

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Larbi Tébessi-Tébessa**  
**Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de la Vie**  
**Département : Science da la Matière**



**MEMOIRE DE MASTER**

**Domaine : Science de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie organique et matériaux organiques**

**Thème :**

***ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES  
ORGANOMETALLIQUES A LIGAND  $N_2$***

Présenté par :

**BOULARAS Belgacem**

Devant le jury :

**BELGHIT Chafik MAA**  
**BENFLIS Hacene MAA**  
**CHABBI Kaouthar MAA**

**U.Tébessa**  
**U.Tébessa**  
**U.Tébessa**

**Président**  
**Rapporteur**  
**Examinatrice**

**Date de soutenance : 05/06/2017**

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-Tébessa  
Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de la Vie  
Département : Science da la Matière



**MEMOIRE DE MASTER**

**Domaine** : Science de la Matière

**Filière** : Chimie

**Option** : Chimie organique et matériaux organiques

**Thème** :

***ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES  
ORGANOMETALLIQUES A LIGAND  $N_2$***

Présenté par :

**BOULARAS Belgacem**

Devant le jury :

**BELGHIT Chafik MAA**  
**BENFLIS Hacene MAA**  
**CHABBI Kaouthar MAA**

**U.Tébessa**  
**U.Tébessa**  
**U.Tébessa**

**Président**  
**Rapporteur**  
**Examinatrice**

**Date de soutenance : 05/06/2017**

**Note : 16/20. Mention : ...très bien...**



## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : .. Boulaaras Belgacem .....

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : .. Science de la matière .....

N° de carte d'étudiant : .. 2011/4017767/11 .....

Année universitaire : .. 2016/2017 .....

Domaine: .. chimie science de la matière .....

Filière: .. chimie .....

Spécialité: .. chimie organique et matériaux organiques .....

Intitulé du mémoire : .. Etude structurale des composés .....

.. organometalliques a ligand N<sub>2</sub> .....

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

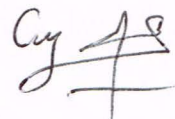
### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le .. 11/06/2017 .....

Signature de l'étudiant(e) :



# ***DEDICACES***

*A ma très chère mère*

*A mon père*

*A mes sœurs et mes frères*

*A mon cher frère **B.L***

*A ma très chère amie*

*A toute ma famille et mes amis de ma promotion*

*B. Belgacem*

## *Remerciements*

*Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Benflis hacen** , directeur de ce mémoire, pour son aide précieuse et pour avoir assuré l'encadrement scientifique de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **Belghit chafik** pour l'honneur qu'elle mon fait en acceptant d'être le président de mon jury.*

*J'adresse mes remerciements de **Madam Chabbi kaouther** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Je remercie mes amis et surtout mon père pour leur soutien moral, leurs*

*En courtoisie et leur patience durant les étapes difficiles de ce travail.*

## ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة يتعلق بالدراسة النظرية للمركبات نوع

$[(L)_nW-(\mu-\eta^1:\eta^1:N_2)-W(L)_n]$  مع التركيب الجزيئي الأصلي وخصائص معينة

مع مستويات مختلفة من الحسابات النظرية. تطرقنا المرة الأولى لدراسة البنية الإلكترونية لثلاثة مركبات

$[W(CO)_3(PiPr_3)_2]_2(\mu-N_2)(1)$  ,  $\{Cp^*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]_2\}_2(\mu-N_2)(2)$

,  $\{Cp^*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]\}_2(\mu-N_2)(3)$

سمحت هذه الدراسة لنا لإظهار أن الخصائص البنيوية، خصوصا الوميض، يرتبط ارتباطا وثيقا بالترتيب

الهيكلية وطبيعة الذرات المستعملة، سمحت الدراسة أيضا لنا لتحديد وجود علاقة بين الترتيب الهيكلية لهذه المركبات

والخصائص الفيزيائية يتم فحص التأثير بالروابط المحيطة على السندات النيتروجين النيتروجين من الفضاء. في مجمع

(1) الرابطة التساهمية القوية التي تربط بين نيتروجينين اثنين وفعلا تشكل جسرا بين اثنين من ذرات المعدن، على

النقيض من ذلك في (2) و (3) يتم زيادة قيمة السندات بين ذرتي النيتروجين قليلا

### الكلمات المفتاحية

التركيب الإلكتروني

HOMO (اعلى مدار جزيء ممتلئ)

LUMO (ادنى مدار جزيء فارغ)

DFT (نظرية دالة الكثافة)

TD DFT (نظرية دالة الكثافة الخاصة بالوقت)

## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude théorique des composés organométalliques de type  $[(L)_nW-(\mu-\eta^1:\eta^1:N_2)-W(L)_n]$  ayant des structures moléculaires originales et des propriétés intéressantes. Avec différents niveaux de calculs théoriques. Nous avons abordé en premier lieu l'étude de la structure électronique de trois composés  $[W(CO)_3(PiPr_3)_2]_2(\mu-N_2)$ (1)  $\{Cp^*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]_2\}_2(\mu-N_2)$ (2),  $\{Cp^*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]_2\}_2(\mu-N_2)$ (3). Cette étude nous a permis de montrer que les propriétés optiques, en particulier la luminescence, est étroitement liée à l'arrangement structural et à la nature des atomes liés, notre étude nous a permis également de dégager une corrélation entre l'arrangement structural de ces composés et les propriétés physiques. L'effet des ligands environnants sur la liaison azote-azote de l'espacer est bien vérifié. Dans le composé (1) une liaison covalente forte lie les deux azotes et constituent réellement un pont entre les deux fragments métalliques, par contraire dans (2) et (3) de la valeur de la liaison entre les deux azotes est augmente légèrement.

### Mots clés

Structure électronique,

HOMO (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)

LUMO (Orbitale moléculaire la plus basse vacante).

DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité).

TD-DFT ( la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps).

## Abstract

The work presented in this thesis deals with the theoretical study of the type organometallic compounds with original molecular structures and interesting properties. With different levels of theoretical calculations. We first addressed the study of the electronic structure of threne compounds  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PiPr}_3)_2]_2(\mu\text{-N}_2)$ (1)



$\{\text{Cp}^*\text{W}[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]_2\}_2(\mu\text{-N}_2)$ (3). This study allowed us to show that the optical properties, in particular luminescence, are closely related to the structural arrangement and the nature of the bound atoms. Our study also allowed us to establish a correlation between the structural arrangement of these Compounds and physical properties. The effect of the surrounding ligands on the nitrogen-nitrogen bond of the space is well verified. In the compound (1) a strong covalent bond binds the two nitrogens and actually constitute a bridge between the two metallic fragments, contrarily in (2) and (3) the value between the two nitrogens is slightly increased.

### Keywords

Electronic structure.

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

DFT (Density Functional Theory).

TD DFT (Time Dependent Density Functional Theory).



**LISTE DES ABREVIATIONS**

- DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité  
(*en anglais Density Functional Theory*)
- TD-DFT** : la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps  
(*Time Dependent Density Functional Theory*)
- HF** : Hartree-Fock.
- OA** : Orbitale Atomique.
- OM** : Orbitale Moléculaire.
- HOMO** : Orbitale moléculaire la plus haute occupée(*en anglais Highest Occupied Molecular Orbital*).
- LUMO** : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (*en anglais LowsetUnoccupied Molecular Orbital*).
- LSDA** : ( Local Spin Density Approximation).
- MVE** : Métal Valence Electron.
- TZP** : Triple Zéta Polarization.
- RHF** : Restrected Hartree Fock.
- GGA** : Approximation des gradients généralisés.
- LDA** : Approximation de la densité locale.
- ADF** : Amestardam Density Functional.
- ICT** : Intra charge transfert.
- MLCT** : Transfère de charge entre le métal et le ligand.

Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure (II.1)</b>	: Sel de Zeise.....	21
<b>Figure (II.2)</b>	: Le premier composé organomagnésien.....	22
<b>Figure (II.3)</b>	: Exemple des complexes polyatomiques.....	23
<b>Figure (II.4)</b>	: Diagramme d'interaction général pour un complexe $ML_n$ à 18 è.....	25
<b>Figure (II.5)</b>	: exemples de comptage électronique.....	26
<b>Figure (II.6)</b>	: exemples différents nombre d'électrons de valence.....	26
<b>Figure (II.7)</b>	: exemples de différents nombre d'hapticités.....	27
<b>Figure (II.8)</b>	: Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.....	30
<b>Figure (II.9)</b>	: représentation du model Dewar-Chatt-Duncanson.....	32
<b>Figure (II.10)</b>	: représentation des orbitales frontières de $N_2$ .....	33
<b>Figure(II.11)</b>	: modes de coordination de $N_2$ avec le métal.....	34
<b>Figure (III.1)</b>	: Représentation des molécules étudiées.....	43
<b>Figure (III.2)</b>	: Représentation des orbitales frontières de composé <b>1</b> ....	45
<b>Figure (III.3)</b>	: diagramme orbitalaire du composé <b>1</b> .....	46
<b>Figure (III.4)</b>	: Spectres UV visible pour le composé <b>1</b> .....	49
<b>Figure (III.5)</b>	: Représentation des orbitales frontières de composé <b>2</b> ....	50
<b>Figure (III.6)</b>	: diagramme orbitalaire du composé <b>2</b> .....	52
<b>Figure (III.7)</b>	: Spectres UV visible pour le composé <b>2</b> .....	54
<b>Figure (III.8)</b>	: Représentation des orbitales frontières de composé <b>3</b> ...	56
<b>Figure (III.9)</b>	: diagramme orbitalaire du composé <b>3</b> .....	57
<b>Figure (III.10)</b>	: Spectres UV visible pour le composé <b>3</b> .....	59
<b>Figure (III.11)</b>	: diagramme de Walsh des composés étudiés.....	60

Liste des tableaux

<b>tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Tableau (II.1) :</b>	principal classe des ligands.....	25
<b>Tableau (II.2) :</b>	caractéristiques physico-chimique de la molécule de diazote.....	34
<b>Tableau(II.3) :</b>	comparaison des distances N-N dans certains complexes dediazote.....	35
<b>Tableau(III.1) :</b>	Principales caractéristiques calculées et cristallographiques pour <b>1à3</b> .....	44
<b>Tableau(III.2) :</b>	Nom, Energies, et composition des OM importantes du composé <b>1</b> .....	45
<b>Tableau(III.3) :</b>	propriétés spectroscopie UV-Visible du composé <b>1</b> .....	48
<b>Tableau(III.4) :</b>	Nom, Energies, et composition des OM importantes du composé <b>2</b> .....	50
<b>Tableau(III.5) :</b>	propriétés spectroscopie UV-Visible du composé <b>2</b> .....	53
<b>Tableau(III.6) :</b>	Nom, Energies, et composition des OM importantes du composé <b>3</b> .....	55
<b>Tableau(III.7) :</b>	propriétés spectroscopie UV-Visible du composé <b>3</b> .....	58
<b>Tableau(III.8) :</b>	charge shirshfeld des composés <b>1 à 3</b> .....	60

**Sommaire**

## Résumé

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures .....	II
Liste des tableaux.....	III
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
Bibliographie.....	3

**CHAPITRE I : Méthodes des calculs théoriques**

I.1.Introduction .....	5
I.2. Généralités sur les méthodes de chimie quantique .....	6
I.2.1. L'équation de Schrödinger.....	6
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.2.3. Méthode de Hartree-Fock.....	8
I.2.3.1. Méthode ab initio.....	9
I.2.3.2. Méthodes semi-empiriques.....	9
I.2.4. Méthode de Hückel simple et Hückel étendue.....	9
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I.3.1. Fondements de la théorie.....	10
I.3.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	11
I.3.1.2. Méthode de Kohn-Sham.....	12
I.3.2. Fonctionnelles utilisées en DFT.....	12
I.3.2.1. Approximation de la densité locale LDA.....	12
I.3.2.2. Approximation des gradients généralisés GGA .....	13
I.3.2.3. Les fonctionnels hybrides.....	14
I.3.3. Les avantages de la DFT.....	14
I.4. Présentation générale du programme ADF.....	15
I.4.1. Caractéristiques disponibles dans le programme ADF.....	15
I.4.1.1. Optimisation des géométries.....	15
I.4.1.2. Calculs de fragments.....	15
I.4.2. Utilisation du logiciel ADF.....	15
Bibliographie.....	17

**CHAPITRE II : Généralités sur les organométalliques**

II.1. Introduction.....	21
II.2. Historique des complexes organométalliques.....	21
II.3. Définition.....	22
II.4. Propriétés générales des composés organométalliques.....	22
II.5. Les complexes des métaux de transitions.....	2
II.5.1. Types de complexes des métaux de transitions.....	22
II.5.2. Les ligands.....	23
II.5.3. Classification des ligands.....	23
II.6. La règle des 18 électrons.....	25
II.8. Les réactions de complexes des métaux de transition.....	27
II.8.1. Association et dissociation de ligand (échange de ligand).....	27
II.8.2. Insertion des ligands et désinsertion des ligands .....	27
II.8.3. Addition oxydante .....	28
II.8.4. Elimination réductrice.....	28
II.8.5. Couplage oxydante et découplage réducteur.....	29
II.9. Conditions de stabilité d'un système chimique.....	29
II.10. Energie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO).....	31
II.11. L'azote moléculaire.....	31
II.11.1.Coordination de N <sub>2</sub> avec le métal.....	32
II.11.2. Considération générales.....	33
II.11.3. Complexes à ligand N <sub>2</sub> .....	34
Bibliographie.....	38
<b>CHAPITRE III : Etude des propriétés structurales et électroniques</b>	
III.1.Introduction.....	42
III.2.Etude de la structure électronique des composés dinucléaire de tungstène ( $\mu$ -N <sub>2</sub> ) .....	42
III.3.Validation des résultats .....	43
III.3.1.Etude de la structure électronique du composé [W(CO) <sub>3</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( $\mu$ N <sub>2</sub> )(1).....	44
III.3.1.1. Analyse orbitalaire.....	44
III.3.1.2.Etude en méthode TD-DFT du composé [W(CO) <sub>3</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( $\mu$ -N <sub>2</sub> )(1).....	48
III.3.2.Etude de la structure électronique du composé	

---

{Cp*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ -N <sub>2</sub> )(2) .....	50
III.3.2.1. Analyse orbitale.....	50
III.3.2.2. Etude en méthode TD-DFT du composé	
{Cp*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ -N <sub>2</sub> )(2).....	53
III.3.3. Etude de la structure électronique du composé	
{Cp*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ -N <sub>2</sub> )(3).....	55
III.3.3.1. Analyse orbitale.....	55
III.3.3.2. Etude en méthode TD-DFT du composé	
{Cp*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ -N <sub>2</sub> )(3).....	58
III.3.4. Comparaison des diagrammes de Walsh des composés étudiés.....	59
III.3.5. Charges d'hirshfeld.....	60
III.3.6. Conclusion.....	61
Bibliographie .....	63
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>65</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction générale

Les recherches dans le domaine de la chimie organométallique des métaux de transition ont été ralenties pendant la deuxième guerre mondiale [1].

Dès l'apparition de la chimie organométallique, il était fréquent de mélanger un métal-carbonyle comme le  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  avec un composé organique tel qu'un dérivé d'alcène ou d'alcyne par exemples pour former un complexe organométallique [2].

Le premier exemple de la rationalisation de la structure électronique du Ferrocène est le modèle de Dewar-Chatt Duncanson pour la liaison métal-oléfine [3].

Le développement de la chimie organométallique des éléments de transition, est beaucoup plus récent, cependant quelques composés organométalliques sont connus depuis plus d'un siècle. L'étude des composés organométalliques a souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie [4].

Les complexes organométalliques et les complexes de coordination sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme, réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), optiques et magnétiques, médicaments. Il existe quelques exemples de composés organométalliques et de coordination présents dans les organismes vivants tels que la coenzyme B12, la chlorophylle, l'hémoglobine et les protéines bleues comme l'azurine.

La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques semblables à celles des composés organiques plutôt qu'à celles des composés inorganiques. Leurs propriétés chimiques varient beaucoup, leur stabilité thermique par exemple dépend nettement de leur composition chimique.

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 sont donc indispensables à 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. 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 » [5, 6].

Ce travail comprend trois chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre nous allons poser des rappels sur la chimie quantique et aussi une introduction aux méthodes de calculs théoriques en précise la méthode Hartree Fock et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ❖ Dans le deuxième chapitre nous présentons généralités des organométalliques.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous présentons Le travail concerne l'étude théorique des composés organométalliques de type  $[(L)_nW-(\mu-\eta^1:\eta^1:N_2)-W(L)_n]$  ayant des structures moléculaires originales et des propriétés intéressantes. Avec différents niveaux de calculs théoriques.
- ❖ Le programme utilisé de cette étude est ADF2012.01 parfaitement adapté pour les traitements quantiques des composés continents les éléments lourds.

Pour chaque complexe, nous donnons:

- ❖ L'écart énergétique HOMO/LUMO, qui sépare les orbitales moléculaires (OM) dites HOMO et LUMO. Notons que l'écart énergétique est lié à la stabilité des différentes géométries.
- ❖ les distances interatomiques.
- ❖ Les propriétés spectroscopiques UV-Visible de chaque composé

## **Bibliographie**

- [1] M. François, A. Stevin, chimie moléculaire des éléments de transition, édition de l'école polytechnique. Paris, **2000**, 6
- [2] F.A. Kettel. Physico-chimie inorganique, 1<sup>er</sup> édition. Paris, **1999**, 21.
- [3] Y. Jean, les orbitales moléculaires dans les complexes. Paris, **2006**, 3.
- [4] J.L. Werdell, organometallic compounds. Ed, Chapman and Hall. London **1985**.
- [5] F. de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, Organometallics. **24**, **2005**, 4558-4572.
- [6] H. Jiao, K. Costuas, J. A. Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, J. Am. Chem. Soc. **125**, **2003**, 9511-9522.

# ***CHAPITRE I***

## ***Méthodes des calculs théoriques***

## I.1.Introduction

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. [1]

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs, numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [2].

