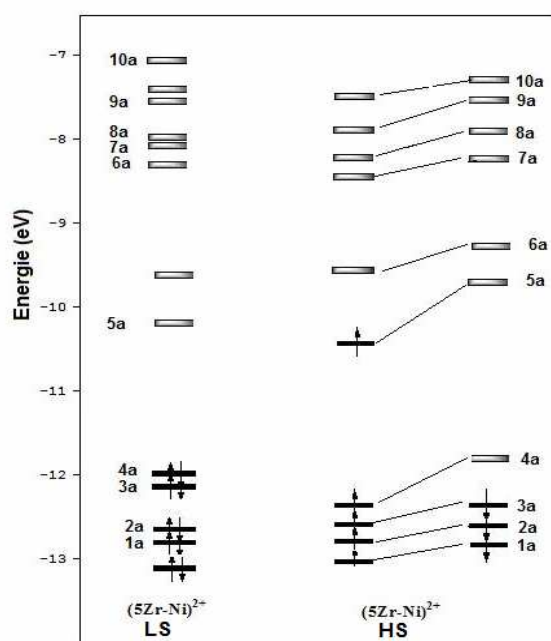


Figure5 : diagrammes orbitaux des espèces $[5\text{Zr-Ni}]^{2+}$ (LS) bas spin (partie gauche) et haut spin (partie droite) obtenus en méthode DFT.

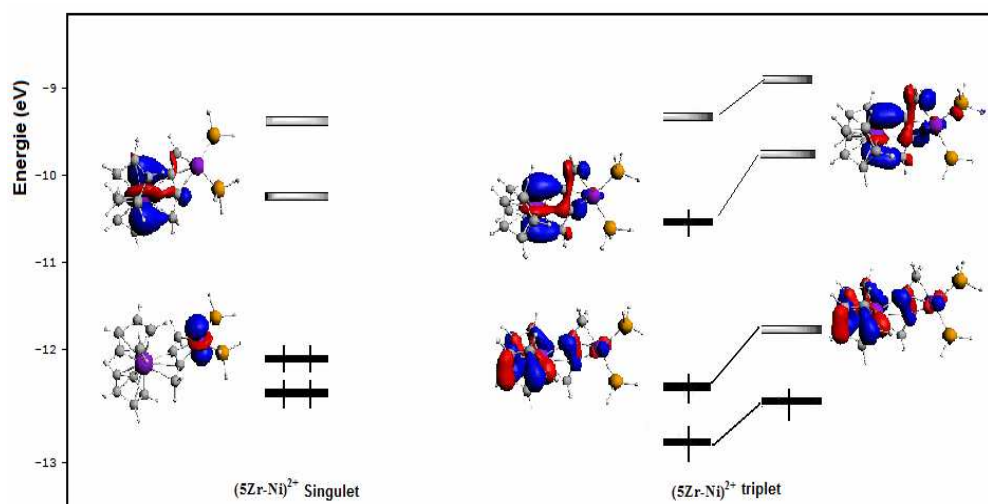


Figure6 : orbitales frontières (HOMO, LUMO) du composé $[5\text{Zr-Ni}]^{2+}$ (LS) bas spin (partie gauche) et les spinorbitales α et β du composé $(5\text{Zr-Ni})^{2+}$ (HS) haut spin (partie droite).

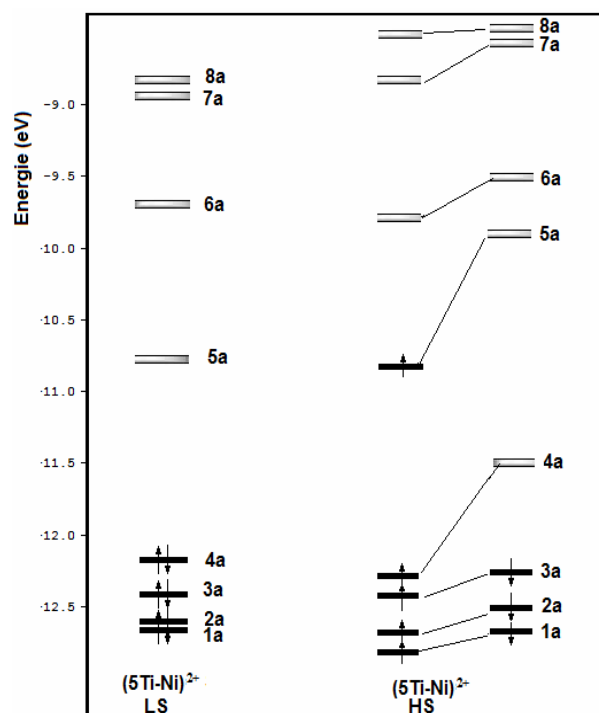


Figure7 : diagrammes orbitaux des espèces $[5\text{Ti-Ni}]^{2+}$ (LS) bas spin (partie gauche) et haut spin (HS) (partie droite) obtenus en méthode DFT .

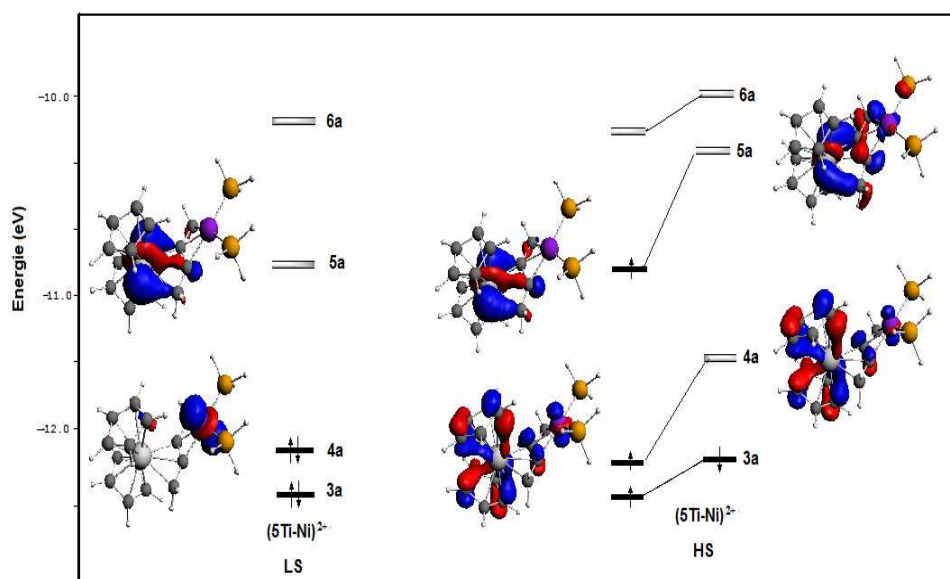


Figure8 : orbitales frontières (HOMO, LUMO) (partie gauche) du composé $[5\text{Ti-Ni}]^{2+}$ (LS) et les spinorbitales α occupée et β vacante du composé $[5\text{Ti-Ni}]^{2+}$ (HS) (partie droite) obtenues en méthode DFT .

Tableau 8 : Energies de liaisons (ϵ en eV), les charges de Hirshfeld (en gras), les densités de spin (en italique) et les potentiels d'ionisations des composés, $[3\text{Zr-Ni}]^{n+}$, $[5\text{Zr-Ni}]^{n+}$, $[3\text{Ti-Ni}]^{n+}$ et $[5\text{Ti-Ni}]^{n+}$.

