

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDER DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

## ***THÈSE***

Présentée pour l'obtention du :

***Doctorat en science***

***Spécialité : Chimie***

***Option: Physique chimie théorique chimie informatique***

Présentée par :

***LAIB SOUHEYLA***

## ***THÈME***

***ETUDE THEORIQUE DES REARRANGEMENTS***

***HAPTOTROPIQUES  $\pi$ - $\pi$  DES MOLECULES***

***BIOLOGIQUES***

***Soutenu le : 21/10/2015***

**Devant le jury composé de :**

Dibi Ammar Prof.-Université de Batna

Président

Ouddai Nadia Prof.-Université de Batna

Rapporteur

Messaoudi Abdelatif M.C.A.-Université de Batna

Examineur

Khatmi Djameleddine Prof.-Université de Guelma

Examineur

Hammoutène Dalila Prof.-Université d'Alger

Examinatrice

Belaidi Saleh Prof.-Université de Biskra

Examineur

# SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	1
LISTE DES TABLEAUX.....	6
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	9
INTRODUCTION GENERALE.....	12
Références.....	15

## **CHAPITRE I :**

### *Méthodes de calculs utilisées*

I.1 Introduction.....	19
I.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité .....	20
I.3 L'approximation de la densité locale LDA.....	21
I.4 L'approximation du gradient généralisé.....	22
I.5 Fonctionnelle hybride.....	23
I.6 Choix des types de fonctions de base.....	23
I.6.1 Les orbitales de type Slater (STO).....	24
I.6.2 Les orbitales de type gaussiennes (GTO).....	25
I.7 États excités-théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps .....	28
Références.....	30

## **CHAPITRE II :**

### *Etude théorique des réarrangements haptotropiques*

#### *$\pi$ - $\pi$ inter-cycle dans les composés*

#### *à activité biologique*

II.1 Introduction.....	33
------------------------	----

## Sommaire

II.2 Réactions d'oxydo-réduction .....	35
II.2.1 Demi-réaction d'oxydation.....	35
II.2.2 Demi-réaction de réduction .....	36
II.2.3 Degré d'oxydation .....	36
II.3 La théorie de l'état de transition .....	36
II.4 Computationnels détails .....	38
II.5 Résultats et discussion.....	39
II.5.1 Analyse des charges.....	40
II.5.2 Analyse orbitalaire.....	41
II.5.3 Etude mécanistique du réarrangement haptotropique $\pi$ - $\pi$ inter-cycle $\eta^6$ , $\eta^5$ .....	42
II.5.3.1 Réarrangement haptotropique $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 1.....	43
II.5.3.2 Réarrangement haptotropique $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 2.....	44
II.5.3.3 Réarrangement haptotropique $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 3 .....	45
II.5.4 Etude thermodynamique.....	46
II.5.5 Calcul des indices d'aromaticité.....	48
II.5.6 Analyse des potentiels redox.....	52
II.5.7 Analyse des descripteurs de la réactivité chimique.....	53
II.5.8 Spectres électroniques ultraviolet-visible.....	55
II.6 Conclusion.....	74
Références.....	75

**CHAPITRE III :**

***Réarrangements haptotropiques  $\pi$ - $\pi$  intra-cycle***

***dans les complexes  $(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$***

***R=Bu<sup>t</sup> et Ph***

III.1	Introduction.....	80
III.2	Formation des complexes $(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ R=Bu <sup>t</sup> et Ph.....	82
III.3	Détails des calculs .....	83
III.4	Résultats et discussion.....	84
III.4.1	Analyse géométrique.....	84
III.4.2	Analyse des charges.....	85
III.4.3	Analyse orbitalaire.....	86
III.4.4	Analyse de décomposition énergétique de la liaison Mn-C(Cp).....	88
III.4.5	Force d'acidité de Lewis.....	90
III.4.6	Réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ .....	91
III.4.6.1	Réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ dans le complexe <b>1</b> .....	92
III.4.6.2	Réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ dans le complexe <b>2</b> .....	93
III.4.7	Analyse topologique AIM des états de transition.....	94
III.4.8	Analyse des indices d'aromaticité.....	98
III.4.9	Analyse des affinités électroniques .....	101
III.5	Conclusion.....	103
	Références.....	104

**CHAPITRE IV :**

***Etude topologique et spectroscopique des  
complexes tricarbonyle-chrome  
des heptalènes substitués***

IV.1	Introduction.....	108
IV.2	Les conformères.....	109
IV.2.1	Définition .....	109
IV.2.2	Stabilité d'une conformère.....	109
IV.3	Méthodes des calculs utilisées .....	109
IV.4	Résultats et discussion.....	110
IV.4.1	Heptalène libre.....	110
IV.4.1.1	Définition.....	110
IV.4.1.2	Etude du ligand heptalène .....	110
IV.4.2	Etude des isomères 1 et 2.....	112
IV.4.2.1	Analyse géométrique .....	112
IV.4.2.2	Analyse de charge.....	115
IV.4.2.3	Analyse orbitalaire.....	115
IV.4.2.4	Analyse de décomposition énergétique .....	117
IV.4.2.5	Analyse des descripteurs de la réactivité chimique.....	119
IV.4.2.6	Analyse des indices d'aromaticité.....	120
IV.4.2.7	Réarrangement haptotropique inter-cycle $\eta^6$ , $\eta^6$ .....	123
IV.4.2.8	Analyse topologique AIM de l'état de transition.....	125
IV.4.2.9	Propriétés optiques.....	127

IV.5 Conclusion.....	144
Références.....	146
CONCLUSION GENERALE.....	150
PERSPECTIVES.....	152
RÉSUMÉ.....	153

## Remerciements

J'adresse un remerciement tout particulier à Madame Ouddai Nadia, professeur à l'université de BATNA pour son suivi et ses orientations et conseillée pour la réalisation de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à :

- ❖ Monsieur Dibi Ammar, professeur à l'université de Batna et le président de jury, qui m'a fait l'honneur en examinant ce travail.
- ❖ Madame Hammoutène Dalila, professeur à l'université USTHB d'Alger pour voir accepter de jury ce travail.
- ❖ Monsieur Khatmi Djameleddine, professeur à l'université de Guelma, et Monsieur Belaidi Saleh, professeur à l'université de Biskra, d'avoir bien voulu accepter de jury ce travail.
- ❖ Monsieur Messaoudi Abdelatif maitre de conférences classe A à l'université de Batna, qui a bien voulu faire part de jury pour examiner ce mémoire.

Je profite par biais de ce travail, pour exprimer mes vifs remerciements à tous mes collègues du laboratoire de recherche de chimie des matériaux et des vivants : Activité, réactivité, qui je considère comme une deuxième famille.

Je dédie ce travail à mes chers parents qui m'ont toujours aidé, soutenu, encouragé surtout ma mère de m'avoir supporté durant toutes mes années d'études sur le plan moral et matériel.

A mes frères et mes sœurs qui m'ont toujours à l'écouter et tout ce qu'ils m'ont apporté pour résoudre certains problèmes.

A ma petite famille, à mon marié qui n'a jamais cessé de me conseiller et qui m'a beaucoup aidé pour la réalisation de ce travail. Je dédie ce modeste travail à ma chère,

ma petite et ma belle-fille Aridj el Imane qui nous inspire la joie dans ma grande et ma petite famille.

***Merci pour tout !!!***

## LISTE DES FIGURES

	<b>Page</b>
<b>Figure II-1:</b> Réarrangements haptotropiques inter-cycle de Cr(CO) <sub>3</sub> .	33
<b>Figure II-2:</b> Migration haptotropique inter-cycle $\eta^4$ , $\eta^5$ dans le naphthalène d'iridium.	34
<b>Figure II-3:</b> Diagramme du chemin réactionnel de l'état de transition.	37
<b>Figure II-4:</b> Géométries optimisées des trois complexes 1, 2 et 3.	40
<b>Figure II-5:</b> Diagrammes orbitales en DFT des complexes 1, 2 et 3.	42
<b>Figure II-6:</b> Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 1.	43
<b>Figure II-7:</b> Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 2.	44
<b>Figure II-8:</b> Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 3.	45
<b>Figure II-9:</b> Variation des valeurs des distances C-C des cycles des géométries optimisées de réactif et de l'état de transition introduisant dans le réarrangement haptotropique $\eta^6$ , $\eta^5$ du complexe 1.	51

	<b>Page</b>
<b>Figure II-10:</b> Variation des valeurs des distances C-C des cycles des géométries optimisées de réactif et de l'état de transition introduisant dans le réarrangement haptotropique $\eta^6, \eta^5$ du complexe 2.	51
<b>Figure II-11:</b> Variation des valeurs des distances C-C des cycles des géométries optimisées de réactif et de l'état de transition introduisant dans le réarrangement haptotropique $\eta^6, \eta^5$ du complexe 3.	52
<b>Figure II-12:</b> Spectre d'absorption UV-Visible du complexe 1.	58
<b>Figure II-13:</b> Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 1.	59
<b>Figure II-14:</b> Spectre d'absorption UV-Visible du complexe 2.	64
<b>Figure II-15:</b> Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 2.	65
<b>Figure II-16:</b> Spectre d'absorption UV-Visible du complexe 3.	70
<b>Figure II-17:</b> Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 3.	71
<b>Figure III-1:</b> Migration haptotropique dans les dérivés organométalliques de cyclooctatétraène.	80

	<b>Page</b>
<b>Figure III-2:</b> Migration haptotropique de type (1,3) du Fe, Co et Ru dans $\eta^4$ -cycloheptatriene.	80
<b>Figure III-3:</b> Complexes $(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , R=Bu <sup>t</sup> et Ph.	83
<b>Figure III-4:</b> Géométries optimisées des deux complexes <b>1</b> et <b>2</b> .	84
<b>Figure III-5:</b> La position du fragment Mn(CO) <sub>3</sub> par rapport au centroïde.	85
<b>Figure III-6:</b> Diagrammes orbitaux obtenus en DFT.	87
<b>Figure III-7:</b> Diagramme d'interaction orbitale des deux systèmes.	90
<b>Figure III-8:</b> Présentation du composé initial (le réactif) et final (le produit) dans le mécanisme du réarrangement haptotropique $\eta^5$ , $\eta^3$ .	91
<b>Figure III-9:</b> Profil énergétique du réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ dans le complexe <b>1</b> .	92
<b>Figure III-10:</b> Profil énergétique du réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ dans le complexe <b>2</b> .	93
<b>Figure III-11:</b> Représentation des graphes moléculaires des points critiques de l'état de transition du mécanisme 1.	96

	<b>Page</b>
<b>Figure III-12:</b> Représentation des graphes moléculaires des points critiques de l'état de transition du mécanisme 2.	97
<b>Figure III-13:</b> Variation des liaisons C-C des cycles des géométries optimisées de système libre, de réactif et de l'état de transition introduisant dans le mécanisme 1.	99
<b>Figure III-14:</b> Variation des liaisons C-C des cycles des géométries optimisées de système libre, de réactif et de l'état de transition introduisant dans le mécanisme 2.	100
<b>Figure IV-1:</b> La molécule heptalène.	110
<b>Figure IV-2:</b> Les longueurs des liaisons C-C en Å du ligand heptalène.	111
<b>Figure IV-3:</b> Les orbitales frontières du ligand heptalène.	112
<b>Figure IV-4:</b> Géométries optimisées des deux isomères.	113
<b>Figure IV-5:</b> La position du fragment Cr(CO) <sub>3</sub> par rapport au centroïde.	115
<b>Figure IV-6:</b> Diagrammes orbitaux obtenus en DFT des isomères 1 et 2.	116
<b>Figure IV-7:</b> Diagramme d'interaction orbitale des deux isomères.	119
<b>Figure IV-8:</b> Variation des liaisons C-C des cycles des géométries optimisées non complexés et complexés.	122

	<b>Page</b>
<b>Figure IV-9:</b> Chemin de la migration haptotrope $\eta^6, \eta^6$ du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur le ligand heptalène.	123
<b>Figure IV-10:</b> Profil énergétique du réarrangement haptotrope inter-cycle $\eta^6, \eta^6$ .	124
<b>Figure IV-11:</b> Représentation de l'angle de pliage $\theta$ dans le ligand heptalène.	124
<b>Figure IV-12:</b> Représentation des graphes moléculaires des points critiques de l'état de transition.	126
<b>Figure IV-13:</b> Spectre d'absorption UV-Visible du ligand heptalène substitué.	128
<b>Figure IV-14:</b> Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le ligand heptalène substitué.	130
<b>Figure IV-15:</b> Spectre d'absorption UV-Visible de l'isomère 1.	134
<b>Figure IV-16:</b> Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 1.	135
<b>Figure IV-17:</b> Spectre d'absorption UV-Visible de l'isomère 2.	140
<b>Figure IV-18:</b> Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 2.	141

## LISTE DES TABLEAUX

	<b>Page</b>
<b>Tableau II-1:</b> Les charges de Hirshfeld des trois complexes.	41
<b>Tableau II-2:</b> Angle de pliage $\theta$ ( $^\circ$ ) entre les centres des trois cycles ( $C_6$ -Cp- $C_6$ ) du ligand fluorényle dans les trois mécanismes.	46
<b>Tableau II-3:</b> Paramètres thermodynamiques $\Delta_rG$ , $\Delta_rH$ (en Kcal.mol $^{-1}$ ) et $\Delta_rS \times 10^{-3}$ (en Kcal.mol $^{-1}$ .k $^{-1}$ ) à 25 $^\circ$ C dans les trois mécanismes.	47
<b>Tableau II-4:</b> Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe 1.	50
<b>Tableau II-5:</b> Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe 2.	50
<b>Tableau II-6:</b> Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe 3.	50
<b>Tableau II-7:</b> Potentiels redox (eV) des complexes 1, 2 et 3.	53
<b>Tableau II-8:</b> Descripteurs de la réactivité chimique (eV).	55
<b>Tableau II-9:</b> Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le complexe 1.	57
<b>Tableau II-10:</b> Configuration électronique et force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le complexe 2.	63
<b>Tableau II-11:</b> Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le complexe 3.	69
<b>Tableau III-1:</b> Paramètres structuraux (distances et angles) des deux complexes.	85
<b>Tableau III-2:</b> Les charges de Hirshfeld.	86
<b>Tableau III-3:</b> Energie ( $\epsilon$ , eV) et composition en pourcentage de quelques orbitales moléculaires (OM) de la région HOMO-LUMO pour les deux complexes.	88

	<b>Page</b>
<b>Tableau III-4:</b> Les pourcentages (%) de la contribution électrostatique et orbitale de la liaison Mn-C(Cp).	89
<b>Tableau III-5:</b> Descripteurs de la réactivité chimique (eV).	90
<b>Tableau III-6:</b> Angle de pliage $\theta$ (°) entre les centres des trois cycles (C <sub>6</sub> -Cp-C <sub>6</sub> ) du ligand fluorényle dans les deux mécanismes.	94
<b>Tableau III-7:</b> Analyse AIM des points critiques (BCP) des liaisons Mn-C(Cp) des états de transition des deux mécanismes.	96
<b>Tableau III-8:</b> Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe <b>1</b> .	98
<b>Tableau III-9:</b> Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe <b>2</b> .	98
<b>Tableau III-10:</b> Affinités électroniques en (eV) dans les deux complexes avec une excitation verticale AE <sub>(v)</sub> et adiabatique AE <sub>(a)</sub> .	101
<b>Tableau IV-1:</b> Paramètres structuraux (distances et angles) des deux isomères.	114
<b>Tableau IV-2:</b> Les charges de Hirshfeld et le moment dipolaire $\mu$ (Debye).	115
<b>Tableau IV-3:</b> Energie ( $\epsilon$ , eV) et composition en pourcentage de quelques orbitales moléculaires (OM) de la région HOMO-LUMO pour les deux isomères.	117
<b>Tableau IV-4:</b> Les pourcentages (%) de la contribution électrostatique et orbitale de la liaison Cr-C(heptatriène).	118
<b>Tableau IV-5:</b> Descripteurs de la réactivité chimique (eV).	120

Liste des tableaux

	<b>Page</b>
<b>Tableau IV-6:</b> Indices d'aromaticité des cycles du ligand heptalène.	121
<b>Tableau IV-7:</b> Analyse AIM des points critiques (BCP).	125
<b>Tableau IV-8:</b> Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le ligand heptalène substitué	128
<b>Tableau IV-9:</b> Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour l'isomère 1.	133
<b>Tableau IV-10:</b> Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour l'isomère 2.	139

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADF	Amsterdam Density Functional
AIM	Atoms In Molecules
AE	Affinité Electronique
Bu <sup>t</sup>	Tert-butyl
Bz	Cycle benzénique
BCP	Bond Critical Point
Cp	Cyclopentadienyl
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	Fluorényle
CLOA	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
DFT	Density Functional Theory
DI	Delocalization Index
FLU	Fluctuation aromatique
F <sub>HK</sub>	Opérateur de Fock
F <sub>KS</sub>	Opérateur de Kohn-Sham
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussienne Type Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOMA	Harmonic Oscillator Model of Aromaticity

## Liste des abréviations

H(r)	Densité d'énergie totale électronique
IR	Infra-Rouge
IC	Interaction de configuration
ITC	Intra-Transfer de Charge
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LMTC	Ligand Metal Transfer de Charge
OM	Orbitale Moléculaire
Occ	Occupation
PBE	Perdew-Burke-Ernzenhorf
PDI	Para Delocalization Index
Ph	Phényl
RH	Réarrangement Haptotropique
RMN	Raman
STO	Slater Type Orbital
TS	Transition State
TL	Transite Linéaire

## Liste des abréviations

TZP	Triple Zêta Polarisé
TC	Transfer de Charge
THF	Tétra Hydron Furan
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
VC	Voltamétrie Cyclique
$V_{\text{ext}}$	Potentiel externe
$Z_l$	La charge
$\psi$	Fonction d'onde
$\nabla\rho_\alpha$	Le gradient de la densité de spin $\alpha$
$\nabla\rho_\beta$	Le gradient de la densité de spin $\beta$
$\Delta G$	Enthalpie libre
$\Delta H$	Enthalpie
$\Delta S$	Entropie
$\rho$	Densité électronique
$\mu$	Potentiel chimique
$\eta$	Dureté chimique
$\omega$	Électrophilicité
$\chi$	Électronégativité

# *Introduction*

## *générale*

## Introduction générale

Le réarrangement haptotropique  $\pi$ - $\pi$  ; est la migration d'un fragment organométallique à partir d'un site de coordination  $\pi$  vers un autre d'un ligand polyènes ou polyaromatiques [1]. Ce type de réarrangement a été étudié expérimentalement et théoriquement dans plusieurs complexes organométalliques [2-5]. La plupart des études théoriques sont basées sur le réarrangement haptotropique  $\eta^6$ ,  $\eta^6$  du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  dans les complexes de naphthalène [6], mais les développements des recherches permettant d'obtenir d'autres systèmes aromatiques, tel que le phénanthrène avec les différents métaux de transition [7, 8].

L'étude des espèces chimiques-synthétiques ou naturelles ayant au moins une liaison covalente carbone-métal ou carbone-métalloïde présentant des activités biologiques, a été définie comme chimie bio-organométallique, ce terme a été utilisé pour la première fois en 1980 [9-12]. Le rôle du réarrangement haptotropique dans les activités ; comme biologique, optique et stéréochimique, des complexes organométalliques ; ont été mises en évidence dans les métallocènes du type  $[\text{MCp}_2\text{X}_2]$ , (M=Ti, V, Nb and Mo, et X=Halide) [13-18]. Ce type de réarrangement peut également affecter les propriétés dynamiques des ligands aromatiques et sur les processus catalytiques impliquant les arènes [19, 20].

Le déplacement haptotropique du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  au travers de l'hormone d'estradiol produit deux isomères stables alpha et beta possédant des actions hormonales très différentes [21].

Notre projet de recherche cible l'étude mécanistique du réarrangement haptotropique  $\pi$ - $\pi$ , dans les complexes à ligands fluorényles ; synthétisés par l'équipe P. M. Treichel et F. Ullmann, où l'étude électrochimique du réarrangement haptotropique a été traitée [22-26].

Dans notre étude, trouver une corrélation entre activité biologique, propriété chimique et structure électronique dans les composés étudiés ; est largement souhaitée.

La bio-réponse des complexes peut donner des résultats sur les différents types des interactions entre le bioactif et le récepteur ; tel que les forces électrostatiques, la liaison hydrogène. Certains propriétés électrostatiques, tel que l'affinité électronique, les énergies des orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs peuvent être liés aux propriétés expérimentales, comme les potentiels d'oxydo-réduction. Les potentiels redox fournissent des informations sur la corrélation entre la facilité d'oxydation ou de réduction et l'activité biologique [27-31].

Tous les calculs effectués sur le réarrangement haptotrope  $\pi$ - $\pi$  dans les complexes à ligands fluorényles substitués et non substitués, sont basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) [32].

Nous présentons dans le premier chapitre l'étude de l'influence de la migration haptotrope de chaque fragment métallique sur la réactivité et les propriétés physicochimiques dans les complexes  $(C_{13}H_9)ML$ , ( $M=Mn, Cr$  et  $Fe$ ), ( $L=(CO)_3$  et  $Cp$ ).

Le second chapitre porte sur l'étude structurale et l'analyse des mécanismes réactionnels dans les complexes  $(\eta^5\text{-}9\text{-}R\text{-}C_{13}H_8)Mn(CO)_3$ ,  $R=Bu^t$  et  $Ph$ .

Enfin, une analyse géométrique, mécanistique et spectroscopique dans les complexes de l'hexaméthylheptalènechrometricarbonyle.

## Références

- [1] BE Mann. Chem Soc Rev., 1986, 15, 167.
- [2] (a) Y Oprunenko, S Malyugina, P Nesterenko, D Mityuk, O Malyshev. J Organomet Chem., 2000, 42, 597;
- (b) KH Dötz, N Szesni, M Nieger, K Nattinen. J Organomet Chem., 2003, 58, 671.
- [3] A Albright, P Hofmann, R Hoffmann, CP Lillya, PA Dobosh. J Am Chem Soc., 1983, 105, 3396.
- [4] YF Oprunenko, I Gloriov, K Lyssenko, S Malyugina, D Mityuk, V Mstislavsky, H Günther, G Von Firks, M Ebener. J Organomet Chem., 2002, 656, 27.
- [5] S Ketrat, S Müller, M Dolg. J Phys Chem., 2007, 111, 6094.
- [6] YF Oprunenko, NG Akhmedov, DN Laikov, SG Malyugina, VI Mstislavsky, VA Roznyatovsky, YA Ustynyuk, NA Ustynyuk. J Organomet Chem., 1999, 583, 136.
- [7] KH Dötz, J Stendel, S Müller, M Nieger, S Ketrat, M Dolg. Organometallics., 2005, 24, 3219.
- [8] (a) JOC Jimenez-Halla, J Robles, M Sola. J Phys Chem., 2008, 112, 1202. erratum: J Phys Chem., 2008, 112, 7310;
- (b) JOC Jiménez-Halla, J Robles, M Sola. Organometallics., 2008, 27, 5230.
- [9] G Jaouen. Bioorganometallics., John Wiley & Sons: Germany, 2006.
- [10] G Jaouen, A Vessières. Transition metal carbonyl oestrogen receptor assay. Pure Appl Chem., 1985, 57, 1865.

- [11] S Top, G Jaouen, A Vessières, JP Abjean, D Davoust, CA Rodger, BG Sayer, MJ McGlinchey. Chromium tricarbonyl complexes of estradiol derivatives: differentiation of  $\alpha$  and  $\beta$  diastereoisomers using one- and two-dimensional NMR spectroscopy at 500 MHz. *Organometallics.*, 1985, 4, 2143.
- [12] G Jaouen, A Vessières, S Top, AA Ismail, IS Butler. Metal carbonyl fragments as a new class of markers in molecular biology. *J Am Chem Soc.*, 1985, 107, 4778.
- [13] H Kopf, P Kopf-Maier. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1979, 18, 477.
- [14] YF Oprunenko, SG Malyugina, NA Ustynyuk. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1988, 438 [*Bull Acad Sci USSR, Div Chem Sci (Engl. Transl.)*], 1988, 37, 357].
- [15] KH Dötz, R Dietz. *Chem Ber.*, 1977, 110, 1555; KH Dötz, *HC Jahr. Chem Record.*, 2004, 4, 61; KH Dötz, N Szesni, M Nieger, K Nattinen. *J Organomet Chem.*, 2003, 671, 58.
- [16] EP Kündig, V Desorby, C Grivet, B Rudolph, S Spichiger. *Organometallics.*, 1987, 6, 1173; RU Kirss, PM Treichel. *J Am Chem Soc.*, 1986, 108, 853.
- [17] Yu Oprunenko, I Gloriov, K Lyssenko, S Malyugina, D Mityuk, V Mstislavsky, H Günther, G von Firks, M Ebener. *J Organomet Chem.*, 2002, 656, 27.
- [18] MV Zabalov, IP Gloriov, YF Oprunenko, DA Lemenovskii. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2003, 1484 [*Int Ed Russ Chem Bull.*, 2003, 52, 1567].
- [19] ID Gridnev, OL Tok. In *Fluxional Organometallic and Coordination Compound*. M Gielen, R Willem, B Wrackmeyer. John Wiley and Sons: Chichester, 2004, 4, 41.
- [20] EL Muttarties, JR Bleeke, AC Sievert. *J Organomet Chem.*, 1979, 178, 197.
- [21] JM Hall, JF Couse et al. The multifaceted mechanisms of estradiol and estrogen receptor signaling. *J Biol Chem.*, 2001, 276, 36869.
- [22] PM Treichel, JW Johnson. *Inorg Chem.*, 1977, 16, 749.

- [23] F Ullmann, R Wurstemberger. Ber Dtsch Chem Ges., 1904, 37, 73.
- [24] FAL Anet, PMG Bavin. Can J Chem., 1956, 34, 991; PMG Bavin. Anal Chem., 1960, 32, 554
- [25] SV Kukharenko, LN Novikova, VV Strelets, NA Ustynyuk, AI Yarmolenko. Russ Chem Bull., 1994, 43, 5.
- [26] AI Yarmolenko, SV Kukharenko, LN Novikova and VV Strelets. Russ Chem Bull., 1995, 44, 6.
- [27] CG Wermuth. The Practice of Medicinal Chemistry Ed. Academic Press : New York, 1996.
- [28] AL Fernandez, RM Santo, M Reta, L Giacomelli, R Cattana, JJ Silber, M Risso, H Cerecetto, M Gonzalez, C Olea-Azar. Molecules., 2005, 10, 1208.
- [29] A Monge, JA Palop, A Lopez de Cerain, V Senador, JF Martinez-Crespo, Y Sainz, S Narro, E Garcia, M Gonzalez, E Hamilton, AJ Barker, ED Clarke, DT Greenhow. Hypoxia-Selective Agents Derived from Quinoxaline 1,4-Di-N-oxides. J Med Chem., 1995, 38, 1792.
- [30] FC De Abreu, PAL Ferraz, MOF Goulart. J Braz Chem Soc., 2002, 13, 19.
- [31] P Kovacic, LE Becvar. Curr Pharm Des., 2000, 6, 167.
- [32] EJ Baerends, DE Ellis, P Ros. Chem Phys., 1973, 2, 51.

# *Chapitre I*

## *Méthodes de calculs*

### *utilisées*

## I.1 Introduction

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de la mécanique statistique et des calculs des structures électroniques.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires
- Energies et structures des états de transition
- Fréquences de vibration
- Spectres IR et Raman
- Propriétés thermochimiques
- Energies de liaison
- Chemins réactionnels
- Orbitales moléculaires
- Charges atomiques
- Moments multipolaires
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- Polarisabilités et hyperpolarisabilités

- Potentiels électrostatiques et densités électroniques

Dans notre travail, Nous avons utilisé la méthode DFT (Density Functional Theory).

## **I.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Nous rappelons que ce système moléculaire est composé de  $N$  électrons soumis au potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  exercés par les noyaux de charge  $Z_I$ . La densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ .

En 1964, Hohenberg et Kohn [2], ont montré que l'énergie  $E$ , la fonction d'onde  $\Psi$  et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$ .

**Premier théorème de Hohenberg et Kohn :** Les propriétés de l'état fondamental du système ne dépendent que de la densité électronique totale et qu'en particulier l'énergie peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

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

**Second théorème de Hohenberg et Kohn :** Ce théorème permet d'introduire un principe variationnel, c'est-à-dire la densité électronique exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système.

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

$$E[\rho] = \int \rho(r) \cdot v(r) dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (2)$$

Ces deux théorèmes ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie  $E$  à partir de  $\rho$ , ni comment déterminer  $\rho$  sans déterminer, au préalable la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver  $E$  à partir de  $\rho$  [3]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté  $s$ , constitué par les  $N$  électrons non interagissant.