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais (*Density Functional Theory*), elle est devenue l'une des méthodes les plus utilisées, pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides [3.4].

La DFT est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, [5.6], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes *ab-initio* plus traditionnelles de type Hartree-Fock [3].

Ces méthodes Hartree-Fock malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d'être très coûteuses en temps de calculs. De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Contrairement aux méthodes Hartree-Fock, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante. Grâce à son utilisation dans l'étude théorique de gros complexes inorganique et organométallique, elle est devenue l'outil principal des quantochimistes et des théoriciens en général [7.8].

Ce premier chapitre est introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite, Dans ce chapitre, on se propose de donner les bases pour comprendre les concepts clés de la DFT qui permet d'accéder à un nombre important de propriétés. Ne pouvant être exhaustif, l'accent sera mis sur les fondements théoriques et les inévitables limites de cette théorie. Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul des complexes de grande taille. Ces méthodes donnent des temps de calculs relativement raisonnables et des résultats assez corrects et des mesures des 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. [9.10]

## I.2. Généralités sur les méthodes de chimie quantique

### I.2.1. L'équation de Schrödinger

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [11] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps) :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où

- $\hat{H}$  : est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,
- $\Psi$  : est la fonction d'onde du système,
- $E$  : est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien  $\hat{H}$  associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux). [12]

Soit :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

$$T_n = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (\text{I.3})$$

**T<sub>n</sub>**: Énergie cinétique des N noyaux de masse  $M_A$

$$T_e = - \sum_{K=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_K^2 \quad (\text{I.4})$$

**T<sub>e</sub>**: Énergie cinétique des n électrons de masse  $m_e$ .

$$V_{n-e} = - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KA}} \quad (\text{I.5})$$

**V<sub>n-e</sub>**: Énergie potentielle attractive noyau-électron.

$$V_{e-e} = \sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>K}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{Kl}} \quad (\text{I.6})$$

**V<sub>e-e</sub>**: Énergie potentielle répulsive électron-électron.

$$V_{n-n} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (I.7)$$

**V<sub>n-n</sub>**: Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.

**h** est la constante de Planck **h** divisée par **2π**, **m<sub>e</sub>** est la masse de l'électron, **e** est la charge de l'électron, **M<sub>A</sub>** est la masse du noyau **A**, **r<sub>kA</sub>** est la distance entre l'électron **k** et le noyau **A**, **R<sub>AB</sub>** est la distance entre les noyaux de l'atome **A** et de l'atome **B** dont les charges nucléaires sont respectivement **Z<sub>A</sub>** et **Z<sub>B</sub>**, **∇** est le laplacien du **k** électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_K^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_K^2} \quad (I.8)$$

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cette hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre. On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités :  $m_e=1$ ,  $\hbar=1$ ,  $e=1$ , et  $4\pi\epsilon_0=1$ . On assumera d'autre part que le système étudié est à couches fermées [13].

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_{K=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>K}^{2n} \frac{1}{r_{Kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (I.9)$$

### I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [14] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde **Ψ**. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons. Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adaptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante.[15]

Compte tenu de ce que **T<sub>N</sub>=0** et **V<sub>N</sub>=cte** nous pouvons définir une fonction d'onde **Ψ<sub>e</sub>** comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$\hat{H}_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (I.10)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.11})$$

$$\left[ \hat{H} = \sum_{K=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_K^2 + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>K}^{2n} \frac{1}{|r_l - r_K|} - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_A - R_K|} \right] \Psi_e(r, R_K^\circ) = E_e(R_K^\circ) \Psi_e(r, R_K^\circ) \quad (\text{I.12})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\Psi_e$ , le  $R_K^\circ$  figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

$E_e$  représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champs créé par des noyaux fixes Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à  $n$  électrons elle dépend de  $3n$  coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [16].

### I.2.3. Méthode de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [17].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \cdots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.13})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti symétrie de la fonction d'onde [18]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock[19] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique  $\Psi_{HF}$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \cdot & \Psi_N(x_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_1(x_N) & \cdot & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Où

$$\Psi_j(x) = \varphi_j(r_j) \alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{I.15})$$

Avec  $\zeta_j$  la variable de spin ( $\pm \frac{1}{2}$ ) et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha^*(\zeta_i)\alpha(\zeta_j)d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j) \quad (\text{I.16})$$

### I.2.3.1. Méthode ab initio

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.[20]

### I.2.3.2. Méthodes semi-empiriques

Une méthode semi empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramétré par comparaison avec des composés référence). Les méthodes semi empiriques ne considèrent que les électrons de la couche de valence, les électrons des couches internes sont inclus dans le cœur nucléaire [21].

### I.2.4. Méthode de Hückel simple et Hückel étendue

La méthode de Hückel simple est essentiellement une méthode topologique dans le sens où elle permet d'exprimer rapidement la forme des OM d'un système. Bien qu'elle fasse intervenir des approximations très grossières, elle conduit à des résultats étonnement pertinents qui permettent d'obtenir, au moyen de calculs triviaux, des informations importantes sur la réactivité des molécules conjuguées. Cette méthode, aussi rustique soit-elle, permet de rationaliser un grand nombre de réactions et d'observations spectroscopiques en raisonnant exclusivement sur la forme des OM et sur les poids respectif des OA qui les composent ainsi que sur leurs énergies correspondantes. La découverte de cette approche de Hückel a véritablement constitué une petite révolution dans le monde de la chimie et a véritablement servi de détonateur au développement de la chimie quantique.

La méthode de Hückel étendue qui à été développée à partir de 1962 par R. Hoffmann fait appel à moins d'approximations et permet de traiter des cas assez complexes. Même si elle ne donne pas de résultats très satisfaisants concernant les énergies des OM.[22]

La méthode de Hückel étendue permet d'aborder très vite les schémas orbitales, même les plus sophistiqués, avec un concept simple. Elle a trouvé de nombreuses applications en chimie organique ainsi qu'en chimie du solide ; Elle a aussi été adaptée pour l'étude des



spectres photo électroniques de molécules contenant des métaux de transition. Elle est toujours très utilisée en chimie organométallique.[23]

### I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La densité électronique,  $\rho(r)$ , est le nombre d'électrons par élément de volume autour de la position  $r$ . mathématiquement, c'est une fonction très simple, elle est toujours positive et son intégration sur tout l'espace fournit le nombre d'électrons du système  $N$ .

Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie.

La méthode élaborée qui donne de bons résultats quantitatifs et un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules organométalliques.

#### I.3.1. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [24] et Fermi [25] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [24].

Hohenberg et Kohn, 1964 [26], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(R)]$  associée à un principe vibrationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [27] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir des quelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

##### I.3.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie à l'état fondamental d'un système ainsi que toutes les autres propriétés sont entièrement déterminées par sa densité électronique en tout point de l'espace [28].

Au point  $r_1$  de l'espace, la densité électronique d'un système à  $n$  électrons s'écrit :

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)| dr_2 dr_3 \dots dr_{n_e} \quad (I.17)$$

Dans leur deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont montré également que la densité électronique à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie conformément au principe vibrationnel.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (I.18)$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad (\text{I.19})$$

Le terme  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et  $F[\rho(\mathbf{r})]$  représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie[29].

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I.20})$$

$T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron qui est également séparée en deux composantes :

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.21})$$

Où  $J[\rho(r)]$  est la fonctionnelle qui décrit les interactions coulombiennes classiques électron-électron :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{I.22})$$

et  $E_{xc}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'exprime généralement par la somme des contributions d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{I.23})$$

### I.3.1.2. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [30] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde  $\Psi_{KS}$  décrit un système à  $n$  électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)^* \Psi_i(r) \quad (\text{I.24})$$

Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité  $\rho$  à travers le cycle auto-cohérent. [31]

Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.25)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (I.26)$$

Avec :

$V_{xc}(r)$ : Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.27)$$

Et

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (I.28)$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) - \int V_{xc}(r) \rho(r) dr \quad (I.29)$$

### I.3.2. Fonctionnelles utilisées en DFT

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

#### I.3.2.1. Approximation de la densité locale LDA

La principale difficulté dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale de la densité, dite **LDA** (*de l'anglais Local Density Approximation*), est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Elle consiste à considérer la fonctionnelle de densité en un point comme localement définie et constante. On la définit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I.30)$$

L'approximation LDA découle du modèle d'un gaz d'électrons uniforme où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité  $\rho(r)$  qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (I.31)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho(r))$  proposé par Dirac [32,33] est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.32)$$

Pour l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho(r))$  aucune forme analytique exacte n'est connue. Plusieurs paramétrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [34] et

Perdew et Wang [35], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [36]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder[37].

Cette approximation a été étendue aux systèmes sans contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (de l'anglais Local Spin Density Approximation).

La fonctionnelle d'échange-corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad (I.33)$$

En pratique, cette approximation surestime les énergies de liaisons et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bonnes propriétés pour les atomes et les molécules.

### I.3.2.2. Approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule.

L'approximation du gradient généralisé GGA[25] tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en améliorant la description des fonctionnelles d'échange-corrélation par l'introduction du gradient de la densité  $\nabla \rho$  :

$$E_{xc} = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (I.34)$$

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

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [38] et de Perdew et Wang (PW91) [39]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [40], de Lee, Yang et Parr (LYP) [41] et de Perdew et Wang (PW91) [38]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

### I.3.2.3. Les fonctionnels hybrides

Basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [42]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la

détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [43]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [44]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

### **I.3.3. Les avantages de la DFT**

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

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation,...).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucuns véritables critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [45].

### **I.4. Présentation générale du programme ADF**

Le programme ADF (Amsterdam DensityFunctional) a été développé à partir des années 70 sous la direction du Professeur E.J. Baerends [46-47].

Ce programme est basé sur un processus de calcul itératif et s'appuie sur les équations de Kohn et Sham. Il dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange – corrélation mais par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [48].

Le logiciel ADF permet également d'incorporer les effets relativistes dans les calculs par le biais d'une approche scalaire ou par inclusion des termes de couplage spin-orbite selon le formalisme ZORA (de l'anglais Zéro Order Regular Approximation) [49-50].

#### **I.4.1. Caractéristiques disponibles dans le programme ADF**

##### **I.4.1.1. Optimisation des géométries**

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par Ziegler et autres. Dans ce calcul, il est possible de calculer des états de transition ou de calculer des propriétés thermodynamiques. [51]

##### **I.4.1.2. Calculs de fragments**

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

L'utilisation des fragments facilite également l'analyse des énergies. Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison, en une partie qui se compose l'énergie d'interaction électrostatiques (interaction entre les charges portées par les fragments) et l'énergie de répulsion de Pauli [52] (répulsion entre orbitales doublement occupées). Et une autre partie, c'est l'énergie d'interaction orbitalaire (interaction entre orbitales frontières, HOMO, LUMO) [53].

#### **I.4.2. Utilisation du logiciel ADF**

Ce programme de calcul est utilisé pour le calcul:

- L'optimisation de géométrie.
- Les fréquences et les propriétés thermodynamiques.
- Les états de transition.
- Les énergies d'excitations, les polarisabilités
- Les constantes de couplage spin-spin.
- Les charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken. [54]

# *Bibliographie*

**Bibliographie**

- [1] J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, (2004), 37-41.
- [2] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem., (2006), 762
- [3] Chris-Kriton. Skylaris, thèse de doctorat, The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry, université de Cambridge, (1999).
- [4] The ABC of DFT, Kieron Burke and friends, (2003).
- [5] A. Nagy, Chemical Physics Letters. (2005), 411, 492-495.
- [6] H. Chermette, Coordination Chemistry, Reviews, (1998), 699. 178-180
- [7] M. Roger, L. Belkhir, P. Thuéry, Thérèse Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine. M. Ephritikine Organometallics. (2005), 24, 4941.
- [8] F. de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, Organometallics. (2005), 24, 4558-4572.
- [9] H. Jiao, K. Costuas, J. A. Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, J. Am. Chem. Soc. (2003), 125, 9511-9522.
- [10] Doucet, J.P. Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, (1996), 266
- [11] Rivail, J.L. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, (1994)
- [12] a)-Schrödinger, E. Ann. Phys, (1926), 79, 489.  
b)-Schrödinger, E. Ann. Phys, (1926), 79, 361.
- [13] G. B. Kauffman, Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc. Cleverty, eds. Pergamon, Oxford, (1987)
- [14] Born, M. Oppenheimer, J. R. Ann. Phys, (1927), 84, 457.
- [15] Born, M. Oppenheimer, J.R. Ann. Phys, (1927), 92, 457.
- [16] Born, M. Oppenheimer, J.R. Ann. Phys, (1927), 24, 87, 457.
- [17] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, (1928), 89.
- [18] V. Fock, Z. Phys, (1930), 61, 126-148.



- [19] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [20] N-levine .quantum chemistry. engle wood cliffs pertice hall (1991).
- [21] A.Becke. J, chem phys. Vol, (1993), 98, 1372.
- [22] a) E. Hückel. Z. Phys.Vol, (1931), 70, 204.
- [23] W.kohen. L. J. Sham, phys .Rev, (1965), 140, 1133.
- [24] [24]- Thomas, L. H.; Proc. Cambridge Phil. Soc, (1927), 23, 713.
- [25] Fermi, E. ; AttidellaAccademia Nazionale dei Lincei, Classe di ScienzeFisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, (1927), 6, 602.
- [26] Hohenberg, P. Kohn, W. Phys. Rev, (1964), 136, 864.
- [27] Kohn, W. Sham, L. J. Phys. Rev, (1965), 140, 1133.
- [28] Hohenberg. P. and Kohn. W., Phys. Rev. (1964), 136, B846.
- [29] W.C. Topp and J.J. Hopfield, Phys. Rev. (1974), B7, 1295,
- [30] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc, (1930), 26, 376.
- [31] E. Wigner, Phys. Rev. (1932), 40, 749.
- [32] J. P. Perdew, A. Zinger, Phys. Rev. B, (1981), 23, 5048.
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, (1992), 45, 13244.
- [34] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys, (1980), 58, 1200.
- [35] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, (1980), 45, 566.
- [36] Becke, A. D. Phys. Rev. A, (1988) ,38, 3098.
- [37] Perdew, J. P. "In Electronic Structure of Solids'91 ";ZiescheP.andEschrig H. (1991).
- [38] Perdew, J. P. Phys. Rev. B (1986), 33, 8822.
- [39] Lee, C. Yang, W. Parr, R. G. Phys. Rev. B, (1988), 37, 785.

- [40] Harris, J. Jones R.O. J. Phys, (1974), 4, 1170.
- [41] Becke, A.D. Phys. Rev. A, (1993), 98, 1372.
- [42] Becke, A.D. Phys. Rev. A, (1993), 98, 5648.
- [43] (a) J. C. Slater. Phys. Rev, (1951), 81, 385.  
(b) J. C. Slater. Quantum Theory of atoms and Molecules; McGraw-Hill: New-York. Vol 4, (1974).  
(c) H. Chermette. New. J. Chem, (1992), 16, 1081.
- [44] Y. Jean, F. Volatron, Les Orbitales Moléculaires en Chimie; McGraw-Hill: Paris (1991).
- [45] Mémoire de master en chimie fondamentale et appliqué .Etude théorique et modélisation des quelque molécule biologique actives. Université de Biskra, (2014).
- [46] Te Velde. G, Bickelhaupt. F. M, Baerends. E. J, Guerra. C. F, Van Gisbergen. S. J. A, Snijders. J. G, Ziegler. T., J. Comput Chem.22, No, (2001), 9, 931.
- [47] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije university, (2009)
- [48] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys, (1980),58, 1200.
- [49] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, J. E.Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen,J. G. Snijders, T. Ziegler, J. Comp. Chem, (2001) ,22, 931
- [50] E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. Chem. Phys, (1999),110, 8943.
- [51] Kharouba Abdelmadjid, thèse de Magistère, université Mentouri de Constantine
- [52] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, J. E.Baerends, C. F. Guerra, J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, J Comput Chem.22, No. 9, 931
- [53] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley; New York, (1985).
- [54] [http://www.scm.com/Doc/Doc2010/ADF/ADFUsersGuide/page 9.html](http://www.scm.com/Doc/Doc2010/ADF/ADFUsersGuide/page%209.html)

## ***CHAPITRE II***

### ***Généralités sur les organométalliques***

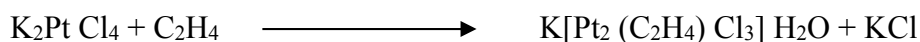
### II.1. Introduction

La chimie organométallique concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. [1] Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale.

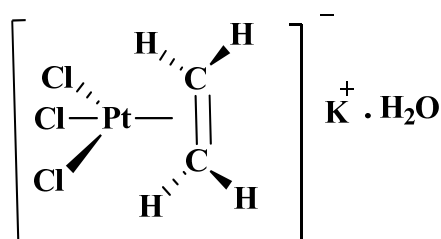
L'interaction liante, doit être ionique ou covalente, localisée ou délocalisée entre un ou plusieurs atomes de carbone d'un groupement organique ou d'une molécule et un atome d'un métal de transition ou d'un groupe principale. [2]

### II.2. Historique des complexes organométalliques

Historiquement, le premier composé organométallique est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien danois William C. Zeise en 1827 [3]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium, selon l'équation suivante :



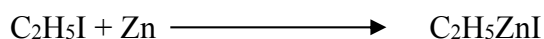
L'étude du sel de Zeise (schéma II.1) a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [4.5].



Figure(II.1) : Sel de Zeise

La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [6]; il montrait que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison  $\pi$ , dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison. Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma entre le métal et le carbone ; C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique.

On décrivait à l'époque la réaction de synthèse de l'organozincique sous la forme :



Edward Frankland synthétisa d'autres complexes métal-alkyle très sensibles à l'air, tels que le  $\text{HgMe}_2$  en 1852 et le  $\text{SnEt}_4$  en 1860.

Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther éthylique anhydre. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec P.Sabatier.