	3Zr-Ni^{n+}				5Zr-Ni^{n+}				3Ti-Ni^{n+}				5Ti-Ni^{n+}			
n	0	+1	+2 _{HS}	+2 _{BS}	0	+1	+2 _{HS}	+2 _{BS}	0	+1	+2 _{HS}	+2 _{BS}	0	+1	+2 _{HS}	+2 _{BS}
E (eV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	215.54	210.66	200.25	200.95	214.16	210.3	199.90	201.58	214.38	209.56	199.13	199.65	213.44	209.6	199.2	200.53
M	0.4951	0.5165 <i>0.4218</i>	0.5353 <i>0.4868</i>	0.6233	0.4783	0.4696 <i>0.6528</i>	0.4806 <i>0.7123</i>	0.6115	0.3356	0.3324 <i>0.5466</i>	0.3685 <i>0.6695</i>	0.4331	0.3056	0.3168 <i>0.8486</i>	0.326 <i>0.998</i>	0.4277
Ni	0.1091	0.1643 <i>0.2359</i>	0.2961 <i>0.7379</i>	0.2055	0.1566	0.2029 <i>0.0362</i>	0.2514 <i>0.2230</i>	0.2235	0.1060	0.1631 <i>0.1894</i>	0.2805 <i>0.6736</i>	0.2107	0.1754	0.2135 <i>0.0147</i>	0.2459 <i>0.1337</i>	0.2293
C1	-0.1835	-0.1209 <i>0.1277</i>	-0.0777 <i>0.2339</i>	-0.0628	-0.1727	-0.1153 <i>0.0860</i>	-0.099 <i>0.0822</i>	-0.0834	-0.1607	-0.1046 <i>0.0915</i>	-0.0466 <i>0.2176</i>	-0.0487	-0.1537	-0.1037 <i>0.0386</i>	-0.855 <i>0.0379</i>	-0.0804
C2	-0.1160	-0.0904 <i>0.0562</i>	-0.0709 <i>0.0587</i>	-0.0715	-0.1526	-0.0963 <i>0.0523</i>	-0.0714 <i>0.1489</i>	-0.0627	-0.1080	-0.0839 <i>0.0461</i>	-0.0648 <i>0.0140</i>	-0.0658	-0.1263	-0.0603 <i>0.0041</i>	-0.0433 <i>0.0584</i>	-0.0323
C3	-0.1159	-0.0903 <i>0.0562</i>	-0.0709 <i>0.0578</i>	-0.0713	-0.1553	-0.0719 <i>0.1413</i>	-0.0507 <i>0.1748</i>	-0.0305	-0.1079	-0.0846 <i>0.0405</i>	-0.0594 <i>0.1105</i>	-0.0639	-0.1204	-0.0845 <i>0.1000</i>	-0.069 <i>0.1222</i>	-0.0630
C4	-0.1837	-0.1210 <i>0.1281</i>	-0.0779 <i>0.2341</i>	-0.0629	-0.2100	-0.1592 <i>0.0584</i>	-0.1439 <i>0.0535</i>	-0.1347	-0.1597	-0.1010 <i>0.0939</i>	-0.0599 <i>0.2176</i>	-0.1537	-0.1840	-0.1275 <i>0.0475</i>	-0.112 <i>0.0225</i>	-0.0910
PI (eV)	4.88	9.71	15.29	14.59	3.86	8.72	14.26	12.72	4.82	9.73	15.25	14.73	3.84	9.07	14.24	13.63

IV.4 Les propriétés optiques

1-Les propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Zr}[\mu(-\eta^4:\eta^2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cp}_2\text{Zr}[\mu(-\eta^3:\eta^3\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$

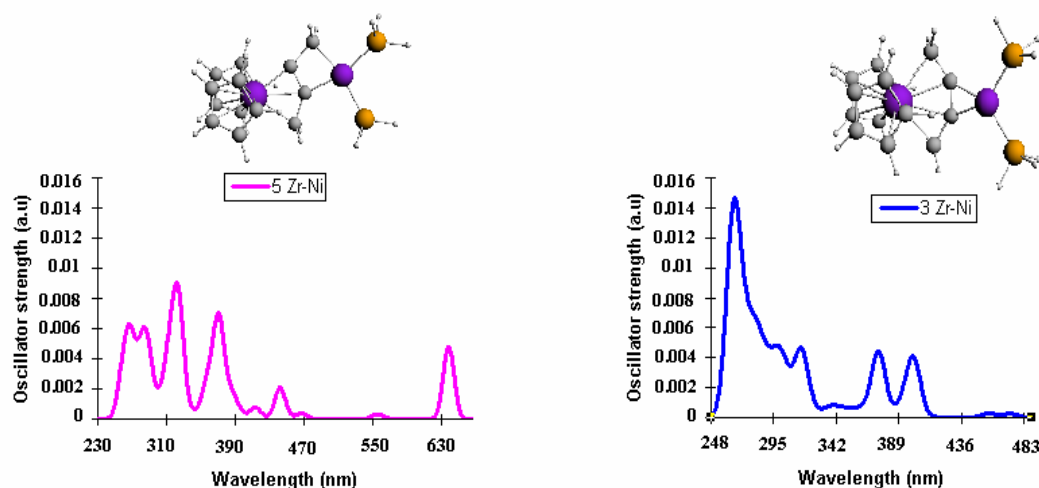


Figure 9 : spectres UV-visible des composés 3Zr-Ni et 5Zr-Ni.

La différence principale dans les spectres d'absorption de ces deux composés est que les transitions MLCT (transfert de charge métal vers ligand) et ICT (transfert intracharge) de la structure trans sont bathochromiques par rapport à ceux de la structure cis ainsi que le caractère hyperchrome du spectre 3Zr-Ni dû principalement à la forme cis du pont C_4 . Plusieurs transition sont permises dans le composé 5Zr-Ni à cause de planéité de la molécule environ 15° par rapport a celles de 3Zr-Ni (48°) ou le fragment $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}$ est dévié du plan MC_2C_3 , ainsi que La distance Zr-Ni plus courte dans les systèmes cis permet les transitions méta(II) $\rightarrow$ méta(IV) (Ni^{2+} vers Zr^{4+}) dans le composé cis. Le premier pic d'absorption de spectre de 3Zr-Ni est faible vers 480nm à une énergie inférieure et à force d'oscillateur (0.003) dû aux transitions (HOMO $\rightarrow$ LUMO) de type $\text{M} \rightarrow \text{M}'$ et LMCT correspondent à des transferts électroniques des orbitales localisées sur le nickel et le pont C_4 vers des orbitales à contribution majoritaire sur le zirconium contrairement au composé 5Zr-Ni ou on trouve la même transition (HOMO $\rightarrow$ LUMO) au alentours de 644 nm à une énergie plus élevée et à force d'oscillateur élevée (0.075) due aux transitions de type ICT, des orbitales localisées sur l'espaceur C_4 et les deux centres métalliques vers des orbitales délocalisées sur toute la molécule. Le spectre de 3Zr-Ni comprend deux pics dont les centres de gravité sont situés à 410nm, 360nm et une bande d'absorption distincte, le premier à force d'oscillateur (0.05) et

les transitions qui les constituent correspondent à des transferts électroniques des orbitales de la (HOMO) situées sur le nickel et l'espaceur C₄ vers la LUMO+2 qui est localisée principalement sur zirconium et les phosphines et le second à force d'oscillateur ($f=0.049$), correspond à des transfert de charges M→M' (nickel vers zirconium). Le pic le plus intense de ce spectre est aux alentours de 260 nm, correspond à des transitions HOMO-4 → LUMO+5, c'est des transferts électroniques des orbitales localisées principalement sur le nickel et le pont C₄ vers des orbitales situées sur le pont C₄ et les phosphines (M→L) et ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le second pic de 5Zr-Ni se situe aux alentours de 450nm à force d'oscillateur ($f=0.032$), les transitions qui le constituent, correspondent à des transferts de charge des orbitales situées sur le pont C₄ et les deux métaux (HOMO) vers la LUMO+2 qui est relativement localisée sur le premier fragment. Le troisième pic à 365 nm ($f=0.103$) est du aux transitions à caractère π de C₄ HOMO-4→ LUMO délocalisée sur toute la molécule, un transfert de charge (M→L) ($\pi \rightarrow \pi^*$). Les longueurs d'onde des maxima d'absorption des spectres simulés, ainsi que la composition des différentes bandes en termes de transitions de plus grosse force d'oscillateur sont reportés dans le tableau 8 et 9. Les orbitales de départ et d'arrivée des transitions sont également illustrées sur les figures 10 et 11.