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

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

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + J_{KS}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (4)$$

$E_{XC}[\rho(r)]$  est appelée fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation.

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

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + J_{KS}[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (5)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation  $E_{XC}$ . Il faut chercher des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées.

### **I.3 L'approximation de la densité locale LDA :**

Hohenberg et Kohn ont montré que si  $\rho$  varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho_s]$  peut s'écrire comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r))dr \quad (6)$$

$\epsilon_{XC}$  : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (7)$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation). Ces approximations fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquence) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies des liaisons etc...

#### **I.4 L'approximation du gradient généralisé:**

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spins  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$ . L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized-gradient approximation), s'écrit alors:

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

Où

$f$  est une fonction des densités de spin et de leurs gradients  $\nabla \rho_\alpha$  et  $\nabla \rho_\beta$ .

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [4], PW (Perdew-Wang) [5] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [6]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange

B88 (Becke88), P (Perdew86) [7] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [8] sont construites de cette manière.

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés.

### **I.5 Fonctionnelle hybride :**

Dans le cas d'un gaz d'électrons sans interaction, l'échange est évalué exactement par la théorie Hartree-Fock [9, 10] et la corrélation est nulle. Nous pouvons introduire le terme d'échange Hartree-Fock évalué sur les orbitales de Kohn-Sham  $\psi_i$ .

Les méthodes qui introduisent l'échange exact sont appelées méthodes hybrides. L'introduction de ce terme nécessite un calcul de type Hartree-Fock, pouvant devenir l'étape limitante du calcul de l'énergie. Ces fonctionnelles sont donc moins performantes en temps de calcul mais sont généralement plus précises.

Il existe plusieurs fonctionnelles hybrides : la fonctionnelle hybride B3LYP [11], PBE0 [12, 13] et B3 [14, 15]....etc.

### **I.6 Choix des types de fonctions de base :**

Le choix des fonctions de base représente un des critères les plus importants pour juger la qualité des calculs ab initio de la structure électronique. La série CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) par laquelle l'orbitale moléculaire de Hartree-Fock est approchée, doit présenter une convergence assez rapide. Les fonctions de base doivent fournir une très bonne approche de la fonction d'onde exacte (à proximité des noyaux et à grandes distances) et leur nombre ne doit pas être élevé.

En pratique, deux fonctions mathématiques sont généralement utilisées pour ces calculs ab initio [16] : les fonctions de Slater et les fonctions Gaussiennes.

### **I.6.1 Les orbitales de type Slater (STO) :**

La forme analytique des fonctions de Slater [17] est donnée par :

$$\Phi_{n',l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (9)$$

$r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron.

Où :  $n'$ ,  $l$  et  $m$  sont, respectivement, le nombre quantique effectif, angulaire et azimutal.

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  représentent les harmoniques sphériques correspondantes.

$N$  est une constante de normalisation donnée par :

$$N = \frac{(2\zeta)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad (10)$$

$\zeta$  est l'exposant de l'orbitale de Slater, défini par :

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n'a_0} \quad (11)$$

$Z_{\text{eff}}$  : est la charge nucléaire effective, telle que :  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ ,  $Z$  est le numéro atomique.

$\sigma$  : la constante d'écran qui tient compte de la répulsion des autres électrons.

On distingue plusieurs types de base STO :

- ✓ Les bases minimales Simple-Zeta (SZ)

Chaque Orbitale Atomique (de cœur et de valence) est représentée par une seule STO.

Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.

✓ Les bases N-Zeta

Chaque orbitale atomique est représentée par N fonctions STO, tel que N=D, double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ), Q (quadruple), ..., ou de type Split-valence-N-Zéta (SV-NZ) où l'orbitale interne est représentée par une seule Slatérienne et les orbitales de valence sont représentées par N Slatériennes.

✓ Les bases étendues polarisées

Ces bases contiennent en plus des fonctions qui représentent les orbitales de cœur et de valence, des fonctions dites de polarisation c'est-à-dire des orbitales 'p' sur l'atome d'hydrogène et des orbitales 'd' sur les atomes lourds des deuxième et troisième périodes.

L'avantage de ces fonctions de Slater (STO) est la très bonne description de la fonction d'onde exacte (au voisinage du noyau et à grandes distances) et un petit nombre de fonction approche la limite de Hartree-Fock. Cependant, bien que plus faciles à utiliser, elles présentent tout de même des inconvénients pour le calcul numérique (intégrations multicentriques délicates) et leur usage n'est pas très répandu.

### **I.6.2 Les orbitales de type gaussiennes (GTO) :**

La forme analytique des fonctions gaussiennes (GTO) de Boys [18] est donnée par :

$$\chi_{nlm} = N r^{n-1} \exp(-\xi r^2) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (12)$$

où N est une constante de normalisation, les termes  $Y_{l,m}$  représentent les harmoniques sphériques correspondantes.

Le principal avantage de ces fonctions est que les intégrales utilisées lors des calculs peuvent être calculées de manière explicite, sans avoir recours à des intégrations numériques intermédiaires. Par contre, leur principal défaut se situe au voisinage du noyau (dérivée nulle en  $r=0$ ), ce qui peut entraîner d'importantes erreurs, notamment sur l'évaluation de l'énergie potentielle : électrons-noyaux.

Pour corriger ce problème, il est donc nécessaire d'utiliser non pas de simples gaussiennes en guise d'orbitales atomiques, mais des combinaisons linéaires de gaussiennes.

Il existe un grand nombre de base de fonctions gaussiennes mises au point par Pople, Huzinaga, Dunning, ..., etc [19-27].

En pratique, nous utilisons des bases de gaussiennes contractées. La nomenclature usuelle est celle qui a été définie par Pople [19] :

**a. Les bases STO-NG :**

Ce sont des bases minimales [22,23] où chaque orbitale atomique (STO) est approchée par une combinaison linéaire de N gaussiennes (GTO).

**b. Les bases N-M1G :**

Elles sont appelées aussi bases K-LMG (K, L, M sont des entiers naturels), ce sont des bases où les orbitales de cœur (type s) sont représentées par une contraction de K gaussiennes et les orbitales de valence (type s et p) par une contraction de L gaussiennes augmentées de M gaussiennes isolées à caractère plus diffus.

**c. Les bases N-M1G\*(\*) :**

Ce sont des bases [26] polarisées obtenues en complétant les bases N-M1G par des orbitales 'd' sur chaque atome lourd (N-M1G\*) plus éventuellement des orbitales 'p' pour l'atome d'hydrogène (N-M1G\*\*).

**d. Les bases diffuses :**

Sont désignées par un signe + (ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium) [28].

Dans notre travail, Nous avons utilisé le programme ADF qui dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation et permet également d'incorporer les effets relativistes au sein des calculs soit par le biais d'une approche scalaire soit par l'inclusion des termes de spin-orbit [29].

Les bases utilisées par ADF sont des orbitales de type Slater dont la gamme varie de la base minimale à la qualité type QZ4P (base Quadruple Zeta associée à quatre fonctions de polarisation contribuant à déformer le nuage électronique).

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

## **I.7 Etats excités-théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) :**

La détermination des transitions électroniques mettent en jeu une réorganisation du nuage électronique de la molécule. Deux types de méthodes sont les plus utilisés : des calculs de type d'interaction de configurations (IC) et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).

La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules, en particulier les molécules de tailles moyennes ou grandes, est une tâche ardue pour les méthodes de calcul théorique. La théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn-Sham a montré son efficacité pour atteindre un grand nombre de propriétés de l'état fondamental avec une précision qui peut rivaliser avec des méthodes ab initio corrélées beaucoup plus coûteuses. Par ailleurs, Gunnarsson et Lundqvist [30] ont prouvé que l'existence du théorème de Hohenberg-Kohn pouvait être étendue aux états non-dégénères les plus bas en énergie de chaque représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule.

Pour atteindre tous les états excités, la possibilité d'étendre les succès de la DFT au traitement des excitations moléculaires est à présent très prometteuse. La TDDFT [31-33] est une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul des spectres d'excitations électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) [34], qui est une extension des idées et des techniques développées dans le cadre statique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle nous permet de décrire la situation plus générale d'un système de charges et de spins soumis à l'action de champs externes variables au cours du temps.

En TDDFT, les énergies des orbitales sont très sensibles aux détails de la surface de potentiel. Ainsi le mauvais comportement des fonctionnelles LDA et GGA aux grandes distances peut poser des problèmes. Ces problèmes ne sont pas très importants si l'on traite les excitations de basses énergies des électrons de valence mais les énergies des états diffus de la partie basse du spectre sont souvent sous estimées. Pour les mêmes raisons, les énergies d'excitations sur les états Rydberg sont très mal reproduites.

Les énergies des excitations à transfert de charge sont trop basses en énergie d'au moins 1 eV. Dans des composés a longue chaine comme les polyenes et d'autres polymères conjugués, les erreurs sur les excitations à transfert de charge augmentent avec la taille de la chaine. Des travaux sont en cours pour corriger ce comportement [35].

L'avantage de cette méthode réside dans la simplicité de son implémentation en comparaison des autres méthodes de la chimie quantique comme par exemple, Hartree-Fock dépendant du temps (TD-HF) ou bien la méthode de l'interaction de configurations (IC).

## Références

- [1] L de Broglie. Ann Physik., 1925, 3, 22.
- [2] P Hohenberg, W Kohn. Phys Rev., 1964, 136, 864.
- [3] W Khon, LJ Sham. Phys Rev., 1965, 140, 1133.
- [4] AD Becke. Phys Rev., 1988, 38, 3098.
- [5] JP Perdew, K Burke, Y Wang. Phys Rev., 1996, 54, 16533-16539.
- [6] C Adamo, V Barone. J Chem Phys., 1998, 108, 664.
- [7] JP Perdew, Y Wang. Phys Rev., 1986, 33, 8800-8802.
- [8] JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. Phys Rev Lett., 1996, 77, 3865-3868
- [9] DR Hartree. Proc Cambridge Phil Soc., 1928, 24, 89.
- [10] V Fock, Z Physik., 1930, 61, 126.
- [11] PJ Stevens, JF Devlin, CF Chabalowski, MJ Frisch. J Phys Chem., 1994, 98, 11623.
- [12] JP Perdew, AD Burke, M Erzenhof. J Chem Phys., 1996, 105, 9982.
- [13] C Adamo, V Barone. J Chem Phys., 1999, 110, 6158.
- [14] AD Becke. J Chem Phys., 1993, 98, 1372.
- [15] AD Becke. Int J Quantum Chem Symp., 1994, 28, 625.
- [16] LC Allen, AM Karro. Rev Mod Phys., 1960, 32, 275.
- [17] JC Slater. Phys Rev., 1930, 36, 57; 1930, 42, 33.
- [18] SF Boys. Proc Roy Soc., 1950, 200, 542.
- [19] JR Lalanne. Structure Electronique et Liaison Chimique Ed., Masson : Paris, 1992.
- [20] S Huzinaga. J Chem Phys., 1977, 67, 5973.
- [21] TH Jr Dunning. J Chem Phys., 1970, 53, 2823.

- [22] WJ Hehre, RF Stewart, JA Pople. J Chem Phys., 1969, 51, 2657.
- [23] R Ditchfield, WJ Hehre, JA Pople. J Chem Phys., 1970, 52, 5001.
- [24] B Roos, P Siegbahn. Theor Chem Acta., 1970, 17, 199.
- [25] JA Pople. Modern Theoretical Chemistry. HF Schaefer Ed., New York, Plenum Press : 1977, 4.
- [26] PC Hariharan, JA Pople. Mol Phys., 1974, 27, 209.
- [27] T Clark, I Clark, I Chandrasekhar, GW Spitznagel, PVR Schleyer. J Comp Chem., 1983, 4, 294.
- [28] S Wilson. Electron Correlation in Molecules. Clarendon Press : Oxford, 1984.
- [29] GTe Velte, FM Bickelhaupt, EJ Baerends, C Fonseca Guerra, SJA Van Gisbergen, JG Snijders, T Ziegler. J Comp Chem., 2001, 22, 931.
- [30] (a) O Gunnarsson, BI Lundqvist. Phys Rev., 1976, 13, 4274.  
(b) O Gunnarsson, BI Lundqvist. Phys Rev., 1976, 15, 6006.
- [31] DJ Tozer, RD Amos, NC Handy, BO Roos. L Mol Phys., 1999, 97, 859.
- [32] EKV Gross, JF Dobson, M Petersilka, RF Nalewajski. In Density Functional Theory. Ed., Springer : Heidelberg, 1996.
- [33] ME Casida, C Jamorski, KC Casida, DR Salahub. J Chem Phys., 1998, 108, 4439.
- [34] JP Perdew, A Ruzsinsky, J Tao, VN Staroverov, GE Scuseria, GI Csouka. J Chem Phys., 2005, 123, 062001.
- [35] (a) A Dreuw, JL Weisman, M Head-Gordon. J Chem Phys., 2003, 119, 2943.  
(b) DJ Tozer. J Chem Phys., 2003, 119, 12697.

# *Chapitre II*

*Etude théorique des*

*réarrangements*

*haptotropiques  $\pi$ - $\pi$  inter-cycle*

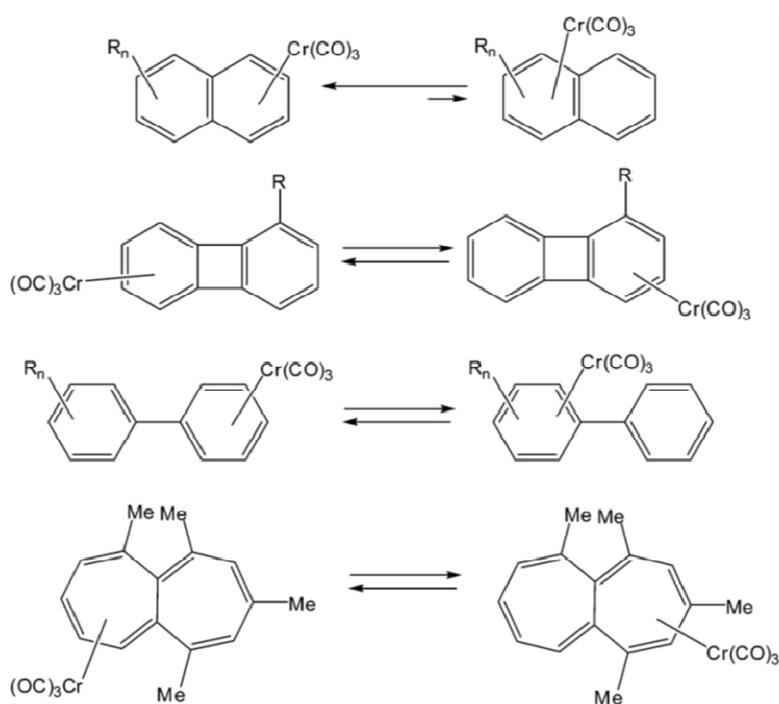
*dans les composés à activité*

*biologique*

## II.1 Introduction

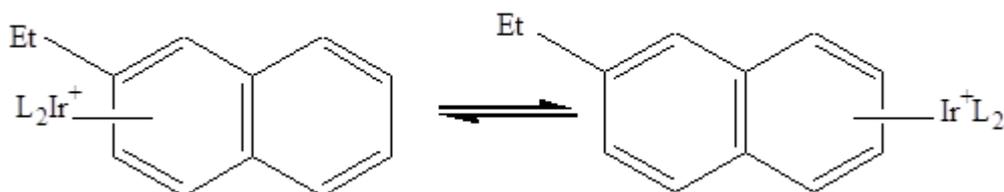
En l'an 2000, Oprunenko a publié une revue où il a fait une mise au point des résultats obtenus dans le réarrangement haptotropique inter-cycle [1]. Ce type de réarrangement est la migration haptotropique d'un fragment métallique d'un cycle aromatique à un autre.

Dans la majorité des études expérimentales des réarrangements haptotropiques inter-cycle, le fragment organométallique  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  est omniprésent [2-4].



**Figure II-1:** Réarrangements haptotropiques inter-cycle de  $\text{Cr}(\text{CO})_3$

Le réarrangement haptotropique inter-cycle se trouve dans les complexes avec des différents métaux de transition [5-12], dans les complexes de naphthalène d'iridium et du thallium de type  $\eta^4$ ,  $\eta^5$  [13, 14].



**Figure II-2:** Migration haptotropique inter-cycle  $\eta^4$ ,  $\eta^5$  dans le naphthalène d'iridium

Les complexes  $(C_{13}H_9)ML$ , ( $M=Mn, Cr$  et  $Fe$ ), ( $L=(CO)_3$  et  $Cp$ ) synthétisés par l'équipe P. M. Treichel et J. W. Johnson [15], feront l'objet de recherche de ce chapitre. L'étude électrochimique du réarrangement haptotropique de ces complexes a été traitée par l'équipe A. I. Yarmolenko et al. [16].

Notre approche théorique débute par une étude thermodynamique des mécanismes réactionnels des trois complexes. Ensuite, nous poursuivons notre analyse par un calcul des indices d'aromaticité HOMA et FLU des structures complexés et non complexés de chaque mécanisme, suivi par une étude des descripteurs physicochimiques et des descripteurs quantiques.

L'analyse rationnelle du mécanisme du réarrangement haptotropique inter-cycle a pour objectif la compréhension du phénomène et par suite voire son effet sur les propriétés en particulier l'activité biologique des trois composés.

En dernier, une étude spectroscopique sera effectuée pour déterminer les propriétés optiques des trois complexes.

## II.2 Réactions d'oxydo-réduction

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

Les réactions redox des complexes des métaux de transition seront impliquées d'une façon ou d'autre dans les autres types de réactions. Nous distinguerons, comme l'a fait Taube dès 1953 [17]. Les réactions redox sont essentielles non seulement sur le plan fondamental mais aussi pour leur applications dans divers domaines : matériaux moléculaires, synthèse organique, catalyse et compréhension des processus biologiques.

Les réactions d'oxydo-réduction s'effectuent avec échange d'électrons. Les oxydants sont des corps susceptibles de fixer des électrons ; les réducteurs sont susceptibles de céder des électrons.

L'ensemble d'un oxydant et de son produit ou d'un réducteur et de son produit d'oxydation forme un système oxydant-réducteur ou couple redox.

### II.2.1 Demi-réaction d'oxydation

Equation dans laquelle les électrons sont à la droite de la flèche de la réaction.

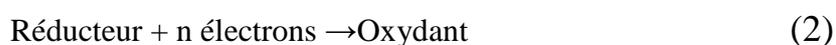


La substance qui donne un ou des électrons, en l'occurrence le réactif de la réaction, est nommée l'agent réducteur. Cette substance peut aussi être appelée substance oxydée.

## II.2.2 Demi-réaction de réduction

Lors d'une demi-réaction de réduction, un atome gagne un ou plusieurs électrons. A chaque fois qu'une substance gagne ou accepte un électron, son degré d'oxydation diminue.

Dans l'équation de cette demi-réaction, les électrons sont toujours partis des réactifs ; ils sont donc situés à la gauche de la flèche de l'équation.



La substance qui accepte des électrons, en l'occurrence le réactif de la réaction, est nommée l'agent oxydant. Cette substance peut aussi être appelée substance réduite.

## II.2.3 Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation relative d'un atome indique le nombre des électrons gagnés ou perdus lors de la réaction d'oxydo-réduction. Le nombre d'oxydation est toujours un nombre entier. Par convention, tous les éléments dans leur état fondamental ont un nombre d'oxydation de zéro. Il acquiert une valeur positive lors d'une perte d'électrons alors qu'il devient négatif lors d'une gagne d'électrons.

Le nombre d'oxydation augmente au moment d'une oxydation et inversement, il diminue lors d'une réduction.

## II.3 La théorie de l'état de transition

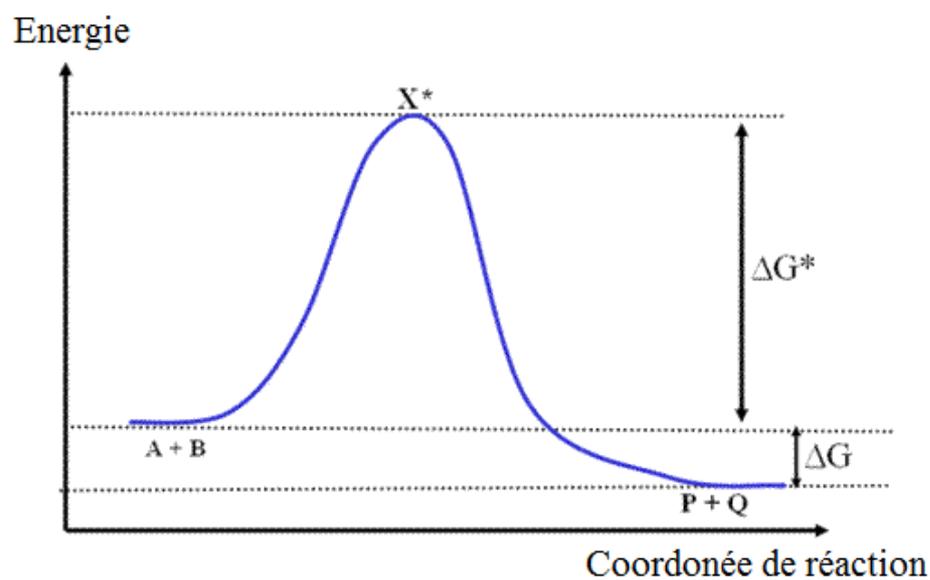
La théorie de l'état de transition a été formulée par Henry Eyring et M. G. Evans / M. Polany en 1935 [18] de manière indépendante. Cette théorie est utilisée en première lieu pour

comprendre de manière qualitative le déroulement des réactions chimiques. Elle postule l'existence d'un genre spécial d'équilibre chimique entre les réactifs et un complexe de transition activé.



$X^*$  symbolise le complexe activé.

Le diagramme de l'état de transition ou le diagramme du chemin réactionnel représenté dans la **Figure II-3** montre la variation de l'énergie potentiel du système en fonction de la coordonnée de réaction :



**Figure II-3:** Diagramme du chemin réactionnel de l'état de transition

Avec:

$\Delta G$ : La variation d'enthalpie libre (ou l'énergie libre de Gibbs) entre l'état initial et l'état final est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta G = E_{\text{produit}} - E_{\text{réactif}} \quad (3)$$

$\Delta G^*$ : La variation d'énergie libre de Gibbs entre l'état initial (réactif) et le complexe activé (état de transition), on peut exprimer  $\Delta G^*$  par:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \quad (4)$$

Où  $K^*$  est la constante de vitesse de décomposition du complexe activé est donnée par l'équation (5):

$$K^* = \frac{(X^*)}{(A)(B)} \quad (5)$$

La théorie de l'état de transition est connue sous les noms de "théorie du complexe activé", "théorie de la cinétique absolu" ou "théorie des cinétiques absolues de réaction".

## II.4 Computationnels détails

L'analyse structurale des complexes modèles :

-  $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$  : Complexe 1

-  $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3$  : Complexe 2

-  $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{FeCp}$  : Complexe 3

Tous les calculs ont été réalisés au niveau de la méthode DFT [19, 20] à l'aide du programme ADF (Amsterdam Density Functional) [21], la fonctionnelle GGA-PBE [22] et la base triple

zêta polarisé (TZP). Les effets relativistes de type ZORA (Zero-Order-Regular Approximation) [23] ont été utilisés pour tous les complexes étudiés.

Les trois complexes ont été optimisés, et la nature de chaque point stationnaire a été obtenue par un calcul de fréquence de vibration.

Dans tous les complexes, les mécanismes réactionnels ont été déterminés à partir d'un calcul de transite linéaire (TL). Dans chaque composé, nous avons déterminé les états de transition avec une seule fréquence imaginaire.

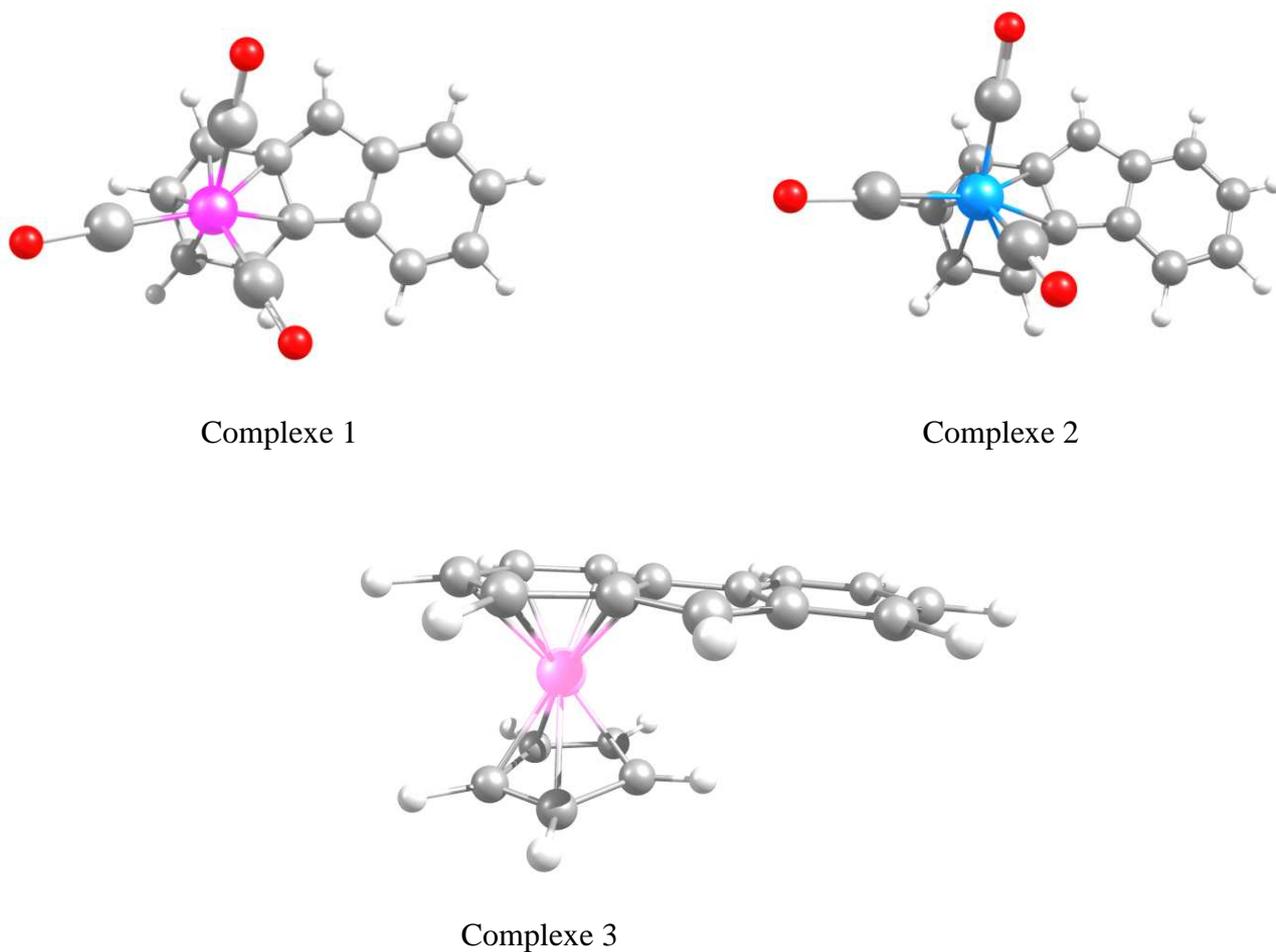
Le calcul des paramètres thermodynamiques a été déterminé à l'aide du programme de calcul quantique Gaussian 09 [24].

Les propriétés optiques calculées au moyen de l'approche théorique TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) [25-27].

## **II.5 Résultats et discussion**

Les géométries des complexes du ligand fluorényle de type  $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ML}$  avec (M=Mn, Cr et Fe), (L=(CO)<sub>3</sub> et Cp) sont optimisées avec contrainte de symétrie.

Les structures des géométries optimisées sont représentées dans la **Figure II-4**.



**Figure II-4:** Géométries optimisées des trois complexes 1, 2 et 3

### II.5.1 Analyse des charges

L'analyse des charges atomiques nettes dans les trois complexes sont obtenus par une analyse de Hirshfeld [28].

L'existence des charges positives sur les trois métaux et des charges négatives sur les atomes de carbone du cycle benzénique, indiquent l'existence d'une liaison ionique entre les trois fragments métalliques et les atomes de carbone du cycle benzénique.