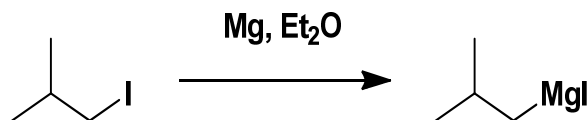


Figure (II.2): Le premier composé organomagnésien

### II.3. Définition

On appelle composés organométalliques les substances qui comportent des liaisons carbone-métal. La nature de cette liaison dépend du métal et dans certains mesures de la nature du radical alkyle impliqué.[7]

### II.4. Propriétés générales des composés organométalliques

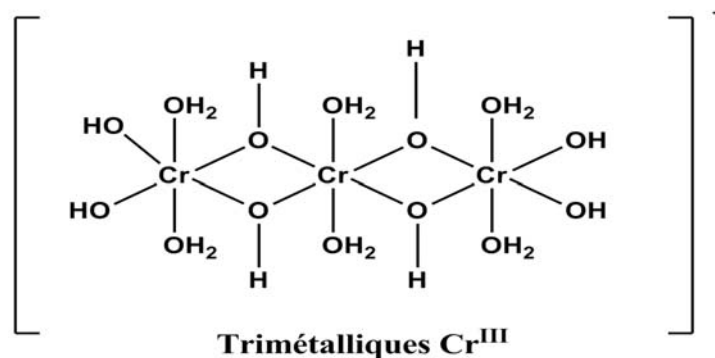
Les propriétés physiques et chimiques des composés organométalliques varient en fonction de caractère ionique de leur liaison carbone-métal, la liaison est pratiquement ionique dans le cas de l'acétylure de sodium  $\text{HC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$ , alors qu'elle est essentiellement covalente dans tétraéthyle de plomb  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ , plus le métal est électropositif, plus la liaison est ionique où le carbone porte une charge négative.[8]

### II.5. Les complexes des métaux de transitions

Les métaux de transition en définie par définition des éléments a couche d incomplète et leur dernier couche p de valence est vide pour donner lieu à l'existence des composés stable, ces éléments devant plus au moins compléter ses couche de valence par des électrons donné au partagés par les coordinats (ligands) ses électrons apporté par les ligands leur permettent d'atteindre ou d'un moins d'avoisiner la structure électronique d'un gaz rare.[9]. Les composés ainsi formés sont appelés les complexes de métaux de transition.

#### II.5.1. Types de complexes des métaux de transitions

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).[10]



**Figure (II.3):** Exemple de complexe polyatomique.

### II.5.2. Les ligands

Il existe essentiellement deux types de ligands

Ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal appelés : les ligands paire notés L ou L<sub>n</sub> (n étant le nombre de pair d'électrons donner au métal) et ceux apportant un électron ou un nombre impaire d'électrons de métal c.a. d les ligands radicalaires notés X un seul électrons ou X<sub>n</sub> (n le nombre impaire des électrons) [11]

Le nombre des électrons habituellement données par les ligands les plus courants

### II.5.3. Classification des ligands

On utilise la convention consistant à considérer tous les ligands comme neutres.[12]

**Tableau (II.1) :** principal classe des ligands

Ligands	Type	Nomenclature / condition	Nombre d'électrons apportés au métal
H , CH <sub>3</sub> , Ph	X	Hydruure, alkyle, aryle	1
F , Cl , Br, I, OH, OR SR, NH <sub>2</sub> ,NR <sub>2</sub> ,PR <sub>2</sub> ,AsR <sub>2</sub>	X ou LX	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire. LX lorsque le ligand est en pont entre deux métaux.	1 Ou 3
=CH <sub>2</sub> ,=CR <sub>2</sub> , =C=CR <sub>2</sub> , =O, =NR, =PR	X <sub>2</sub>	Carbène nucléophil  Oxo, nitrène, phosphinidène	2
=O, =NR , =PR	X <sub>2</sub> ou LX <sub>2</sub>	Oxo, nitrène, phosphinidène. X <sub>2</sub> ou LX <sub>2</sub> selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire, LX <sub>2</sub> lorsque le ligand est pontant	2 Ou 4

H <sub>2</sub> O, ROH, R <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , NR <sub>3</sub> , PR <sub>3</sub> , AsR <sub>3</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CR <sub>2</sub>	L	Carbène électrophile	2
RC≡CR	L ou L <sub>2</sub>	Lou L <sub>2</sub> selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire. L <sub>2</sub> lorsque le ligand est pontant	2 Ou 4
≡CR ≡N, ≡P	X <sub>3</sub>	Carbyne nucléophile Nitrure, phosphure	3
η <sup>3</sup> -allyle η <sup>3</sup> -cyclopropényle R <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> RCO <sub>2</sub>	LX  LX	π- allyle π- ényl Dithiocarbamate Carboxylate	3 3
Dioléfine, diphosphine, diamine	L <sub>2</sub>		4
η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> η <sup>5</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> RB(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	L <sub>2</sub> X	Cyclopentadiényl  Tri(pyrazoly-1-yl)borato	5
Trioléfines, trisulfures, triamines, triphosphines	L <sub>3</sub>		6
η <sup>7</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	L <sub>3</sub> X	Cycloheptatriényl	7
η <sup>8</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	L <sub>4</sub>	Cyclooctatétrène (COT)	8

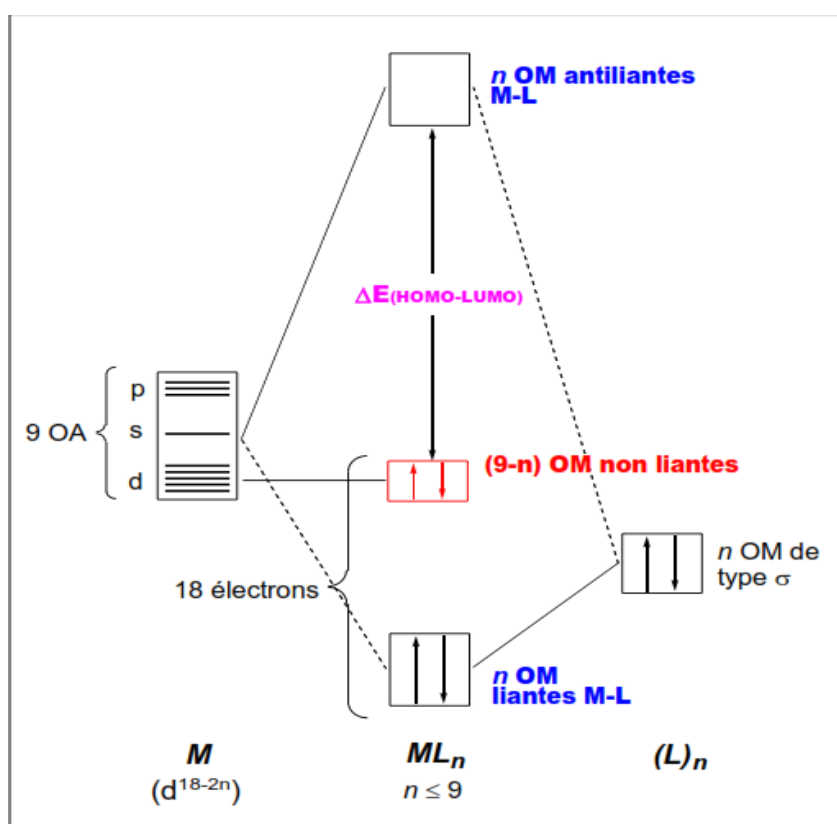
### II.6. La règle des 18 électrons

Cette règle dite EAN (*de l'anglais Effective Atomic Number*) a été introduite par Sidgwick [13] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle énonce de la façon suivante:

L'atome de métal possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. M est un métal de transition a 9 orbitales atomique (OA) de valence et L est le ligand à n (OA). Si l'on assume le mode de liaisons localisées, les n combinaisons des n

orbitales frontières (OF) des ligands interagissent avec  $n$  OA (ou combinaison d'OA) métalliques, conduisant à la formation de  $n$  OM liantes et de  $n$  OM anti liantes sur le complexe. Les  $9 - n$  OM métalliques restantes forment alors les OM non liantes. Le principe de stabilité requiert l'occupation de toutes les OM liantes et non liantes soit :  $n + (9 - n) = 9$  OM. Nombre de complexes organométalliques obéissent à cette règle dont la démonstration peut s'étendre aux complexes polynucléaires.

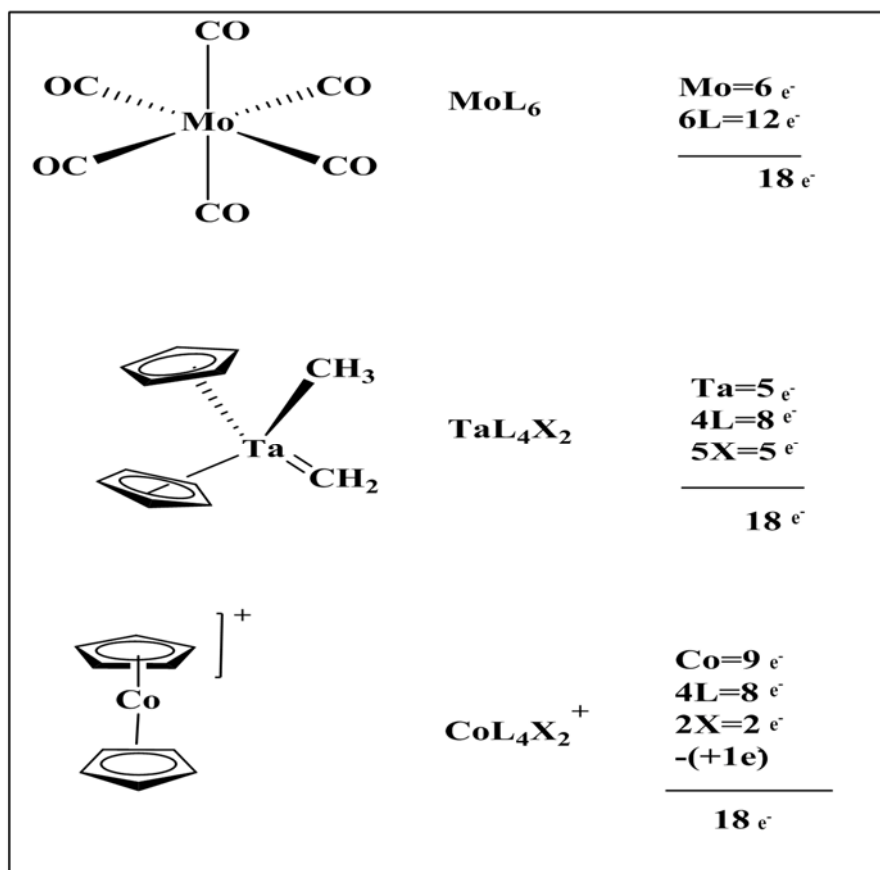
Cette règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'un complexe  $ML_n$  ( $L$ = ligand donneur d'un doublet électronique,  $n \leq 9$ ) représenté sur la **figure-(II.4)**[14]



**Figure (II.4)** : Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons. La structure électronique à 18 électrons pour le NEV donne une grande stabilité aux complexes organométalliques.

Exemple :





Figure(II.5) : exemples de comptage électronique [15]

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 14, 16, ... 18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

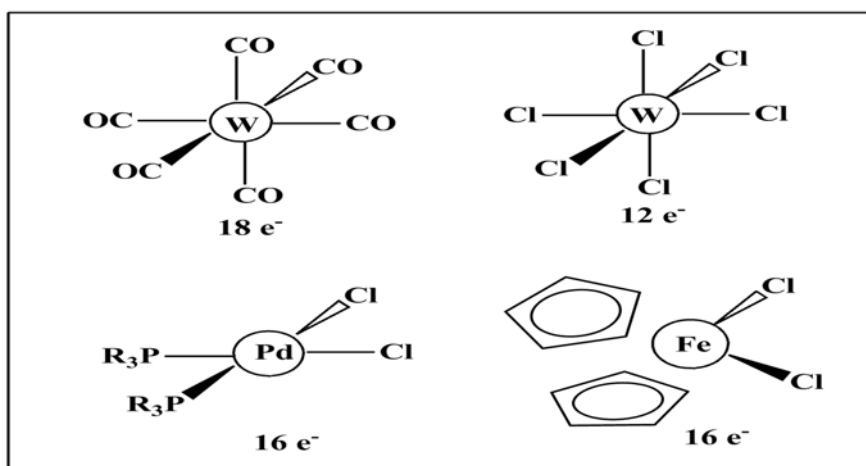
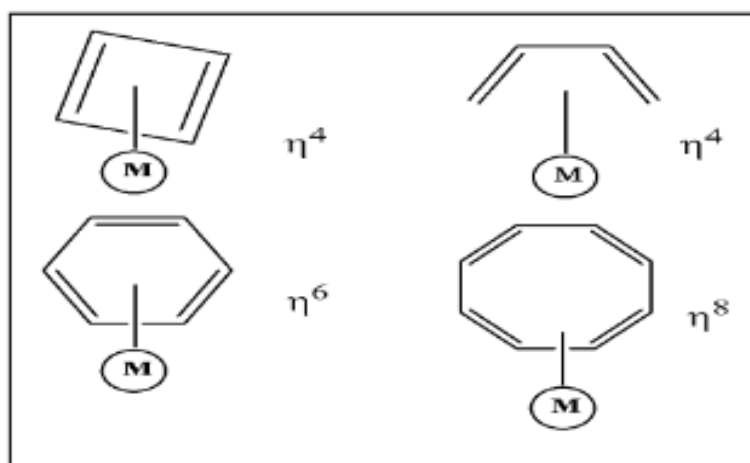


Figure (II.6) : exemples différents nombre d'électrons de valence [16]

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition [17] par le système  $\pi$

(2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'hapticité, notée  $\eta^x$ , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro-atomes impliqués dans la liaison organométallique. [18]



Figure(II.7) : exemples de différents nombre d'hapticités

### II.7. Les réactions de complexes des métaux de transition [19]

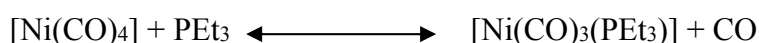
Les complexes de métaux de transition ont une extraordinaire réactivité liée à leur grande capacité de changement de degrés d'oxydation. Ils possèdent souvent huit degrés d'oxydation.

Les réactions fondamentales caractéristiques d'un complexe de métal de transition :

#### II.7.1. Association et dissociation de ligand (échange de ligand)

Il s'agit d'une réaction d'addition ou de perte de ligand sur un métal de transition qui n'implique pas de changement d'état d'oxydation du centre métallique.

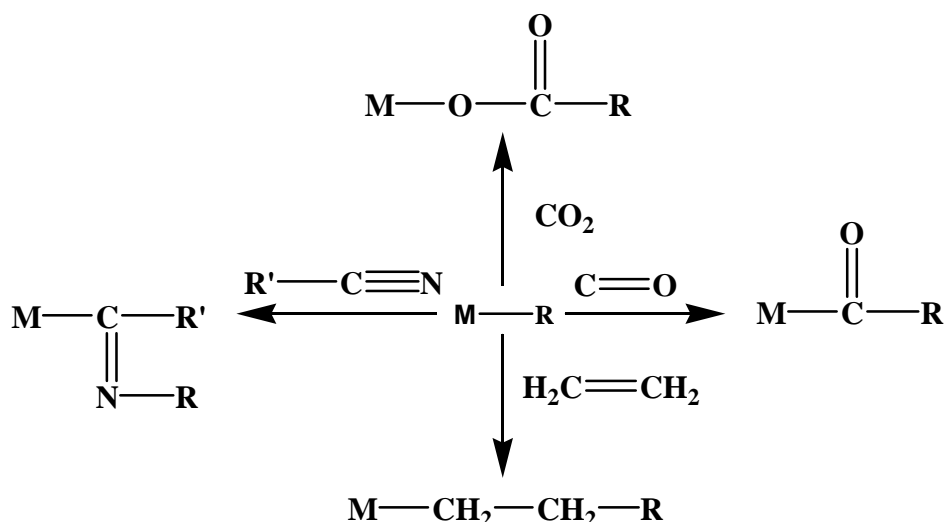
Exemple :



#### II.7.2. Insertion des ligands et désinsertion des ligands

Implique l'insertion d'un ligand dans la liaison entre le métal et un atome d'hydrogène ou un atome de carbone.

Exemple :

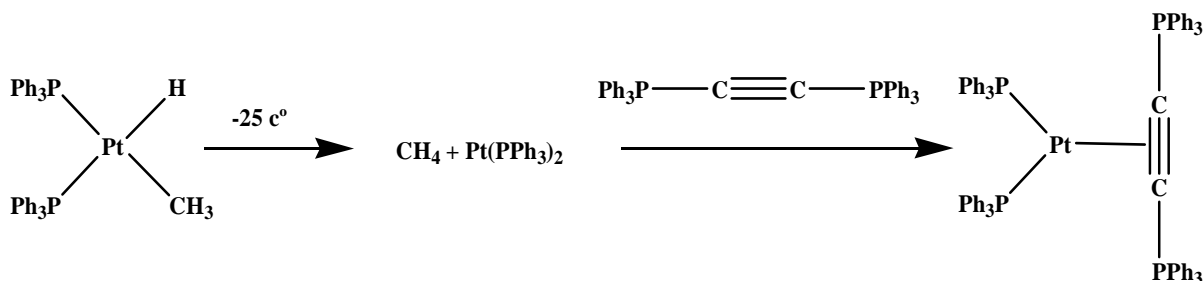


### II.7.3. Addition oxydante

L'addition oxydante d'un substrat A-B par un complexe  $\text{ML}_n$  consiste par le métal à couper la liaison entre A et B pour formés deux liaisons M-A et M-B, A et B devenant ligand X pour le métal.

Cette réaction implique l'addition d'un substrat sur un complexe accompagner d'une augmentation de degré d'oxydation du métal de deux unités, ainsi plus le centre métallique est riche en électron, plus sa réactivité sera importante en vers l'addition oxydante.