Tableau 8 : les transitions électroniques principales calculées pour le composé 3Zr-Ni.

3Zr-Ni			
λ (nm)	f	composition%	caractère
480	0.0030	98; HOMO→ LUMO	*M(II)→M(IV)+L→M
458	0.0057	97; HOMO-1→ LUMO	M(II)→M(IV)
400	0.0520	80; HOMO → LUMO+2	M(II)+L→M(IV) +Ni
375	0.0490	61; HOMO-3 → LUMO	M(II)+L→M(IV)
300	0.0580	57; HOMO-4 → LUMO+1	ICT
270	0.0011	48; HOMO → LUMO+13	M→L
265	0.0290	65; HOMO-5 → LUMO+6	MLCT
260	0.1040	42; HOMO-4 → LUMO+5	M→L

* M(II) =Ni²⁺ et M(IV)= Zr⁴⁺

Tableau9 : les transitions électroniques principales calculées pour le composé 5Zr-Ni.

5Zr-Ni			
λ (nm)	f	composition%	caractère
644	0.750	94.8; HOMO $\rightarrow$ LUMO	MLCT
565	0.005	98 ; HOMO -1 $\rightarrow$ LUMO +1	MLCT
447	0.032	61; HOMO $\rightarrow$ LUMO +2	LMCT
410	0.009	76; HOMO $\rightarrow$ LUMO +3	MLCT
373	0.022	38; HOMO -2 $\rightarrow$ LUMO +1	LMCT+ $\pi \rightarrow \pi^*$
365	0.103	48; HOMO -4 $\rightarrow$ LUMO	ICT
340	0.029	42; HOMO -5 $\rightarrow$ LUMO	MLCT
/	/	27; HOMO -3 $\rightarrow$ LUMO +1	M(II) $\rightarrow$ M(IV)
315	0.029	29; HOMO -3 $\rightarrow$ LUMO +2	ICT
/	/	27; HOMO $\rightarrow$ LUMO +7	*M(II) $\rightarrow$ M(IV)+MLCT
310	0.038	50; HOMO -1 $\rightarrow$ LUMO +3	M(II) $\rightarrow$ M(IV)+MLCT
286	0.027	65; HOMO $\rightarrow$ LUMO +7	M(II) $\rightarrow$ M(IV)
269	0.026	33.8 HOMO -4 $\rightarrow$ LUMO +2	MLCT