**Tableau II-1:** Les charges de Hirshfeld des trois complexes

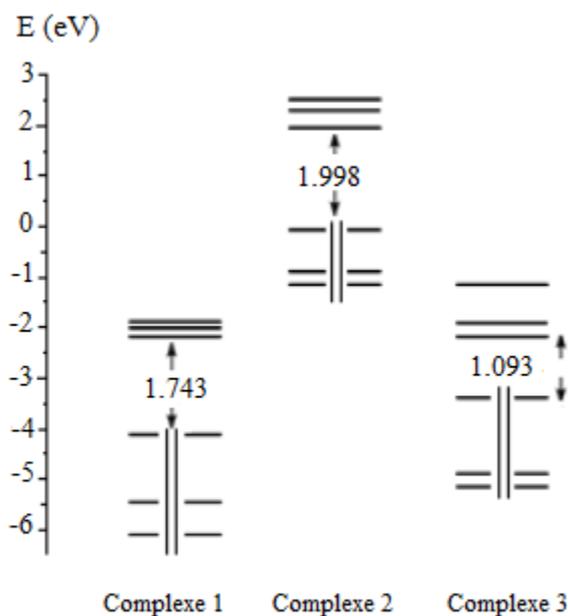
<b>Complexe 1</b>			
Mn	C(Bz)	C(CO)	O
0.062	-0.173	0.305	-0.322
<b>Complexe 2</b>			
Cr	C(Bz)	C(CO)	O
0.290	-0.395	-0.041	-0.605
<b>Complexe 3</b>			
Fe	C(Bz)	C(Cp)	
0.110	-0.204	-0.186	

D'après le **Tableau II-1**, on constate que le chrome possède la charge positive la plus élevée, signifie que la liaison ionique dans le complexe du chrome est la plus forte.

## II.5.2 Analyse orbitale

Les diagrammes orbitales moléculaires (OM) obtenus en DFT montrent un large écart énergétique entre les orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs (1.743 eV, 1.998 eV et 1.093 eV) dans les complexes 1, 2 et 3, respectivement (voir **Figure II-5**), ceci traduit la grande stabilité des trois complexes.

Expérimentalement, l'équipe A. I. Yarmolenko et al. [16] a montré que la réduction à un électron devrait être facile dans ce type des complexes. Les calculs théoriques prévoient que la réduction à un ou deux électrons n'est pas à envisager, car elle amène à des composés instables (**Figure II-5**). Contrairement à la réduction, le processus d'oxydation à deux électrons sera possible et donnera des gaps énergétiques de 1.331 eV, 0.824 eV et 1.467 eV des complexes 1, 2 et 3, respectivement (voir **Figure II-5**). Le complexe 2, possède des orbitales moléculaires occupées hautes en énergie, par conséquent son énergie d'oxydation sera la plus faible.

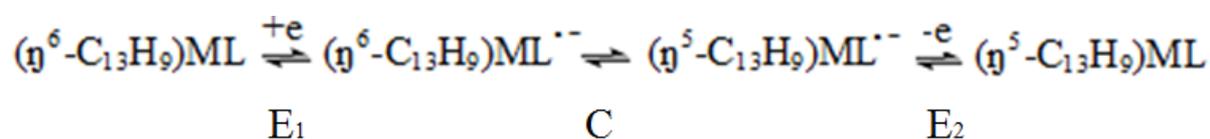


**Figure II-5:** Diagrammes orbitaux en DFT des complexes 1, 2 et 3

### II.5.3 Etude mécanistique du réarrangement haptotropique $\pi$ - $\pi$ inter-cycle $\eta^6, \eta^5$

A. I. Yarmolenko et al. [16] proposent un mécanisme réactionnel du réarrangement haptotropique  $\pi$ - $\pi$  inter-cycle  $\eta^6, \eta^5$  par la méthode de voltammétrie cyclique [29].

Le mécanisme réactionnel est décrit par un schéma catalytique de type  $E_1CE_2$ :



**Schéma 1**

Avec M= Mn (mécanisme 1), M=Cr (mécanisme 2) et M=Fe (mécanisme 3).

L= CO et Cp.

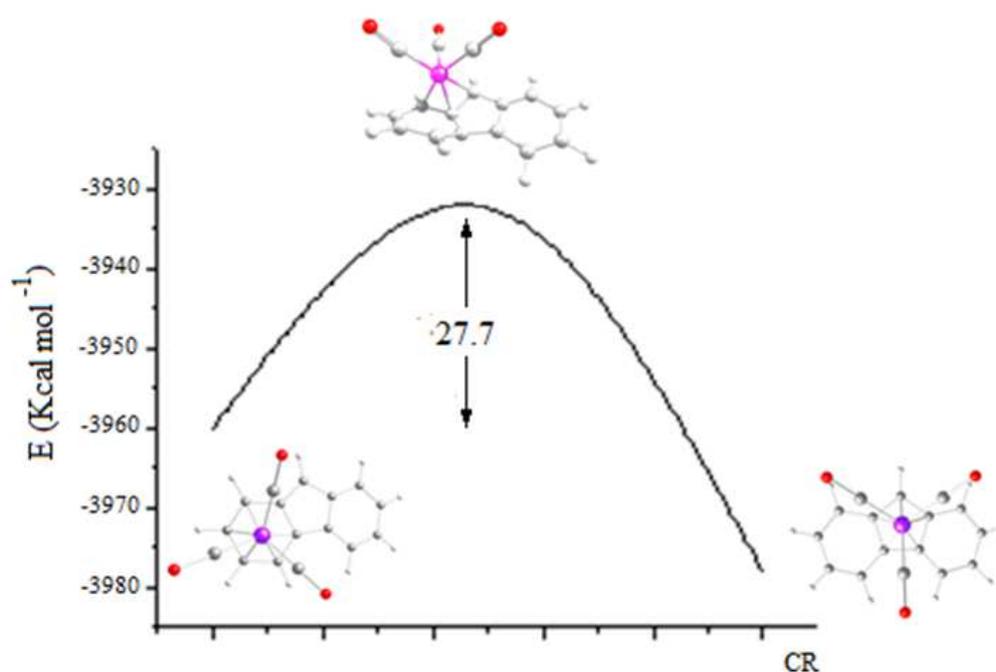
E<sub>1</sub> : La première étape électrochimique, réversible et correspond à la formation d'un radical anionique à 19 électrons (**Schéma 1**).

C : Est une étape chimique, où le radical  $[(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ML}]^\cdot$  suite à un réarrangement haptotropique  $\pi$ - $\pi$  inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  appelée "réaction d'isomérisation haptotropique" conduit à la formation d'un autre radical anionique à 19 électrons.

E<sub>2</sub> : La deuxième étape électrochimique correspond à la formation du produit final par une oxydation réversible rapide à un électron du radical  $[(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ML}]^\cdot$ .

### II.5.3.1 Réarrangement haptotropique $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 1

La migration haptotropique inter-cycle du fragment métallique  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  conduit à la formation d'un état de transition de coordination  $\eta^3$ . L'énergie d'activation dans ce complexe est  $27.7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Le profil énergétique est illustré dans la **Figure II-6**.

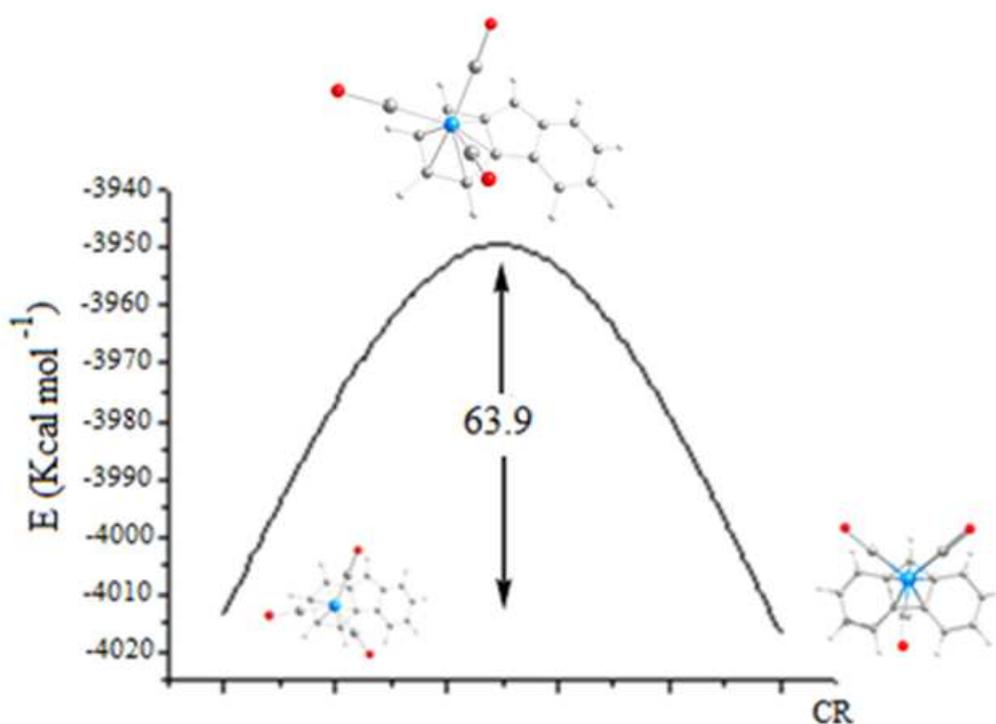


**Figure II-6:** Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  dans le complexe 1

### II.5.3.2 Réarrangement haptotropique $\eta^6$ , $\eta^5$ dans le complexe 2

Le réarrangement haptotropique du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  a été étudié expérimentalement et théoriquement dans plusieurs composés organométalliques, tels que dans le phénanthrène, le benzonaphtofurane [30-35]...etc.).

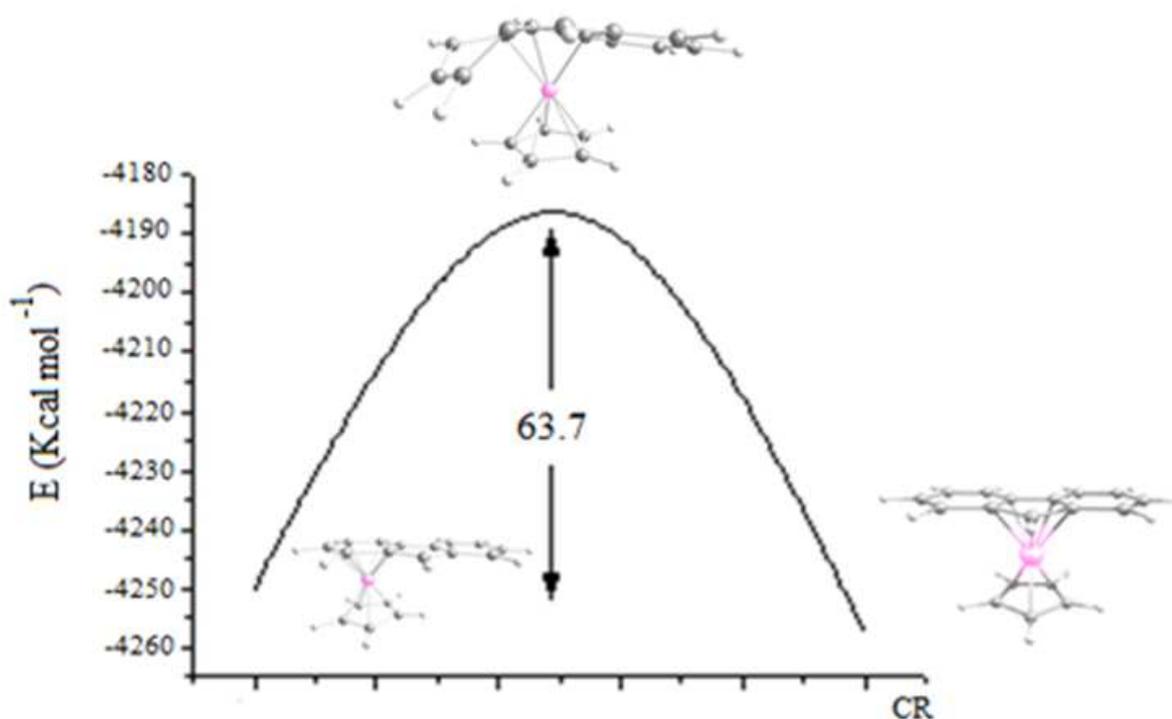
La migration haptotropique  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  est réalisée moyennant une énergie de  $63.9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Cette barrière énergétique est deux fois plus élevée que celle du composé au manganèse (voir **Figure II-7**). L'état de coordination du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  montre une hapticité  $\eta^6$ .



**Figure II-7:** Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  dans le complexe 2

### II.5.3.3 Réarrangement haptotropique $\eta^6, \eta^5$ dans le complexe 3

Le mécanisme réactionnel dans ce composé nécessite une énergie d'activation de 63.7 Kcal.mol<sup>-1</sup>, très proche de celle obtenue dans le mécanisme 2, ce n'est pas étonnant dans ce cas aussi la distorsion de la structure à l'état de transition est élevée. L'hapticité est  $\eta^3$ . Le profil énergétique de ce mécanisme est représenté dans la **Figure II-8**.



**Figure II-8:** Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6, \eta^5$  dans le complexe 3

Le passage haptotropique du fragment  $Mn(CO)_3$  du réactif à l'état de transition conduit à la formation d'une distorsion du complexe 1 par une petite variation de l'angle de pliage  $\theta$  ( $5^\circ$ ) formé par les centres des trois cycles ( $C_6-Cp-C_6$ ) du ligand fluorényle, et de  $3^\circ$  lors du passage de l'état de transition à produit (voir **Tableau II-2**). Ces petites variations de ce descripteur géométrique expliquent probablement la petite valeur de l'énergie d'activation nécessaire

pour effectuer le mécanisme réactionnel 1, c'est-à-dire la facilité du réarrangement haptotropique du complexe 1.

La migration haptotropique du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  du réactif vers l'état de transition conduit à une variation de l'angle  $\theta$  entre les trois cycles du ligand fluorényle ( $\text{C}_6\text{-Cp-C}_6$ ) par  $15^\circ$  (voir **Tableau II-2**). Le pliage de la structure lors du passage par l'état de transition est très prononcé est quantifié par  $15^\circ$  et explique la valeur élevée de l'énergie d'activation de ce mécanisme (**Figure II-7**).

**Tableau II-2:** Angle de pliage  $\theta$  ( $^\circ$ ) entre les centres des trois cycles ( $\text{C}_6\text{-Cp-C}_6$ ) du ligand fluorényle

Mécanisme	Réactifs	États de transition	Produits
Mécanisme 1	142	147	144
Mécanisme 2	150	135	149
Mécanisme 3	152	137	144

## II.5.4 Etude thermodynamique

Les transformations réelles sont irréversibles et leur déroulement dépend de la façon de procéder. Elles ne sont donc pas modélisables mathématiquement et le calcul des grandeurs thermodynamiques qui leur sont associées, est impossible. Néanmoins, si cette grandeur est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial d'équilibre. Pour calculer cette variation il suffit alors d'imaginer une transformation réversible, partant du même état initial pour aboutir au même état final que pour la transformation réelle. Cette transformation réversible est caractérisée par une succession d'états d'équilibres. Elle est modélisable mathématiquement et sa variation est donc calculable.

La température joue sur les équilibres et sur les cinétiques. En ce qui concerne les équilibres, il suffit de reprendre les expressions de la théorie de l'état de transition mais en considérant maintenant une réaction réversible "classique", le tout à l'équilibre :

$$\Delta_r G = -RT \ln K_{eq} \quad (6)$$

Il suffit de rajouter :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (7)$$

Avec:

$\Delta_r H$ : enthalpie

et  $\Delta_r S$ : entropie

Les paramètres thermodynamiques du réarrangement haptotropique  $\pi$ - $\pi$  inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  des trois systèmes sont regroupés dans le **Tableau II-3**.

**Tableau II-3:** Paramètres thermodynamiques  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r H$  (en Kcal.mol<sup>-1</sup>)  
et  $\Delta_r S \times 10^{-3}$  (en Kcal.mol<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>) à 25°C dans les trois mécanismes

Mécanisme	$\Delta_r G$	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$
Mécanisme 1	-24.265	-22.155	7.468
Mécanisme 2	-5.275	-5.275	0.123
Mécanisme 3	-12.132	-12.132	2.302

On général, les paramètres thermodynamiques peuvent être donnent une explication sur le chemin d'un mécanisme réactionnel. L'objectif de cette étude est de déterminer une corrélation entre les paramètres cinétiques et thermodynamiques du mécanisme réactionnel.

La comparaison entre les paramètres cinétiques et thermodynamiques prouvé que le complexe 1 donne des meilleurs résultats, une petite énergie d'activation (27.7 Kcal.mol<sup>-1</sup>) et thermodynamiquement favorisé (voir **Tableau II-3**).

### II.5.5 Calcul des indices d'aromaticité

Le concept d'aromaticité est très important pour l'interprétation de la structure moléculaire, la stabilité, la réactivité et les propriétés magnétiques de certains complexes organiques et inorganiques [36, 37]. L'aromaticité n'est pas observable et leur définition quantitative n'est pas précise et n'est pas directement mesurable expérimentalement [38].

L'origine des propriétés aromatiques est la délocalisation cyclique de la distribution des électrons  $\pi$  [39].

Dans ce travail, nous allons étudier deux indices d'aromaticité HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) et FLU (Fluctuation aromatique), pour mesurer quantitativement les changements d'aromaticité après complexation du fragment métallique.

Tous les systèmes des cycles organiques utilisent l'indice HOMA défini par Kruszewski et Krygowski [40, 41] :

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (8)$$

n: Le nombre des liaisons

$\alpha$ : Est une constante et égale à 257.7

HOMA=0, pour les modèles non aromatiques. HOMA=1, pour les systèmes où toutes les liaisons sont égales à la valeur optimale  $R_{\text{opt}}=1.388 \text{ \AA}$ .

L'indice de la fluctuation aromatique FLU [42] utilisé pour calculer l'indice de la délocalisation obtenue par l'intégration double de la densité d'échange-corrélation des bassins atomiques définis par la théorie AIM (Atoms In Molecules) [43].

L'expression de DI (Delocalization Indexes) est :

$$\delta(A, B) = -2 \int_B \int_A \Gamma_{XC}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (9)$$

$$FLU = \frac{1}{n} \sum_{\text{Cycle } A-B} \left[ \left( \frac{V(B)}{V(A)} \right)^\alpha \left( \frac{\delta(A, B) - \delta_{\text{ref}}(A, B)}{\delta_{\text{ref}}(A, B)} \right) \right]^2 \quad (10)$$

n: Le nombre des atomes des cycles.

$$\delta_{\text{ref}}(A, B) = 1.4$$

V(A): La délocalisation globale de l'atome A.

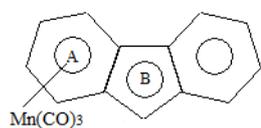
$$V(A) = \sum_{A \neq B} \delta(A, B) \quad (11)$$

et

$$\alpha = \begin{cases} 1 & V(B) > V(A) \\ -1 & V(B) \leq V(A) \end{cases} \quad (12)$$

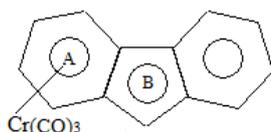
Les valeurs des indices d'aromaticité HOMA et FLU des trois complexes sont représentés dans les **Tableaux II-4, II-5 et II-6**, respectivement pour les complexes 1, 2 et 3.

**Tableau II-4:** Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe 1



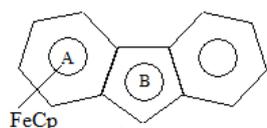
Indices	$C_{13}H_9$		$(\eta^6-C_{13}H_9)Mn(CO)_3$		$TS(\eta^6-C_{13}H_9)Mn(CO)_3$	
	A	B	A	B	A	B
HOMA	0.867	0.285	0.514	0.327	0.573	-0.064
FLU	0.973	0.960	1.001	0.995	1.009	1.000

**Tableau II-5:** Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe 2



Indices	$C_{13}H_9$		$(\eta^6-C_{13}H_9)Cr(CO)_3$		$TS(\eta^6-C_{13}H_9)Cr(CO)_3$	
	A	B	A	B	A	B
HOMA	0.867	0.285	0.551	0.308	0.457	0.330
FLU	0.973	0.960	0.970	0.976	0.946	0.937

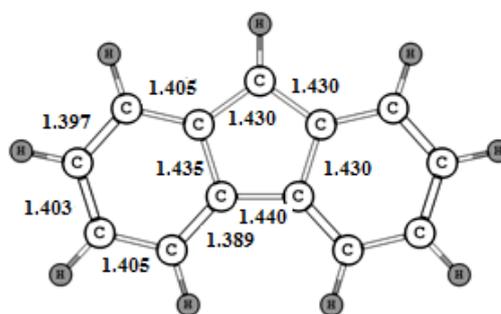
**Tableau II-6:** Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe 3



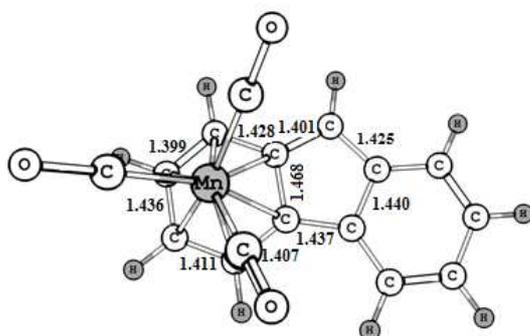
Indices	$C_{13}H_9$		$(\eta^6-C_{13}H_9)FeCp$		$TS(\eta^6-C_{13}H_9)FeCp$	
	A	B	A	B	A	B
HOMA	0.867	0.285	0.532	0.302	0.124	-0.049
FLU	0.972	0.960	0.961	0.977	1.083	0.997

Dans les trois systèmes analysés, les deux indices d'aromaticité indiquent une réduction dans l'aromaticité quand on va des systèmes libres aux systèmes coordonnés (voir **Tableaux II-4, II-5 et II-6**).

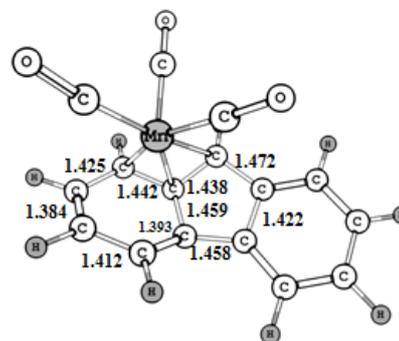
D'après les **Figures II-9, II-10 et II-11**, les distances C-C des cycles du ligand fluorényle augmentent quand on passe des systèmes non complexés aux systèmes complexés.



Ligand fluorényle ( $C_{13}H_9$ )

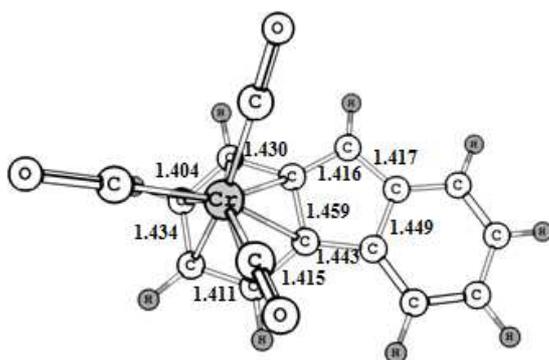


Réactif

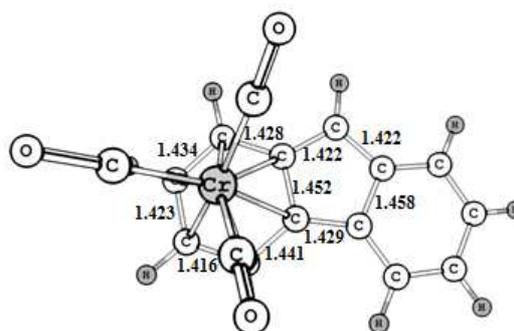


Etat de transition

**Figure II-9:** Variation des valeurs des distances C-C des cycles des géométries optimisées de réactif et de l'état de transition introduisant dans le réarrangement haptotropique  $\eta^6, \eta^5$  du complexe 1

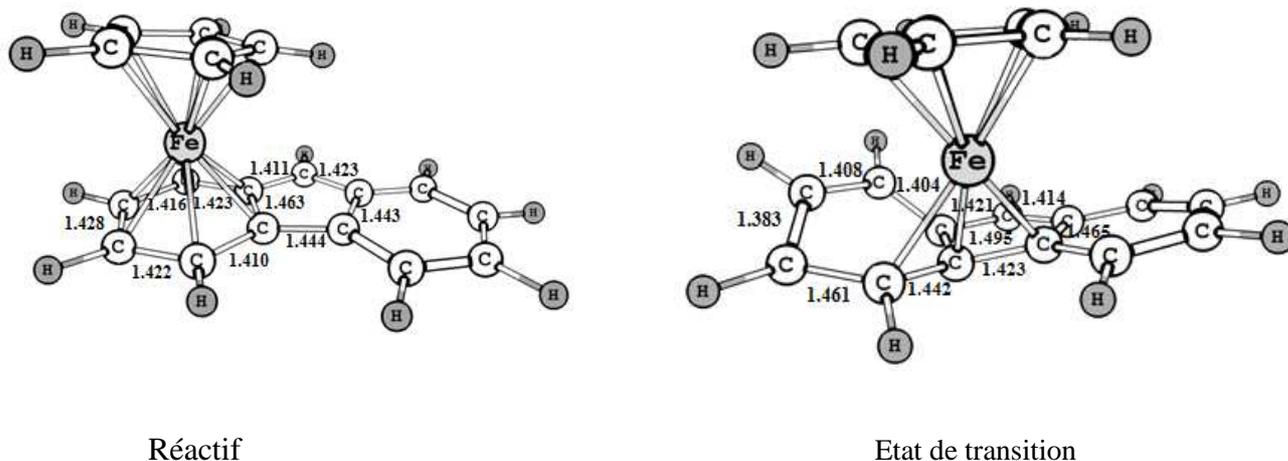


Réactif



Etat de transition

**Figure II-10:** Variation des valeurs des distances C-C des cycles des géométries optimisées de réactif et de l'état de transition introduisant dans le réarrangement haptotropique  $\eta^6, \eta^5$  du complexe 2



**Figure II-11:** Variation des valeurs des distances C-C des cycles des géométries optimisées de réactif et de l'état de transition introduisant dans le réarrangement haptotropique  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  du complexe 3

## II.5.6 Analyse des potentiels redox

### Le théorème de Koopman's

Bien que le théorème de Koopman's [44] a été initialement conçu pour calculer l'énergie de première ionisation d'une fonction d'onde Hartree-Fock [45, 46]. Ce théorème est une méthode basée sur l'utilisation des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour calculer la différence d'énergie due à la variation du nombre d'électrons dans un système, l'énergie d'ionisation d'une molécule est égale à l'énergie de l'orbitale moléculaire le plus haute occupée (HOMO) et l'affinité électronique est égale à l'énergie de l'orbitale moléculaire le plus basse vacante avec un signe moins (-). Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont calculées par la méthode DFT.

Une corrélation entre les potentiels redox et l'activité biologique de ces complexes est à envisager. A partir du **Schéma 1** et les **Figures II-6, II-7 et II-8**, on peut diviser le mécanisme réactionnel des trois complexes en deux étapes, la première étape correspond à une réduction réversible à un électron. La deuxième étape correspond à une oxydation réversible à un électron.

Dans les trois complexes, nous avons calculé les descripteurs physico-chimiques, les potentiels de réduction  $E_{red}$  des réactifs (énergie de LUMO), les potentiels d'oxydation  $E_{ox}$  des états de transition (énergie de HOMO) et les potentiels redox  $E_{redox}$ .

**Tableau II-7:** Potentiels redox (eV) des complexes 1, 2 et 3

Complexes	$E_{red}$	$E_{ox}$	$E_{redox}$
Complexe 1	-2.394	-4.430	0.540
Complexe 2	1.668	-5.262	-0.317
Complexe 3	-2.275	-3.552	0.640

Les résultats de calculs obtenus dans le **Tableau II-7** ont montré que le complexe 3 possède une grande activité biologique.

### II.5.7 Analyse des descripteurs de la réactivité chimique

Le potentiel chimique électronique ( $\mu = -\chi$ ) [47] est donné ci-dessous :

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (13)$$

Où:

E: L'énergie électronique

N: Le nombre d'électron du système

V(r): Le potentiel externe

En 1983, Parr et Pearson [48] identifient la dureté à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons :

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \quad (14)$$

Le théorème de Koopman's est une méthode basée sur l'utilisation des énergies des orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs pour calculer le potentiel chimique électronique et la dureté chimique respectivement :

$$\mu = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}) \quad (15)$$

$$\eta = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (16)$$

L'indice globale d'électrophilicité ( $\omega$ ) a été défini par Parr [48] et calculer à partir du potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et la dureté chimique ( $\eta$ ) :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (17)$$

Les valeurs des descripteurs de la réactivité chimique sont représentées dans le **Tableau II-8**.