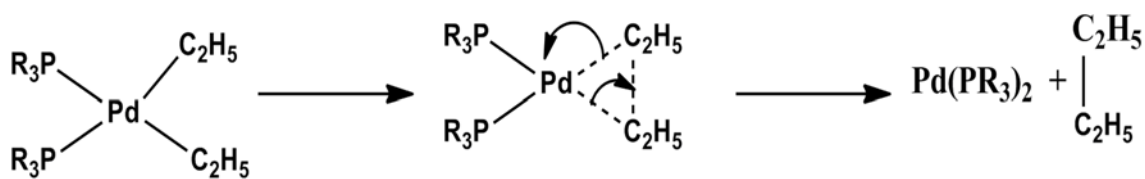
Par exemple :



### II.7.4. Elimination réductrice

C'est l'inverse de l'addition oxydante combinant perte de ligand X et réduction du centre métallique (gain de deux électrons) elle consiste à produire une molécule A-B à partir de deux ligands X du métal qui sont A et B.

Par exemple :

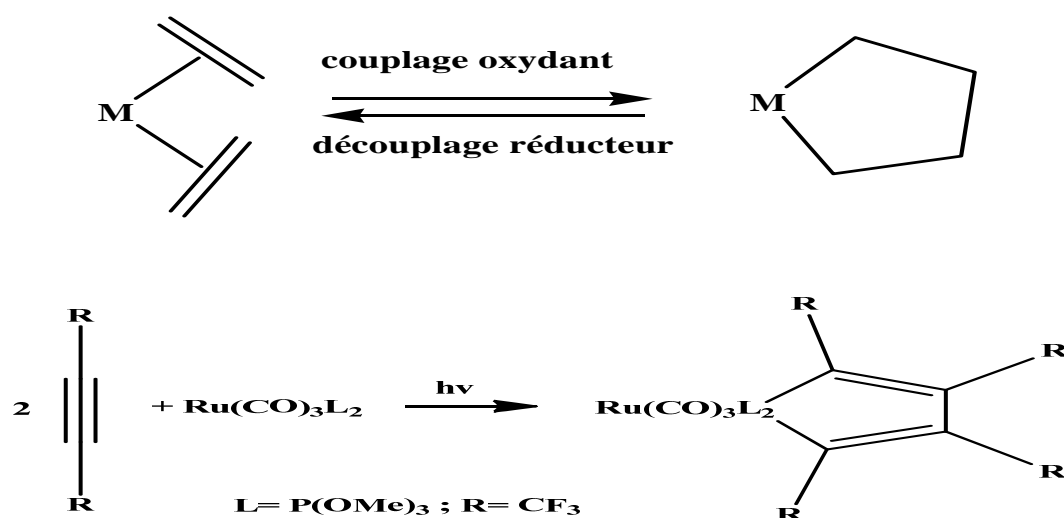


## II.7.5. Couplage oxydant et découplage réducteur

Le couplage oxydant consiste à coupler entre eux deux ligands par une liaison covalente. Cette réaction s'accompagne par l'augmentation de deux unités du degré d'oxydation du métal et la diminution de deux unités de nombre d'électrons de valence.

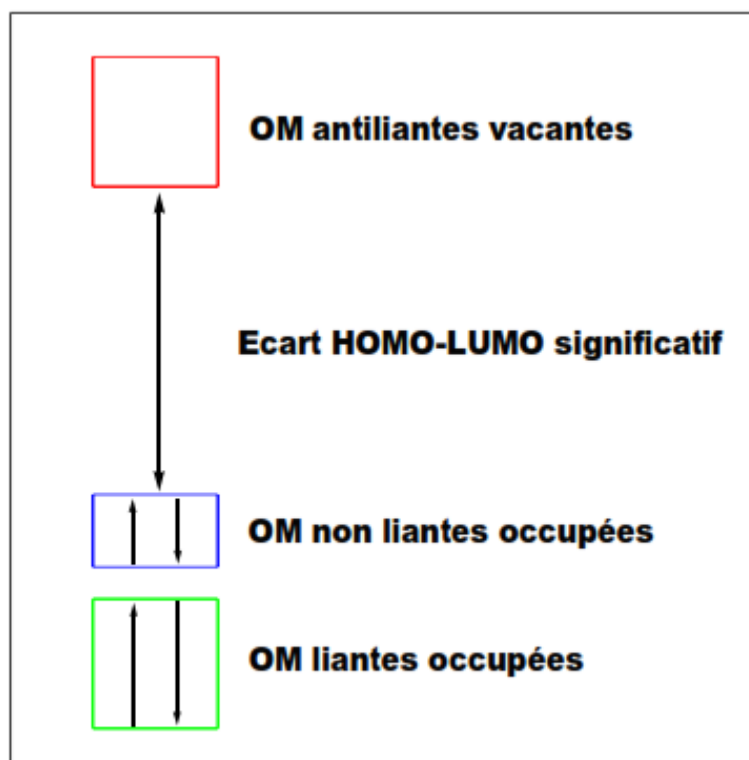
La réaction inverse le découplage réducteur est rarement rencontré le cas classique de couplage oxydant est celui d'un couplage métal avec deux ligands oléfine donnent un métallacyclopentane.

Exemple :



## II.8. 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 le principe, une molécule est stable donc l'écart énergétique significatif sépare des orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement anti liantes. Cette situation générale est schématisée sur le schéma suivant:



**Figure (II.8)** : 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 [20], 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 (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [21] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique.

Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la **figure(II.8)** 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 des toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

### II.9. Energie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO)

- **E<sub>HOMO</sub>**: est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, se réfère à l'aptitude électro-donneur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons [22.23].
- **E<sub>LUMO</sub>**: est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, se réfère à l'aptitude électro-accepteur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [22.23].
- **Energie gap : E<sub>gap</sub>**

Dans le cas des molécules organiques conjuguées, les niveaux HOMO et LUMO se rapprochent, entre ces deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, il s'agit d'une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes est appelé gap. Plus l'énergie E<sub>gap</sub> d'une molécule est plus faible plus la conductivité est importante [24]. L'énergie E<sub>gap</sub> est calculée par la formule suivante [25]:

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

### II.10. L'azote moléculaire

L'azote moléculaire N<sub>2</sub> est un élément abondant dans l'atmosphère, puisqu'il en constitue une composante majeure (environ 78%) en volume [26], se trouve à l'état gaz et à l'état liquide, peut être utilisé comme gaz vecteur pour la chromatographie, et utilisé pour l'interagie des installations des complexes industriels de gaz, afin d'éviter le incendies de feu pendant les travaux de soudure, l'atome d'azote peut être se trouve sous forme combinée a d'autres éléments avec plusieurs états d'oxydation comme dans l'ammoniac NH<sub>3</sub>, et l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> qui son d'une grande importance dans la chimie industrielle, les acides nitrique HNO<sub>3</sub>, et nitreux HNO<sub>2</sub> et les ions associe nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) qui sont importantes dans la chimie industrielle, minérale et organique. Les oxydes NO<sub>x</sub> également importante en chimie industrielle, et dans l'émission dans l'atmosphère représente un des grands problèmes de pollution.

L'entité diatomique N<sub>2</sub> est l'exemple type de molécule qui a une importance capitale en chimie. La configuration électroniques de la molécule diamagnétique N<sub>2</sub> est : (2σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>, (2σ<sub>u</sub>)<sup>2</sup>, (π<sub>xu</sub>)<sup>2</sup>, (π<sub>zu</sub>)<sup>2</sup>, (3σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>, l'ordre de la liaison (N-N)=3, la molécule N<sub>2</sub>, espèce a 10 électrons ou la distance entre les deux atomes d'azote est d'environ 1.097 Å [27,28], elle est très stable chimiquement, et remarquablement mètre dans les conditions normales de laboratoire[29], ce qui justifie le nom grec azote (sans vie).

La molécule de diazote est non polaire, son potentiel d'ionisation 15.058 eV.

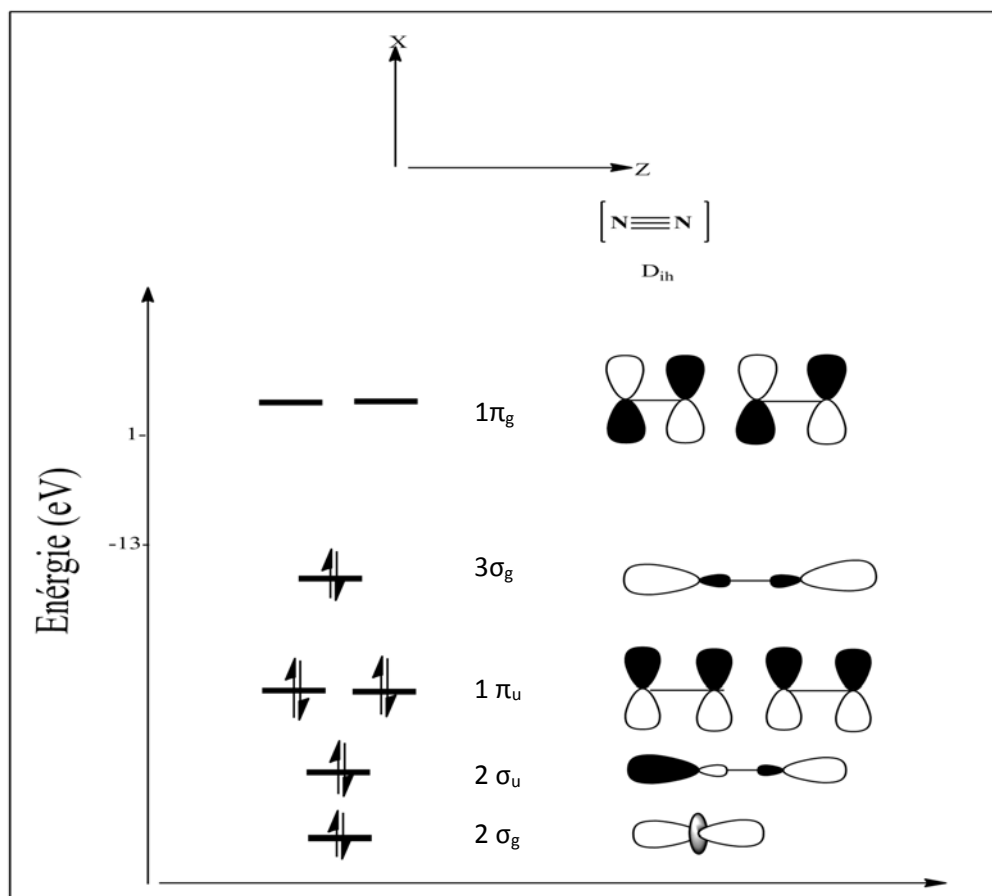
**Tableau (II.2)** : caractéristiques physico-chimique de la molécule de diazote [27]

Distance interatomique	1.0975 Å
Potentiel d'ionisation	15.058 eV
Energie de dissociation de N≡N	942Kj mol <sup>-1</sup>
Fréquence de vibration (gaz) Raman	2331 cm <sup>-1</sup>
Affinité électronique	-1.8 eV
Affinité proton	5.12 eV
Solubilité Dans l'eau	1.7
Solubilité Dans le benzène	1.11

**II.10.1.Coordination de N<sub>2</sub> avec le métal**

La coordination de dinitrogène avec le métal de transition, est capable de décrire par le model de liaison de Dewar-Chatt-Duncanson. Dans les complexes dinitrogène, il y a donation de l'orbitale occupée (HOMO)  $3\sigma_g$  du N<sub>2</sub> dans l'orbitale sigma vide du métal  $d_z^2$ , ou  $d_{x^2-y^2}$  pour construire la liaison sigma, être nétrodonation de l'orbitale occupée  $d_\pi(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})$  du métal dans la  $1\pi^*_g$  de N<sub>2</sub>[30].

**Figure (II.9)**: représentation du model Dewar-Chatt-Duncanson



Figure(II.10) : représentation des orbitales frontières de  $N_2$

### II.10.2.Considération générales

$N_2$  parmi les plus stable molécules, les raisons de sa stabilité sont les suivants : elle est non polaire, avec les électrons  $\sigma$  et  $\pi$  étroitement liés et très difficile de réduire à cause de son enthalpie de dissociation de liaison élevée ( $942 \text{Kj mol}^{-1}$ ) [27], affinité électronique négative (1.8 eV) et d'énormes HOMO / LUMO gap énergétique (22.9 eV) [31]. Toutes ces propriétés font qu'il est difficile pour les  $N_2$  à se lier aux métaux de transition, et être oxydé ou réduit.

La triple liaison de diazote est décrite par l'occupation de trois orbitales moléculaires OM liantes sans compensation par les orbitales moléculaires OM anti liantes. Les deux OM liantes doublement occupées décrivant les paires non liantes des atomes d'azote.

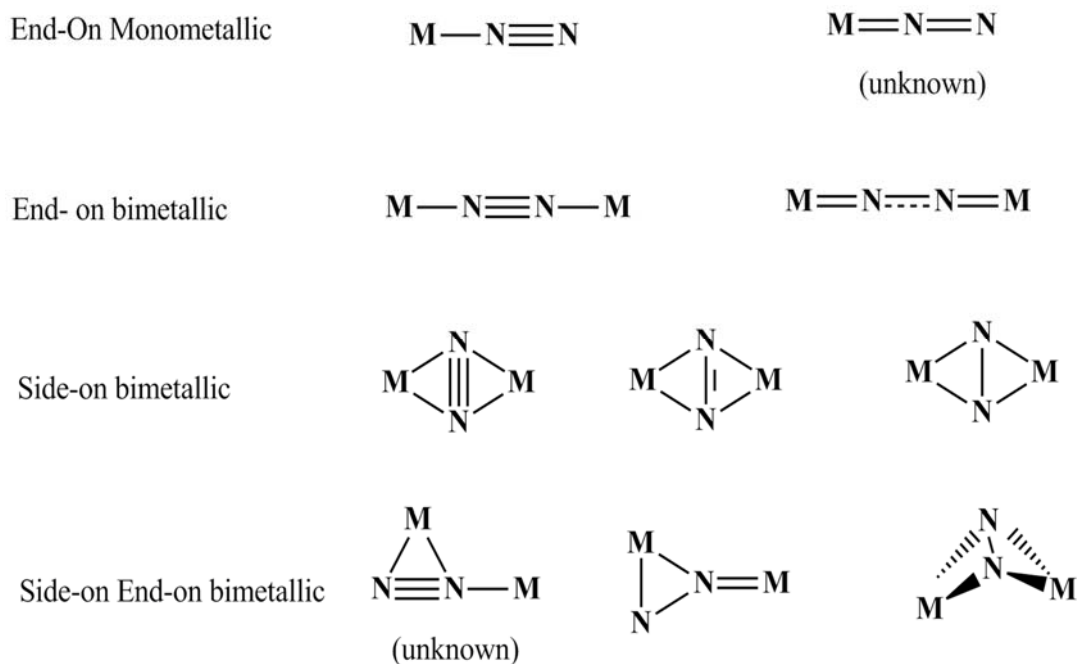
La haute orbitale moléculaire occupée HOMO de  $N_2$ , comme celle de CO, est isoélectronique avec  $N_2$  est pratiquement non liante (en réalité elle est faiblement liante). Le premier potentiel d'ionisation de CO (14,01 eV) est inférieur à celui de  $N_2$  (15,5 eV) :  $N_2$  est donc un moins bon donneur  $\sigma$  que CO. L'orbitale  $\pi^*$  de  $N_2$  est plus basse que celle de CO, ce qui la rend plus accessible, mais elle est distribuée sur les deux atomes d'azote alors que celle de CO est principalement localisée sur l'atome de carbone, ce fait  $N_2$  est moins accepteur  $\pi$  que CO. [32] On comprend ainsi que les complexes du diazote soient beaucoup moins stables



que les métaux carbonyle : par exemple,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  est stable alors que  $[\text{Ni}(\text{N}_2)_4]$  n'a été mis en évidence qu'en matrice à basse température. La rétrodonation  $d\pi-p\pi$  est cependant un élément essentiel de la stabilité de la liaison  $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$ . Ce sont les métaux riches en électrons, surtout les derniers métaux des séries 4d et 5d, qui forment les complexes les plus stables avec  $\text{N}_2$ . Dans quelques cas,  $\text{N}_2$  est capable de déplacer  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ , mais il est généralement déplacé par  $\text{CO}$ .

### II.10.3. Complexes à ligand $\text{N}_2$

Le premier exemple de  $\text{N}_2$  en tant que ligand est le composé  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}(\text{N}_2)]^{+2}$ , a été isolé en 1965 par Allen et Senoff [33]. Ensuite la chimie des organométalliques à ligands  $\text{N}_2$  a été développée rapidement par la synthèse de divers composés à ligands  $\text{N}_2$  d'une manière englobant presque tous les métaux de transition. Bien que le ligand  $\text{N}_2$  est considérée comme un ligand pauvre, mais il présente un certain nombre de caractéristiques importantes. Dans la plupart des cas, le ligand  $\text{N}_2$  a été dérivé à partir de diazote gazeux et dans certain cas, a été dérivé l'hydrazine, azides ... Le degré d'activation de  $\text{N}_2$  dans un composé organométallique dépend de la nature du métal, et son état d'oxydation, et aussi la nature des ligands lié au métal. L'activation de  $\text{N}_2$  dans les complexes des métaux de transition dépendra de la façon de coordination aux centres métalliques, une façon commode de présenter un aperçu des complexes de diazote est de les regrouper sur la base de liaison de ligand diazote comme le montre sur la **Figure(II.11)**



**Figure(II.11)** : modes de coordination de  $\text{N}_2$  avec le métal [28].

Lorsque le N<sub>2</sub> se lie à un complexe métallique, il peut devenir actif, et le degré d'activation peut être corrélée de la longueur de la liaison N-N (généralement déterminée par la diffraction de rayons X) ou par la fréquence s'étend de N<sub>2</sub> dans le complexe déterminée par l'infrarouge ou spectroscopie Raman. Une comparaison des longueurs de la liaison N-N de certains complexes de diazote est donnée dans le **Tableau(II.3)**.