* M(II) =Ni²⁺ et M(IV)= Zr⁴⁺

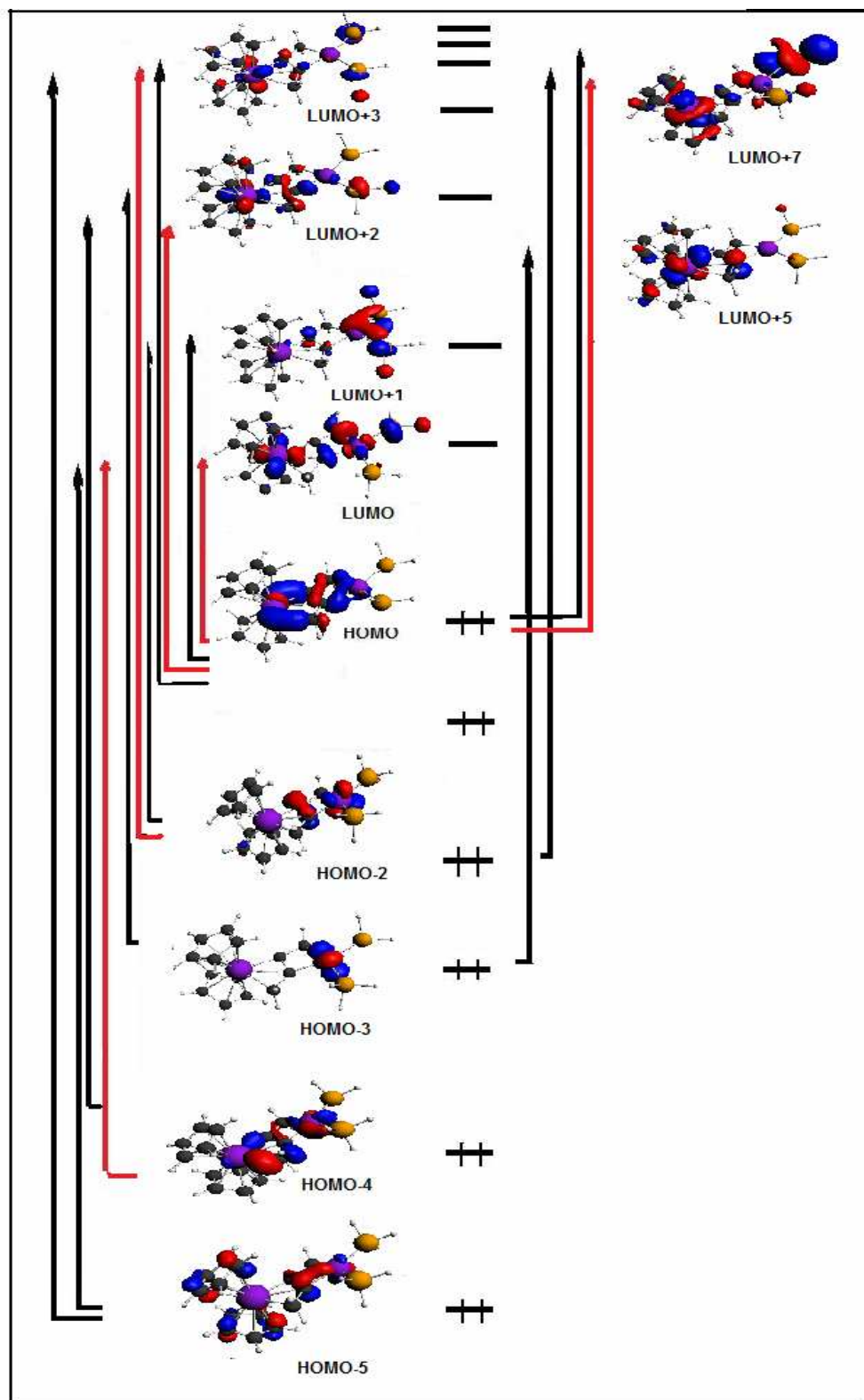


Figure 10 : les différentes transitions électroniques du composé 5Zr-Ni

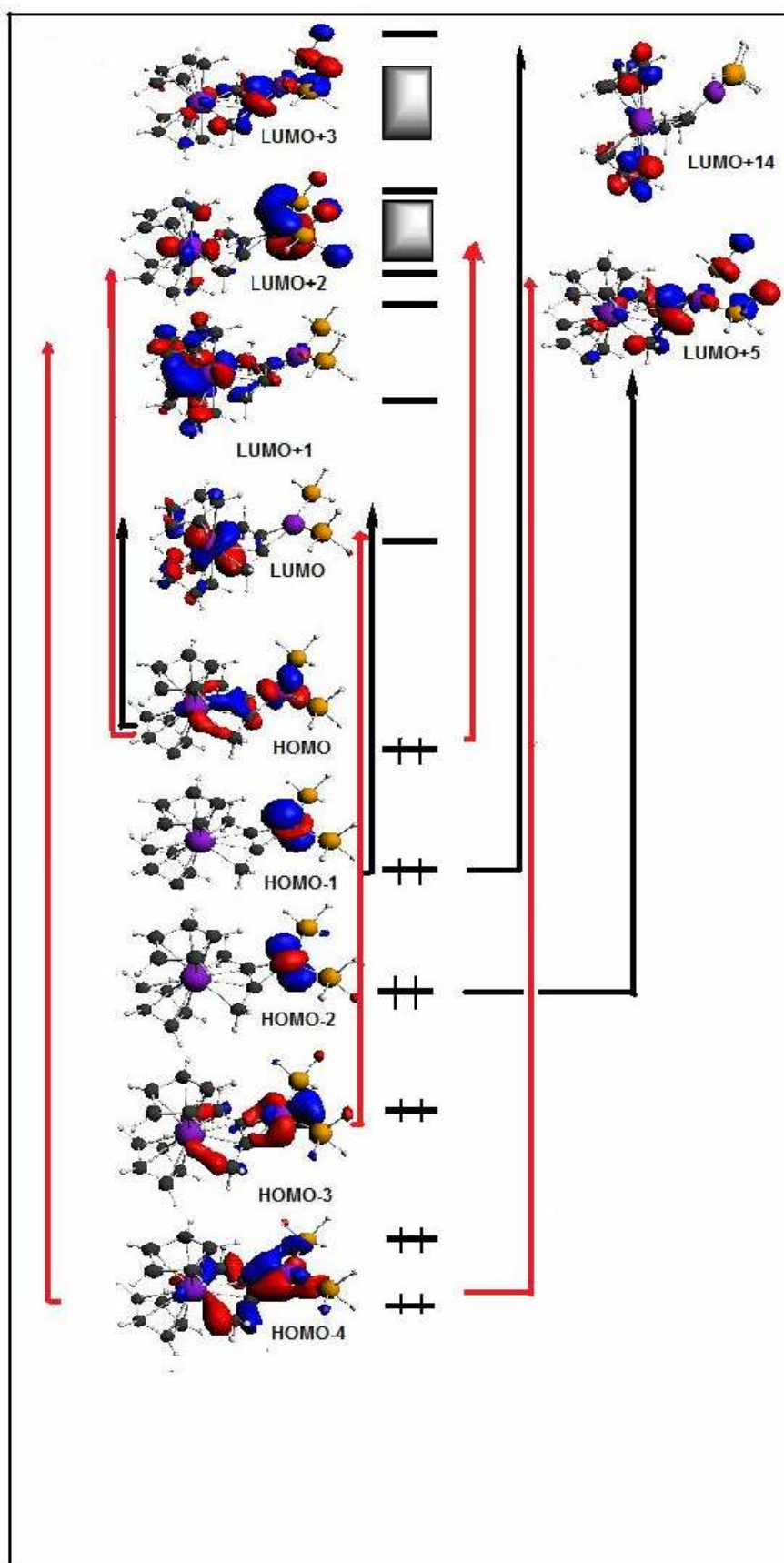


Figure 11 : les différentes transitions électroniques du composé 3Zr-Ni

2. Les Propriétés optiques des composés $\text{Cp}_2\text{Ti} [\mu (-\eta^4 : \eta^2 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni} (\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cp}_2\text{Ti} [\mu (-\eta^3 : \eta^3 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Ni} (\text{PH}_3)_2$

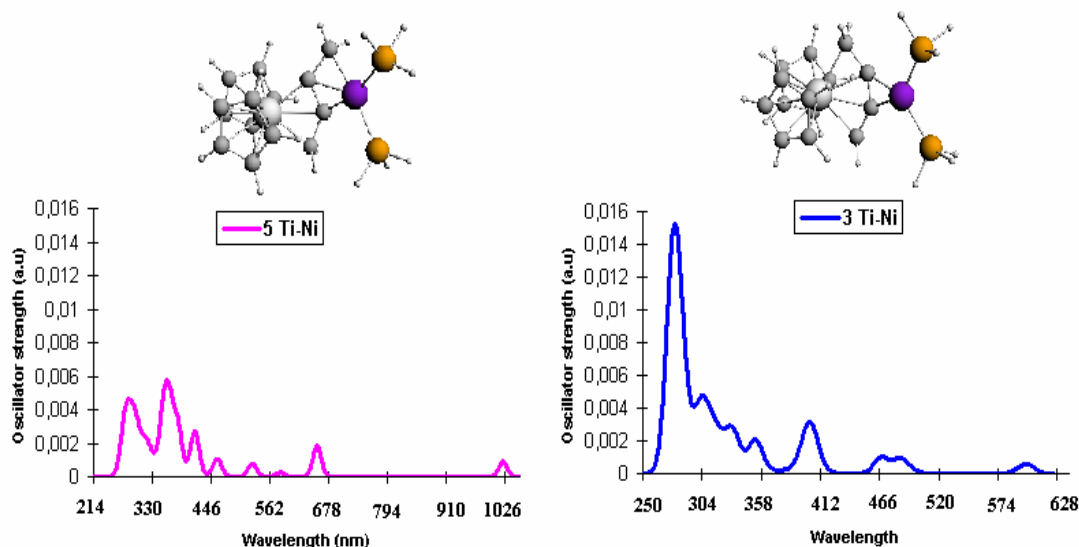


Figure 12: spectres UV -visible des composés 3Ti-Ni et 5Ti-Ni.

La différence entre les spectres d'absorption théoriques de ces deux composés est que les transitions MLCT et ICT de la structure trans 5Ti-Ni sont fortement bathochromiques par rapport à ceux de la structure cis 3Ti-Ni. On note aussi le caractère hyperchrome du spectre 3Ti-Ni est dû à la forme cis du pont C_4 . Le premier pic d'absorption de spectre de 3Ti-Ni est faible à 605nm à une énergie inférieure et à une faible force d'oscillateur ($f=0.009$) dû aux transitions $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, ses transitions correspondent à des transferts électroniques des orbitales localisées sur la partie $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ et le pont C_4 , vers des orbitales à contribution majoritaire sur le titane, indiquent que la transition $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ soutient un transfert de charge intramoléculaire (ICT). Quand à celle du spectre représentant le composé 5Ti-Ni, les mêmes transitions se situent vers des énergies plus élevées, dans l'infrarouge vers 1026 nm, ce qui correspond à l'écart énergétique HOMO/LUMO faible par rapport à celui de 3Ti-Ni, ses transitions correspondent à des transferts électroniques du titane vers le ligand C_4 , suggèrent que ce genre de transition soit du caractère MLCT. Le pic le plus intense de spectre 3Ti-Ni est aux alentours de 270nm, à force d'oscillateur significatif ($f= 0.16$) dû aux transition $\text{HOMO}-4/ \text{HOMO}-5 \rightarrow \text{LUMO}+7/\text{LUMO}+5$, c'est des transferts de charge dus aux transitions électroniques des orbitales localisées principalement sur le centres métalliques nickel, titane et le pont C_4 vers des orbitales situées sur le pont C_4 et les phosphines (MLCT). Quand au spectre calculé de 5Ti-Ni, on trouve une bande large entre 460 et 250

nm, provient principalement de plusieurs transitions de HOMO→ LUMO+6, HOMO→ LUMO+8, HOMO-5 → LUMO, HOMO-2 → LUMO+1, HOMO-7 → LUMO, HOMO-2 → LUMO+5, HOMO-3 → LUMO+3, ce qui peut être assigné à des transferts de charges à caractère MLCT dû aux caractères des orbitales de départ et d'arrivée correspondantes, avec des valeurs de forces d'oscillateur significatives. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption des spectres simulés, ainsi que la composition des différentes bandes en termes de transitions de plus grosse force d'oscillateur sont reportés dans le tableau 10 et 11. Les orbitales de départ et d'arrivée des transitions sont également illustrées sur les figures 13 et 14.