**Tableau II-8:** Descripteurs de la réactivité chimique (eV)

Complexes	$\mu$	$\eta$	$\omega$	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Complexe 1	-3.265	0.871	6.121	-4.137	-2.394
Complexe 2	0.669	0.999	0.223	-0.330	1.668
Complexe 3	-2.821	0.546	7.287	-3.368	-2.275

Le potentiel chimique électronique et la dureté chimique sont expliquées par la plus haute énergie d'orbitale moléculaire HOMO, ceci signifie que le complexe 2 présente une grande capacité à donner les électrons. Ce résultat est comparable à ceux obtenus dans les diagrammes des orbitales moléculaires des trois complexes (**Figure II-5**), où le complexe 2 est qualifié de donneur d'électron.

Les valeurs de l'indice d'électrophilicité globale montrent que les complexes 1 et 3 sont de bons électrophiles.

### II.5.8 Spectres électroniques ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV) est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir à une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée pour l'étude quantitative des complexes des métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite les transitions entre l'état fondamental et l'état excité [50].

Lors de l'absorption de lumière de type UV ou visible, une molécule, un ion ou un complexe peut passer de son état électronique fondamental (de plus basse énergie) à un état électronique excité. En première approximation, une transition peut être vue comme le passage d'un électron de valence d'une orbitale vers une autre plus haute en énergie.

Les spectres UV-Visible sont des spectres d'absorption qui relient l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres UV-Visible des trois complexes sont obtenus par des calculs au moyen de la méthode TD-DFT employant le modèle de potentiel SAOP (Statistical Average of Orbital Potentials).

Les spectres d'absorption UV-Visible calculés pour les trois complexes sont représentés dans les **Figures II-12, II-14 et II-16**, respectivement.

Pour le complexe du manganèse, le spectre UV-Visible est situé dans l'intervalle [223-627 nm] de longueur d'onde et présente trois bandes d'absorption différentes dans leurs intensités (voir **Figure II-12**).

La première bande d'absorption se situe dans l'intervalle [223-280 nm]. Elle résulte des excitations électroniques des orbitales moléculaires HOMOs (-1, -2, -5, -5, -4, -5, -5) vers les LUMOs (+7, +4, +1, +3, +1, +2, +4), respectivement (voir **Tableau II-9**). Ces excitations

électroniques dans ces orbitales moléculaires sont localisés sur le fragment métallique et le ligand fluorényle.

**Tableau II-9:** Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le complexe 1

Energie (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Composition %
5.073	244.391	0.073	25.3 HOMO-5→LUMO+4
4.923	251.809	0.025	11.9 HOMO-5→LUMO+2
4.843	255.985	0.023	21.4 HOMO-4→LUMO+1
4.831	256.594	0.035	43.4 HOMO-5→LUMO+3
4.761	260.413	0.058	16 HOMO-5→LUMO+1
4.683	264.709	0.031	25.5 HOMO-2→LUMO+4
4.575	270.998	0.037	26 HOMO-1→LUMO+7
4.202	295.052	0.067	67.7 HOMO-1→LUMO+6
4.086	303.369	0.030	47.2 HOMO→LUMO+10
3.984	311.159	0.094	45.5 HOMO-1→LUMO+5
3.962	312.933	0.059	69.7 HOMO-1→LUMO+4
2.982	415.732	0.021	78.3 HOMO→LUMO+6

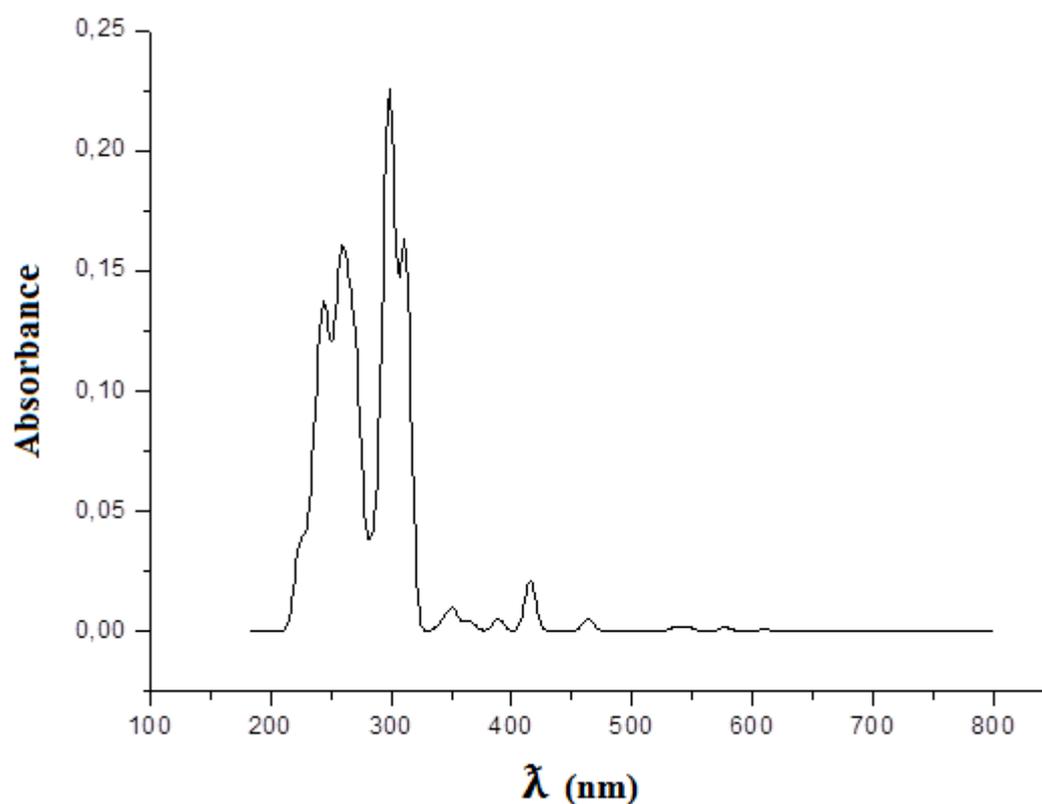
Les transitions électroniques dans cette bande d'absorption sont de type LMCT (Ligand Metal Charge Transfer). La transition électronique de la HOMO-5 vers la LUMO+2 est du type ICT (Intra charge Transfer) (voir **Figure II-13** et **Tableau II-9**).

La deuxième bande est plus intense comparé avec la première bande. Cette dernière est située dans la région [290-320 nm]. Les excitations électroniques correspondent à des transitions électroniques suivantes:

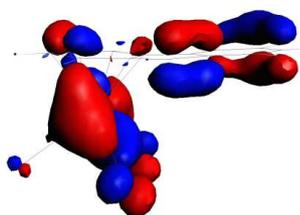
HOMO-1 → LUMO+4 et HOMO-1 → LUMO+5 sont de type LMCT.

HOMO → LUMO+10 et HOMO-1 → LUMO+6 sont de type ICT.

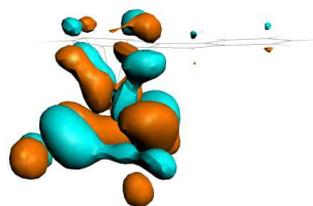
La dernière bande d'absorption se positionne à 415 nm et considérée comme une transition électronique faible en intensité avec une composition très élevée (78.3%) (**Tableau II-9**). Elle résulte de l'excitation électronique de l'orbitale moléculaire HOMO vers l'orbitale moléculaire LUMO+6. La transition électronique est de type LMCT (**Figure II-13**).



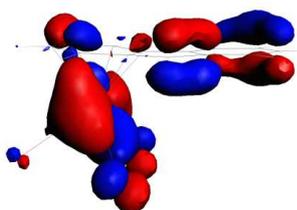
**Figure II-12:** Spectre d'absorption UV-Visible du complexe 1



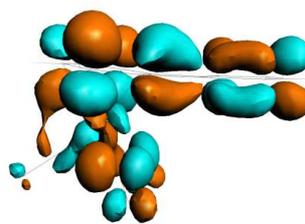
**HOMO-5**



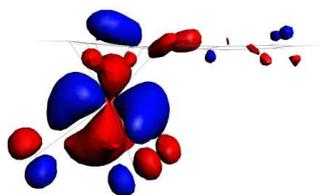
**LUMO+4**



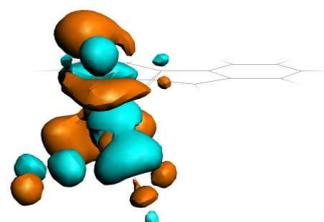
**HOMO-5**



**LUMO+2**

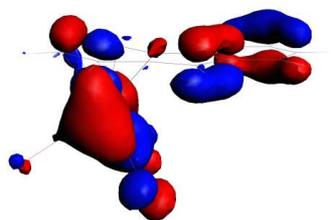


**HOMO-4**

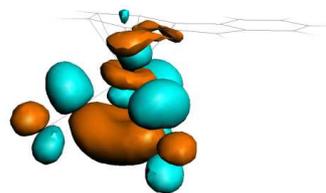


**LUMO+1**

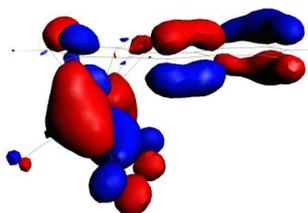
**Figure II-13:** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 1



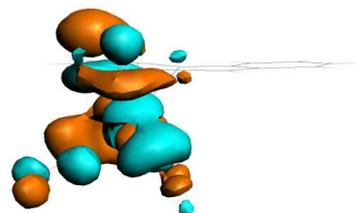
**HOMO-5**



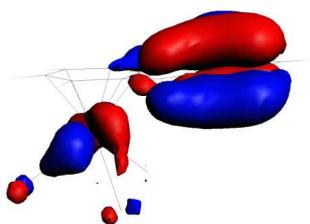
**LUMO+3**



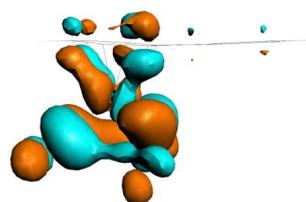
**HOMO-5**



**LUMO+1**

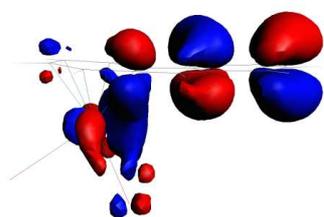


**HOMO-2**

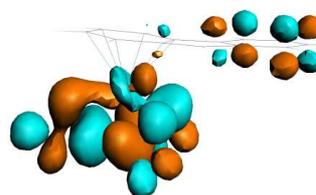


**LUMO+4**

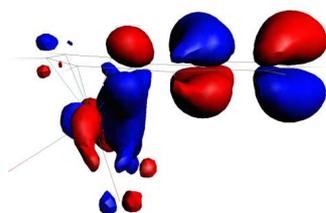
**Figure II-13 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 1



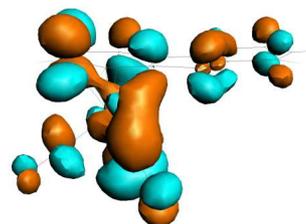
**HOMO-1**



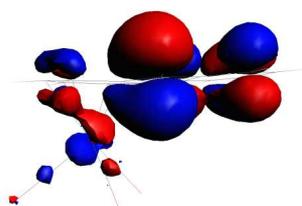
**LUMO+7**



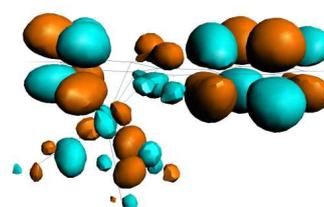
**HOMO-1**



**LUMO+6**

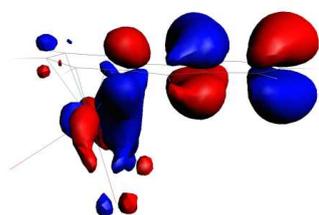


**HOMO**

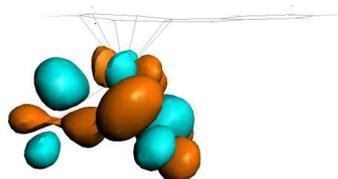


**LUMO+10**

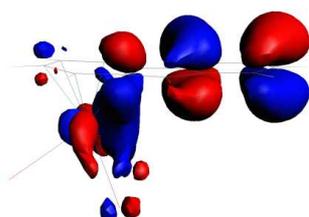
**Figure II-13 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 1



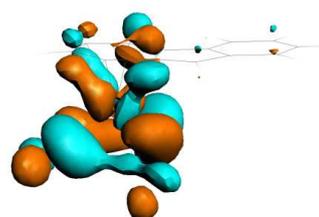
**HOMO-1**



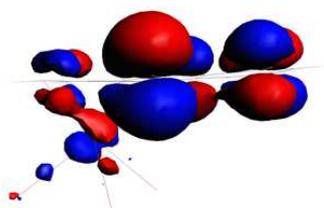
**LUMO+5**



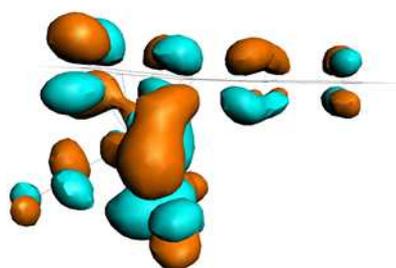
**HOMO-1**



**LUMO+4**



**HOMO**



**LUMO+6**

**Figure II-13 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 1

Le spectre UV-Visible du complexe 2 illustré dans la **Figure II-14** présente quatre bandes d'absorption. La première et la plus intense s'étale sur le domaine [236-276 nm]. Les excitations électroniques des orbitales moléculaires dans cette bande sont:

HOMO-4→LUMO+3, HOMO-3→LUMO+8, HOMO-2→LUMO+9, HOMO-1→LUMO+11 et HOMO-3→LUMO+5 (voir **Tableau II-10**).

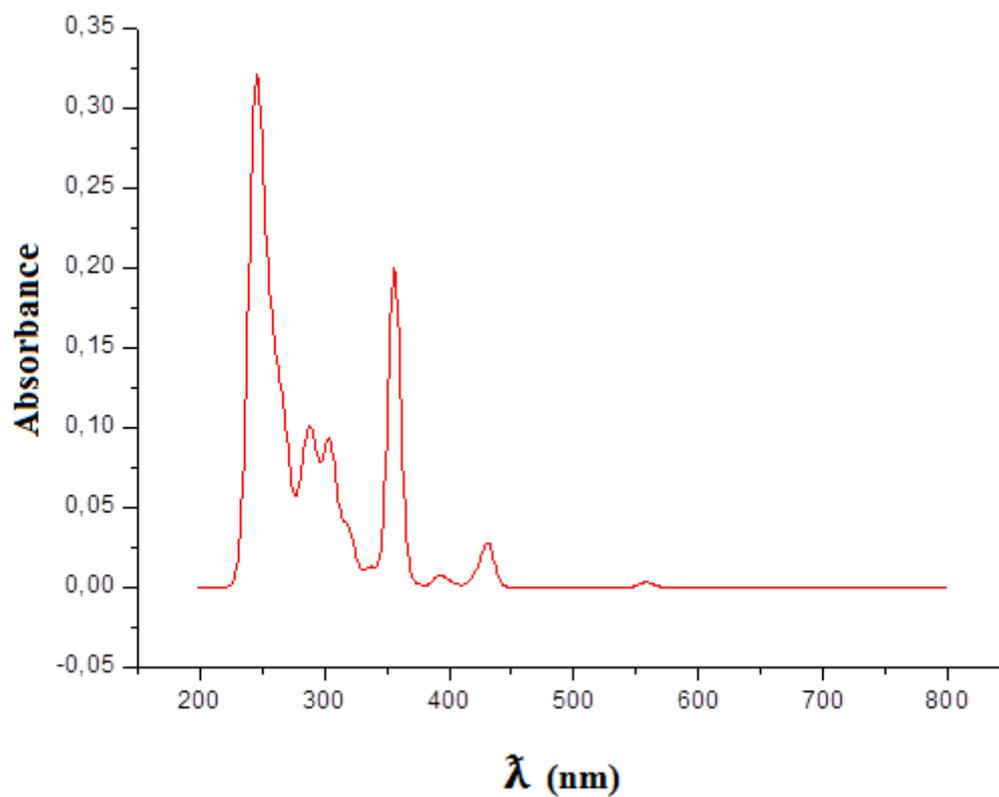
**Tableau II-10:** Configuration électronique et force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le complexe 2

Energie (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Composition %
5.070	244.517	0.128	14.5 HOMO-4→LUMO+3
4.994	248.252	0.061	29.9 HOMO-3→LUMO+8
4.986	248.634	0.028	31.8 HOMO-2→LUMO+9
4.846	255.810	0.046	46.1 HOMO-1→LUMO+11
4.638	267.298	0.037	23.7 HOMO-3→LUMO+5
4.222	293.599	0.046	37.4 HOMO-2→LUMO+2
4.086	303.430	0.032	34.1 HOMO-3→LUMO+1
4.075	304.226	0.048	29.7 HOMO→LUMO+11
3.478	356.451	0.198	38.6 HOMO-1→LUMO
2.874	431.394	0.027	78.7 HOMO→LUMO+1

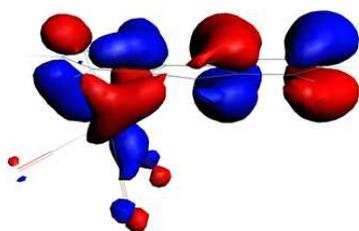
La seconde bande d'absorption est située dans l'intervalle [280-330 nm] et relative aux excitations électroniques: HOMO-2→LUMO+2 de type MLCT, HOMO-3→LUMO+1 de type ICT et HOMO→LUMO+11 de type MLCT (**Tableau II-10**).

Un pic d'absorption de longueur d'onde de 356.451 nm (voir **Tableau II-10**), correspond à la transition HOMO-1 vers LUMO et de nature (ICT).

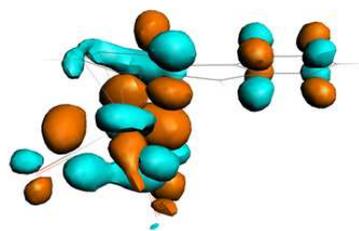
La dernière bande est de plus faible intensité, se positionne à 431.394 nm avec une composition de 78.7% et correspond la transition électronique HOMO→LUMO+1 et de type ICT.



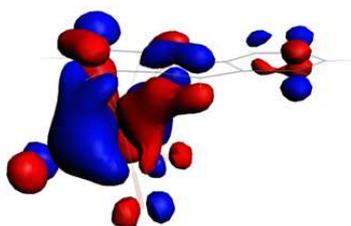
**Figure II-14:** Spectre d'absorption UV-Visible du complexe 2



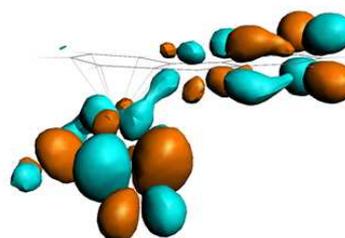
**HOMO-4**



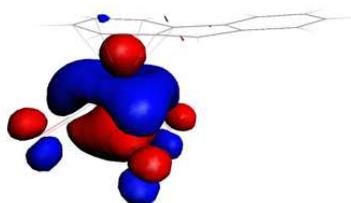
**LUMO+3**



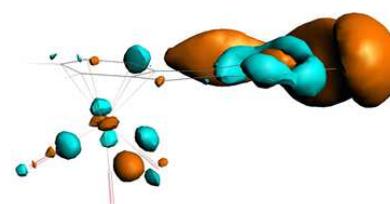
**HOMO-3**



**LUMO+8**

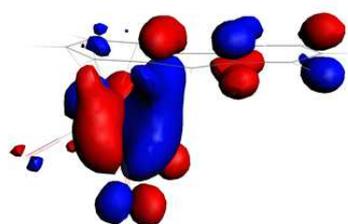


**HOMO-2**

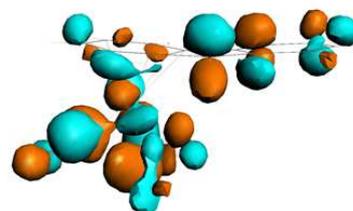


**LUMO+9**

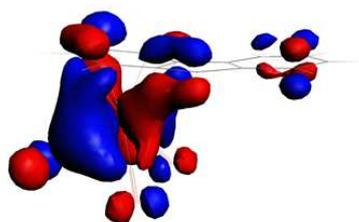
**Figure II-15:** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 2



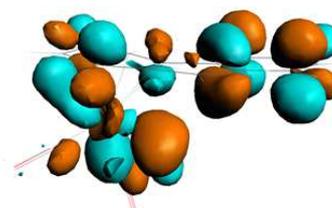
**HOMO-1**



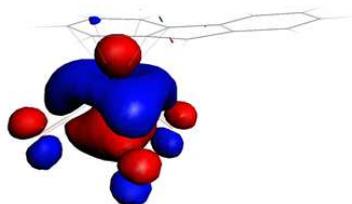
**LUMO+11**



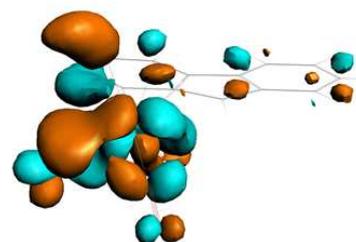
**HOMO-3**



**LUMO+5**

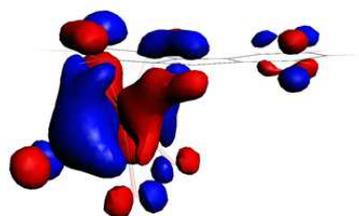


**HOMO-2**

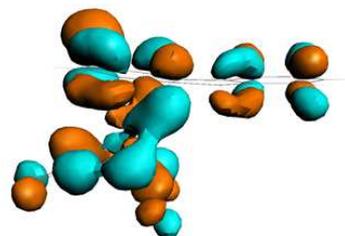


**LUMO+2**

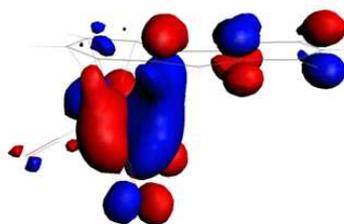
**Figure II-15 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 2



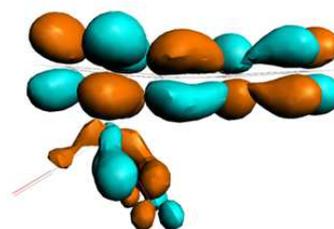
**HOMO-3**



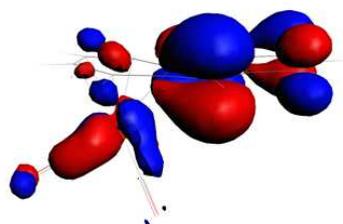
**LUMO+1**



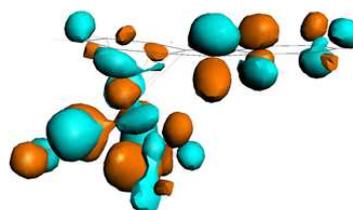
**HOMO**



**LUMO+11**

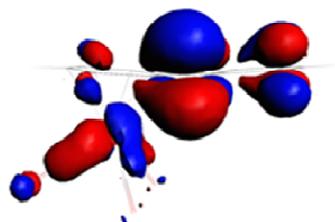


**HOMO-1**

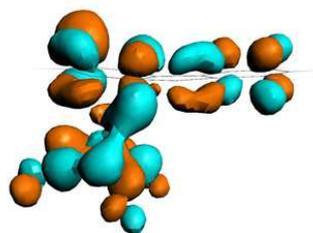


**LUMO**

**Figure II-15 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 2



**HOMO**



**LUMO+1**

**Figure II-15 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 2

L'allure du spectre UV-Visible du complexe 3 est représenté dans la **Figure II-16**. Les configurations électroniques et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques sont illustrées dans le **Tableau II-11**.

**Tableau II-11:** Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le complexe 3

Energie (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Composition %
5.688	217.953	0.055	23.3 HOMO-10→LUMO+1
5.553	223.250	0.025	19.8 HOMO-6→LUMO+2
5.336	232.338	0.027	32.4 HOMO-4→LUMO+3
4.230	293.091	0.067	51 HOMO-2→LUMO+2
4.202	295.036	0.040	24.8 HOMO-5→LUMO+1
4.130	300.150	0.044	37.2 HOMO→LUMO+9
3.391	365.574	0.099	66.6 HOMO→LUMO+3

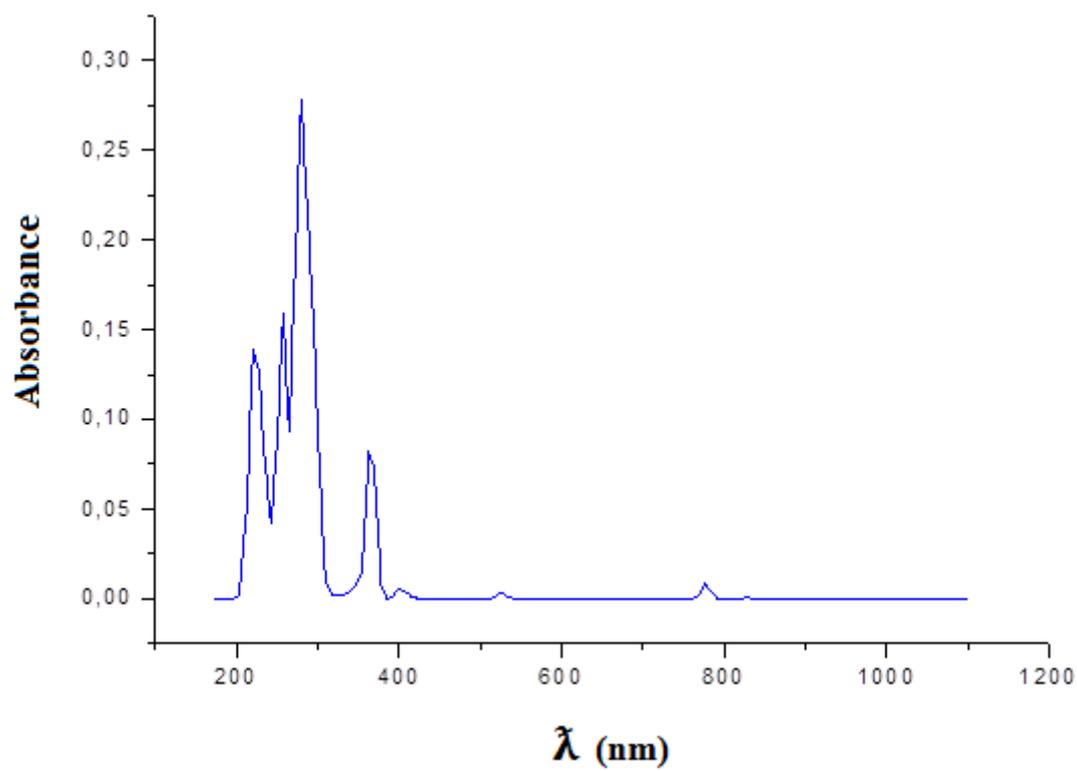
Les excitations électroniques de ce complexe possèdent trois bandes d'absorption. La première se trouve dans l'intervalle [200-242 nm]. Elle résulte les transitions électroniques suivantes:

HOMO-10→LUMO+1 est de type LMCT.

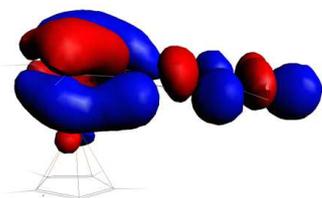
HOMO-6 →LUMO+2 et HOMO-4 →LUMO+3, de type MLCT (**Figure II-17**).

La deuxième est la plus intense dans le spectre, située dans l'intervalle [267-311 nm]. Elle est attribuée à des excitations électroniques entre les orbitales (HOMO-2, HOMO -5, HOMO) vers les LUMOs (LUMO+2, LUMO+1, LUMO+9).

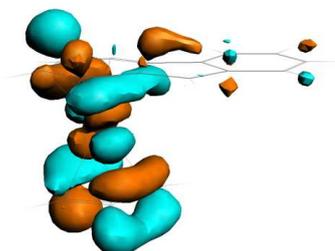
La troisième bande possède une composition élevée de 66.6%. Elle résulte une seule transition électronique avec une longueur d'onde de 365.574 nm (**Tableau II-11**).