Les molécules contenant l'azote sont généralement très réactives. En chimie organique, par exemple, c'est dans N<sub>2</sub>, (MeN=NMe), (PhN=NPh) ou l'hydrazine (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>) qu'on la rencontre, molécules qui servent de références pour des liaisons azote-azote d'ordre triple (1.097 Å), double (1.230 Å) (1.255 Å) et simple (1.460 Å). La donation électronique vers l'entité N<sub>2</sub> joue un rôle très important pour réduire la distance N-N à la forme d'une liaison N=N double (N<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, ou N-N simple (N<sub>2</sub>)<sup>4-</sup>, et pour déterminer beaucoup de systèmes.

De nombreuses entités N<sub>2</sub> liées ont également été caractérisées en chimie de l'état solide. La encore, des liaisons triple, double et simple sont observées dans différentes structures. Une liaison N-N triple, (1.088 Å) est observée dans [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm]<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)[34] est courte à celle observée dans N<sub>2</sub> libre. dans le composé (Cp\*<sub>2</sub>TaCl)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)[35], ou l'entité N<sub>2</sub> se trouve la distance N-N de (1.235 Å) (13) correspond à une liaison double. Une liaison N-N de (1.280 Å)(6) est observée dans le composé [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)TaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>), compatible avec la présence de fragment N<sub>2</sub><sup>4-</sup>[36].

**Tableau(II.3)** : comparaison des distances N-N dans certains complexes de diazote :

Composés	d <sub>N-N</sub> (Å).	Réf
N <sub>2</sub> gaz	1.098	[37,38]
H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>	1.460	[39]
MeN=NMe	1.230	[40]
PhN=NPh	1.255	[27]
[(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> WCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.279(4)	[41]
[(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> WCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.243(18)	[41]
[W(CO) <sub>3</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.136(6)	[42]
[Cl <sub>2</sub> W(NPh)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.190(2)	[43]
meso- {Cp*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.192(3)	[44]
rac- {Cp*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.206(9)	[44]
[Cp*WMe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> O)] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.260(2)	[45]
[Cp*WMe <sub>2</sub> (Smes)] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.270(2)	[45]
{Cp*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)] <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )	1.277(8)	[44]

$[\text{Cl}_2\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{dme})]_2(\mu\text{-N}_2)$	1.292(16)	[46]
$[\text{Cp}^*\text{WMe}_3]_2(\mu\text{-N}_2)$	1.334(26)	[47]
$[\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NNp})_3\text{W}\}]_2(\mu\text{-N}_2)$	1.390(2)	[48]
$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{depe})_2]_2(\mu\text{-N}_2)$	1.127(5)	[49]
$\{\text{Cp}^*\text{Mo}[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]\}_2(\mu\text{-N}_2)$	1.267(2)	[44]
$\{\text{Cp}^*\text{Ti}[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]\}_2(\mu\text{-N}_2)$	1.270(2)	[44]
$[\text{MoCp}^*\text{Me}_3]_2(\mu\text{-N}_2)$	1.236(3)	[50]
$[\text{MoCp}^*\text{Me}_3](\mu\text{-N}_2)[\text{WCp}^*\text{Me}_3]$	1.235(7)	[50]

Permis les composé bi-nucléaires dinitrogène qui attirent une grande attention ces dernières années, les composés de tungstène de symbole W dérivé de son ancien nom Wolfram qui à été découvert en 1781. Le tungstène est un Élément de numéro atomique  $Z = 74$ , de masse atomique  $M = 183,85 \text{ g/mol}$ . Il appartient à la colonne (VIa) de la classification périodique des éléments avec deux autres métaux de transition, le chrome et le molybdène. Ce dernier présente d'ailleurs de nombreuses analogies physico-chimiques avec le tungstène.

Le tungstène est un métal blanc argent, sa masse volumique  $19.3 \text{ t/m}^3$  (d'où son nom, d'origine danoise, qui signifie pierre lourde). Dans les conditions normales, il fond vers  $3400 \text{ }^\circ\text{C}$  (c'est le métal qui a le plus haut point de fusion) et bout vers  $5900 \text{ }^\circ\text{C}$ . on peut le souder au pyrex car les coefficients de dilatation de ces deux matériaux sont très voisins. Chimiquement, il est peu attaqué par les acides et les bases et résiste bien aux milieux corrosifs. Dans ses composés chimiques, le tungstène peut prendre les degrés d'oxydation zéro (hexacarbonyle de tungstène  $\text{W}(\text{CO})_6$ ), II, III, IV, V et surtout VI en solution aqueuse. Il est stable dans l'air aux températures standard.

Les excellentes propriétés mécaniques du tungstène et sa bonne tenue aux hautes températures en font un matériau de choix dans l'industrie, Il est utilisé pour ses qualités afin d'augmenter la dureté, l'élasticité et la résistance à la tension de l'acier.

# *Bibliographie*

**Bibliographie**

- [1] Shriver, Atkins, chimie inorganique, troisième édition, Paris, (2001), 500.
- [2] Huhhey, Keiter, chimie inorganique, première édition, Paris, Bruxelles, (1996), 623.
- [3] W. C. Zeise, Pogg. Ann. (1827), 9, 632.
- [4] J. A. Wenderlich and D. P. Millor, Acta Crystallogr. (1954), 7, 130.
- [5] J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, Acta Crystallogr. (1971), 27b, 366.
- [6] A.W. Parkins, Poller, R.C. An Introduction to Organometallic Chemistry; Oxford
- [7] Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie(2000)
- [8] Pierre Gouzerh, Anna Proust, Introduction à la chimie organométallique, Université Pierre and Marie Curie, France, (2007).
- [9] Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination, Ch, 1, (2005).
- [10] Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination, (2005), 6Ch,1
- [11] Gary Wulfsberg, chimie inorganique, traduit en français à paris, (2002).
- [12] Didier Astruc, Chimie Organométallique, EDP SCIENCES, (2000), France.
- [13] N. V. Sidgwick, H. E Powell. Proc. Roy. Soc. (1940), A176, 153.
- [14] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo. Orbital Interactions in Chemistry; John Wiley & Sons; New York, (1985).
- [15] R. H. Crabtree, The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, Wiley, (1994), p. 29.
- [16] Manfred Bochmann, Organometallics 1 Complexes with Transition Metal-Carbon  $\sigma$ -Bonds, Oxford Science Publications, Oxford, (1994).
- [17] Y.Jean. les orbitales moléculaire dans les complexes. cours et exercice corrigés, les édition de l'école polytechnique : palaiseau.(2003)
- [18] D.Astruc chem. Rev.88.1988.1189. University Press: Ithaca, (1927).
- [19] D.F.Shriver, prof de chimie University evonston, illinois et, P.W.Atkins, prof de chimie University, oxford, chimie inorganique 1<sup>er</sup> edition (2001), p 468-470
- [20] Y. Jean, F.Volatron, Les Orbitales Moléculaires en Chimie. McGraw-Hill: Paris (1991).
- [21] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. (1937), A161, 220.
- [22] R. H. Crabtree, The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 2nd Edition, Wiley, (1994).
- [23] Gilles. H. cour 5 : Propriétés optiques des semi-conducteurs organiques, Université Paris Didero (2014)

- [24] Ziegler T, Rauk A. *Inorg. Chem.* (1979), 18, 1558.
- [25] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A. quantum Theory.* Oxford Univ. Press,(1990).
- [26] Donald J. Knobloch, Emil Lobkovsky and Paul J. Chirik, *nature chemistry* vol 2, ganuary, (2010)
- [27] M.D. Fryzuk, S.A. Johnson :*Coord. Chem. Rev*, 200–202, (2000), 379–409
- [28] Bruce A. MacKay, and Michael D. Fryzuk. *Chem. Rev*, (2004), 104, 385-401
- [29] Yoshiaki Nishibayashi, Shotaro Iwai, Masanobu Hidai. *science*.vol. 279. 23 january, (1998), 540.
- [30] Justin L. Crossland these doctorat, (2009)-University of Oregon.
- [31] D. Roy, Armando Navarro-Vazquez and Paul. v. R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131 (36), pp 13045–13053.
- [32] Robert H. Crabtree :*the organometallic chemistry of the transition metals.* Fourth Edition, (1995).
- [33] A.D. Allen, C.V. Senoff, *Chem. Commun. (London)*, (1965), 621.
- [34] Evans, W.J.; Ulibarri, T.A.; Ziller, J.W *J. Am. Chem. Soc.* (1988), 110, 6877–6879.
- [35] Dawn C. Bregel, Susan M. Oldham, Rene J. Lachicotte, and Richard Eisenberg. *Inorganic Chemistry*, (2002) ,41,4371-4377.
- [36] Ting-Yu Lee, Alfred J. Wooten, Jeffrey J. Luci, Dale C. Swenson and Louis Messerle. *Chem. Commun.*, (2005), 5444–5446.
- [37] Jeremy M. Smith, Azwana R. Sadique, Thomas R. Cundari, Kenton R. Rodgers, Gudrun Lukat-Rodgers, Rene J. Lachicotte, Christine J. Flaschenriem, Javier Vela, and Patrick L. Holland. *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128 (3), pp 756–769.
- [38] Jeremy M. Smith, Rene J. Lachicotte, Karl A. Pittard, Thomas R. Cundari, Gudrun Lukat-Rodgers, Kenton R. Rodgers, and Patrick L. Holland. *J. Am. Chem. Soc.* (2001). 123 (37), pp 9222–9223.
- [39] A. Braibanti, F. Dallavalle, M. A. Pellinghelli, E. Leporati. *Inorg. Chem.* (1968), 7, 1430–1433.
- [40] Cynthia B.Powell, Mecheal B.Hall.*Inorg. Chem.* (1984), 23, 4619-4627.
- [41] Benjamin G. Harvey, Atta M. Arif, Richard D. Ernst. *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010), 221–224.
- [42] Matthew D. Butts, Jeffrey C. Bryan, Xiao-Liang Luo, and Gregory J. Kubas. *Inorg. Chem.* (1997), 36, 3341.
- [43] Harlan, C. J.; Jones, R. A.; Koschmieder, S. U.; Nunn, C. M. *Polyhedron*(1990), 9, 669.

- [44] Philip P. Fontaine, Brendan L. Yonke, Peter Y. Zavalij and Lawrence R. Sita. *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132 (35), pp 12273–12285.
- [45] Marie B. O'Regan, Andrew H. Liu, William C. Finch, Richard R. Schrock, William M. Davis. *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 4331.
- [46] Churchill, M. R.; Li, Y.-J.; Theopold, K. H.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* (1984), 23, 4472.
- [47] Churchill, M. R.; Li, Y.-J. *J. Organomet. Chem.* (1986), 301, 49.
- [48] Manfred Scheer, JanMüller, Michael Schiffer, Gerhard Baum, and Rainer Winter. *Chem. Eur. J.* (2000), 6, No. 7.
- [49] Luo, X. L. Kubas, G. J. Burns, C. J. Butcher, R. J. Bryan, J. C. *Inorg. Chem.* (1995), 34, 6538.
- [50] Richard R. Schrock, Richard M. Kolodziej, Andrew H. Liu, William M. Davis, Michael G. Vale. *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112 (11), pp 4338–4345.

## ***CHAPITRE III***

### ***Etude des propriétés structurales et électroniques***



### III.1.Introduction

En chimie, la structure d'une molécule stable est fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Les propriétés chimiques et physiques étant étroitement liées à l'arrangement structural, la connaissance des relations nombre d'électrons – structure - propriétés est indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Ces relations sont nombreuses et varient en fonction de la nature des systèmes chimiques considérés et des éléments qui les composent. Les composés organométalliques étudiés dans ce travail sont tous des complexes bi-nucléaires, ils sont tous stables pour pouvoir être isolés à l'état solide et caractérisés structuralement par diffraction des rayons X. Le peu d'études théoriques effectuées sur ces complexes est l'une des raisons pour laquelle nous allons aborder l'analyse de leur structure électronique au moyen de calculs quantiques.

Nous allons commencer par les composés organométalliques binucléaires à pont azoté, qui sont d'un grand intérêt actuellement en raison de leurs propriétés intéressantes. Plusieurs exemples sont rapportés dans la littérature, avec une grande diversité de ligands attachés aux centres métalliques.

### III.2.Etude de la structure électronique des composés dinucléaire de tungstène ( $\mu$ -N<sub>2</sub>)

Nous nous sommes donc intéressés aux composés de tungstène dinucléaire à ligand N<sub>2</sub> de type :  $[(L)_nW-(\mu-\eta^1:\eta^1:N_2)-W(L)_n]$ , en réalisant des calculs en méthode relativiste DFT (*Density Functional Theory*) sur une série de molécules assez représentative de leur chimie de coordination. Nous avons mis en œuvre le programme ADF2012.01 parfaitement adapté pour les traitements quantiques des composés contenant les éléments lourds (métaux de transition et lanthanides). Nous utilisons les coordonnées cristallographiques des composés à l'état solide comme point de démarrage de l'optimisation des géométries.

Les calculs effectués pour l'optimisation des géométries moléculaires (ZORA /TZP/BP86), donnent un très bon accord avec les structures expérimentales.

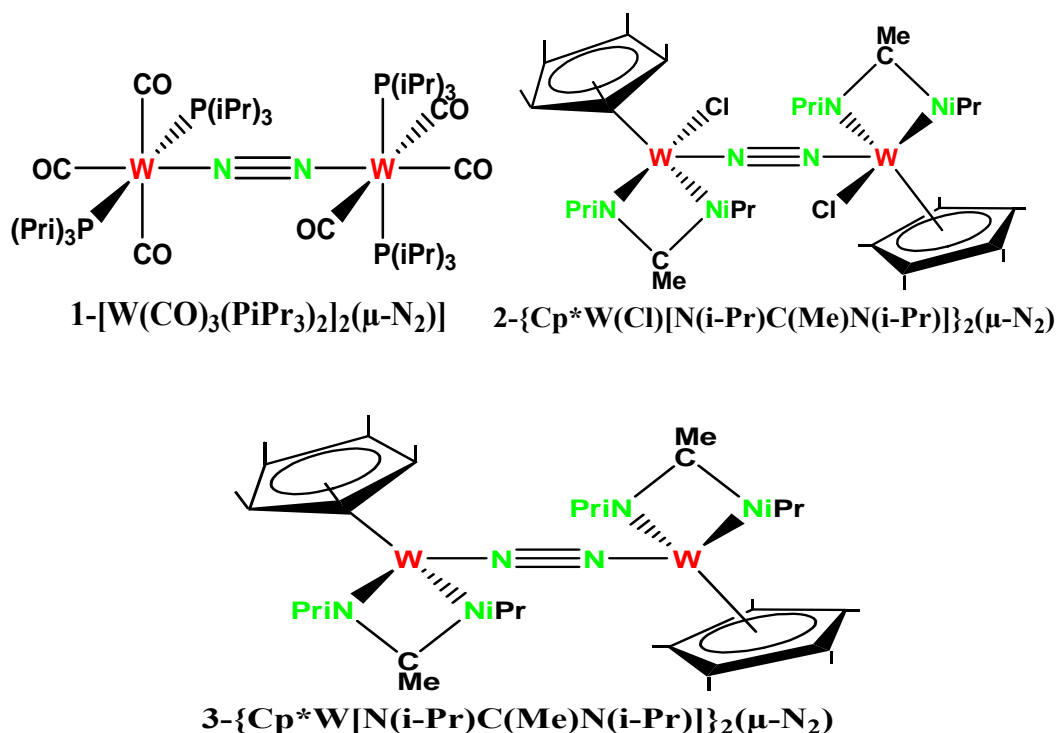
Dans ce travail, nous nous proposons une étude d'une série de trois composés de tungstène à pont azotés : **1, 2 et 3, figure(III.1)**, pour lesquels des études théoriques ont été effectuées. L'ensemble de ces complexes est bimétallique contenant l'entité dinitrogène ( $\mu$ - $\eta^1:\eta^1:N_2$ ), et des ligands terminaux différents.

Le premier composé de formule **1** :  $[W(CO)_3(PiPr_3)_2]_2(\mu-N_2)$  possède une liaison N-N de 1.136(6) Å, est considérée dans le mode de faible activation.

les composés : **2**  $\{Cp^*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]\}_2(\mu-N_2)$ ,

**3** :  $\{\text{Cp}^*\text{W}[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]\}_2(\mu\text{-N}_2)$ , est caractérisées par des liaisons N-N plus longues de celles mesurées dans le premier composé et se trouvent dans l'intervalle de 1.192(3) Å dans le composé **2** et 1.344(8) Å dans le composé **3**, ou l'activation de la liaison (N≡N), est considérée moyenne dans ces composés.

La **figure(III.1)** représente les géométries des molécules étudiées, les atomes d'hydrogène ont été supprimés, afin de clarifier les structures de ces molécules. l'ensemble des structures optimisés de type  $\text{ML}_6$  pour les molécules (**1** et **3**), et type  $\text{ML}_7$  pour la molécule (**2**).



**Figure (III.1)** : Représentation des molécules étudiées

### III.3. Validation des résultats

Les distances, et les angles dans les géométries optimisés sont proches de celles mesurées par la diffraction des rayons X qui sont données dans le **tableau (III.1)** (gras italique). Les distances (N-N) sont surestimées dans les composés **1**, **2**, se trouvent respectivement plus longues de 0.015Å, 0.001Å, par contre la distance N-N dans le composés **3** est plus courte de 0.014 Å. L'erreur maximum c'est 3% dans le composé **2**.

Nous remarquons que les distances W-N sont surestimées dans toutes les structures optimisés **1**, **2**, et **3**, elles se trouvent plus longues de 0.017 Å, 0.032 Å, et 0.013 Å, et respectivement.

Les angles W-N-N sont remarquablement bien reproduits, avec un maximum de déviation de 2.0° dans le composé **2**, par rapport aux valeurs expérimentales.

Les distances importantes des géométries optimisées en DFT pour les différents complexes étudiés sont rassemblées dans le **tableau (III.1)** accompagnées de quelques valeurs expérimentales pour comparaison.