Tableau10 : les transitions principales calculées du composé 3Ti-Ni.

3Ti-Ni			
λ (nm)	f	composition%	Caractère
605	0.009	97; HOMO→ LUMO	(ICT)
490	0.005	63; HOMO -1→ LUMO +1	*M(II)→M(IV)
470	0.016	87; HOMO -3 → LUMO	M(II) →M(IV)
470	0.016	87; HOMO -3 → LUMO	M(II) →M(IV)
405	0.032	67 ; HOMO → LUMO +4	M(II)→M(IV)
340	0.038	26.9; HOMO -4 → LUMO +3	LMCT
320	0.022	77.7; HOMO -6 → LUMO	MLCT
298	0.037	30; HOMO -5 → LUMO +4	$\pi \rightarrow \pi^*$
/	/	24.5; HOMO → LUMO +9	MLCT
280	0.060	30; HOMO → LUMO +10	MLCT
/	/	24.5; HOMO -3→ LUMO +7	MLCT
270	0.160	21; HOMO -4 → LUMO +7	MLCT
		22; HOMO -5→ LUMO +5	MLCT

* M(II) =Ni²⁺ et M(IV)= Ti⁴⁺

Tableau11: les transitions principales calculées du composé 5Ti-Ni.

5Ti-Ni			
λ (nm)	f	composition%	Caractère
1026	0.018	98; HOMO→ LUMO	MLCT
670	0.039	90; HOMO → LUMO +1	MLCT
542	0.014	78 ; HOMO → LUMO +3	ICT
460	0.014	83; HOMO -1 → LUMO	MLCT
420	0.052	42; HOMO → LUMO +6	MLCT
375	0.02	30 ; HOMO → LUMO +10	MLCT
375	0.044	50; HOMO -5 → LUMO	MLCT
350	0.049	56; HOMO -2 → LUMO +1	MLCT
330	0.028	77; HOMO -7 → LUMO	*M(II)→M(IV)
285	0.011	33; HOMO -2 → LUMO +5	ICT
280	0.022	39; HOMO -3 → LUMO +3	MLCT