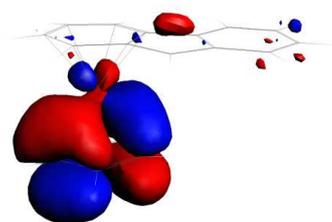
**Figure II-16:** Spectre d'absorption UV-Visible du complexe 3



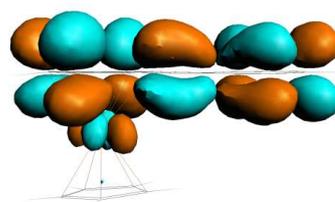
**HOMO-10**



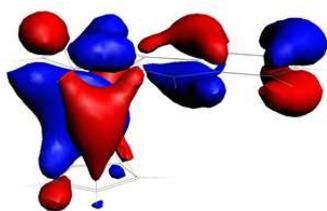
**LUMO+1**



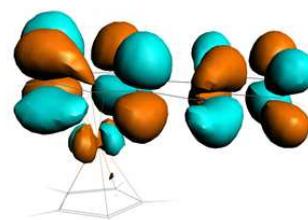
**HOMO-6**



**LUMO+2**

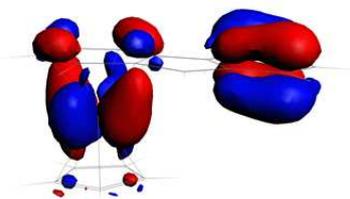


**HOMO-4**

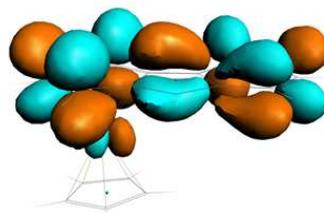


**LUMO+3**

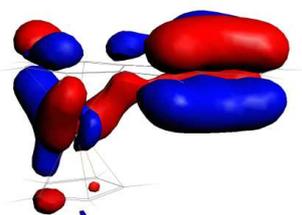
**Figure II-17:** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 3



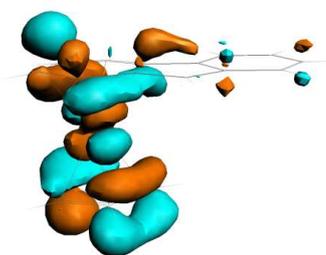
**HOMO-2**



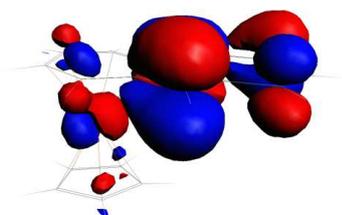
**LUMO+2**



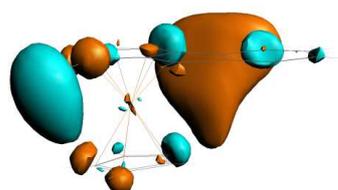
**HOMO-5**



**LUMO+1**

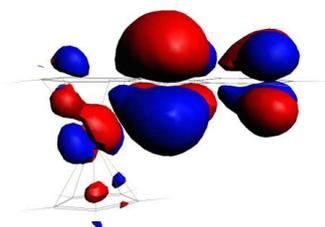


**HOMO**

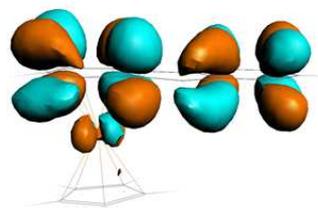


**LUMO+9**

**Figure II-17 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 3



**HOMO**



**LUMO+3**

**Figure II-17 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le complexe 3

## II.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons traités l'influence de la migration haptotropique de chaque fragment métallique sur la réactivité et les propriétés physicochimiques dans les complexes  $(C_{13}H_9)ML$ , ( $M=Mn, Cr$  et  $Fe$ ), ( $L=(CO)_3$  et  $Cp$ ). Les résultats de calculs du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6, \eta^5$  a permis de montrer que le mécanisme réactionnel le plus facile est obtenu avec le complexe 1, avec une faible énergie d'activation ( $27.7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ ).

Le faible pliage du complexe 1 lors du réarrangement est mesuré par l'angle entre les trois cycles du ligand fluorényle. Une distorsion faible de  $5^\circ$  et en faveur des paramètres thermodynamiques et cinétiques trouvés.

L'analyse DFT des charges atomiques nettes de Hirshfeld a permis de montrer que le complexe du chrome possède la plus forte liaison ionique.

L'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires des trois complexes a prouvé que le complexe du chrome possède une grande capacité à donner les électrons.

Le calcul des indices d'aromaticité indiquent une réduction dans l'aromaticité quand on passe des systèmes libres aux complexés.

Dans les trois composés, les distances C-C des cycles du ligand fluorényle augmentent quand on passe des systèmes non complexés aux systèmes complexés.

Les résultats de calculs ont montré que le complexe du fer possède une grande activité biologique et une forte acidité de Lewis.

Les spectres d'absorption UV-Visible des trois complexes se situent dans le domaine UV [200-600 nm] avec de grande différence dans l'intensité des transitions électroniques.

**Références**

- [1] YF Oprunenko, U Khim. 2000, 69, 744 [Russ Chem Rev. (Engl. Transl.), 2000, 69, 683].
- [2] KH Dötz, B Wenzel, HC Jahr. *Templ Chem I.*, 2004, 63, 248.
- [3] KH Dötz, HC Jahr. *Chem Rec.*, 2004, 4, 61.
- [4] YF Oprunenko. *Russ Chem Rev.*, 2000, 69, 683.
- [5] R Benn, R Mynott, I Topalovic, F Scott. *Organometallics.*, 1989, 8, 2299.
- [6] A Stanger. *Organometallics.*, 1991, 10, 2979.
- [7] YA Ustynyuk, OI Trifonova, YF Oprunenko, VI Mstislavskiy, IP Gloriov, NA Ustynyuk. *Organometallics.*, 1990, 9, 1707.
- [8] A Decken, JF Britten, MJ McGlinchey. *J Am Chem Soc.*, 1993, 115, 7275.
- [9] A Decken, SS Rigby, L Girard, AD Bain, MJ McGlinchey. *Organometallics.*, 1997, 16, 1308.
- [10] NA Ustynyuk, NA Pomazanova, LN Novikova, DN Kravtsov, YA Ustynyuk. *Izv. Akad. Nauk SSSP, Ser. Khim.*, 1986, 1688.
- [11] N Nakasuji, M Yamaguchi, I Murata. *J Am Chem Soc.*, 1986, 108, 325.
- [12] RH Crabtree, CP Parnell. *Organometallics.*, 1984, 3, 1727.
- [13] YF Oprunenko, IP Gloriov. *Russ Chem Bull.*, 2010, 59, 2061.
- [14] WW Brennessel, JE Ellis, MK Pomije et al. *J Am Chem Soc.*, 2002, 124, 10258.
- [15] PM Treichel, JW Johnson. *Inorg Chem.*, 1977, 16, 749.
- [16] SV Kukhareno, LN Novikova, VV Strelets, NA Ustynyuk, AI Yarmolenko. *Russ Chem Bull.*, 1994, 43, 5.
- [17] H Taube. *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*. Academic Press: New York, 1970.

- [18] H Eyring. *J Chem Phys.*, 1935, 3, 115.
- [19] PM Boerrigter, G te Velde, EJ Baerends. *Int J Quantum Chem.*, 1988, 33, 87.
- [20] G te Velde, EJ Baerends. *J Comput Phys.*, 1992, 84, 99.
- [21] EJ Baerends, DE Ellis, P Ros. *Chem Phys.*, 1973, 2, 51.
- [22] (a) JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. *Phys Rev Lett.*, 1996, 77, 3868.  
(b) JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. *Phys Rev Lett.*, 1997, 78, 1396.
- [23] E Van Lenthe, A Ehlers, EJ Baerends. *J Chem Phys.*, 1999, 110, 8953.
- [24] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, B Mennucci, GA Petersson, H Nakatsuji, M Caricato, HP Hratchian, A F Izmaylov, J Bloino, G Zheng, JL Sonnenberg, M Hada, M Ehara, K Toyota, R Fukuda, J Hasegawa, M Ishida, T Nakajima, Y Honda, O Kitao, H Nakai, T Vreven, JAJr Montgomery, JE Peralta, F Ogliaro, M Bearpark, JJ Heyd, E Brothers, KN Kudin, VN Staroverov, R Kobayashi, J Normand, K Raghavachari, A Rendell, JC Burant, SS Iyengar, J Tomasi, M Cossi, N Rega, JM Millam, MJ Klene, E Knox, JB Cross, V Bakken, C Adamo, J Jaramillo, R Gomperts, RE Stratmann, O Yazyev, AJ Austin, R Cammi, C Pomelli, JW Ochterski, RL Martin, K Morokuma, VG Zakrzewski, GA Voth, P Salvador, JJ Dannenberg, S Dapprich, AD Daniels, O Farkas, JB Foresman, JV Ortiz, J Cioslowski. Fox, DJ Gaussian 09. Revision A.1, Gaussian, Inc: Wallingford, 2009.
- [25] ME Casida, H Chermette, D Jacquemin. *Theochem.*, 2009, 1, 914.
- [26] ME Casida. *Theochem.*, 2009, 3, 914.
- [27] MAL Marques, A Rubio. *Phys Chem.*, 2009, 11, 4421.
- [28] FL Hirshfeld. *Theo Chem.*, 1977, 44, 129.
- [29] H Cerecetto, M Gonzalez. *N-Oxides as hypoxia selective cytotoxins. Mini Rev Med Chem.*, 2001, 1, 231.

- [30] KH Dötz, J Stendel, JS Muller, M Nieger, S Ketrat, M Dolg. *Organometallics.*, 2005, 24, 3228.
- [31] M Maekawa, T Minematsu, A Nabei, H Konaka, T Kuroda-Sowa, M Munakata. *Inorg Chim Acta.*, 2006, 359, 182.
- [32] H Jahr, CM Nieger, KH Dötz. *J Organomet Chem.*, 2002, 641, 194.
- [33] KH Dötz, PP Tomuscha. *Chem Soc Rev.*, 1999, 28, 198.
- [34] A Minatti, KH Dötz. *Organometallic Chemistry Ed.*, Springer : Berlin, 2004, 23.
- [35] ML Waters, WD Wulff. *Org React.*, 2008, 70, 623.
- [36] PVR Schleyer. *Chem Rev.*, 2001, 10, 1115.
- [37] TM Krygowski, MK Cyrański, Z Czarnocki, GH Felinger, AR Katritzky. *Tetrahedron.*, 2000, 56, 1783.
- [38] M Faraday. *Philos. Trans. R Soc London.*, 1825, 115, 440.
- [39] J Poater, M Duran, M Solà, B Silvi. *Chem Rev.*, 2005, 105, 3911.
- [40] J Kruszewski, TM Krygowski. *Tetrahedron Lett.*, 1972, 13, 3839.
- [41] TM Krygowski. *J Chem Inf Comp Sci.*, 1993, 33, 70.
- [42] E Matito, M Duran, M Solà. *J Chem Phys.*, 2005, 122, 014109.
- [43] RFW Bader. *Atoms in Molecules A: Quantum Theory.*, Clarendon Press: Oxford, 1990.
- [44] TA Koopmans. *Physica.*, 1933, 1, 113.
- [45] DR Hartree. *Proc Cambridge Phil Soc.*, 1928, 24, 89.
- [46] V Fock, *Z Physik.*, 1930, 61, 126.

[47] RG Parr, W Wang. Density Theory for atoms and Molecules. Oxford University Press: Oxford, 1989.

[48] (a) RG Pearson. J Am Chem Soc., 1983, 105, 7512.

(b) RG Pearson. Chemical Hardness, Applications from Molecules to Solids. Wiley VHC, Verlag GMBH, Weinheim: Germany, 1997.

[49] RG Parr, LV Szentpaly, S Liu. J Am Chem Soc., 1999.

[50] Skoog et al. Principles of Instrumental Analysis, 6<sup>th</sup> ed. Thomson Brooks/Cole, 2007, 173.

# *Chapitre III*

## *Réarrangements*

*haptotropiques  $\pi$ - $\pi$  intra-cycle*

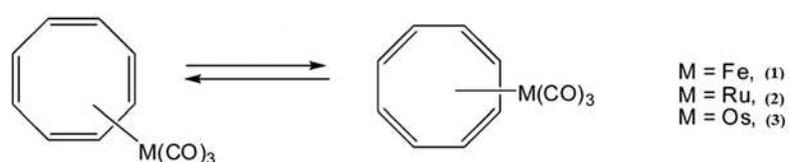
*dans les complexes*

*$(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ,*

*$R = \text{Bu}^t$  et  $\text{Ph}$*

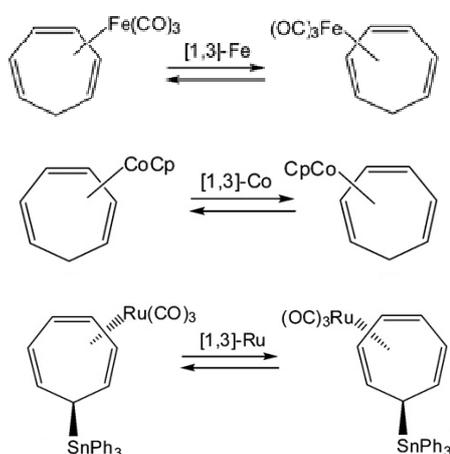
### III.1 Introduction

Le réarrangement haptotropique intra-cycle est la migration haptotropique d'un fragment métallique dans le même cycle [1]. Ce type de réarrangement est étudié expérimentalement et théoriquement dans plusieurs composés organométalliques, tels que dans les dérivés organométalliques du cyclooctatétraène du fer, ruthénium et d'osmium [2] (**Figure III-1**).



**Figure III-1:** Migration haptotropique dans les dérivés organométalliques de cyclooctatétraène

Ce type de réarrangement est réalisé aussi dans les complexes du naphthalène avec une haptacité  $\eta^2$ : en présence du nickel, platine, rhodium, ruthénium et osmium [3-6]. Le réarrangement haptotropique intra-cycle de type (1,3) se trouve dans  $\eta^4$ -cycloheptatriène avec le fer, le cobalt et le ruthénium [7-9] (**Figure III-2**).



**Figure III-2:** Migration haptotropique de type (1,3) du Fe, Co et Ru dans  $\eta^4$ -cycloheptatriène

Nous commençons notre activité de recherche par une analyse rationnelle topologique et électronique sur les complexes  $(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , avec  $\text{R}=\text{Bu}^t$  et Ph synthétisés par l'équipe F. Ullmann et R. Wurstemberger [10] et dont les propriétés analytiques ont été largement explorées par l'équipe A. I. Yarmolenko et al. [11]. Ensuite, on examinera la nature de la liaison chimique métal-cyclopentadiényle, au moyen de plusieurs approches théoriques, en commençant par une décomposition énergétique entre les deux fragments  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  et le cyclopentadiényle (Cp).

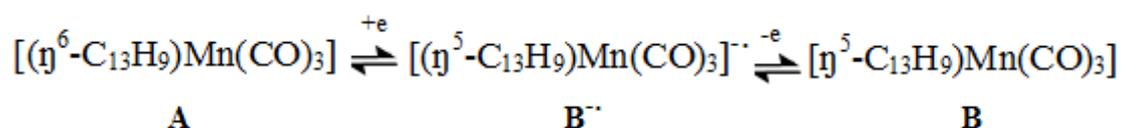
La détermination des descripteurs quantiques de la réactivité chimique issus de la DFT conceptuelle est une étape d'une grande utilité avant d'aborder l'étude mécanistique du réarrangement haptotropique.

L'exploration du mécanisme réactionnel du réarrangement haptotropique intra-cycle  $\eta^5$ ,  $\eta^3$ , des complexes  $(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , avec  $\text{R}=\text{Bu}^t$  et Ph, débutera par un calcul des indices d'aromaticité des structures avant et après complexation et pour chaque mécanisme, suivi d'une analyse topologique AIM dans le but de confirmer l'hapticité du métal et vérifier l'existence des liaisons hydrogènes.

En dernier lieu l'étude cinétique du mécanisme, définira l'effet du ligand sur les paramètres réactionnels.

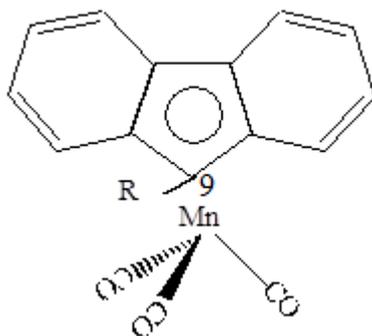
### III.2 Formation des complexes $(\eta^5\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , $\text{R}=\text{Bu}^t$ et $\text{Ph}$

Selon l'équipe A. I. Yarmolenko et al. [11] l'étude électrochimique des complexes  $(\eta^5\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , avec  $\text{R}=\text{Bu}^t$  et  $\text{Ph}$  passe par trois étapes (voir **Schéma 1**). La première étape consiste à la réduction par un électron du complexe  $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , **A** à 18 électrons. Cette réduction conduit à la formation d'un radical anionique à 19 électrons **A**<sup>•-</sup>. Suite à une réaction d'isomérisation haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^5$ , l'hapticité change pour obtenir le radical anionique **B**<sup>•-</sup> (étape 2). La troisième étape consiste à l'oxydation du radical **B**<sup>•-</sup> pour donner le complexe  $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , **B** avec un potentiel d'oxydation plus négatif que celui de la réduction du complexe **A** [11].



**Schéma 1**

L'étude du mécanisme réactionnel du radical **B**<sup>•-</sup> dans la synthèse du complexe **B** par différentes méthodes est difficile en raison de son instabilité [11, 12]. L'introduction successive des substituants tertio butyle et phényle dans la position 9 du ligand fluorényle conduit aux complexes  $(\eta^5\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , (voir **Figure III-3**), où le radical anionique **B**<sup>•-</sup> se trouve stabilisé.



**Figure III-3:** Complexes  $(\eta^5\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , R=Bu<sup>t</sup> et Ph

### III.3 Détails des calculs

L'analyse structurale des complexes modèles :

- ❖  $(\eta^5\text{-}9\text{-Bu}^t\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$  : Complexe 1
- ❖  $(\eta^5\text{-}9\text{-Ph-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$  : Complexe 2

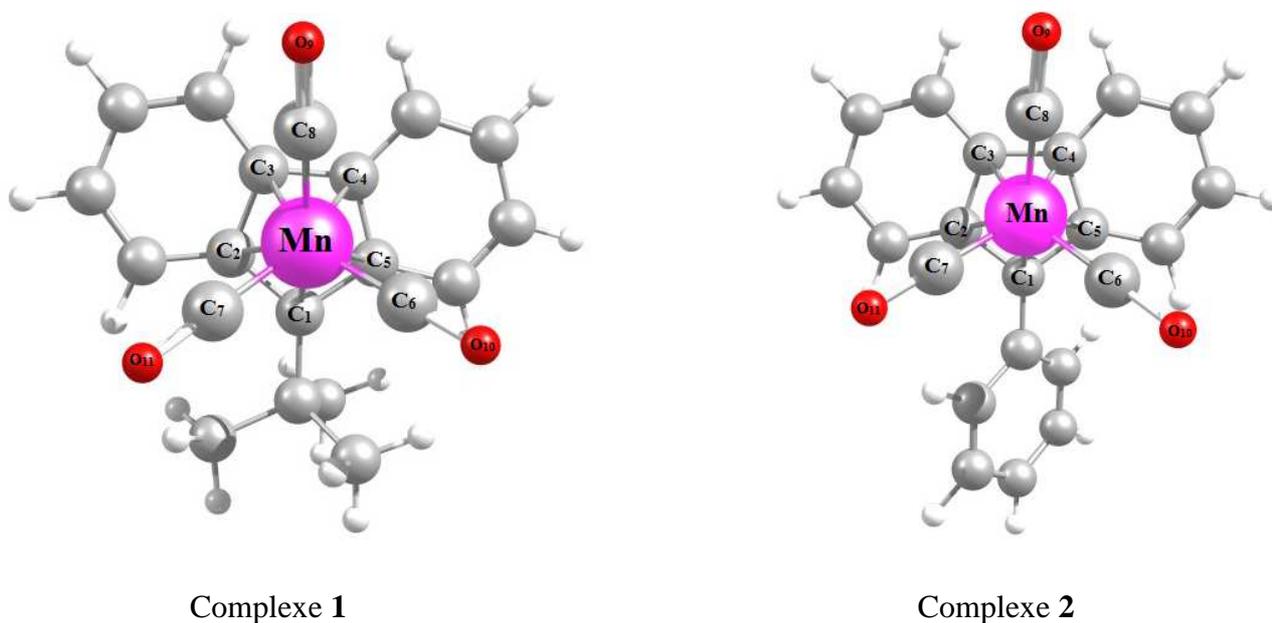
Tous les calculs ont été effectués au niveau de la méthode DFT [13, 14] avec le code ADF (Amsterdam Density Functional) [15]. La fonctionnelle GGA-PBE [16] et la base triple zêta polarisée (TZP) ont été utilisées dans tous les calculs. Les corrections relativistes de type ZORA (Zero Order Regular Approximation) [17] ont été utilisées pour les deux complexes.

Pour déterminer le mécanisme réactionnel du réarrangement haptotropique intra-cycle dans ces deux complexes, nous avons fait un calcul par la technique du transite linéaire entre les conformères. Le calcul de fréquence de vibration a permis la détermination et la connaissance de la nature de chaque point stationnaire, une seule fréquence imaginaire confirme l'existence d'un état de transition.

### III.4 Résultats et discussion

#### III.4.1 Analyse géométrique

Deux modèles des complexes du manganèse tricarbonyle contenant deux ligands de fluorényle de différente nature dans la position 9: 9-tertio butyle (complexe **1**) et 9-phényle (complexe **2**). Les paramètres structuraux de ces complexes sont obtenus suite à une optimisation de géométrie avec contraintes (voir **Figure III-4**).



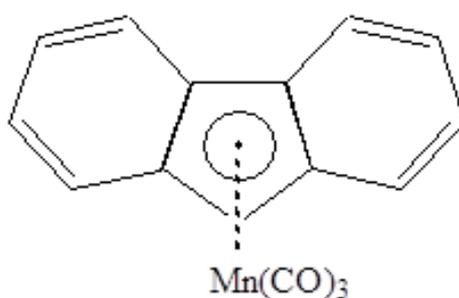
**Figure III-4:** Géométries optimisées des deux complexes **1** et **2**

L'analyse des liaisons Mn-C(Cp) montre l'existence de la coordination  $\eta^5$  dans les deux complexes. Les distances Mn-C(Cp) sont très similaires dans les deux complexes, même observation pour les angles (**Tableau III-1**).

**Tableau III-1:** Paramètres structuraux (distances (Å) et angles (°))  
des deux complexes

Complexe 1		Complexe 2
<b>Distances (Å)</b>		
Mn-C <sub>1</sub>	2.187	2.184
Mn-C <sub>2</sub>	2.248	2.249
Mn-C <sub>3</sub>	2.250	2.238
Mn-C <sub>4</sub>	2.250	2.257
Mn-C <sub>5</sub>	2.246	2.247
Mn-C <sub>6</sub>	1.795	1.792
Mn-C <sub>7</sub>	1.794 (1.782)	1.799 (1.782)
Mn-C <sub>8</sub>	1.816	1.815
<b>Angles (°)</b>		
C <sub>1</sub> -Mn-C <sub>2</sub>	38	38
C <sub>6</sub> -Mn-C <sub>7</sub>	89	89
Mn-C <sub>6</sub> -O <sub>10</sub>	179	179

La position du fragment métallique Mn(CO)<sub>3</sub> par rapport au centre du cyclopentadiényle (centroïde) (**Figure III-5**), se situe à 1.865 Å et 1.863 Å, respectivement dans le complexe 1 et complexe 2.



**Figure III-5:** La position du fragment Mn(CO)<sub>3</sub> par rapport au centroïde

### III.4.2 Analyse des charges

Les charges atomiques nettes déterminées par une analyse de Hirshfeld [18], sont calculées pour les deux complexes (Voir **Tableau III-2**).

**Tableau III-2:** Les charges de Hirshfeld

<b>Complexes</b>	<b>Mn</b>	<b>C(Cp)</b>	<b>C(CO)</b>	<b>O</b>
Complexe <b>1</b>	0.058	-0.009	0.232	-0.391
Complexe <b>2</b>	0.057	-0.029	0.234	-0.383

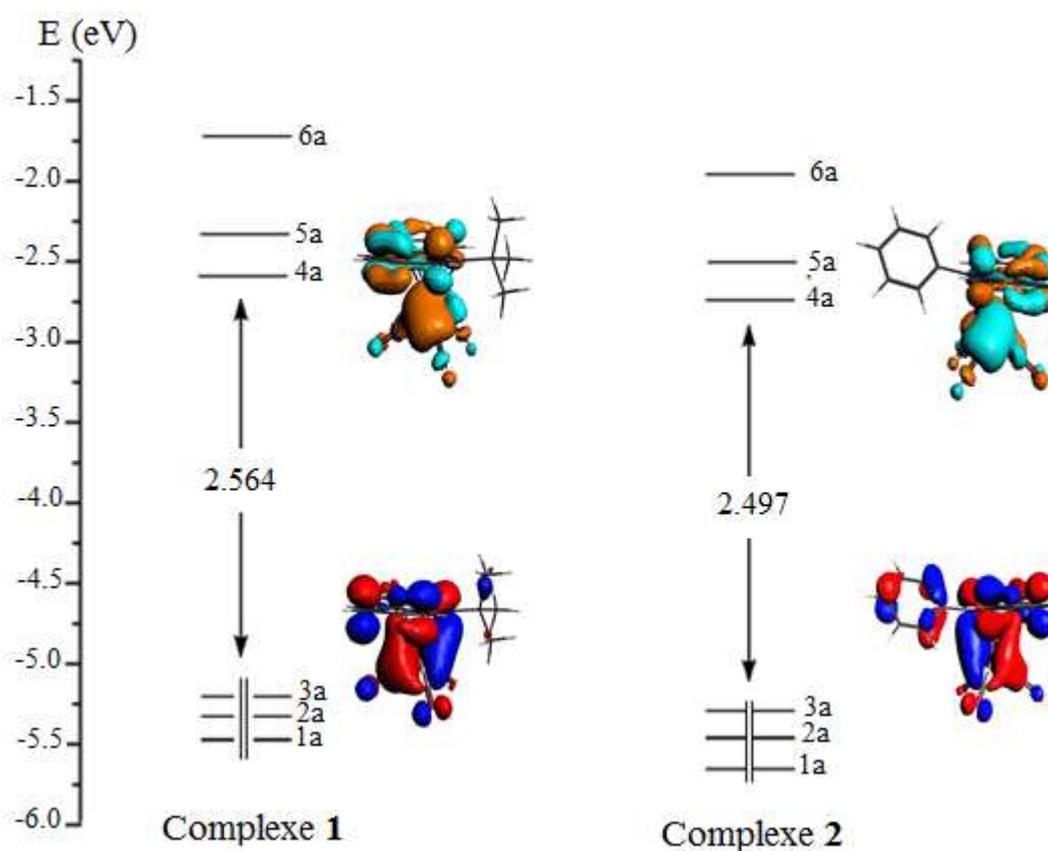
Cette analyse permet de donner des informations sur la nature des liaisons chimiques. L'existence de charge positive sur le manganèse et des charges négatives sur les carbones du cyclopentadiényle, signifie l'existence d'une attraction électrostatique entre les deux fragments ( $\text{Mn}(\text{CO})_3$  et Cp).

### **III.4.3 Analyse orbitalaire**

Les diagrammes des orbitales moléculaires (OMs) obtenus en méthode DFT pour les complexes **1** et **2** sont comparés sur la **Figure III-6**.

Un large écart énergétique de 2.564 et 2.497 eV mesuré respectivement dans le complexe **1** et complexe **2** ; sépare les orbitales occupées des orbitales vacantes et traduit une bonne stabilité de ces complexes.

L'allure des diagrammes orbitaux calculés en DFT de ces composés indique que la réduction jusqu'à quatre électrons devrait être facile et amène à des composés stables avec des gaps énergétiques de 0.576 et 0.540 eV respectivement pour le complexe **1** et **2**.



**Figure III-6:** Diagrammes orbitales obtenus en DFT

La composition des orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs de ces deux composés montre qu'ils possèdent un fort caractère métallique (voir **Tableau III-3**). Elles sont liantes entre le fluorényle et le manganèse et entre le manganèse et les carbones du carbonyle (voir **Figure III-6**).