**Tableau(III.1)** : Principales caractéristiques calculées et cristallographiques pour 1 à 3.

composé	$d_{(N-N)}(\text{Å})$	$d_{(W-N)}(\text{Å})$	$(W-N-N) (^{\circ})$
<b>1</b>	1.151/ <i>1.136(6)</i>	2.136/ <i>2.119(4)</i>	178.1/ <i>177.7(4)</i>
<b>2</b>	1.193/ <i>1.192(3)</i>	1.935/ <i>1.903(2)</i>	171.0/ <i>169.0(2)</i>
<b>3</b>	1.263/ <i>1.277(8)</i>	1.829/ <i>1.816(4)</i>	177.8/ <i>176.7(4)</i>

Les distances expérimentales disponibles sont données en italiques.

### III.3.1. Etude de la structure électronique du composé $[W(CO)_3(PiPr_3)_2]_2(\mu-N_2)(1)$

Le complexe  $[W(CO)_3(PiPr_3)_2]_2(\mu-N_2)(1)$  est le premier composé de la série que nous avons étudié. Les distances W-N et N-N mesurées expérimentalement (2,119 et 1,136 Å)[1] sont respectivement proches de celles observées dans le complexe  $[W(N_2)(NCEt)(dppe)_2]$   $d_{(W-N)}=1.982(5)$  Å, et  $d_{(N-N)}=1.120(7)$  Å [2]. Ceci suggère à première vue que nous sommes en présence d'un complexe où le mode de liaison peut être décrit par la formule de Lewis suivante :  $(CO)_3(PiPr_3)_2W-N\equiv N-W(CO)_3(PiPr_3)_2$  avec des atomes métalliques environnés de 18 électrons.

Afin de vérifier cette hypothèse basée sur des données structurales, nous avons entrepris des calculs en méthode DFT. Le composé **1** de type  $ML_6$ , c'est un produit de réaction de  $W(CO)_3(PiPr_3)_2$  avec  $N_2$ [1], le degré d'oxydation de tungstène dans ce composé est zéro  $W(0)$ , et configuration  $d^6$ , la distance calculé N-N de valeur 1.151 Å, est supérieur de celle mesuré dans  $N_2$  libre de valeur 1.0975 Å, ce qui explique une élongation de 5% de la liaison N-N et donc une activation très faible de cette liaison qui reste dans l'intervalle d'une liaison triple. En trouve aussi un accord avec les calculs DFT effectuées sur le model  $W(CO)_3(pph_3)_2(N_2)$ ,  $d_{(W-N)}=2.110$  Å, et  $d_{(N-N)}=1.121$  Å[3].

La distance (N-N) de valeur 1.151 Å, et la distance (W-N) de 2.136 Å, explique la faible rétrodonation  $\pi$  de tungstène vers l'azote, qui est dirigé probablement vers le ligand CO parce que ce dernier est un fort accepteur que  $N_2$ .

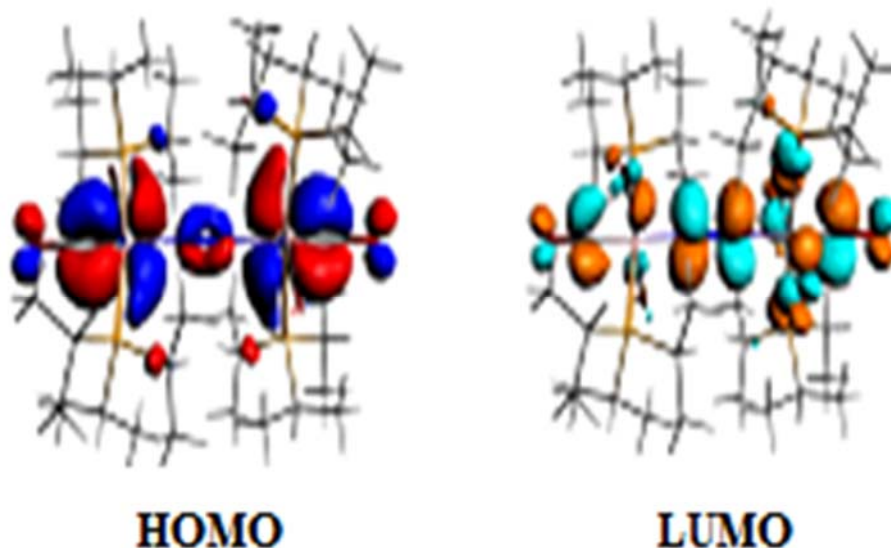
#### III.3.1.1. Analyse orbitalaire

La composition des orbitales frontières du composé **1** se trouvent dans le **Tableau(III.2)**, ou nous remarquons que l'orbitale LUMO dégénérée est de composant

majoritaire N<sub>2</sub>, et elle est antiliante, ce qui explique que les orbitales antiliante de N<sub>2</sub>, n'est pas touchés par les électrons après la rétrodonation métal-azote ce qui confirme que la rétrodonation est très faible, et liaison (N-N) reste dans le domaine d'une liaison triple, car elle est dans l'intervalle de 1.12Å -1.20Å, qui est la gamme de (N<sub>2</sub>)[4]

**Tableau(III.2)** : Nom, Energies, et composition des OM importantes du composé 1

orbitals	Energie (eV)	Occupation	%W	%N
H-5	-5.18	2	50	12
H-4	-4.96	2	50	12
H-3	-4.55	2	56	0
H-2	-4.52	2	56	0
H-1	-4.26	2	54	6
H	-3.93	2	57	4
L	-1.76	0	3	40
L+1	-1.74	0	4	44
L+2	-1.68	0	9	8



**Figure (III.2)** : Représentation des orbitales frontières de composé 1

Un écart énergétique HOMO/LUMO de 2.17 eV est assuré pour le composé 1 qui traduit la bonne stabilité du composé, et qui respecte encore la règle de dix-huit électrons autour du métal.

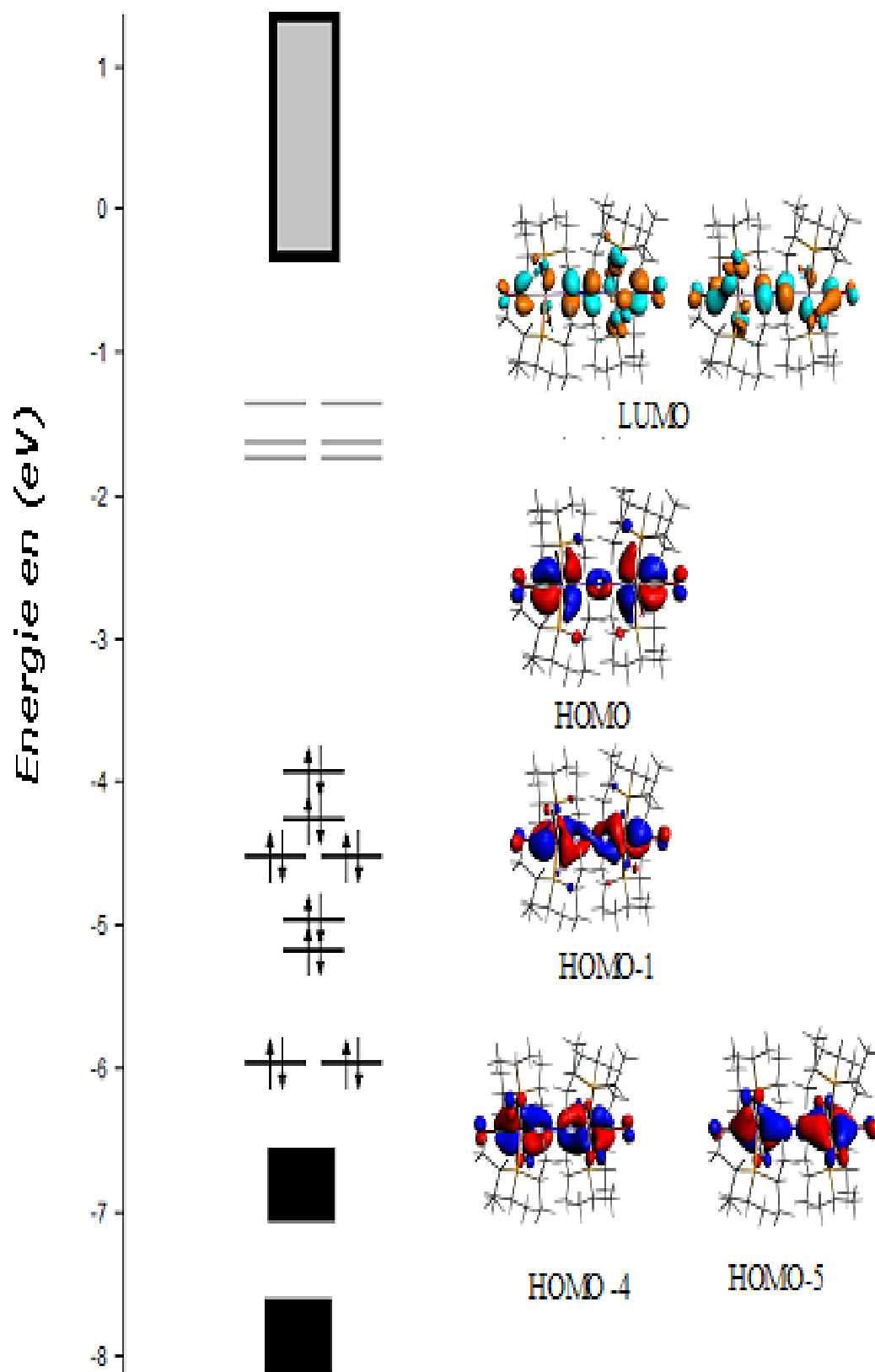


Figure (III.3) : diagramme orbitalaire du composé 1

La HOMO de l'énergie -3.93 eV, contient 57% de tungstène et 4% d'azote, elle est liante  $\pi$ (N-N), et anti liante  $\pi^*$ (W-N), résultat de l'interaction des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de tungstène et les orbitales  $p_z$  d'azote.

La HOMO-1 de l'énergie -4.26eV, de caractère majoritaire métallique 54%, et 6% d'azote, c'est une orbitale liante sur l'ensemble (W-N-N-W), l'interaction des orbitales de tungstène  $d_{yz}$ , et les orbitales  $p_x$  d'azote, entre eux produisent cette orbital liante. Cette orbitale présente le caractère de délocalisation électronique sur (W-N-N-W), qui est favorisé par l'angle presque linéaire (W-N-N) de valeur  $178.1^\circ$ , mais l'influence de cette délocalisation sur la liaison N-N est très faible, due à légère contribution de  $N_2$  dans cette orbitale qui est probablement responsable sur l'élongation ou bien l'activation de  $N_2$  dans ce composé. elle est de type  $\pi$ (N-N), et sigma (W-N).

Les orbitales HOMO-2 et l'HOMO-3 de caractère majoritaire métallique, elles possèdent presque la même énergie.

La HOMO-4, et la HOMO-5 contiens 50% de W, et 12% N, anti liante N-N et liante W-N, l'une perpendiculaire a l'autre, elle est de caractère liante métal-azote, et antiliante azote-azote.

La LUMO dégénérée de caractère majoritaire azote, cet orbital est anti liante azote-azote. Puisque le ligand CO est iso électronique avec  $N_2$ , en remarque que les orbitales du ligand CO marqué sa présence au voisinage des orbitales du  $N_2$ , dans (les mêmes ou les niveaux d'énergies proches).

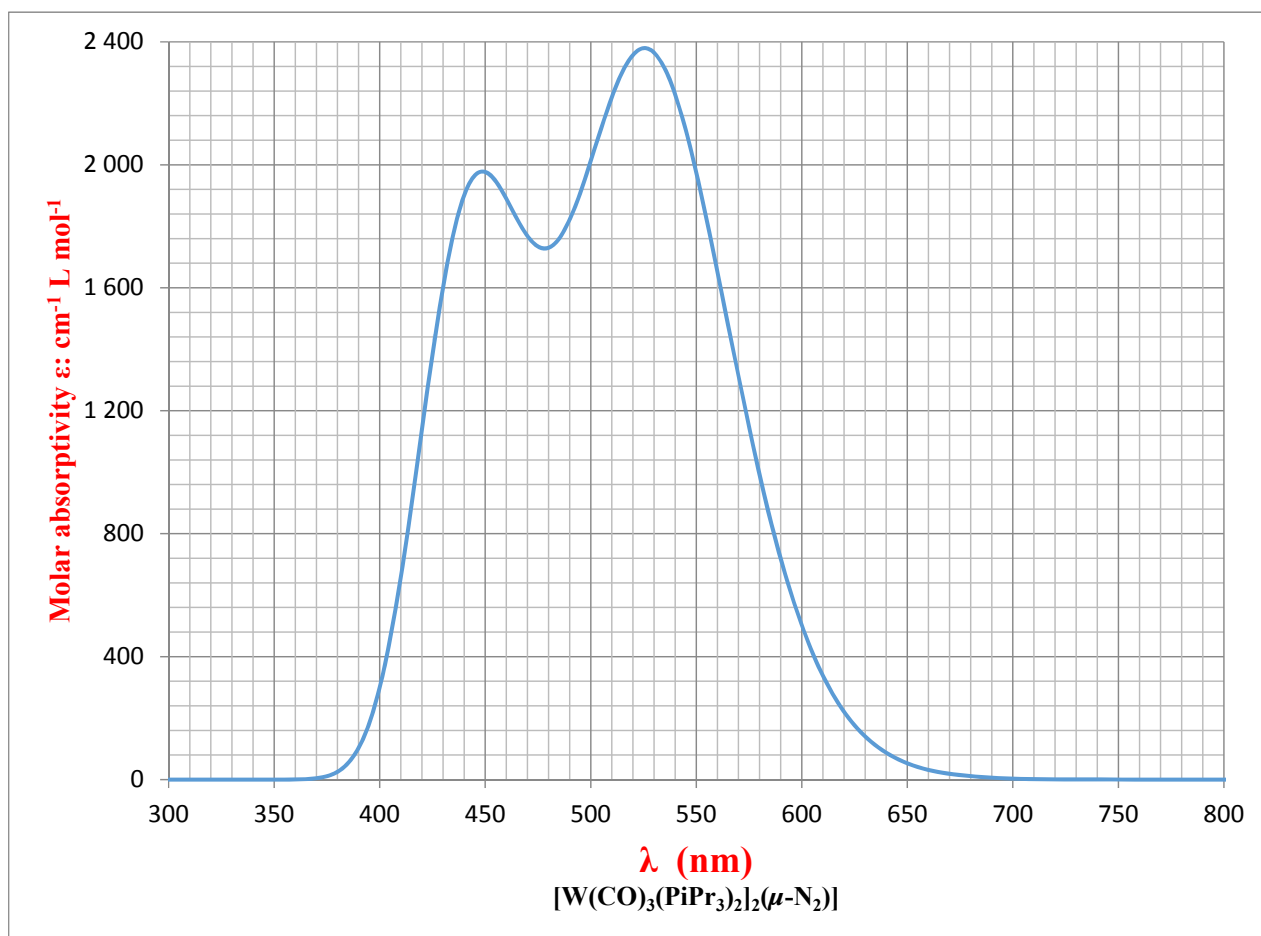
**III.3.1.1. Etude en méthode TD-DFT du composé  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PiPr}_3)_2]_2(\mu\text{-N}_2)(1)$ .**

En principe, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (*TDDFT-Time Dependent Density Functional Theory*) est une méthode de choix pour calculer les propriétés de réponse des matériaux, pour des perturbations dépendantes du temps. Deux quantités en rapport avec le spectre UV- visible sont accessibles à partir des calculs TDDFT, l'énergie de chaque transition électronique et la longueur d'onde correspondante. Grâce à ces deux données, les spectres UV- visible sont ensuite simulés.

**Tableau (III.3) : propriétés spectroscopie UV-Visible du composé 1**

Transitions	E: eV	$\epsilon \cdot \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda$ : nm
<b>H→L (84.7%)</b>	2.24	1899	553
<b>H→L+1(12.6%)</b>			
<b>H→L+1(82.5%)</b>	2.29	2217	540
<b>H→L (12.2%)</b>			
<b>H→L+2(95.9%)</b>	2.33	2349	532
<b>H→L+3(98.9%)</b>	2.34	2370	529
<b>H-1→L (93.7%)</b>	2.52	1864	492
<b>H-1→L+1(93.6%)</b>	2.57	1744	483
<b>H→L+4(97.2%)</b>	2.63	1753	472
<b>H-1→L+2(90.1%)</b>	2.63	1773	469
<b>H→L+5(93.7%)</b>	2.68	1851	463
<b>H-1→L+3(94.3%)</b>	2.80	1939	442

L'ensemble des transitions effectuées à partir des orbitales occupées HOMO et HOMO-1, de caractère majoritaire tungstène, vers les orbitales vides (LUMO à LUMO+5). Toutes les transitions singulet-singulet, l'énergie des transitions se trouve entre 2.24 et 2.80 eV, les valeurs de chaque transition représenté dans le **Tableau (III.3)**.



**Figure(III.4) :** Spectres UV visible pour le composé 1

La simulation des spectres d'absorption UV- visible **figure (III.4)** a permis de montrer que l'absorption du complexe  $1[W(CO)_3(PiPr_3)_2]_2(\mu-N_2)$  s'étale sur une moyenne fenêtre spectrale de 380 à 660 nm et commence à des énergies très proches.

Les transitions électroniques correspondantes aux valeurs maximales, de coefficient d'extinction molaire ( $2370M^{-1}cm^{-1}$ ,  $1939M^{-1}cm^{-1}$ ), c'est les transitions de la HOMO, et HOMO-1 située sur le tungstène vers la LUMO+3 située sur le ligand (C=O), des transitions MLCT (*Métal Ligand Charge Transfère*), à la longueur d'onde 529nm, et 442nm respectivement.

Les transitions à partir de la HOMO et la HOMO-1 vers la LUMO et LUMO+1 sont des transitions à partir du métal vers l'azote du pont (MLCT), les orbitales L+2, L+4, L+5 sont mélange CO et N<sub>2</sub>.

En générale les transitions effectuées sont tous de caractère MLCT.