* M(II) =Ni²⁺ et M(IV)= Ti⁴⁺

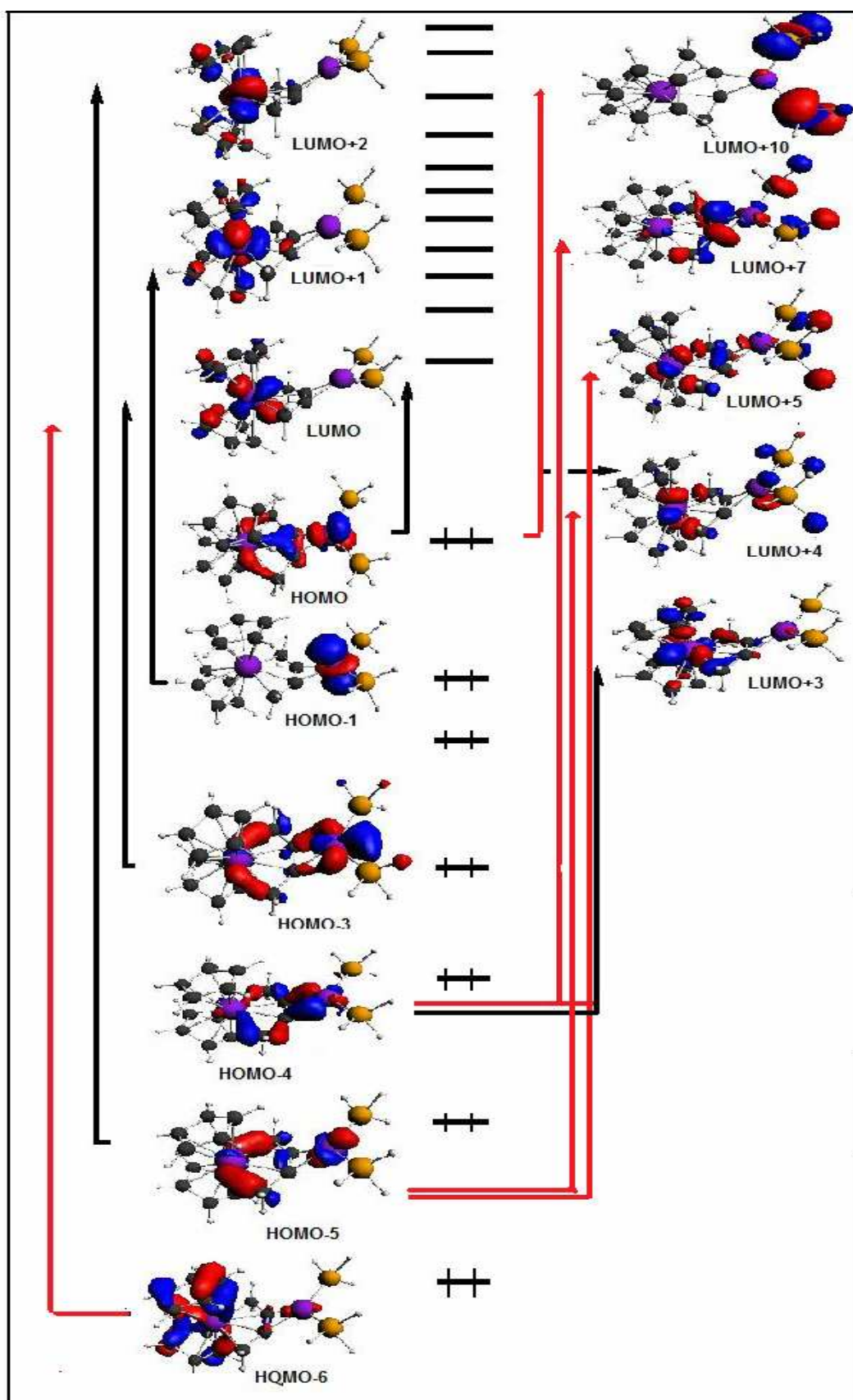


Figure 13: les différentes transitions électroniques du composé 3Ti-Ni

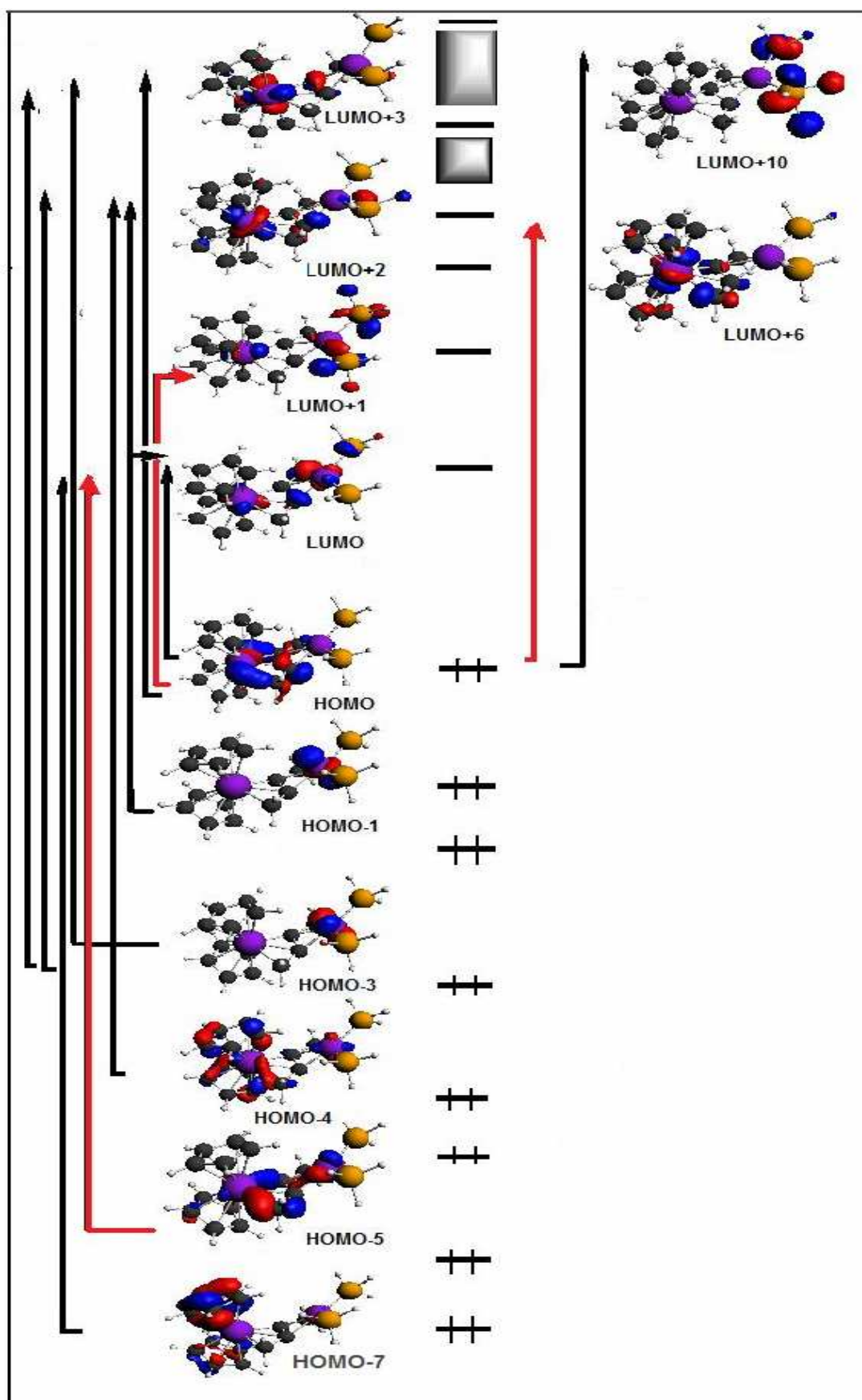


Figure 14 : les différentes transitions électroniques du composé 5Ti-Ni

IV.5 Etude théorique du composé $[\text{Cp}_2\text{V}(\mu-\eta^2:\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})]\text{ZrCp}_2$

1. Géométrie optimisée

Deux états de spin sont possibles, doublet et quadruplet. Nous avons donc effectué des calculs DFT sur les deux états et nous avons trouvé que l'état doublet est nettement plus stable que l'état quadruplet. Alors on a détaillé ce dernier.

Les principales données structurales du complexe optimisé Zr-V sont données dans le tableau 12 et comparées aux valeurs expérimentales disponibles. On note un assez bon accord entre les distances interatomiques calculées et celles mesurées par diffraction des rayons X. Par exemple, les distances calculées Zr-C1/C4, Zr-C2/C3, C1-C2, et C3-C4 sont (respectivement de 2.27 Å / 2.28 Å, 2.49 Å / 2.50 Å, 1.346 Å et 1.42 Å) diffèrent de moins de 0,04 Å des valeurs expérimentales. Les légères déviations peuvent être attribuées en partie à la substitution des groupements triméthylsilyles situés sur le cyclopentadiényles du composé synthétisé par des hydrogènes. les distances C1-C2 et C3-C4 (valeur moyenne) (1,346 Å) sont dans la gamme des liaisons doubles et semblables à la longueur de C=C observée dans le zirconacyclopropène $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{RC}=\text{CR}')(\text{PMe}_3)$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$) [15]. Et les liaisons Zr-C1/C4 tombent dans la gamme des liaisons Zr-C simples du composé Cp_2ZrMe_2 [11].

La distance calculée C2-C3 est de 1.42 Å est caractéristique d'une liaison carbone- carbone simple dans un système conjugué. L'atome de vanadium adopte un environnement métallacyclopropane. Les longueurs de liaisons V-C2 et V-C3 (valeur moyenne) est de (2,13 Å) avec une précision de (0.01 Å) tombent dans la gamme des liaisons V-C de même environnement [12]. Les angles C2-C1-C5 et C3-C4-C6 ont la valeur (valeur moyenne) (127,1°) avec une déviation de moins de (0.8°) sont hors la gamme observée pour les angles correspondants (134-148°) dans ce genre de systèmes contenant une double liaison C=C [13].

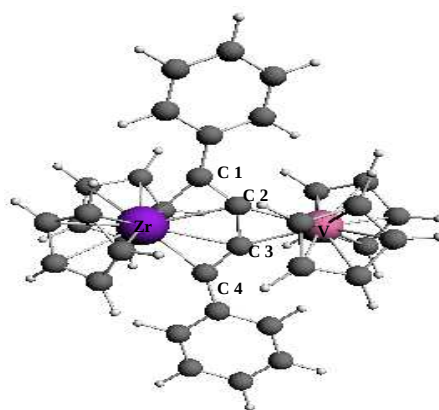


Figure 15: arrangement structural du composé Zr-V

Tableau 12 : Principales données structurales de la géométrie expérimentale du composé et de la géométrie optimisée du composé [Zr-V].

	Géométrie expérimentale	Géométrie optimisée
	Distances (Å)	
C1-C2	1.346	1.334(5)
C2-C3	1.42	1.432(5)
C3-C4	1.346	1.342(5)
Zr-C1	2.27	2.240(3)
Zr-C4	2.28	2.266(3)
Zr-C2	2.49	2.462(3)
Zr-C3	2.50	2.462(3)
V-C2	2.13	2.110(3)
V-C3	2.135	2.133(3)
	Angles (°)	
C1-C2-C3	137.8	137.6 (3)
C1-Zr-C4	97.8	99.04 (12)
C2-Zr-C3	33.2	33.82 (11)
C2-V-C3	39	39.45 (12)
C6-C1-C2	127.5	128.2 (3)
C7-C4-C3	126.8	126.2 (3)

2. Analyse Orbitalaire

Le diagramme DFT montre une SOMO incluse dans le bloc des orbitales occupées. La contribution de Zirconium est quasiment nulle dans la SOMO qui est située principalement sur le vanadium, La HOMO-1 est basse en énergie et délocalisée sur toute la molécule avec une participation de 45% de vanadium.

L'électron non apparié est principalement localisé sur le vanadium et le pont C₄. La densité de spin est de 0,04 sur l'entité C2/C3 et négligeable sur le reste de la molécule carbonée (voir tableau 14). La SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) de ce complexe est surtout localisée sur le vanadium et cyclopentadiényles. Ce composé représente des propriétés magnétiques dues à l'électron non apparié. La contribution du premier fragment contenant le zirconium et le chaînon carboné dans cette spin-orbitale est nulle (0%), la spin-orbitale la plus basse vacante est localisée sur le vanadium (79%). Il est intéressant d'étudier la localisation de l'électron célibataire pour le composé Zr-V. La densité de spin atomique présentée dans le tableau 13, montre que l'électron célibataire est principalement localisé sur l'atome du vanadium.