**Tableau III-3:** Energie ( $\epsilon$ , eV) et composition en pourcentage de quelques orbitales moléculaires (OMs) de la région HOMO-LUMO pour les deux complexes

	<b>Complexe 1</b>				<b>Complexe 2</b>			
	1a	2a	3a	4a	1a	2a	3a	4a
$\epsilon$ (eV)	-5.323	-5.190	-2.626	-1.778	-5.376	-5.211	-2.714	-1.930
Occ (%)	2	2	0	0	2	2	0	0
Mn (%)	53	41	52	36	71	28	53	35
C (Cp) (%)	14	18	0	26	4	28	0	19
C (CO) (%)	7	5	15	11	6	3	15	10
C(cycles) (%)	15	29	29	25	6	36	28	35
O (%)	11	7	4	2	13	6	4	12

### III.4.4 Analyse de décomposition énergétique de la liaison Mn-C(Cp)

Pour comprendre les réactions chimiques et les processus catalytiques des complexes il faut définir la nature et l'énergie des liaisons métal-ligand existante.

La coupure des liaisons et la formation des nouvelles ; sont des clés indispensables pour la compréhension de la majorité des réactions chimiques. Il est très important donc de définir la décomposition énergétique, méthode a l'origine développée par Morokuma [19] et plus tard modifiée par Ziegler et Rauk [20]. Le terme d'interaction électrostatique ( $E_{\text{elect}}$ ) entre deux fragments dans la molécule non dissociée a été calculé. Ce terme contient donc une contribution déstabilisante résultant de la répulsion entre les nuages électroniques et entre les noyaux des deux fragments, et une contribution stabilisante résultant de l'attraction entre le nuage d'un fragment et le(s) noyau(x) de l'autre. Cette contribution stabilisante prédomine généralement [21]. Les deux autres termes entrant dans la décomposition de l'énergie décrivent en quelque sorte l'ensemble de toutes les relaxations électroniques produites par la mise en interaction des fragments portant leurs densités électroniques d'espèces isolées. Le terme de répulsion d'échange ou répulsion de Pauli ( $E_{\text{Pauli}}$ ), calculé à partir des densités non

relaxées, est une composante déstabilisante. Dans le cadre de l'approximation monoélectronique, il peut être grossièrement assimilé à la somme des répulsions à 4 électrons-2 orbitales entre les deux fragments. Le terme appelé interaction orbitale  $E_{orb}$  peut être assimilé, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, à la somme des interactions stabilisantes à 2 électrons-2 orbitales. L'interprétation de  $E_{Pauli}$  et  $E_{orb}$  en termes qualitatifs d'interactions orbitales étant approximative, nous avons préféré regrouper ces deux contributions sous l'appellation  $E_{orb+Pauli}$ . On a donc:

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

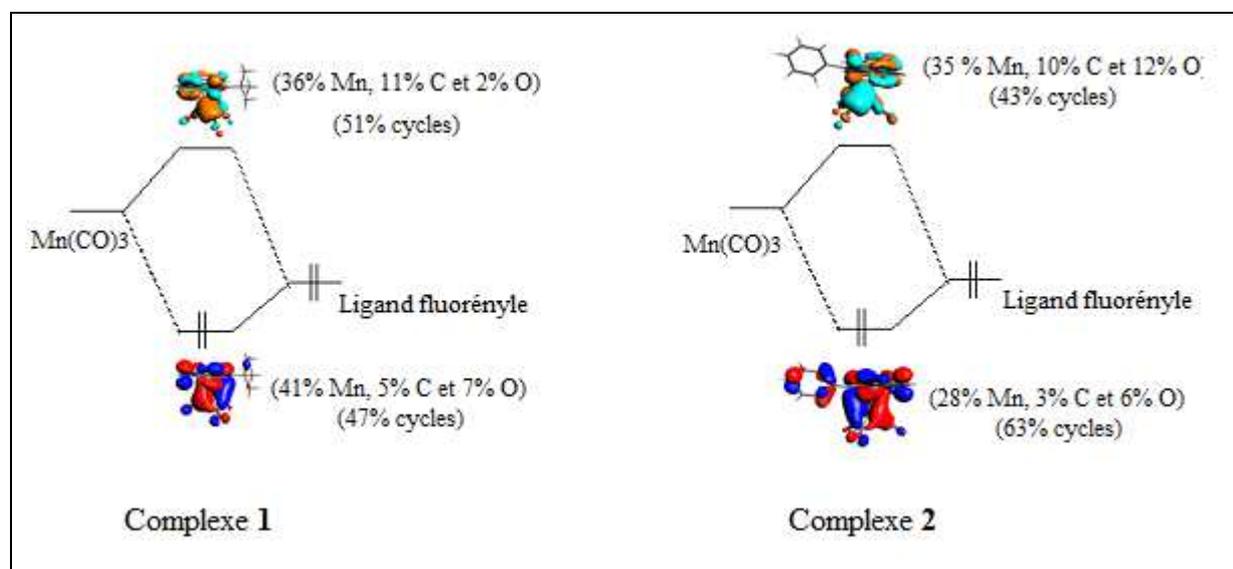
On examine les complexes **1** et **2** pour déterminer la nature de la liaison chimique avec une analyse de décomposition énergétique entre le fragment  $Mn(CO)_3$  et le cyclopentadiényle (Cp), dans laquelle la coupure de la liaison entre les deux fragments est de façon hétérolytique. Les pourcentages de  $E_{orb+Pauli}$  et  $E_{elect}$  dans les deux complexes sont représentés dans le **Tableau III-4**.

**Tableau III-4:** Les pourcentages (%) de la contribution électrostatique et orbitale de la liaison Mn-C(Cp)

Pourcentage	Complexe 1	Complexe 2
$E_{elec}$ (%)	81	80
$E_{orb+Pauli}$ (%)	19	20

Le terme d'interaction électrostatique ( $E_{elect}$ ) prédomine largement en accord avec le caractère ionique de la liaison Mn-C(Cp), donc la prépondérance de l'énergie électrostatique, y est plus grande (81% pour le complexe **1** et 80% pour le complexe **2**). Le caractère covalent existe dans cette analyse avec (19% pour le complexe **1** et 20% pour le complexe **2**) et il présente entre l'orbital moléculaire HOMO du ligand fluorényle et l'orbital moléculaire LUMO du

fragment métallique  $Mn(CO)_3$ . Le diagramme d'interaction orbitalaire des deux systèmes est représenté dans la **Figure III-7**.



**Figure III-7:** Diagramme d'interaction orbitalaire des deux systèmes

### III.4.5 Force d'acidité de Lewis

Les valeurs du potentiel électronique chimique ( $\mu$ ) [22], la dureté chimique ( $\eta$ ) [23] et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) [24] calculés pour les deux complexes sont représentés dans le **Tableau III-5**.

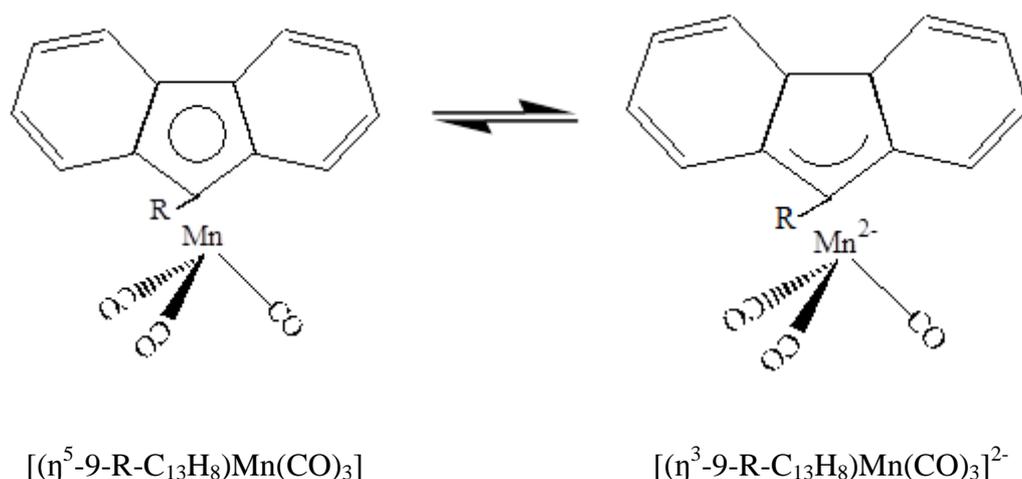
**Tableau III-5:** Descripteurs de la réactivité chimique (eV)

Complexes	$\mu$	$\eta$	$\omega$	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Complexe 1	-3.908	1.282	5.956	-5.190	-2.626
Complexe 2	-3.962	1.248	6.289	-5.211	-2.714

D'après les valeurs du **Tableau III-5**, les deux complexes sont des bons électrophiles.

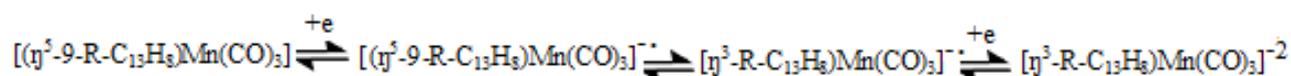
### III.4.6 Réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5, \eta^3$

Le mécanisme réactionnel du réarrangement haptotropique  $\eta^5, \eta^3$  illustré par le **Schéma 2** a été étudié par A. I. Yarmolenko et al. en 1995 [11] par la méthode voltamétrie cyclique. Les complexes **1** et **2** subissent une réduction à deux électrons pour former un complexe dianionique stable à une température  $T < -40^\circ\text{C}$  comme un produit final de type allyle à 18 électrons  $[(\eta^3\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^{2-}$  (**Figure III-8**).



**Figure III-8:** Présentation du composé initial (le réactif) et final (le produit) dans le mécanisme du réarrangement haptotropique  $\eta^5, \eta^3$

La première étape (étape électrochimique) est réversible et correspond à la formation d'un radical anionique à 19 électrons (**Schéma 2**) à faible température. La valeur du potentiel redox du couple  $(\eta^5\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3/[(\eta^5\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^\cdot$  est  $E^\circ = -1.88 \text{ V}$  pour le mécanisme 1 et  $E^\circ = -1.73 \text{ V}$  pour le mécanisme 2 [11].



**Schéma 2**

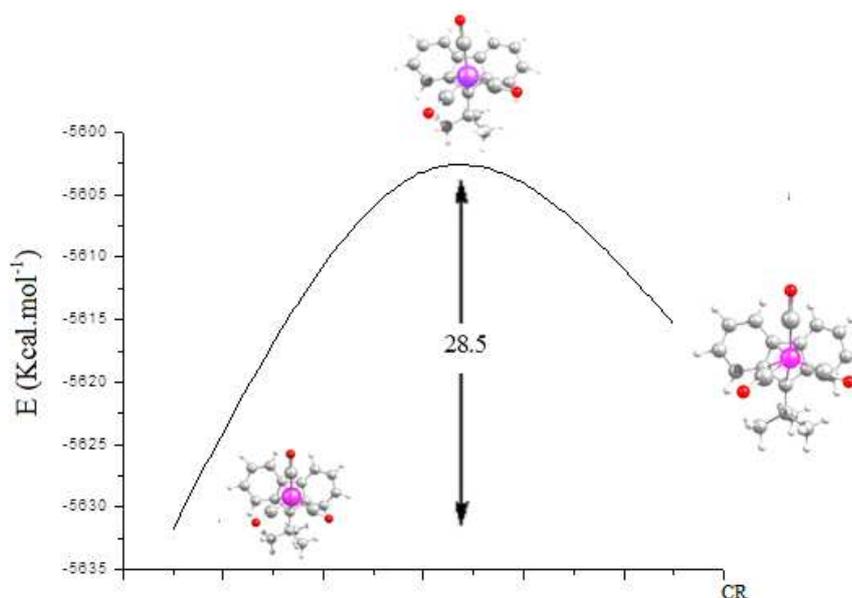
Avec R= Bu<sup>t</sup> (mécanisme 1) et R=Ph (mécanisme 2).

Quand la température augmente de 20°C ; l'hapticité  $\eta$  change suite à une coupure de deux liaisons avec un processus réversible et conduit à la formation d'un radical anionique à 17 électrons du type  $[(\eta^3\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^\cdot$  (étape chimique).

La troisième étape (étape électrochimique) correspond à la formation du produit final par une réduction du radical  $[(\eta^3\text{-}9\text{-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^\cdot$ .

### III.4.6.1 Réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ dans le complexe 1

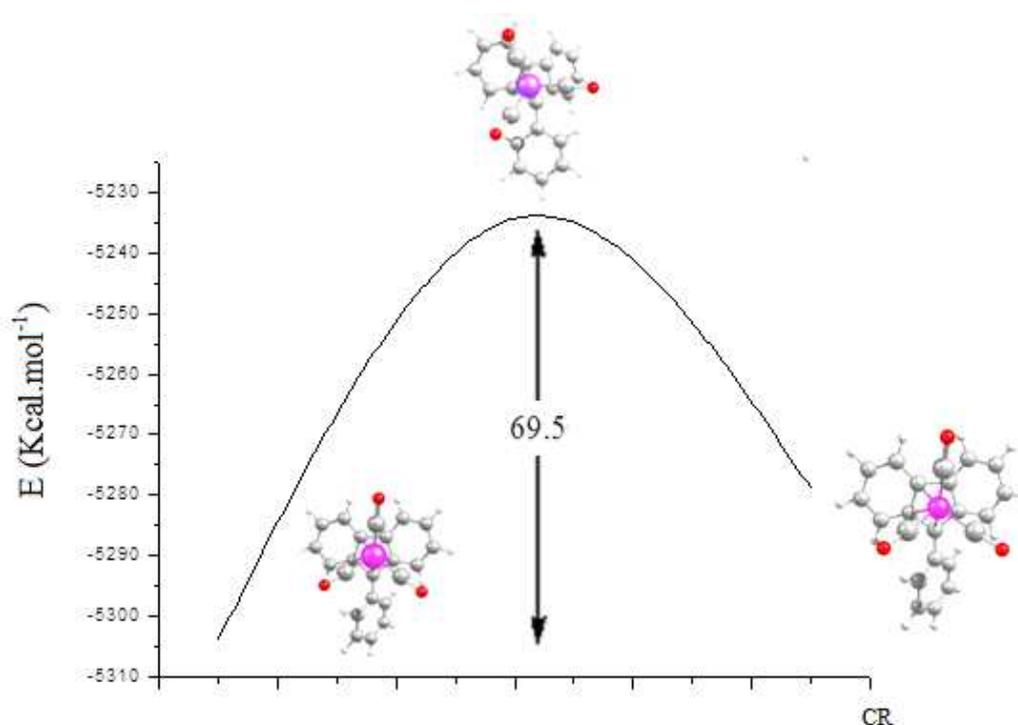
Le profil énergétique de ce complexe est représenté dans la **Figure III-9**. A partir des résultats de calcul du transite linéaire, nous avons trouvé un état de transition avec une hapticité  $\eta^1$ . Le mécanisme réactionnel de ce complexe passe par un réarrangement sigmatropique et engendre un état de coordination  $\eta^1$  avec une barrière énergétique de 28.5 kcal.mol<sup>-1</sup>.



**Figure III-9:** Profil énergétique du réarrangement haptotropique intra-cycle  $\eta^5$ ,  $\eta^3$  dans le complexe 1

### III.4.6.2 Réarrangement haptotropique intra-cycle $\eta^5$ , $\eta^3$ dans le complexe 2

La même méthode de calculs est effectuée sur le mécanisme du réarrangement haptotropique du complexe 2, les résultats fournissent des informations très importantes. L'énergie d'activation calculée est de 69.5 Kcal.mol<sup>-1</sup>; (voir la **Figure III-10**). Une barrière énergétique deux fois plus élevée que celle du complexe 1, liée à une hapticité  $\eta^3$ .



**Figure III-10:** Profil énergétique du réarrangement haptotropique intra-cycle  $\eta^5$ ,  $\eta^3$  dans le complexe 2

L'angle formé par les centres des trois cycles ( $C_6$ -Cp- $C_6$ ) du ligand fluorényle prend des valeurs différentes dans les deux mécanismes lors du passage du réactif à l'état de transition (voir **Tableau III-6**). A notre avis cette différence peut être corrélée à l'énergie d'activation.

En effet cet angle est un descripteur géométrique, et quantifie le degré du pliage de la structure lors du passage par l'état de transition (voir **Tableau III-6**). La variation de l'angle formé par les centres des trois cycles ( $C_6$ -Cp- $C_6$ ) du ligand fluorényle ; quand la structure du réactif passe par l'état de transition est  $2^\circ$  et  $12^\circ$  respectivement pour le mécanisme 1 et 2. La distorsion du complexe 2 d'un angle de  $12^\circ$  explique la valeur élevée de l'énergie d'activation nécessaire pour effectuer le mécanisme 2.

**Tableau III-6:** Angle de pliage ( $^\circ$ ) entre les centres des trois cycles ( $C_6$ -Cp- $C_6$ ) du ligand fluorényle dans les deux mécanismes

Mécanisme	Réactif	Etat de transition	Produit
Mécanisme 1	141	143	138
Mécanisme 2	143	131	136

### III.4.7 Analyse topologique AIM des états de transition

Nos conceptions en chimie moléculaire reposent sur deux principes :

- La matière est composée d'atomes dont on peut donner une description dite quantique.
- Les atomes en s'assemblant via des *liaisons chimiques* forment une entité appelée molécule.

Cet assemblage s'effectue grâce aux électrons : on considère donc souvent que les atomes baignent dans un nuage électronique.

L'analyse topologique de la densité électronique  $\rho(r)$  a été développée par Richard. F. W. Bader [25]. La méthode AIM est un outil de choix pour comparer les différences dans les liaisons pour une série de molécules. Cette méthode permet en effet de déterminer l'existence ou non d'une liaison entre 2 atomes, de la force d'une liaison en fonction de la densité électronique au point critique mais aussi de savoir si cette liaison est de type covalente ou

polaire via la valeur du laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  [26] de la densité électronique et la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$  [27] au point critique des liaisons (BCP).

Si le laplacien est négatif, la liaison est covalente. En outre, la valeur de la densité électronique au point critique est un indicateur de la force de cette liaison.

En général, les points critiques sont donnés par la notion suivante :

**NCP:** Les points critiques sur les noyaux (Noyau Critical Point) correspondent aux points (3, -3).

**BCP:** Les points critiques (Bond Critical Point) correspondent aux points (3, -1).

**RCP:** Les points critiques sur les cycles (Ring Critical Point) correspondent aux points (3, +1).

Espinosa et al [28-32] a divisé l'interaction entre deux atomes en trois types :

-  $\rho(r) < 0.07$ ,  $\nabla^2\rho(r) > 0$  et  $H(r) > 0$  : Correspond à une interaction à couche fermée.

-  $0.07 < \rho(r) < 0.15$ ,  $\nabla^2\rho(r) < 0$  et  $H(r) < 0$  : Correspond à une interaction intermédiaire.

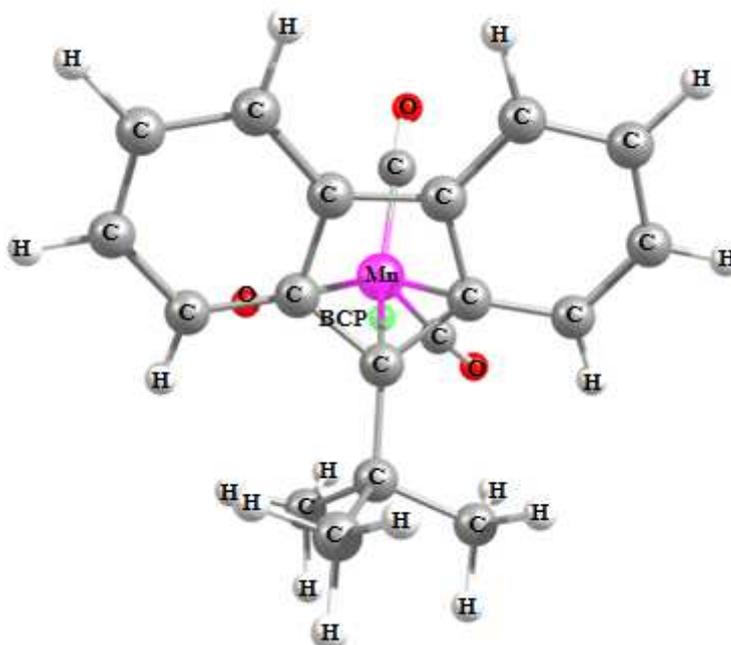
-  $\rho(r) > 0.15$ ,  $\nabla^2\rho(r) < 0$  et  $H(r) < 0$  : Correspond à une interaction covalente pure.

L'analyse de la liaison entre le manganèse et les atomes de carbone du cyclopentadiényle Cp des états de transition des deux mécanismes des complexes **1** et **2** ; est fournie par les graphes moléculaires (voir **Figure III-11**). L'existence d'un seul point critique de liaison Mn-C(Cp), à première nous permet de dire que l'hapticité de l'état de transition du mécanisme 1 est de type  $\eta^1$  et présence d'un réarrangement sigmatropique. Néanmoins, la valeur de la densité électronique  $\rho(r)$  est relative à une faible liaison. La valeur positive du Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  et la

valeur négative de la densité d'énergie électronique  $H(r)$  (voir **Tableau III-7**), témoignent de l'existence d'une interaction intermédiaire dans la liaison Mn-C(Cp).

**Tableau III-7:** Analyse AIM des points critiques (BCP) des liaisons Mn-C(Cp) des états de transition des deux mécanismes

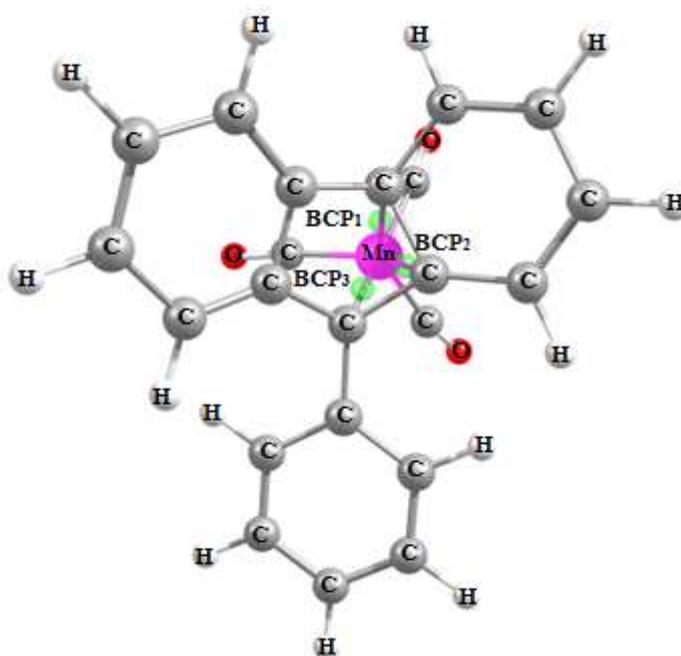
<b>Etat de transition du mécanisme 1</b>			
	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
BCP	0.066	0.209	-0.015
<b>Etat de transition du mécanisme 2</b>			
	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
BCP <sub>1</sub>	0.167	0.421	-0.094
BCP <sub>2</sub>	0.163	0.458	-0.092
BCP <sub>3</sub>	0.165	0.465	-0.090



**Figure III-11:** Représentation des graphes moléculaires des points critiques de l'état de transition du mécanisme 1

D'après la **Figure III-12**, on peut observer que l'état de transition du mécanisme réactionnel du complexe **2** possède trois points critiques caractérisant les trois liaisons entre le manganèse et les atomes de carbone du Cp, ceci signifie que l'hapticité de l'état de transition dans ce mécanisme est de type  $\eta^3$ .

Dans cet état de transition, les valeurs de la densité électronique  $\rho(r)$  des trois points critiques des liaisons Mn-C(Cp) varient entre 0.163 et 0.167, les valeurs de Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  se situent dans l'intervalle [0.421-0.465] et les valeurs de la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$  sont inférieures à zéro (voir **Tableau III-8**). Ces valeurs indiquent l'existence d'une interaction intermédiaire Mn-C(Cp).



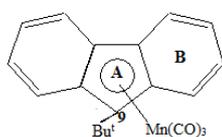
**Figure III-12:** Représentation des graphes moléculaires des points critiques de l'état de transition du mécanisme 2

### III.4.8 Analyse des indices d'aromaticité

Les valeurs des deux indices d'aromaticité HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [33, 34] et FLU (Fluctuation aromatique) [35] sont représentées dans les **Tableaux III-8** et **III-9**, respectivement. Pour les deux systèmes, les indices d'aromaticité HOMA et FLU montrent une réduction dans l'aromaticité quand on passe des systèmes libres aux complexés.

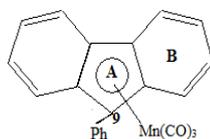
Dans le premier complexe, les deux indices d'aromaticité indiquent une large réduction dans l'aromaticité dans le cycle B par rapport au cycle A. Pour le complexe **2**, l'HOMA du cycle A diminué fortement quand passe du réactif (-0.014) vers l'état de transition (-2.032).

**Tableau III-8:** Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe **1**



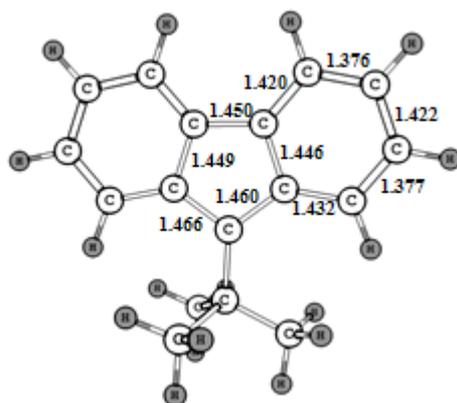
Indices	$(\eta^5\text{-9-Bu}^t\text{-C}_{13}\text{H}_8)$		$(\eta^5\text{-9-Bu}^t\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$		État de transition	
	A	B	A	B	A	B
HOMA	0.106	0.860	-0.167	0.665	-0.132	0.571
FLU	0.944	0.929	0.965	0.978	0.974	1.018

**Tableau III-9:** Indices d'aromaticité des cycles pour le complexe **2**

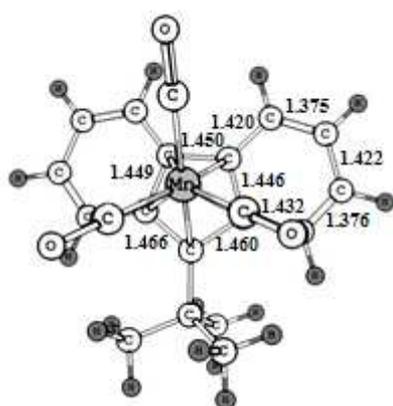


Indices	$(\eta^5\text{-9-Ph-C}_{13}\text{H}_8)$		$(\eta^5\text{-9-Ph-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$		État de transition	
	A	B	A	B	A	B
HOMA	0.172	0.892	-0.014	0.683	-2.032	0.865
FLU	0.948	0.922	0.920	0.966	1.130	0.898

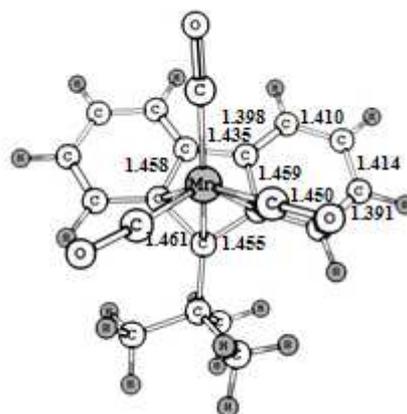
D'après les **Figures III-13** et **III-14**, on remarque un allongement entre les distances C-C du Cp (cycle A) et du cycle benzénique (cycle B) après la complexation.