La transition électronique du composé 1 montre que la rétrodonation est forte vers CO, et faible vers N<sub>2</sub>.



### III.3.2. Etude de la structure électronique du composé

#### $\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{Cl})[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]\}_2(\mu\text{-N}_2)(2)$

Une liaison (N-N) de valeur 1.192(3)Å, mesuré expérimentalement, et de 1.193Å calculée dans le composé:  $\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{Cl})[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]\}_2(\mu\text{-N}_2)$ , ainsi que la proche des distances W-N mesurées par les RX et calculées en méthode DFT montre un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées dans le deuxième composé étudié dans ce travail de structure **2** :  $\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{Cl})[\text{N}(\text{i-Pr})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{i-Pr})]\}_2(\mu\text{-N}_2)$ , la distance (N-N) dans ce composé est proche à celle observé dans le composé  $\{\text{CP}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-N}_2)_{\text{d}_{\text{N-N}}=1.191(8)\text{Å}}$ [5], la distance W-N de 1.903(2)Å, est plus courte que celle observée dans le composé **1**. Nous remarquons une proportionnalité inverse entre les distances W-N et les distance N-N, l'élongation de (N-N) jusqu'à 1.192Å explique que la rétrodonation électronique des orbitales occupées du métal vers les orbitales  $\pi^*$  du  $\text{N}_2$ , est plus forte que celles dans le composé **1**.

#### III.3.2.1. Analyse orbitalaire

Tableau(III.4): Nom, Energies, et composition des OM importantes du composé **2**

Orbitals	Energie (eV)	Occupation	%W	%N
H-3	-4.59	2	3	0
H-2	-3.93	2	44	27
H-1	-3.79	2	41	24
H	-2.81	2	66	3
L	-2.24	0	68	3
L+1	-1.03	0	35	16

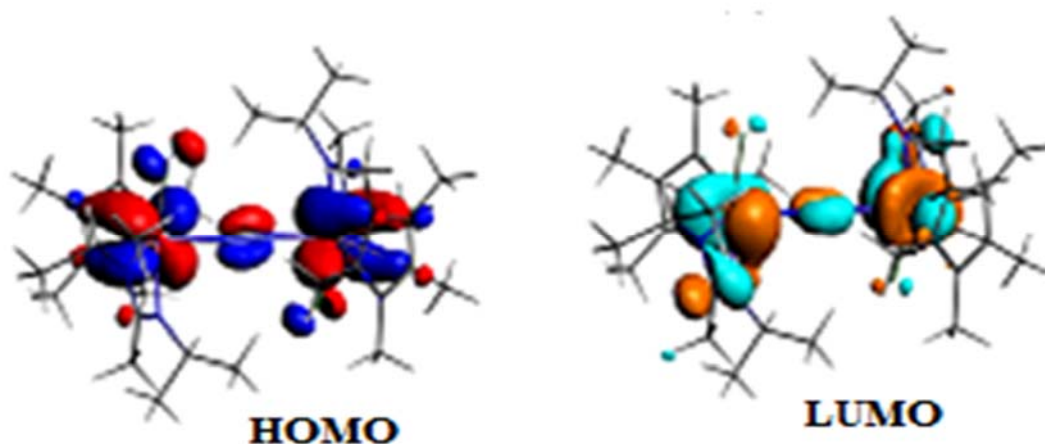


Figure (III.5) : Représentation des orbitales frontières de composé **2**

La HOMO et la LUMO sont de composition similaire, 67%W, et 3% N, elles sont de caractère  $\pi$  azote-azote, et l'existence d'une orbital  $\pi(N-N)$  occupée, et une autre orbital vide de même caractère au-dessus de cette orbitale montre que  $N_2$  est arracher deux électrons, c'est la probabilité que l'ordre de liaison (N-N) égale à  $2(N_2)^{2-}$ , et on a donc l'état ou la configuration électronique des deux entités métalliques, ou bien une délocalisation électronique W-N-N-W.

La HOMO-1, et la HOMO-2 est de caractère  $\pi$  (W-N), est sont composé de 41% tungstène, 24% azote, pour la première, et 44% tungstène, et 27% azote pour la deuxième. Ces orbitales sont de caractère  $\pi$  métal-azote, et  $\pi^*$  azote-azote.

L'angle W-N-N de  $171^\circ$ , ne permis pas la bonne délocalisation électronique dans l'ensemble (W-N-N-W).

Une interaction  $\pi$  (W-N) et  $\pi$  (N-N) observé dans le composé 2.

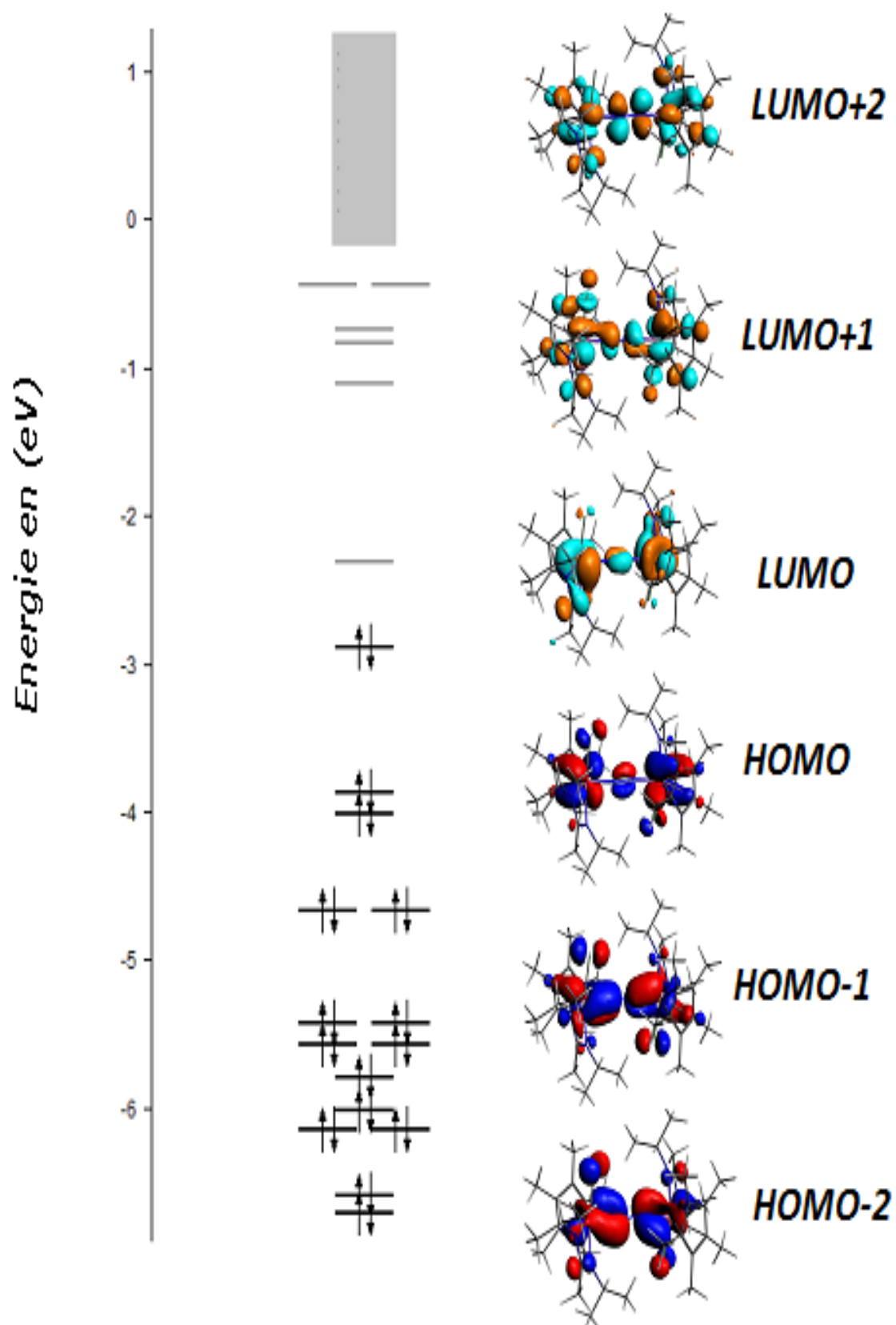


Figure (III.6) : diagramme orbitalaire du composé 2

### III.3.2.2. Etude en méthode TD-DFT du composé

#### {Cp\*W(Cl)[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)(2)}

Ce composé est plus proche, au composé 1 spectroscopiquement, puisqu'il absorbe dans le visible, et presque dans le même domaine.

**Tableau(III.5)** : propriétés spectroscopie UV-Visible du composé 2

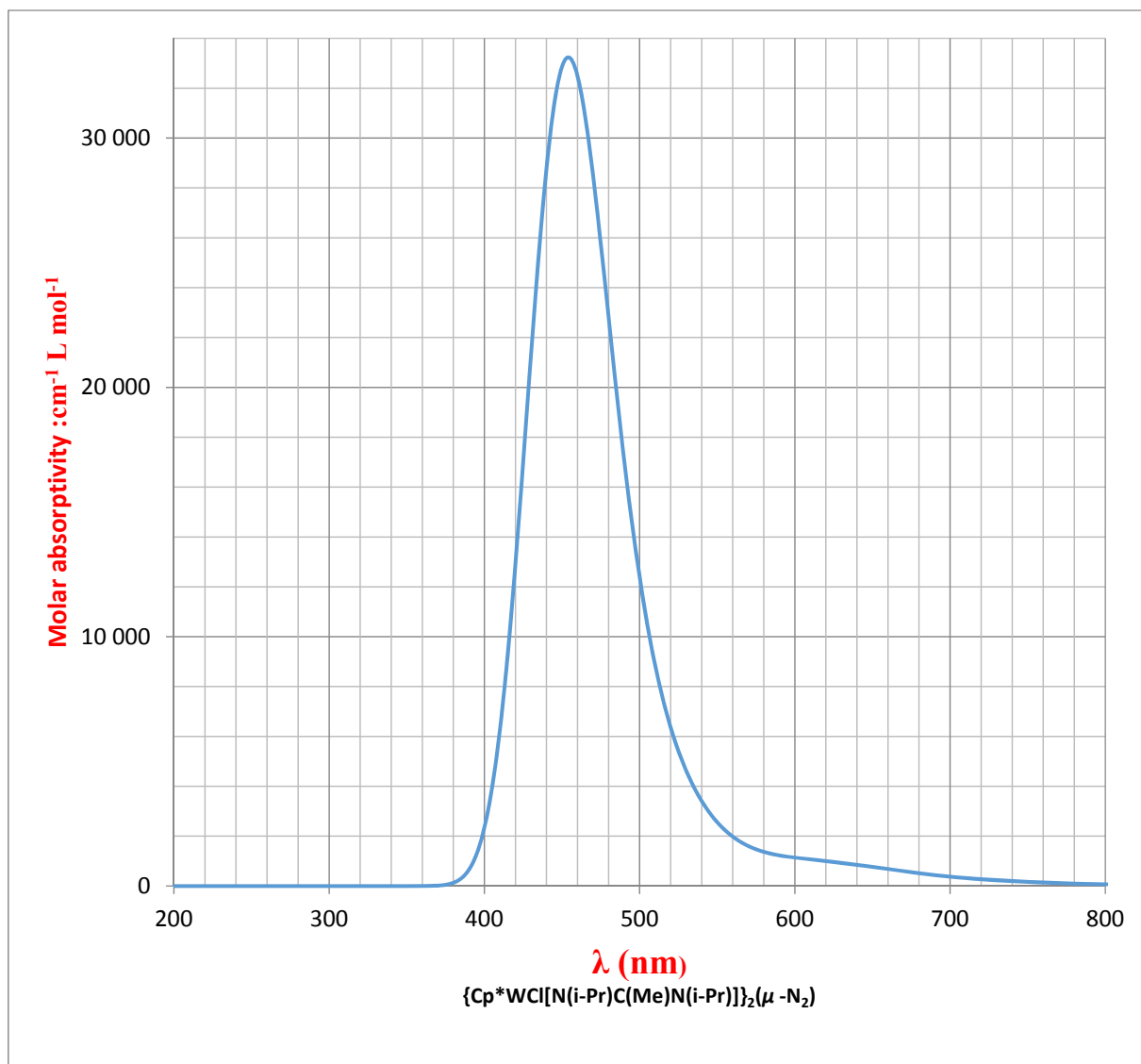
Transitions	E:eV	ε:M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	λ: nm
H→L (99.8%)	0.73	0	708
H-1→L (63.7%)	1.69	207.6	735
H-2→L (26.1%)			
H→L+1(81.1%)	1.92	807.7	646
H-2→L (13.2%)			
H→L+2(50.5%)	2.06	1117.9	602
H-2→L (31.9%)			
H-1→L (14.8%)			
H→L+3(99.3%)	2.21	1900.0	561
H-3→L (99.5%)	2.40	6763.6	517
H-3→L (63.9%)	2.44	9594.4	508
H→L+3(27.7%)			
H-3→L (26.3%)	2.45	10456.7	505
H→L+3(71.2%)			
H→L+3(97.9%)	2.52	17007.5	491
H→L+2(30.9%)	2.74	33182.2	453
H-2→L (19.5%)			
H-1→L (12.6%)			

Une seule bande d'absorption large, distincte et de faible intensité est visible sur le spectre simulé voir **figure (III.7)**. Elle s'étale sur l'intervalle de 450 à 800 nm, est attribuée à un ensemble de transitions électroniques de différentes orbitales proches en énergie. Une transition de nature ICT (*intra charge transfert*) entre l'HOMO-1, et l'HOMO-2, située sur le N<sub>2</sub> et le métal, et l'orbitale LUMO centrée sur le tungstène (voir Figure (III.4)).

La transition entre la HOMO située sur le métal, et l'orbitale LUMO est aussi à caractère ICT (légère transition à partir du Cl vers W). Une autre transition dans cet intervalle

similaire à la transition précédente puisqu'elles sont effectuées à partir d'orbitales des ligands N vers les orbitales situées sur le métal.

La transition HOMO située sur le métal vers LUMO+1 qui contient un pourcentage important de N<sub>2</sub> c'est une transition MLCT.



Figure(III.7) : Spectres UV visible pour le composé 2

La transition à  $\lambda_{\text{max}}$  (453nm) entre le violet et le bleu qui correspond  $\epsilon_{\text{max}}$ , et la valeur maximal de coefficient d'extinction molaire montre que cette transition est effectuée à partir de N<sub>2</sub> du pont vers le métal, ce qui justifié l'hypothèse que l'entité N<sub>2</sub> peut décrire par (N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.

### III.3.3. Etude de la structure électronique du composé

#### {Cp\*W [N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]<sub>2</sub>(μ -N<sub>2</sub>)(3)}

Le troisième composé étudié dans ce travail similaire au composé 2, mais sans les deux chlores liés au métal {Cp\*W [N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]<sub>2</sub>(μ -N<sub>2</sub>), c'est un composé où le métal lié au trois azotes et un cyclopentadienyl, la distance calculé entre les azotes du pont 1.263Å, elle est dans le domaine de (N<sub>2</sub>)<sup>4+</sup> 1.25-1.34Å[4]. C'est une liaison qui dépasse la liaison typique (N=N) double de 1.24Å [5], avec 0.02Å.

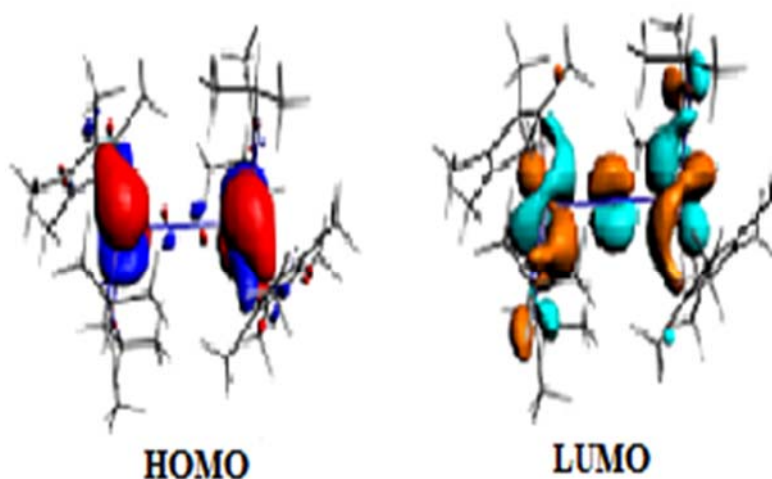
#### III.3.3.1 Analyse orbitalaire

L'analyse des orbitales frontières de ce composé montre que la présence du métal dans les orbitales au voisinage de la HOMO et la LUMO est important, avec une contribution faible d'azote dans la HOMO et la LUMO comme indiqué dans la **Tableau (III.6)**.

**Tableau (III.6)** : Nom, Energies, et composition des OM importantes du composé 3

Orbitals	Energie (eV)	occupation	%W	%N
H-2	-4.24	2	39	36
H-1	-3.91	2	32	41
H	-2.81	2	72	2
H	-2.81	2	73	2
L	-1.54	0	70	9
L+1	-1.11	0	65	8

Le gap HOMO-LUMO calculé est important 1.27 eV, un écart qui traduit la stabilité de ce composé. La HOMO dégénérée est de composant métal majoritaire (73%), faible présence de N<sub>2</sub> avec 2%, c'est orbitale anti-liante N-N. en-dessous de cette orbital, il y a la HOMO-1, qui contient 32% de tungstène et 41% d'azote du pont, elles des recouvrement liante π(W-N), et de recouvrement anti-liante (N-N), les orbitales plus haute en énergie que la HOMO-1 elle sont anti-liante W-N, ce qui explique que la liaison W-N de type π (liaison double).



**Figure(III.8)** : Représentation des orbitales frontières de composé **3**.

La HOMO de faible contribution d'azote est de caractère  $\pi^*(N-N)$ , et les orbitales vides LUMO et LUMO+1 sont de type  $\pi(N-N)$ , donc la liaison (N-N) est faible est probablement l'orbitale  $\pi^*$  de  $N_2$ , est occupée avec plus de deux électrons, après le retour  $\pi$  du métal vers le  $N_2$ . Une forte rétrodonation électronique du métal vers l'azote du pont a été remarquée dans le composé **3**.