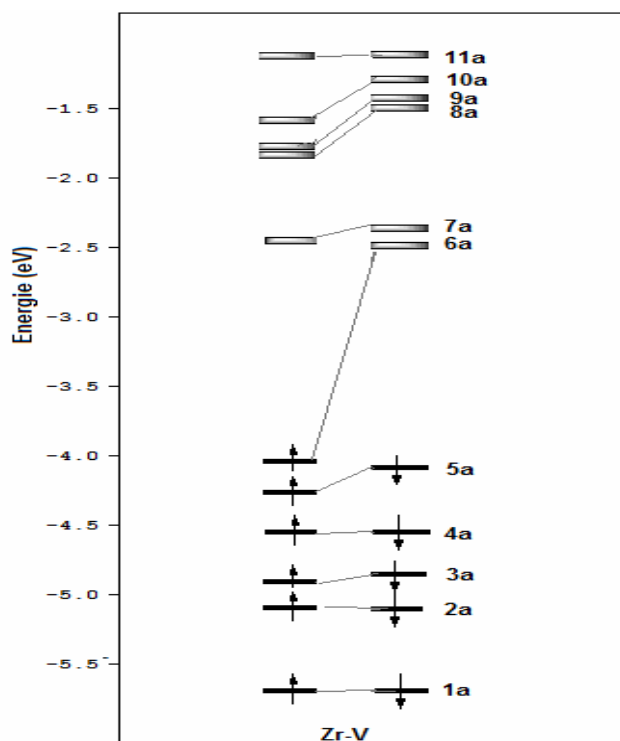


Figure16 : diagramme orbitalaire DFT du composé Zr-V (doublet) obtenu en méthode DFT.

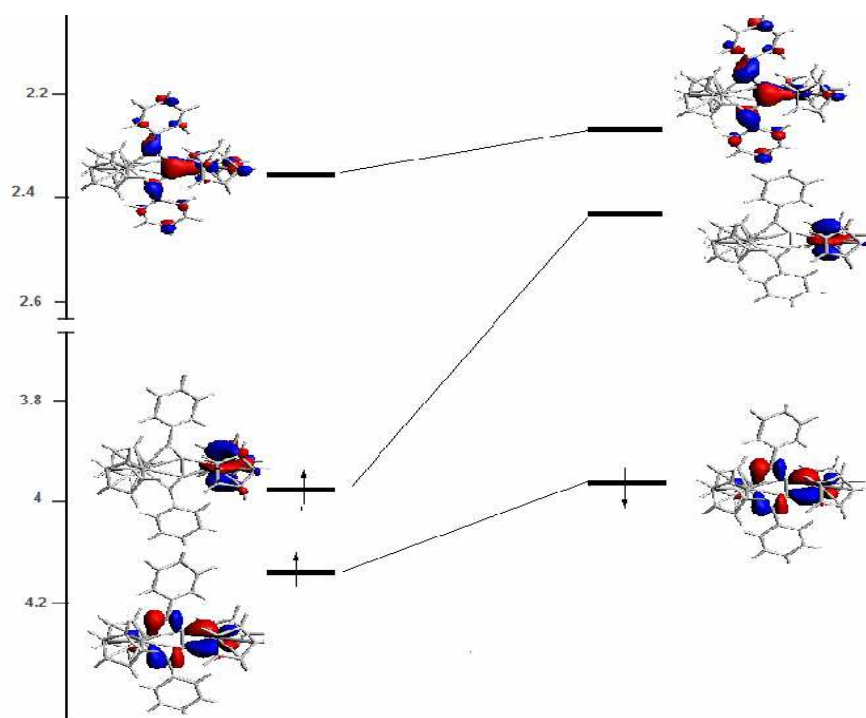


Figure17 : dessin des spinorbitales α (partie gauche) et β (partie droite) du composé (Zr-V) obtenues en méthode DFT.

La structure électronique obtenue en fonctionnelle de la densité montre que la LUMO est délocalisée sur toute la molécule avec une participation des ligands phényles un peu mélangées avec des orbitales situées sur les cyclopentadiényles. Tandis que la SOMO haute occupée est principalement localisée sur les atomes de Vanadium. L'orbitale HOMO-1 est située sur le chaîon C₄ et le vanadium avec une participation de 42% et 44% respectivement avec une légère contribution du zirconium. Les orbitales SOMO et HOMO-1 du composé Zr-V sont représentées sur la figure 17.

Tableau 13 : les charges de Hirshfeld et la densité de spin du composé Zr-V.

	Les charges de Hirshfeld	la densité de spin
Zr	0.5135	-0.0196
V	0.2345	1.1762
C1	-0.1313	0.0015
C2	-0.0952	-0.0417
C3	-0.0972	-0.0417
C4	-0.1346	0.0011

Les charges de Hirshfeld montrent une charge positive plus grande sur l'atome de zirconium, les atomes terminaux sont négativement plus chargés que les atomes centraux liés directement au vanadium.

Tableau 14: Energie et caractère des OM situées dans la région HOMO- LUMO.

OM	91a		92a		93a	
Occupation	1	1	1	0	0	0
Energie(eV)	E(α)	E(β)	E(α)	E(β)	E(α)	E(β)
	-4.222	-4.050	-4.025	-2.476	-4.025	-2.332
Zr%	7	7	0	0	0	0
V%	44	42	97	95	25	12
C1/C4%	23	21	0	0	13	19
C2/3%	18	21	0	0	14	19
C _{Cp}	7	7	3	5	26	14
C _{Ph}	/	/	/	/	20	33

IV.6. Conclusion

En résumé, dans ce chapitre nous avons fait l'étude structurale des composés hétéro-bimétalliques, pontés par un chaînon carboné C_4 , de formules générales $Cp_2M[(\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2))]M'L_2$, $Cp_2M[(\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2))]M'L_2$ avec ($M=Zr$ et Ti , $M'=Ni$ et $L=PH_3$) et $Cp_2Zr[(\mu-(\eta^4:\eta^2-PhC_4Ph))]VCp_2$. après avoir traité les composés parents, nous avons axé notre étude sur les composés oxydés. l'état bas spin (LS) est trouvé légèrement plus stable que l'état HS. Notre travail nous a permis de montrer que la facilité à oxyder les systèmes trans, de formule générale $Cp_2M[(\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2))]M'L_2$ peut être rationalisée par les énergies et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO), relativement hautes en énergie et largement séparées des autres orbitales vacantes et occupées. Théoriquement, ces composés devraient être capables de perdre 2 électrons et donner une série de 2 états d'oxydation.

Nous avons également traité les propriétés optiques des composés neutres et nous avons conclu que le passage du chaînon carboné de la forme cis vers la forme trans influe sur les transitions électroniques lors de l'excitation et change les propriétés de luminescence de ces composés. Plusieurs transitions électroniques dues au transfert de charge métal(II) vers métal(IV) sont permises et cela est dû à la différence de l'état d'oxydation.

Le composé $[Cp_2V(\mu-\eta^2:\eta^4-PhC_4Ph)]ZrCp_2$ à base de vanadium à couche ouverte a été étudié sans pouvoir accéder à l'étude de ses propriétés optiques avec la méthode TD-DFT. Des tentatives sont en cours pour pouvoir traiter les propriétés optiques des systèmes à couche ouverte.

Références

- [1] Rosenthal, U. ; Pulst, S. ; Arndt, P. ; Ohff, Andreas.; Tillack, A. ; Baumann, Wolfgang. ; Kempe, Rhett. ; Burlakov, V. V. *Organometallics* **1996**, *14*, 2961-2968.
- [2] Bach, M. A.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2005**, *24*, 3047.
- [3] Beweries, T.; Bach, M. A.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics*; **2007**; *26*; 241-244.
- [4] Pulst, S.; Arndt, P.; Heller, B.; Baumann, W.; Kempe, R.; Rosenthal, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1112-1115.
- [5] Bach, M. A.; Parameswaran, P.; Jemmis, E. D.; Rosenthal, U. *Organometallics*; **2007**, *26*, 2149-2156
- [6] Choukroun, R.; Donnadiou, B.; Zhao, J.-S.; Cassoux, P.; Lepetit, C.; Silvi, B. *Organometallics*; **2000**; *19*(10); 1901-191.
- [7] Choukroun, R.; Donnadiou, B.; Lorber, C.; Pellny, P.-M.; Baumann, W.; Rosenthal, U. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4505.
- [8] C. Danjoy, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, **1996**, No 1197.
- [9] F. Laurent, PhD thesis, Université Paul Sabatier de Toulouse, France, **1996**, No 1211.
- [10] Danjoy, C.; Zhao, J.; Donnadiou, B.; Legros, J.-P.; Valade, L.; Choukroun, R.; Zwick, A.; Cassoux, P. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1100-1105.
- [11] Hunter, W. E.; Hrnecir, D. C.; Vann Bynum, R.; Penttila, R. A.; Atwood, J. L.; *Organometallics* **1983**, *2*, 750-755.
- [12] Choukroun, R.; Donnadiou, B.; Malfant, I.; Haubrich, S.; Frantz, R.; Guerin, C.; Henner, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2315- 2316.
- [13] Takahashi, T.; Nishihara, Y.; Sun, W.-H.; Fischer, R.; Nakajima, K. *Organometallics*; **1997**; *16*; 2216-2219.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