Système libre

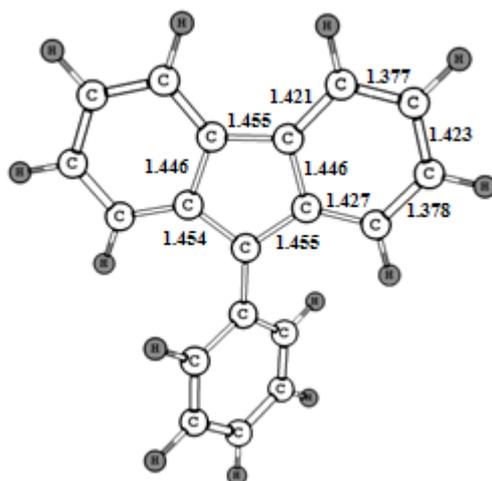


Réactif

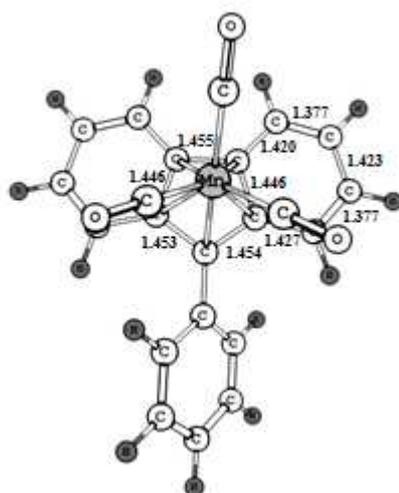


Etat de transition

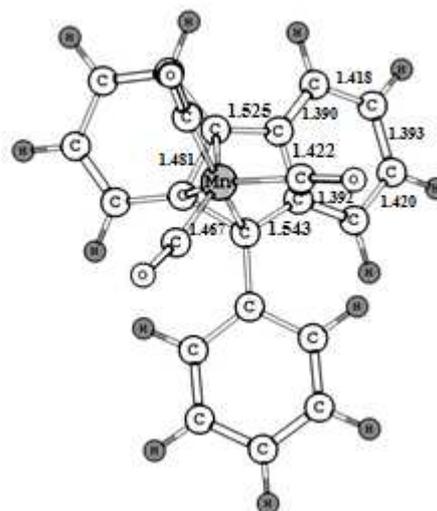
**Figure III-13:** Variation des liaisons C-C des cycles des géométries optimisées de système libre, de réactif et de l'état de transition introduisant dans le mécanisme 1



Systeme libre



Réactif



Etat de transition

**Figure III-14:** Variation des liaisons C-C des cycles des géométries optimisées de système libre, de réactif et de l'état de transition introduisant dans le mécanisme 2

### III.4.9 Analyse des affinités électroniques

Les affinités électroniques (AE) ont été calculées comme étant la différence d'énergie entre les structures réduites et optimisées, il s'agit de l'énergie dégagée lors de la capture d'un électron par un atome. La réaction réversible de la réduction à un électron est décrite sous la forme :



Avec : M = Métal, X = Ligand et  $E^\circ$  = Potentiel de la réduction mesuré, du couple ( $MX^-/MX$ ) est :

$$AE = E(MX^-) - E(MX) \quad (3)$$

Les potentiels redox  $E^0$  obtenus par M. Tilset, J. R. Hamon et al déterminés par la méthode de voltammétrie cyclique (VC).

Le potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE), le potentiel d'oxydation ( $E_{ox}$ ) et le potentiel de réduction ( $E_{red}$ ), peuvent donner une corrélation linéaire aux énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO [36, 37].

D'après le **Schéma 2**, le processus de réduction à un électron est le plus déterminant, à cet effet nous avons calculé l'affinité électronique avec une excitation verticale  $AE_{(v)}$  et adiabatique  $AE_{(a)}$ .

**Tableau III-10:** Affinités électroniques en (eV) des deux complexes avec une excitation verticale  $AE_{(v)}$  et adiabatique  $AE_{(a)}$

Complexes	$AE_{(v)}$	$AE_{(a)}$
Complexe 1	-0.731	-1.041
Complexe 2	4.463	-1.127

Pour les deux complexes, les résultats obtenus dans le **Tableau III-10** montrent que les valeurs de l'affinité électronique avec une excitation verticale sont plus élevées que celles avec une excitation adiabatique, signifie que la réduction réversible d'un électron est plus difficile avec une excitation verticale.

### III.5 Conclusion

L'effet du ligand sur le réarrangement haptotropique intra-cycle dans les complexes  $(\eta^5\text{-9-R-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , R=Bu<sup>t</sup> et Ph, a été mis en évidence. En effet le mécanisme **1** passe par un réarrangement sigmatropique avec formation d'une faible liaison  $\sigma$  d'hapticité  $\eta^1$ .

Les calculs en DFT désignent l'angle formé par les centres des trois cycles (C<sub>6</sub>-Cp-C<sub>6</sub>) du ligand fluorényle, comme descripteur géométrique du réarrangement haptotropique  $\eta^5$ ,  $\eta^3$ .

L'énergie d'activation élevée est liée à la forte distorsion observée dans l'état de transition est mesurée par l'angle (C<sub>6</sub>-Cp-C<sub>6</sub>).

Les descripteurs de la réactivité chimique désignent le complexe  $(\eta^5\text{-9-Ph-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$  comme l'acide de Lewis le plus fort.

L'analyse de la décomposition énergétique, montre que la liaison ionique est largement prédominante dans les deux complexes avec la présence d'une contribution covalente.

Les indices d'aromaticité HOMA et FLU, mettent en évidence une réduction dans l'aromaticité dans les deux complexes après complexation avec le fragment métallique Mn(CO)<sub>3</sub>. Dans les deux systèmes, les distances des liaisons C-C augmentent avec la diminution d'aromaticité.

## Références

- [1] I Bach, KR Pörschke, R Goddard, C Kopiske, C Krüger, A Rufinska, K Seevogel. *Organometallics.*, 1996, 15, 4959.
- [2] FA Cotton. *Acc Chem Res.*, 1968, 1, 257.
- [3] R Benn, R Mynott, I Topalovi, F Scott. *Organometallics.*, 1989, 8, 2299.
- [4] JR Berenguer, J Forniés, LF Martín et al. *Inorg Chem.*, 2005, 44, 7265.
- [5] RM Chin, L Dong, SB Duckett et al. *J Am Chem Soc.*, 1993, 115, 7685.
- [6] MD Winemiller, ME Kopach, WD Harman. *J Am Chem Soc.*, 1997, 119, 2096.
- [7] KJ Karel, TA Albright, M Brookhart. *Organometallics.*, 1982, 1, 419.
- [8] R Benn, K Cibura, P Hofman, K Jonas, A Rufinska. *Organometallics.*, 1985, 4, 2214.
- [9] ID Gridnev, MKC del Rosario. *Organometallics.*, 2005, 24, 4519.
- [10] F Ullmann, R Wurstemberger. *Ber Dtsch Chem Ges.*, 1904, 37, 73.
- [11] AI Yarmolenko, SV Kukharenko, LN Novikova, VV Strelets. *Russ Chem Bull.*, 1995, 44, 6.
- [12] H Cerecetto, M Gonzalez. N-Oxides as hypoxia selective cytotoxins. *Mini Rev Med Chem.*, 2001, 1, 231.
- [13] PM Boerrigter, G te Velde, EJ Baerends. *Int J Quantum Chem.*, 1988, 33, 87.
- [14] G te Velde, EJ Baerends. *J Comput Phys.*, 1992, 84, 99.
- [15] EJ Baerends, DE Ellis, P Ros. *Chem Phys.*, 1973, 2, 51.
- [16] (a) JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. *Phys Rev Lett.*, 1996, 77, 3868.
- (b) JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. *Phys Rev Lett.*, 1997, 78, 1396.
- [17] E Van Lenthe, A Ehlers, EJ Baerends. *J Chem Phys.*, 1999, 110, 8953.
- [18] FL Hirshfeld. *Theo Chem.*, 1977, 44, 129.

- [19] (a) K Morokuma. *J chim Phys.*, 1971, 55, 1236.
- (b) K Kitaura, K Morokuma. *Inter J Quantum chim.*, 1976, 10, 325.
- [20] T Ziegler, A Rauk. *Theoret Chim Acta.*, 1977, 1, 46.
- [21] GA Landrum, N Goldberg, RJ Hoffmann. *Chem Soc Dalton Trans.*, 1997, 3605.
- [22] RG Parr, W Wang. *Density Theory for atoms and Molecules*. Oxford University Press: Oxford, 1989.
- [23] (a) RG Pearson. *J Am Chem Soc.*, 1983, 105, 7512.
- (b) RG Pearson. *Chemical Hardness, Applications from Molecules to Solids*. Wiley VHC, Verlag GMBH, Weinheim: Germany, 1997.
- [24] RG Parr, LV Szentpaly, S Liu. *J Am Chem Soc.*, 1999.
- [25] RFW Bader. *Atoms in Molecules A. Quantum Theory.*, Clarendon Press: Oxford, 1990.
- [26] T Kaharu, R Ishii, T Adachi, T Yoshida, S Takahashi. *J Mater Chem.*, 1995, 5, 687.
- [27] (a) P Macci, A Sironi. *Coord Chem Rev.*, 2003, 239.
- (b) E Espinosa, I Alkorta, J Elguero, EJ Molins. *Chem Phys.*, 2002, 117, 5529.
- (c) S Mebs, J Henn, B Dittrich, C Paulmann, P Luger. *J Phys Chem.*, 2009, 113, 8366.
- [28] D Marabello, R Bianchi, G Gervasio, F Cargnoni. *Acta Cryst A.*, 2004, 60, 494.
- [29] RFW Bader, H Essén. *J Chem Phys.*, 1984, 80, 1943.
- [30] A Espinosa, L Alkorta, J Elguero, E Molins. *J Chem Phys.*, 2002, 117, 5529.
- [31] AN Egorova, VG Tsirelson. *Russ J Inorg Chem.*, 2006, 51, 941.
- [32] B Carles, M Costas, JM Poblet, M Rohmer et al. *Inorg Chem.*, 1996, 35, 298.
- [33] J Kruszewski, TM Krygowski. *Tetrahedron Lett.*, 1972, 13, 3839.
- [34] TM Krygowski. *J Chem Inf Comp Sci.*, 1993, 33, 70.
- [35] E Matito, M Duran, M Solà. *J Chem Phys.*, 2005, 122, 014109.

[36] GC Yang, T Su, SQ Shi, ZM Su, HY Zhang, Y Wang. J Phys Chem., 2007, 111, 2739.

[37] PJ Hay. J Phys Chem., 2002, 106, 1634.

# *Chapitre IV*

*Etude topologique et  
spectroscopique des  
complexes tricarbonyl-  
chrome des heptalènes  
substitués*

## IV.1 Introduction

Une représentation correcte d'une conformation des structures chimiques est fondamentale pour une compréhension des propriétés physico-chimiques et biologiques associés à ces structures.

Les complexes avec le fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  ont été étudiés expérimentalement et théoriquement dans certains composés organométalliques, tels que dans le phénanthrène, le benzonaphtofurane [1-6]...etc.

Notre étude théorique débute par une analyse géométrique et orbitalaire des complexes de l'hexaméthylheptalènechrometricarbonyle synthétisés par l'équipe Yu. A. Ustynyuk et al. [7]. Ensuite, on examinera la nature de la liaison chrome-carbone (cycle heptatriène) au moyen d'une décomposition énergétique entre les deux fragments  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  et le cycle heptatriène.

Un calcul des descripteurs de la réactivité chimique sera effectué, suivi par la détermination des indices d'aromaticité des structures avant et après complexation.

Une étude du mécanisme réactionnel du réarrangement haptotrope inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^6$  sera effectuée, suivi par une analyse topologique AIM pour confirmer l'hapticité du métal et vérifier l'existence des liaisons hydrogènes.

Enfin, une étude spectroscopique sera abordée pour déterminer les propriétés optiques de ces complexes.

## **IV.2 Les conformères**

### **IV.2.1 Définition**

En chimie, les molécules dans lesquelles les atomes sont liés chimiquement de la même façon, mais dans un arrangement spatial différent sont appelés “conformères”. La prise en compte de l’analyse conformationnelle dans la prévision de la réactivité des stéroïdes a été reconnue dès les années 50 par Sir Derek H. R. Barton. En 1969, le prix Nobel de chimie a été décerné à O. Hassel et D. Barton pour l’ensemble de leurs travaux sur ce sujet [8].

### **IV.2.2 Stabilité d’un conformère**

Tous les conformères d’une molécule n’ont pas la même stabilité. Chaque conformère possède une énergie potentielle. Cette énergie est minimale quand la molécule est dans le conformère le plus stable et elle est au plus haut niveau quand la molécule adopte la conformation la moins stable.

## **IV.3 Méthodes des calculs utilisées**

L’analyse structurale des complexes étudiés:

- (1, 4, 5, 6, 8, 10-hexamethylheptalène)Cr(CO)<sub>3</sub>: Isomère 1
- (1, 2, 5, 6, 8, 10-hexamethylheptalène)Cr(CO)<sub>3</sub>: Isomère 2

Les géométries des deux isomères 1 et 2 ont été optimisées avec la méthode DFT [9, 10], la fonctionnelle GGA-PBE [11] et la base TZP. Les effets relativistes de type ZORA (Zero Order Regular Approximation) [12] ont été utilisées pour les deux isomères. L’analyse topologique de la liaison chimique est obtenue par la théorie AIM (Atoms In Molecules) [13].

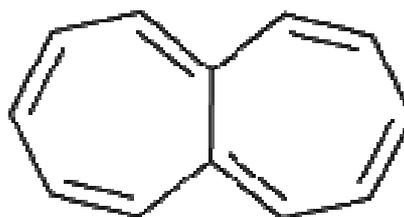
Les études spectroscopiques de ces isomères ont été déterminées par l'approche théorique TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) [14-16].

## IV.4 Résultats et discussion

### IV.4.1 Heptalène libre

#### IV.4.1.1 Définition

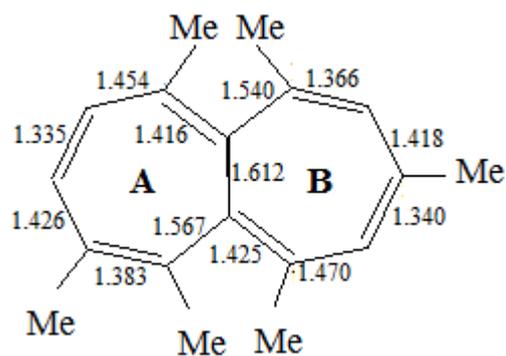
La molécule heptalène est un hydrocarbure polycyclique avec une formule chimique  $C_{12}H_{10}$ , contient deux cycles heptatriène (**Figure IV-1**). La chimie des heptalènes a été étudiée en détail [17-30].



**Figure IV-1:** La molécule heptalène

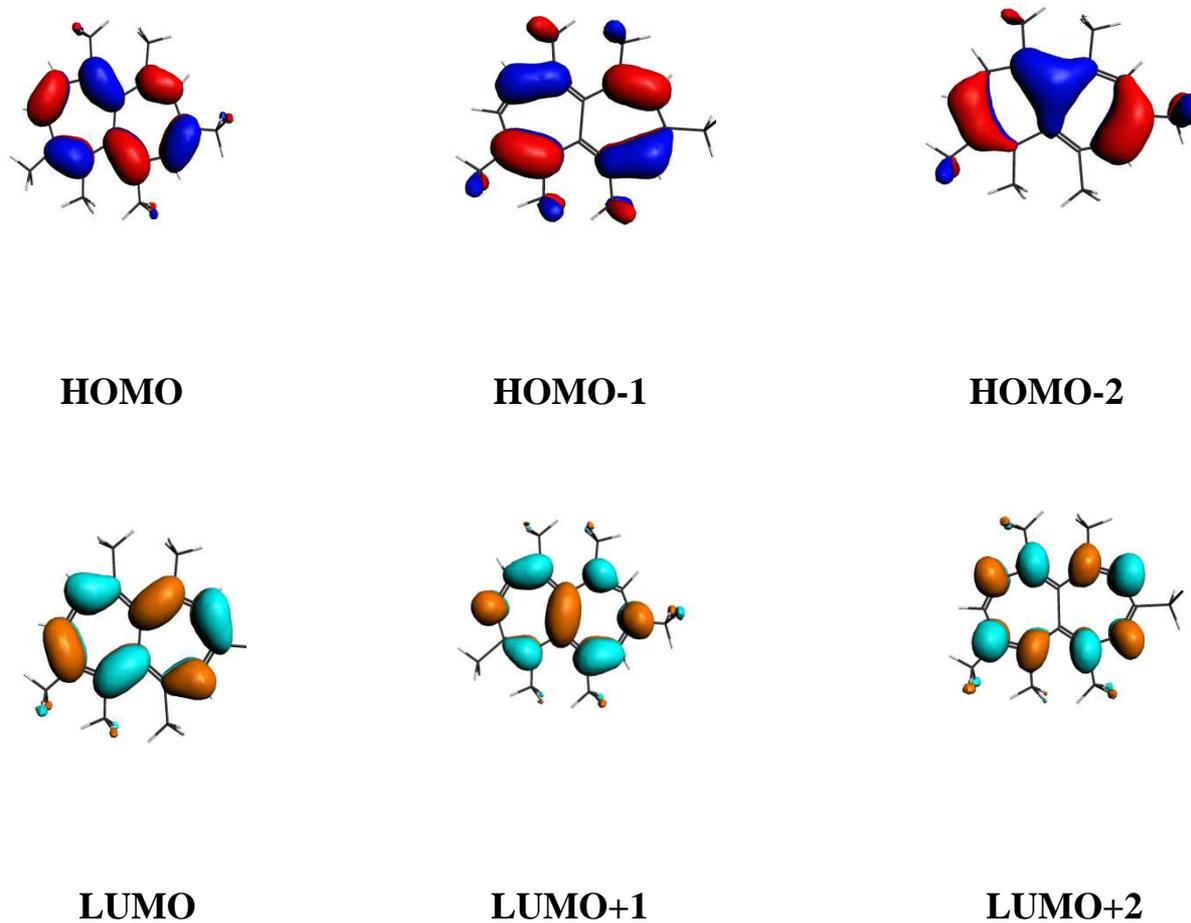
#### IV.4.1.2 Etude du ligand heptalène

Les distances optimisées des liaisons C-C sont données dans la **Figure IV-2**. Elles varient entre 1.335 Å et 1.612 Å dans le cycle A du ligand heptalène, et entre 1.340 Å et 1.540 Å dans le cycle B. Ces valeurs montrent une alternance entre double et simple (valeurs en accord avec un système localisé) (voir **Figure IV-2**).



**Figure IV-2:** Les longueurs des liaisons C-C en Å du ligand heptalène

Le ligand heptalène possède un écart énergétique HOMO-LUMO de 1.015 eV. Les orbitales frontières de ce ligand sont localisées presque sur les deux cycles (**Figure IV-3**).

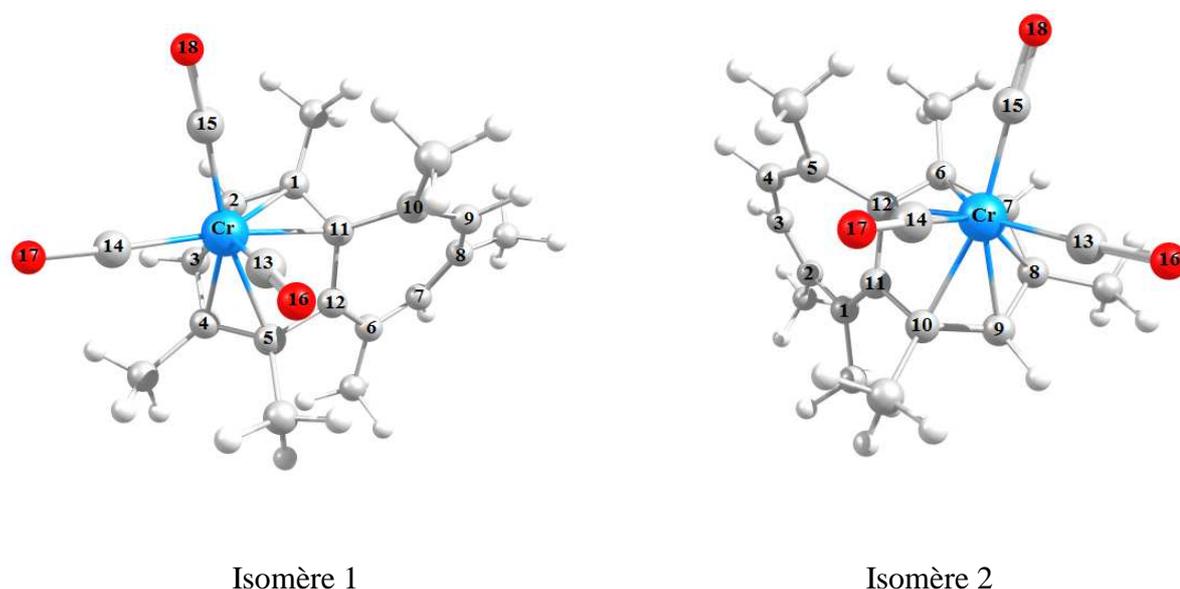


**Figure IV-3:** Les orbitales frontières du ligand heptalène

## IV.4.2 Etude des isomères 1 et 2

### IV.4.2.1 Analyse géométrique

Les calculs DFT sont effectués sur les complexes du chrome-tricarbonyle des heptalènes substitués (isomère 1 et isomère 2). Ces isomères sont synthétisés par l'équipe Yu. A. Ustynyuk et al [7]. Les géométries optimisées des deux isomères sont représentées dans la **Figure IV-4**.



**Figure IV-4:** Géométries optimisées des deux isomères

Les principaux résultats des géométries optimisées sont représentés dans le **Tableau IV-1**. L'analyse des liaisons chrome-carbone (cycle heptatriène) montrent que ces deux isomères sont totalement symétriques avec une coordination  $\eta^6$ .

D'après le **Tableau IV-1**, on peut observer que les distances Cr-C (heptatriène) sont en accord avec les valeurs expérimentales [7]. L'arrangement structurel dans les deux isomères sont semblables, cependant les valeurs des liaisons Cr-C<sub>2</sub> et Cr-C<sub>3</sub> dans le premier isomère sont plus longues que celle les valeurs expérimentales de 0.048 Å et de 0.056 Å respectivement. De même pour les liaisons Cr-C<sub>7</sub> et Cr-C<sub>8</sub> dans l'isomère 2, sont plus longues par 0.018 Å et 0.041 Å, respectivement par rapport aux valeurs expérimentales.

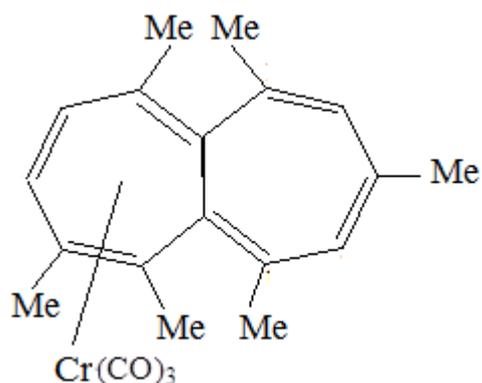
**Tableau IV-1:** Paramètres structuraux (distances (Å) et angles (°)) des deux isomères

<b>Distances (Å)</b>				
<b>Isomère 1</b>		<b>Isomère 2</b>		<b>Valeurs expérimentales</b>
Cr-C <sub>1</sub>	2.227	Cr-C <sub>6</sub>	2.220	2.264
Cr-C <sub>2</sub>	2.240	Cr-C <sub>7</sub>	2.210	2.192
Cr-C <sub>3</sub>	2.234	Cr-C <sub>8</sub>	2.219	2.178
Cr-C <sub>4</sub>	2.223	Cr-C <sub>9</sub>	2.221	2.356
Cr-C <sub>5</sub>	2.220	Cr-C <sub>10</sub>	2.223	2.229
Cr-C <sub>11</sub>	2.220	Cr-C <sub>12</sub>	2.219	2.411
Cr-C <sub>13</sub>	1.857	Cr-C <sub>13</sub>	1.862	1.833
Cr-C <sub>14</sub>	1.861	Cr-C <sub>14</sub>	1.858	1.846
Cr-C <sub>15</sub>	1.869	Cr-C <sub>15</sub>	1.869	1.820
C <sub>13</sub> -O <sub>16</sub>	1.168	C <sub>13</sub> -O <sub>16</sub>	1.170	1.151
C <sub>14</sub> -O <sub>17</sub>	1.169	C <sub>14</sub> -O <sub>17</sub>	1.169	1.143
C <sub>15</sub> -O <sub>18</sub>	1.170	C <sub>15</sub> -O <sub>18</sub>	1.168	1.155
<b>Angles (°)</b>				
C <sub>1</sub> -Cr-C <sub>2</sub>	37	C <sub>6</sub> -Cr-C <sub>7</sub>	71	35
C <sub>1</sub> -Cr-C <sub>3</sub>	56	C <sub>6</sub> -Cr-C <sub>8</sub>	54	65
C <sub>1</sub> -Cr-C <sub>5</sub>	90	C <sub>6</sub> -Cr-C <sub>10</sub>	89	86
C <sub>11</sub> -Cr-C <sub>5</sub>	66	C <sub>6</sub> -Cr-C <sub>12</sub>	71	62

Toutes les longueurs des liaisons C(CO)-O sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales, mais restent très semblables dans les deux isomères.

Les valeurs des angles entre le chrome et les atomes de carbone du cycle heptatriène sont bien reproduites, sauf l'angle C<sub>6</sub>-Cr-C<sub>7</sub> (71°) dans l'isomère 2, qui présente une déviation significative (voir **Tableau IV-1**).

La position du fragment métallique Cr(CO)<sub>3</sub> par rapport au centre du cycle heptatriène (centroïde) (**Figure IV-5**), se situe à 1.657 Å et 1.654 Å, respectivement dans l'isomère 1 et l'isomère 2.



**Figure IV-5:** La position du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  par rapport au centroïde

#### IV.4.2.2 Analyse de charge

L'analyse des charges atomiques nettes dans les deux isomères déterminée par une analyse de Hirshfeld [31] (voir **Tableau IV-2**).

La présence de charge positive sur le chrome et des charges négatives sur les atomes de carbone du cycle heptatriène, indiquent l'existence d'une interaction électrostatique entre ces deux fragments.

**Tableau IV-2:** Les charges de Hirshfeld et le moment dipolaire  $\mu$  (Debye)

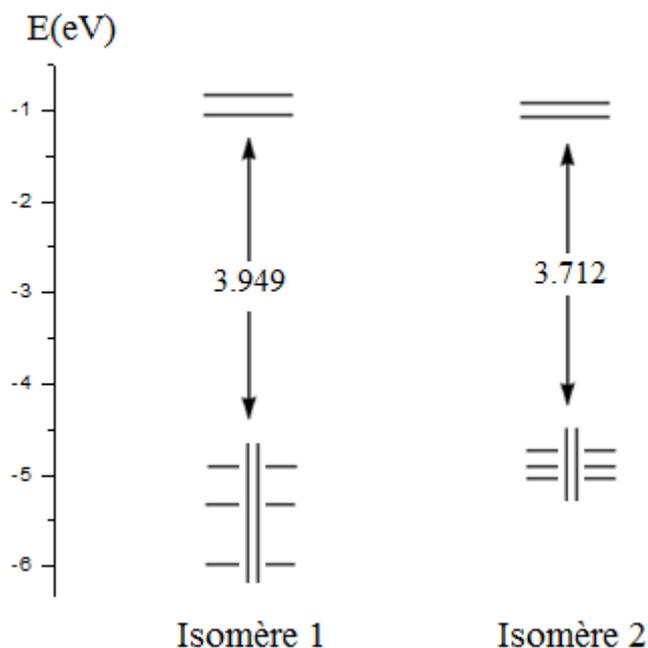
Isomères	Cr	C( heptatriène)	C(CO)	O	$\mu$ (Debye)
Isomère 1	0.307	-0.187	0.086	-0.428	5.171
Isomère 2	0.307	-0.184	0.087	-0.428	5.518

D'après le **Tableau IV-2**, les moments dipolaires ( $\mu$ ) sont très semblables dans les deux isomères.

#### IV.4.2.3 Analyse orbitalaire

Les diagrammes orbitales moléculaires (OM) obtenus en DFT montrent un large écart énergétique entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO 3.949 eV et 3.712 eV dans

les isomères 1 et 2, respectivement (**Figure IV-6**), ceci traduit la grande stabilité des deux isomères.



**Figure IV-6:** Diagrammes orbitales obtenus en DFT des isomères 1 et 2

L'analyse des orbitales moléculaires des deux isomères a montré que les orbitales moléculaires HOMOs possèdent un fort caractère métallique. Pour la HOMO-1 (41% dans l'isomère 1 et 39% dans l'isomère 2) et pour la HOMO (58% dans l'isomère 1 et 30% dans l'isomère 2). De même pour les orbitales moléculaires LUMOs, le caractère métallique est majoritaire. Pour la LUMO (38% dans l'isomère 1 et 39% dans l'isomère 2) et pour la LUMO+1 (26% et 27% dans l'isomère 1 et 2) (**Tableau IV-3**).