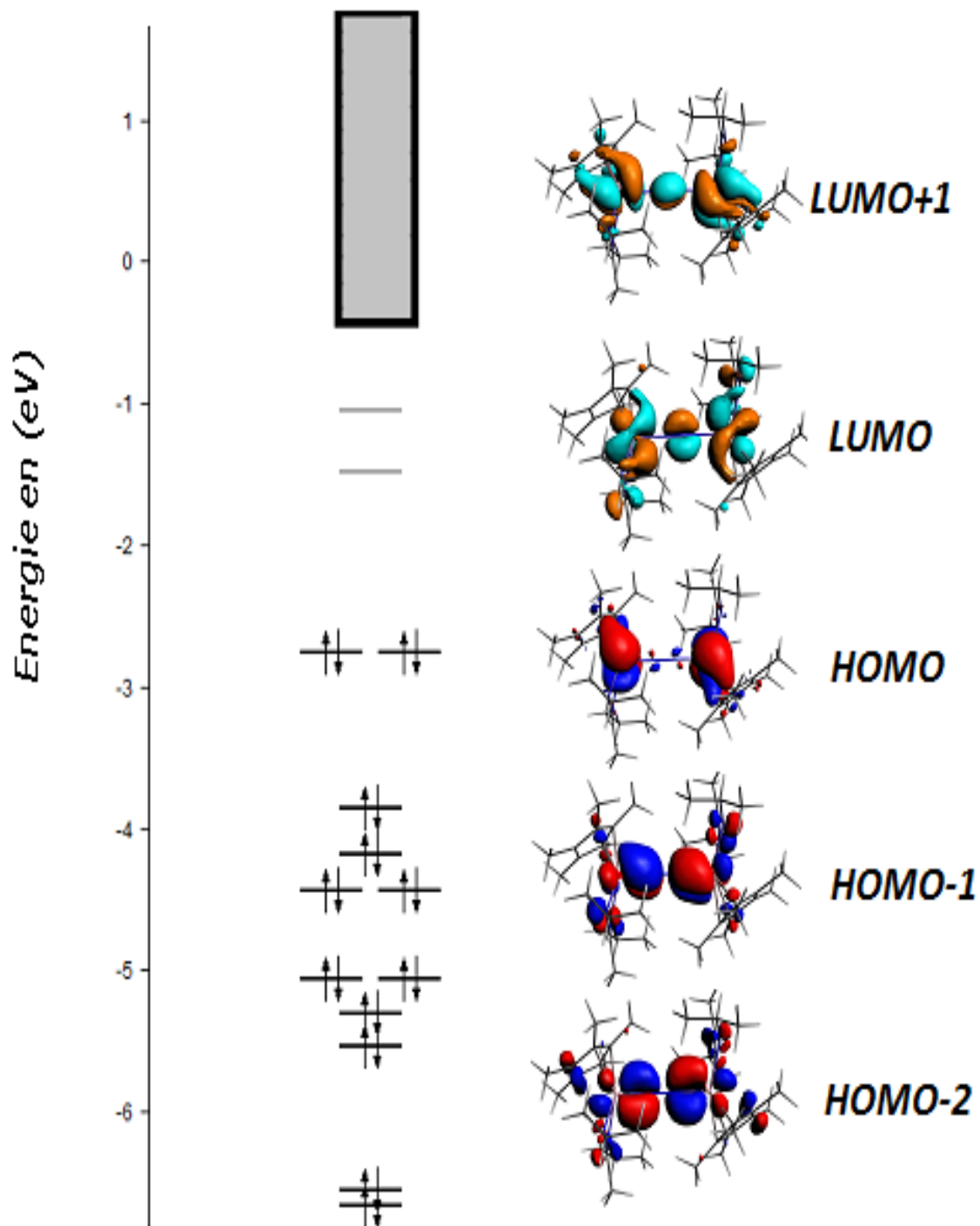


Figure (III.9): Diagramme orbitalaire du composé 3

Une molécule stable chargée (2-), nous semble très raisonnable aussi, puisqu'un écart d'environ 0.4 eV est obtenu et très proche obtenu dans le composé 2



### III.3.3.1. Etude en méthode TD-DFT du composé

#### {Cp\*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)}(3)

L'étude TD-DFT effectuée sur le composé {Cp\*W[N(i-Pr)C(Me)N(i-Pr)]<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)}, est comme les composés étudiés (1 à 2), montre que l'absorption effectuée dans le domaine visible.

Les propriétés spectroscopie UV-Visible du composé 3 sont présentées dans le **Tableau(III.7)**. Les transitions sont effectuées à partir des orbitales moléculaires hautes occupées, dégénères et symétrie vers les orbitales vides basses en énergies.

La transition correspondante à la longueur d'onde λ<sub>max</sub>(507 nm), et de ε=1716 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> c'est la transition de la HOMO qui est principalement de caractère métallique vers la LUMO+3 avec 58% et LUMO+2 avec 41%, qui sont de caractère majoritaire azote du groupe N(i-Pr), en remarque que cette transition de type MLCT.

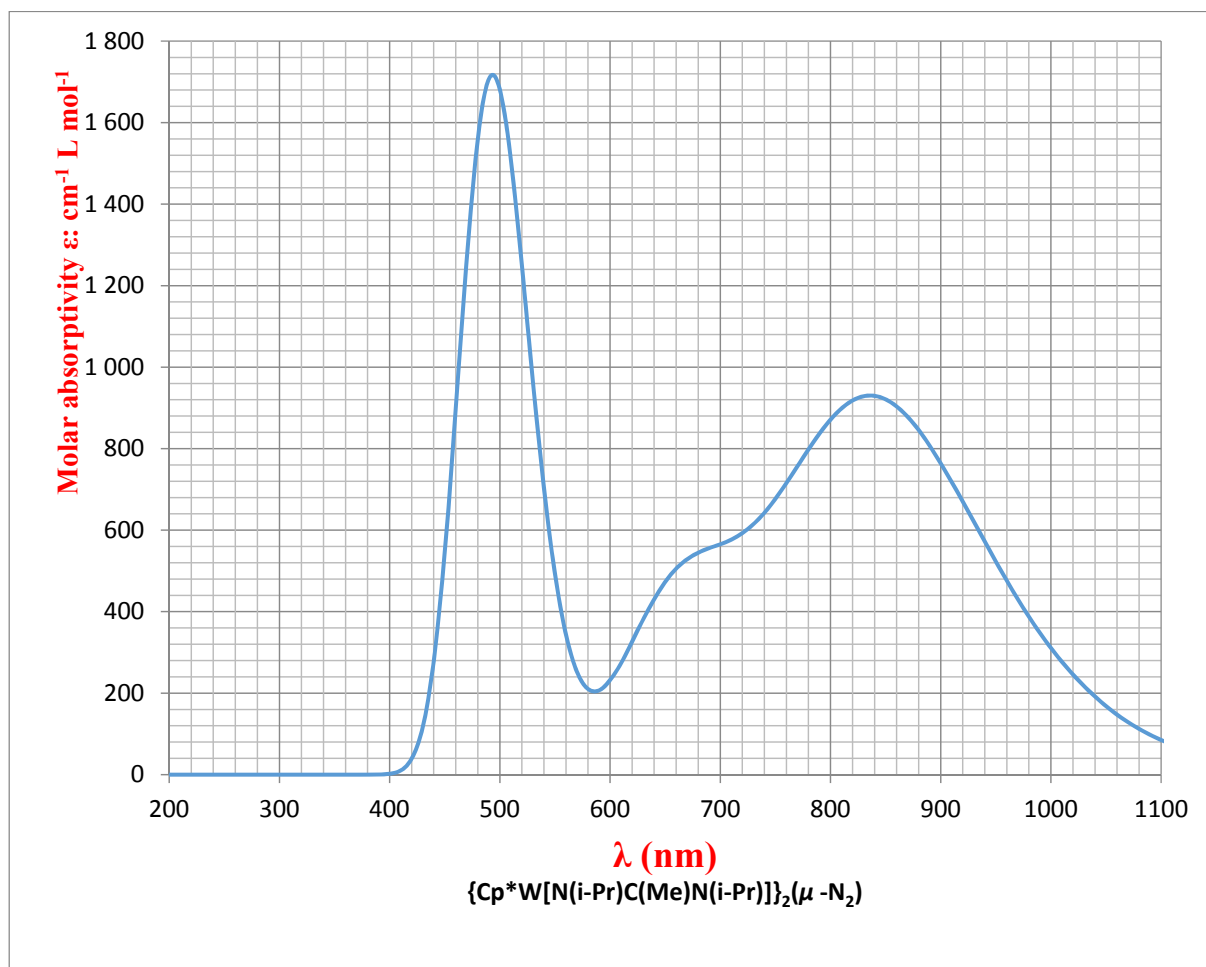
Une transition importante, c'est la transition HOMO-1 qui contient 40% d'azote du pont vers la LUMO de grand pourcentage métallique, c'est une transition de type LMCT, à la longueur d'onde 509 nm.

**Tableau(III.7) : propriétés spectroscopie UV-Visible du composé 3**

Transitions	E/eV	ε:M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	λ : nm
H→L (97.9%)	1.47	926	844
H→L (99.6%)	1.50	922	824
H→L+1(97.9%)	1.85	530	670
H→L+1(99.3%)	1.90	479	651
H→L+2(96.4%)	2.36	1069	525
H-1→L(96.5%)	2.44	1505	509
H→L+2(58.5%)	2.45	1561	507
H→L+3(41.2%)			
H→L+3(57.9%)	2.52	1716	492
H→L+2(40.8%)			
H→L+3(95.5%)	2.60	1461	477
H→L+4(98.7%)	2.66	1168	467

Deux bandes d'absorption visualisées, sur le spectre du composé 3, la première, sous forme de pic à environs de 500 nm, la deuxième dans l'infra rouge proche.

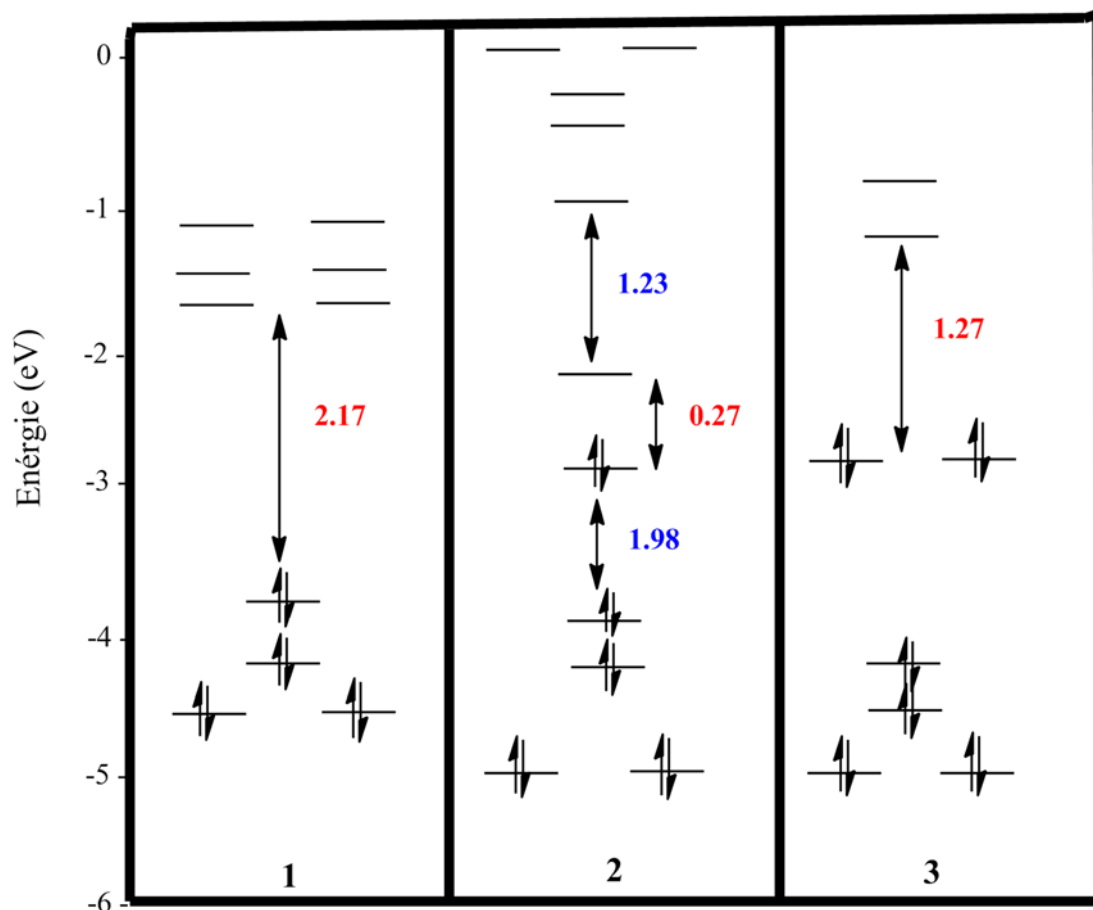
Le spectre UV-Visible représenté sur la **figure (III.10)**.



**Figure(III.10):** Spectres UV visible pour le composé 3.

### III.3.4.Comparaison des diagrammes de Walsh des composés étudiés

Le composé 2 montre une bonne réactivité, puisque la HOMO et la LUMO sont positionnés, dans un intervalle qui permis la réduction et renforcement de la liaison (N-N), ou l'oxydation et l'élongation da la liaison (N-N) du composé avec une garanti d'un écart important HOMO-LUMO 1.23eV, 1.98eV respectivement **figure(III.11)**.



**Figure (III.11):** diagramme de Walsh des composés étudiés

### III.3.5.Charges d'hirshfeld

Le **Tableau(III.8)** résume les charges d'hirshfeld sur les atomes W, et N du composés 1, 2, 3.

**Tableau(III.8) :** charge shirshfeld des composés 1,2 et 3

Charges d'hirshfeld	1	2	3
W	0.0351	0.3835	0.3542
N	-0.0262	-0.1318	-0.1503

On remarque que la différence entre les valeurs de charges d'hirshfeld d'azote et de tungstène dans le composé **1**, est très faible, ce qui montre que l'interaction tungstène-Azote est covalente plus qu'ionique.

Dans les composés **2** et **3**, la charges d'hirshfeld d'azote et de tungstène est fort par rapport le composé **1** l'interaction tungstène – azote peut être de caractère ionique fort.

### III.3.6. Conclusion

Ce travail rapporte l'étude théorique des complexes organométalliques ayant des structures moléculaires originales et des propriétés intéressantes

Une grande stabilité de complexe **1** ou le degré d'oxydation de métal est zéro, et on remarque que la liaison métal azote est de caractère covalente, les orbitales moléculaires HOMO-4 et HOMO-5 explique cette grande stabilité.

La comparaison des complexes **2** et **3** montre que l'addition du ligand Cl (le chlore est électro donneur des électrons) abaissé l'écart énergétique  $E_{\text{gap}}$  est égal à 0.27 eV pour le complexe **2** diminue par apport le composé **3** donc le composé **2** moins stable que le composé **3**.

L'oxydation du complexe **2** (+2) ou la réduction (-1 ou -2) donne une bonne stabilité du complexe, ce qui implique l'importance de ce dernier qui peut jouer le rôle d'un oxydant ou réducteur.

Dans le complexe **3** Le  $E_{\text{gap}}$  calculé est important 1.27 eV, un écart qui traduit la stabilité de ce complexe.

Pour l'analyse spectroscopique :

La simulation des spectres d'absorption UV- visible permis de montrer que l'absorption du complexe  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PiPr}_3)_2]_2(\mu\text{-N}_2)(1)$  s'étale sur une moyenne fenêtre spectrale de 380 à 660 nm et commence à des énergies très proches, et les transitions électroniques correspondantes aux valeurs maximales, de coefficient d'extinction molaire ( $2370\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}, 1939\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), en générale les transitions effectuées sont tous de caractère MLCT.

Pour le complexe **2** il absorbe dans le même domaine, dans une seule bande d'absorption large, distincte et de faible intensité, Elle s'étale sur l'intervalle de 450 à 800 nm

Pour le complexe **3** les transitions sont effectuées à partir des orbitales moléculaires hautes occupés, dégénères et symétrie vers les orbitales vides basses en énergies.

# *Bibliographie*

**Bibliographie**

- [1] Matthew D. Butts, Jeffrey C. Bryan, Xiao-Liang Luo, and Gregory J. Kubas. *Inorg. Chem.*, (1997), 36, 3341
- [2] Carsten M. Habeck, Nicolai Lehnert, Christian Näther, Felix Tuczek. *Inorganica Chimica Acta*, 337, (2002), 11- 31
- [3] David C. Grills, Kuo-Wei Huang, James T. Muckerman, Etsuko Fujita. *Coordination Chemistry Reviews*, 250, (2006), 1681-1695
- [4] Do W. Lee, William C. Kaska, and Craig M. Jensen. *Organometallics*, Vol, 17, No, 1, (1998).
- [5] Donald H. Berry, Leo J. Procoplo, and Patrick J. Carroll. *Organometallics* (1988), 7, 570-572.

## *Conclusion générale*

**Conclusion générale**

En résumé, notre travail a consisté à étudier de façon approfondie la structure électronique de divers complexes organométalliques dinucléaires ponté par l'entité N<sub>2</sub> du type : [(L)<sub>n</sub>W-(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:N<sub>2</sub>)-W(L)<sub>n</sub>], Utilisant des calculs de type DFT, nous avons établi que pour tous les complexes étudiés leurs structures électroniques sont associées à une forme générale commun avec une liaison N-N formellement triple dans le complexe 1, une liaison double dans le complexe 2, et une liaison simple dans le dernier complexe.

Notre travail nous a permis également de montrer que la facilité à oxyder le complexe 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, le complexe 3 devrait être capable de perdre jusqu'à quatre électrons et donner une série de cinq états d'oxydation.