En résumé, notre travail a consisté à l'étude approfondie en méthode DFT la structure électronique de divers complexes organométalliques homos et hétérobimétalliques, pontés par un chaînon carboné C_4 de forme cis, de formules générales $Cp_2M[(\mu-(\eta^4:\eta^2-H_2C_4H_2))]M'L_2$ et C_4 de forme trans, de formules générales $Cp_2M[(\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2))]M'L_2$ avec ($M=M'=Zr$ et Ti et $L=Cp$) pour les complexes homobimétalliques et ($M=Zr$ et Ti , $M'=Ni$ et $L=PH_3$) pour les complexes hétérobimétalliques ainsi que le composé à base de vanadium et à couche ouverte $Cp_2Zr[(\mu-(\eta^4:\eta^2-PhC_4Ph))]VCp_2$. Tout d'abord nous avons établi que pour tous les complexes des fragment de base métallacyclopentynes et métallacyclocumulènes leurs structures électroniques sont associées à une forme métalla-alcyne avec une liaison carbone-carbone triple à caractère cumulénique où des formes résonnantes métalla-alcyne et métalla-cumulène sont nécessaires pour rationaliser leurs structures. Notre étude nous a permis également de montrer que la facilité à oxyder les systèmes trans : $Cp_2M[(\mu-(\eta^3:\eta^3-H_2C_4H_2))]M'L_2$ peut être rationalisée par les énergies et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO), relativement hautes en énergie et largement séparées des autres orbitales vacantes et occupées. Théoriquement, ces composés sont capables de perdre 2 électrons et donner une série de 2 états d'oxydation. On note aussi que les interactions π entre le fragment métallique et la chaîne C_4 sont plus importantes dans le cas d'un environnement de ligand $Ni(PH_3)$ que d'un environnement de ligand $ZrCp_2$ et $TiCp_2$ ce qui conduit à des orbitales HOMO plus hautes en énergie et plus facilement dépeuplées dans le cas des composés 5M-Ni. La comparaison des structures cis et trans nous a permis d'expliquer la nature de la liaison dans ces composés et de montrer que les liaisons C1-C2 et C2-C3 sont prolongées dans les composés 3M-Ni, et dans l'ordre $ZrCp_2 > TiCp_2 > Ni(PH_3)_2$. Ceci explique la nature du recouvrement entre chaque métal et l'entité C2-C3 selon la taille du métal.

Nous avons aussi tenté d'expliquer la nature des transitions électroniques lors de l'excitation des composés homos et hétérobimétalliques pour lesquels on a trouvé des transfert de charge métal→ligand et métal(II)→métal(IV), ces derniers sont dus à la déférence de degrés d'oxydation. Tous les composés oxydés à l'état bas spin (LS) sont légèrement plus stables que les composés à l'état haut spin. On a aussi calculé la constante de couplage du dimère $[5Ti-Ti]^{2+}$ pour lequel on a trouvé un fort couplage antiferromagnétique et au quel on a suivi le formalisme *broken symmetry*. Les calculs TD-DFT sur le complexe Zr-V à couche ouverte ne pouvant être effectués.

Résumé :

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier rappelle les règles de stabilité des métaux de transition (règle des 18 électrons), ainsi que les méthodes de calculs de chimie quantique utilisées dans notre travail. Le deuxième chapitre décrit la structure électronique des composés métallacyclopentynes et métallacyclocumulènes, les fragments de base. Le troisième chapitre décrit la structure électronique des composés organométalliques de type $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{MCp}_2$ et $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ et Zr). L'idée centrale est de comprendre à l'aide des calculs effectués sur ces composés à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité et la méthode TD-DFT, la nature de la liaison chimique entre le pont C_4 et son hôte métallique. Nous nous attardons dans le quatrième chapitre sur les composés $\text{Cp}_2\text{M}(\mu:\eta^4\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)\text{M}'\text{L}_2$ et $\text{Cp}_2\text{M}(\mu:\eta^3\text{-}\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)\text{M}'\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ et Zr , $\text{M}' = \text{Ni}$ et V et $\text{L} = \text{PH}_3$ et Cp). Les principaux résultats théoriques obtenus sont présentés dans ce mémoire. L'effet de l'oxydation sur ces composés est analysé. La substitution des ligands est commentée afin de tirer les similitudes et les différences dans leurs propriétés électroniques et optiques. Les complexes montrent des transitions MLCT, ICT, et $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le domaine UV-visible, avec un décalage bathochromique et des fortes forces d'oscillateur d'absorption. Les calculs DFT indiquent que les effets structuraux et conjugaison ont la grande influence sur les propriétés électroniques des molécules

Mots clés : Structure moléculaire, HOMO-LUMO, DFT, TD-DFT.

Abstract

The electronic and geometrical structures of a variety of organometallic binuclear complexes $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^4:\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{M}'\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr) et $\text{Cp}_2\text{M}[\mu-(\eta^3:\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{M}'\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ and Zr , $\text{L} = \text{PH}_3$ and Cp) ($\text{M} = \text{Ti}$ and Zr , $\text{M}' = \text{Ti}$, Zr , Ni and V) are analysed and compared by use density functional-theory and Time-Dependent Density Functional Theory calculations.

We have investigated the structure and bonding in the *cis* and *trans* dimetallabicycles starting from metallacyclopentynes and metallacyclocumulenes. The *cis* dimetallabicycles of the metallacyclopentynes are not planar. The calculated bonding energies for these complexes show that the nickel complexes 3Ti-Ni and 3Zr-Ni are more stable than the homodimetallabicycles, 3Zr-Zr and 3Ti-Ti. The vacant d-orbital of titanium and zirconium leads to the instability of the *cis* complexes. It can be stabilized by an electron-donating group or by the interaction with the C1 (or C4) carbon atom to form *trans* complexes. It is established that all the studied complexes feature the resonance forms proposed a resonance hybrid between the (η^2 , σ , σ - and (η^2 , π , π)-coordination between the triple bond and metals. The difference between *cis* and *trans* complexes indicate that the structural and conjugative effects have great influence on the electronic properties of the molecules.

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بدراسة المركبات العنصرية المعدنية $\text{Cp}_2\text{M}[(\mu:\eta^4\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{L}_2\text{M}'$ ($3\text{M-M}'$) و $\text{Cp}_2\text{M}(\mu:\eta^3\text{-}\eta^3\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)\text{L}_2\text{M}'$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr) ($\text{M}' = \text{Ti}$, Zr , Ni , V) ($5\text{M-M}'$) بدأنا بدراسة المركبات الحلقية الخماسية الغير مشبعة و تطرقنا إلى دراسة خصائصها الضوئية وفي الفصل الثالث والرابع تطرقنا إلى الخصائص الالكترونية الضوئية للمركبات الثنائي معدنية المتجانسة والغير متجانسة وكذلك إلى نتائج عملية الأكسدة عليها باحثين عن خصائص المغناطيسية لهذه المركبات.