**Tableau IV-3:** Energie ( $\epsilon$ , eV) et composition en pourcentage de quelques orbitales moléculaires (OM) de la région HOMO-LUMO pour les deux isomères

	Isomère 1				Isomère 2			
	1a	2a	3a	4a	1a	2a	3a	4a
$\epsilon$ (eV)	-5.329	-4.919	-0.970	-0.917	-4.844	-4.666	-0.954	-0.884
Occ (%)	2	2	0	0	2	2	0	0
Cr (%)	41	58	38	26	39	30	39	27
C (heptatriène) (%)	21	2	6	5	8	15	5	5
C (CO) (%)	6	10	30	37	5	2	31	38
O (%)	9	16	9	13	10	4	8	12

#### **IV.4.2.4 Analyse de décomposition énergétique**

Une liaison chimique est le partage ou le transfert d'un ou plusieurs électrons entre deux atomes. Tous ces atomes cherchent à atteindre la stabilité. Pour ce faire, leur dernière couche électronique doit être remplie par les électrons de valence. Alors que certains atomes ont tendance à gagner des électrons supplémentaires, d'autres vont plutôt en céder.

La liaison ionique implique un transfert d'électrons d'un atome à un autre. Celui qui perd un ou des électrons a une valeur d'électronégativité plus faible que celui qui en gagne. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée d'un métal et d'un non-métal. Cette liaison correspondant à une attraction 100% électrostatique  $E_{elec}$  entre les atomes chargés.

La liaison covalente se produit lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est faible. Ce type de liaison formé par un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons entre deux atomes neutres.

L'interprétation de la liaison covalente correspond aux deux termes qualitatifs d'interaction orbitaire, un terme qui contient une contribution stabilisante  $E_{orb}$  prédomine généralement

[32] et un terme contenant une contribution déstabilisante  $E_{\text{Pauli}}$ . Nous avons regroupé ces deux termes sous l'appellation  $E_{\text{orb+Pauli}}$ .

La méthode de décomposition énergétique a été développée par Morokuma [33] et plus tard modifiée par Ziegler et Rauk [34].

$$E_{\text{int}} = E_{\text{orb+Pauli}} + E_{\text{elec}} \quad (1)$$

L'objectif de l'analyse de décomposition énergétique est de déterminer la nature de la liaison chimique entre le fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  et le cycle heptatriène du ligand heptalène dans laquelle la coupure de la liaison entre ces deux fragments est de façon homolytique.

**Tableau IV-4:** Les pourcentages (%) de la contribution électrostatique et orbitale de la liaison Cr-C (heptatriène)

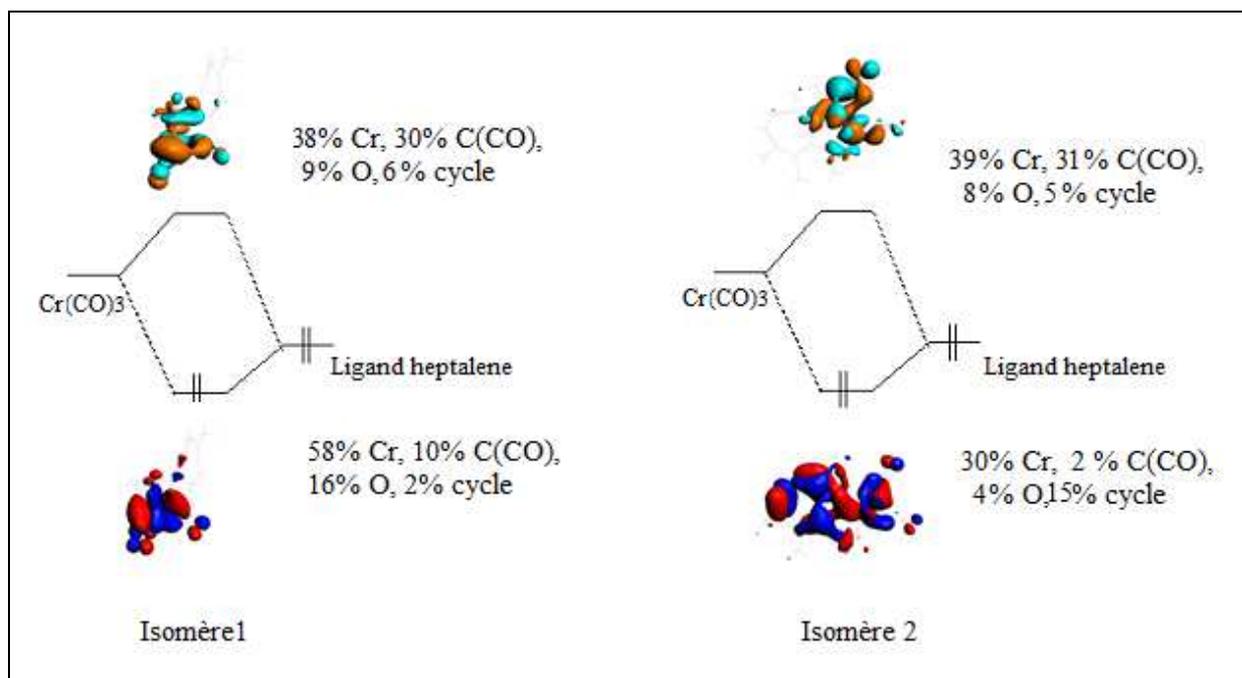
Pourcentage	Isomère 1	Isomère 2
$E_{\text{elec}}$ (%)	6	29
$E_{\text{orb+Pauli}}$ (%)	94	71

Le **Tableau IV-4** représente les valeurs des énergies électrostatiques  $E_{\text{elec}}$  et orbitales  $E_{\text{orb+Pauli}}$  en pourcentage de la liaison Cr-C (heptatriène).

Le terme d'interaction orbitale ( $E_{\text{orb}}$ ) prédomine largement en accord avec le caractère covalent de la liaison Cr-C (heptatriène), donc la prépondérance de l'énergie orbitale, y est plus grande (94% pour l'isomère 1 et 71% pour l'isomère 2).

La contribution électrostatique existe dans les deux isomères, elle est plus forte dans l'isomère 2 avec (29%) comparé avec l'isomère 1 (6%).

L'interaction orbitalaire des deux isomères est présente entre l'orbital moléculaire HOMO du ligand heptalène et l'orbital moléculaire LUMO du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Le diagramme d'interaction orbitalaire des deux isomères est représenté dans la **Figure IV-7**.



**Figure IV-7:** Diagramme d'interaction orbitalaire des deux isomères

#### IV.4.2.5 Analyse des descripteurs de la réactivité chimique

Un acide de Lewis est une entité chimique où un des atomes possède une lacune électronique, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons, et donc créer une liaison covalente avec une base de Lewis.

La description d'un processus chimique en terme de dérivée de l'énergie électronique par rapport au nombre d'électrons, ou au potentiel externe fournit une définition à chaque descripteur.

Les valeurs du potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) [35], de la dureté chimique ( $\eta$ ) [36] et de l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) globale [37] sont rassemblées dans le **Tableau IV-5**.

**Tableau IV-5:** Descripteurs de la réactivité chimique (eV)

<b>Isomères</b>	<b><math>\mu</math></b>	<b><math>\eta</math></b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>
Isomère 1	-2.944	1.974	2.195	-4.919	-0.970
Isomère 2	-2.810	1.856	2.127	-4.666	-0.954

On générale, l'interprétation des valeurs du potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et de la dureté chimique ( $\eta$ ) sont déterminées par l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO). Les résultats obtenus dans le **Tableau IV-5** montrent que l'isomère 2 présente une grande capacité de donner les électrons.

Les valeurs de l'indice d'électrophilicité globale ( $\omega$ ) sont expliquées par l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), ceci signifie que l'isomère 1 est meilleur accepteur d'électrons.

#### **IV.4.2.6 Analyse des indices d'aromaticité**

Au cours des dernières années, la mesure des indices d'aromaticité [38] basée sur les descripteurs de la densité électronique, l'indice PDI (Para Delocalization Index) [39], l'indice HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [40, 41] et l'indice de fluctuation aromatique FLU [42].

Les indices d'aromaticité ont été appliqués avec succès pour déterminer l'aromaticité des cycles. L'examen des indices mesurés peut donner une description correcte de l'aromaticité dans les systèmes moléculaires [43].

Dans notre travail, nous avons calculé les deux indices d'aromaticité HOMA et FLU des structures libres et complexés. Les résultats des calculs sont représentés dans le **Tableau IV-6**.

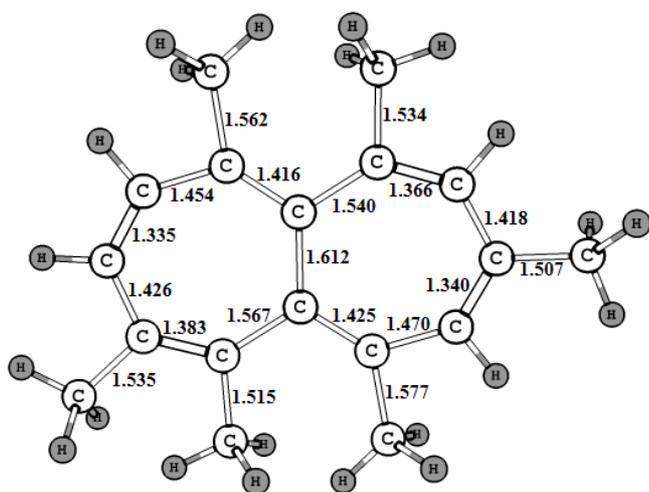
**Tableau IV-6:** Indices d'aromaticité des cycles du ligand heptalène

<b>Indice</b>	<b>Isomère non complexé</b>	<b>Isomère 1</b>	<b>Isomère 2</b>
HOMA	-2.373	0.050	0.044
FLU	1.286	1.071	1.076

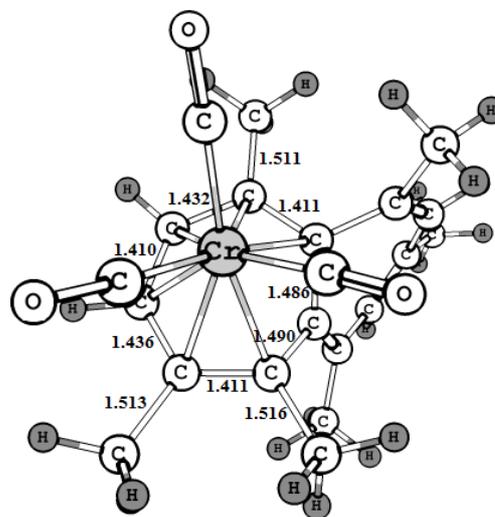
L'objectif de cette étude est de déterminer la variation d'aromaticité des cycles du ligand heptalène lors du passage des systèmes non complexés aux systèmes complexés.

Dans les deux isomères, l'indice HOMA augmente et l'indice FLU diminue lors du passage système non complexé au système complexé (voir **Tableau IV-6**). Ces résultats indiquent une augmentation dans l'aromaticité dans les deux isomères.

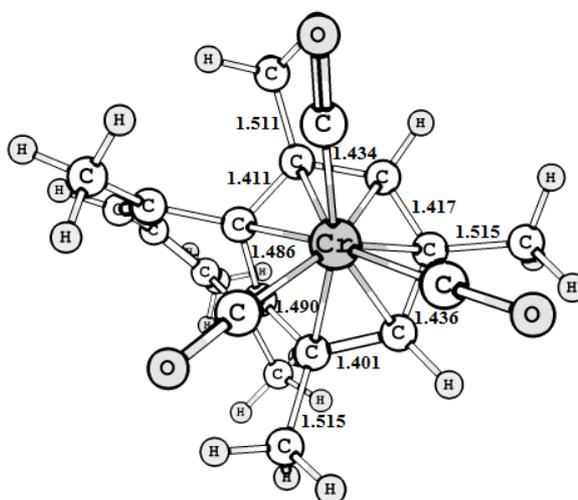
Les résultats des calculs montrent que lorsque les complexes de chrome-tricarboyle sont formés, les cycles du ligand heptalène subissent un changement dans leurs géométries [7], ce dernier est traduit par l'élongation des liaisons C-C des cycles du ligand heptalène (**Figure IV-8**).



Heptalène



Isomère 1



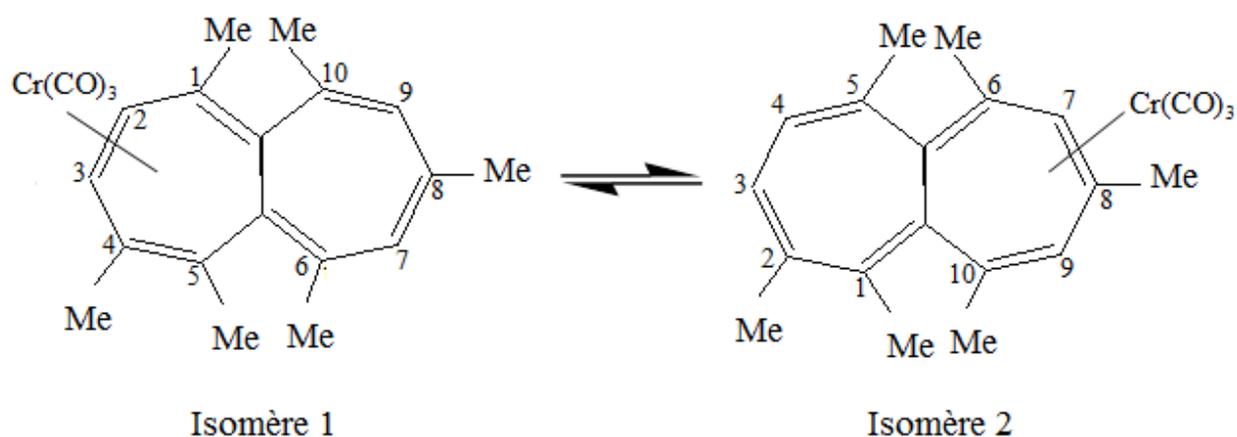
Isomère 2

**Figure IV-8:** Variation des liaisons C-C des cycles des géométries optimisées non complexés et complexés

#### IV.4.2.7 Réarrangement haptotropique inter-cycle $\eta^6$ , $\eta^6$

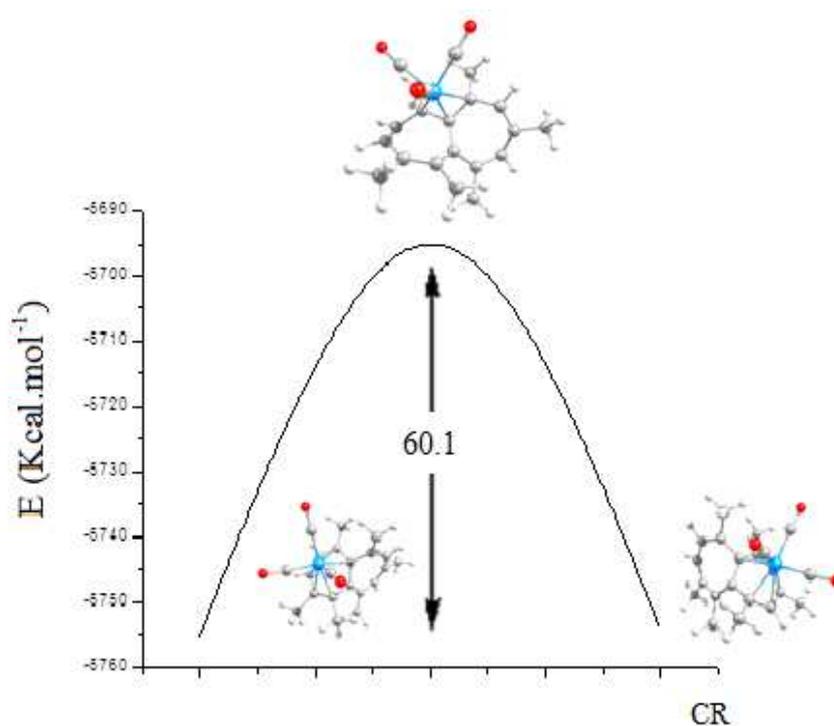
Premièrement, les complexes de l'hexaméthylheptalènechrometricarbonyle sont synthétisés par l'équipe Yu. A. Ustynyuk et al. [7]. Le chrome est coordonné avec une hapticité  $\eta^6$  au cycle heptatriène.

La migration haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^6$  du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  au travers du ligand heptalène est illustrée par la **Figure IV-9**.



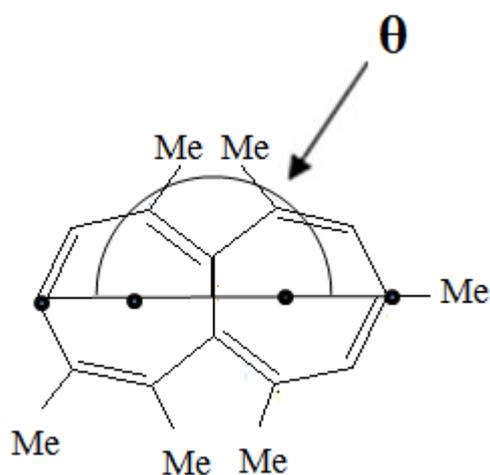
**Figure IV-9:** Chemin de la migration haptotropique  $\eta^6$ ,  $\eta^6$  du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur le ligand heptalène

La migration haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^6$  du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  au travers du ligand heptalène conduit à la formation d'un état de transition avec une hapticité  $\eta^3$ . Le mécanisme réactionnel nécessite une énergie d'activation de  $60.1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Le profil énergétique de ce mécanisme est représenté dans la **Figure IV-10**.



**Figure IV-10:** Profil énergétique du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6, \eta^6$

Dans ce mécanisme, la variation de l'angle de pliage  $\theta$  (voir **Figure IV-11**) lors du passage du réactif à l'état de transition est très élevée ( $25^\circ$ ). Cet angle est un descripteur géométrique du réarrangement haptotropique  $\eta^6, \eta^6$  et explique la valeur élevée de l'énergie d'activation de ce mécanisme.



**Figure IV-11:** Représentation de l'angle de pliage  $\theta$  dans le ligand heptalène

#### IV.4.2.8 Analyse topologique AIM de l'état de transition

L'analyse topologique de la densité électronique  $\rho(r)$  a été développée par Richard. F. W. Bader [44]. Le but principal de cette analyse est de déterminer la nature de la liaison entre deux atomes à partir des valeurs de la densité électronique  $\rho(r)$ , le Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  [45] et de la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$  [46] aux points critiques BCP (Bond Critical Point).

Dans notre cas, nous avons effectué une analyse AIM sur la nature de la liaison entre l'atome du chrome et les atomes de carbone du cycle heptatriène de l'état de transition.

**Tableau IV-7:** Analyse AIM des points critiques (BCP)

Etat de transition			
BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
BCP <sub>1</sub>	0.066	0.135	-0.016
BCP <sub>2</sub>	0.066	0.176	-0.015
BCP <sub>3</sub>	0.067	0.161	-0.016
BCP <sub>4</sub>	0.006	0.025	0.001

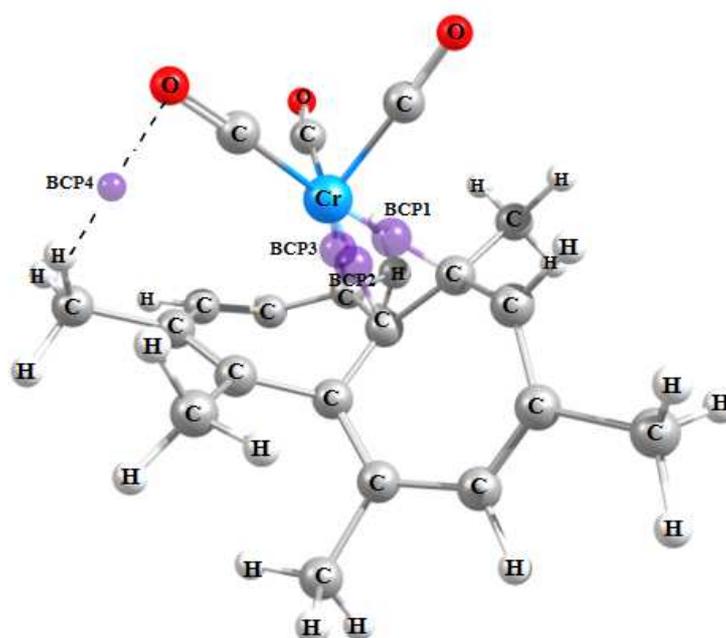
D'après le graphe moléculaire de l'état de transition (**Figure IV-12**), nous avons trouvé trois points critiques caractérisant les trois liaisons entre le chrome et les atomes de carbone du cycle heptatriène, ceci signifie que l'haptacité de l'état de transition dans ce mécanisme est de type  $\eta^3$ .

Les trois points critiques de cette liaison caractérisés par des valeurs de la densité électronique  $\rho(r)$  variant entre 0.066 et 0.067, des valeurs du Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  variant entre 0.135 et 0.176 et des valeurs négatives de la densité d'énergie totale électronique  $H(r)$  (**Tableau IV-7**).

Ces valeurs montrent l'existence d'une interaction intermédiaire dans la liaison Cr-C (heptatriène).

Les liaisons hydrogènes sont caractérisées par une faible valeur de la densité électronique  $\rho(r)$  et des valeurs positives de Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  et de la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$ .

Le point le plus important dans cette analyse est la présence d'un point critique (BCP<sub>4</sub>) supplémentaire entre l'atome d'oxygène du fragment Cr(CO)<sub>3</sub> et l'atome d'hydrogène du ligand heptalène (voir **Figure IV-12**). La valeur de la densité électronique  $\rho(r)$  de ce point critique est relative à une faible liaison, et les valeurs du Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  et de la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$  sont positives (0.025 et 0.001 respectivement) (**Tableau IV-7**), ces résultats confirment la présence d'une liaison hydrogène (O...H) entre l'atome d'oxygène du fragment Cr(CO)<sub>3</sub> et l'atome d'hydrogène du ligand heptalène (**Figure IV-12**).



**Figure IV-12:** Représentation des graphes moléculaires des points critiques de l'état de transition

#### IV.4.2.9 Propriétés optiques

Le transfert de la lumière à partir d'un système donneur dans un état électronique excité au système accepteur avec une conservation d'énergie chimique est effectué régulièrement dans la nature.

L'absorption désigne un processus physique dans lequel l'énergie est transformée en une autre forme d'énergie. Au niveau des photons (lumière), l'absorption représente le phénomène dans lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre particule.

Le spectre UV-Visible du ligand heptalène substitué est représenté dans la **Figure IV-13**.

Cette figure montre six bandes d'absorptions du spectre UV-Visible. La première apparaît à une longueur d'onde de 215 nm, avec une composition de 54% (voir **Tableau IV-8**).

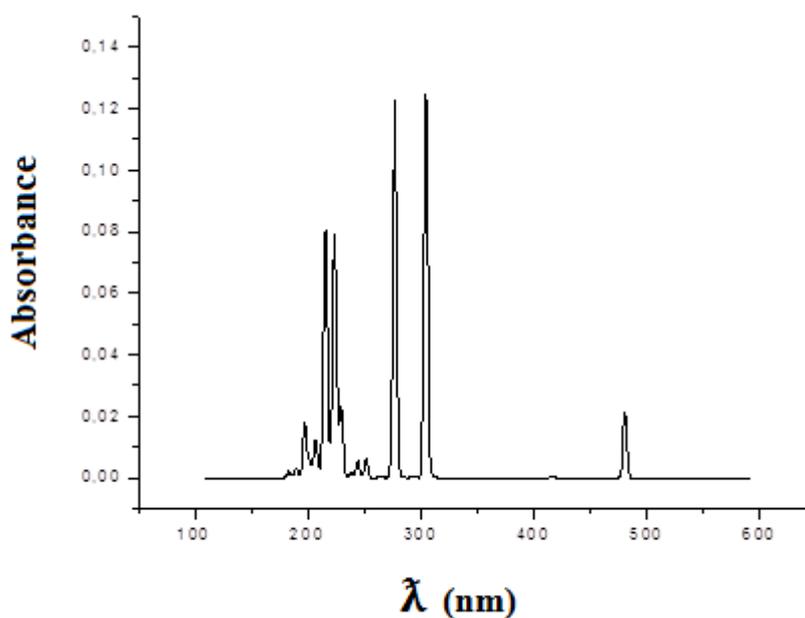
Les excitations électroniques correspondant à une seule transition électronique de l'orbitale moléculaire HOMO vers l'orbitale moléculaire LUMO+6.

La deuxième bande d'absorption possède une longueur d'onde  $\lambda=224$  nm avec une faible composition de 32%. Elle résulte de la transition électronique HOMO-5  $\rightarrow$  LUMO.

La troisième correspond à la transition électronique HOMO  $\rightarrow$  LUMO+5 (**Figure IV-14**). La valeur de longueur d'onde est égale à 230 nm (voir **Tableau IV-8**).

**Tableau IV-8:** Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour le ligand heptalène substitué

Energie (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Composition %
5.7	215	0.317	54 HOMO $\rightarrow$ LUMO+6
5.5	224	0.304	32 HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO
5.4	230	0.087	54 HOMO $\rightarrow$ LUMO+5
4.5	277	0.483	64 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO
4.1	304	0.490	45 HOMO $\rightarrow$ LUMO+2
2.6	480	0.084	89 HOMO $\rightarrow$ LUMO+1

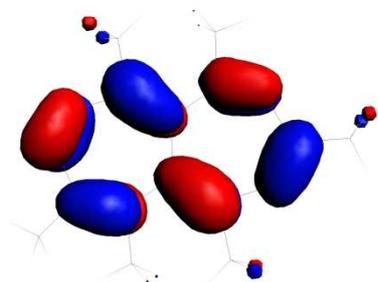


**Figure IV-13:** Spectre d'absorption UV-Visible du ligand heptalène substitué

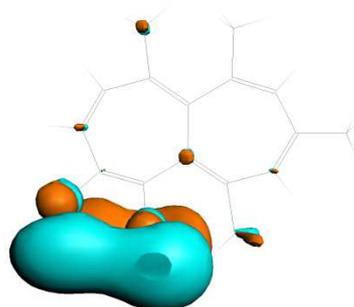
La quatrième et la cinquième bande présentent avec des fortes intensités dans le spectre et avec des longueurs d'ondes de 277 nm et 304 nm respectivement.

Les excitations électroniques des orbitales moléculaires correspondent à des transitions électroniques HOMO-2 vers LUMO de composition 64% et de HOMO vers LUMO+2 de composition 45% dans la cinquième bande d'absorption.

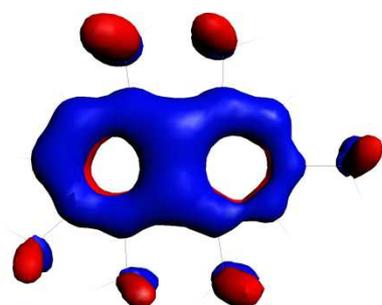
La sixième bande d'absorption apparaît avec une faible intensité dans le spectre et avec une forte composition (89%) par rapport aux autres (**Tableau IV-8**). Elle possède une seule transition électronique de HOMO vers la LUMO+1, de longueur d'onde 481 nm.



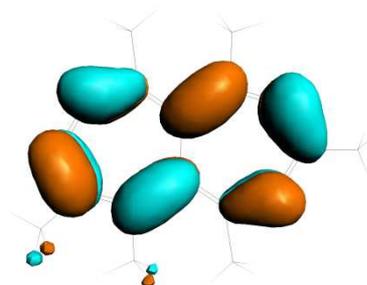
**HOMO**



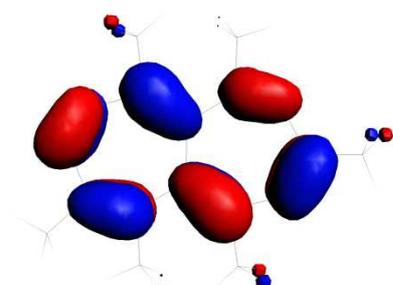
**LUMO+6**



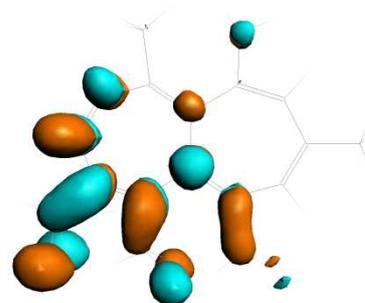
**HOMO-5**



**LUMO**

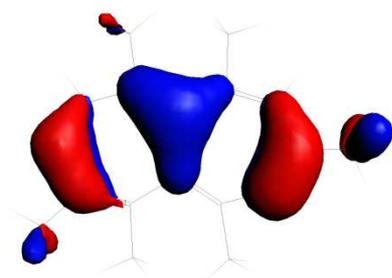


**HOMO**

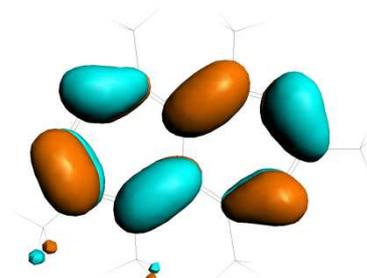


**LUMO+5**

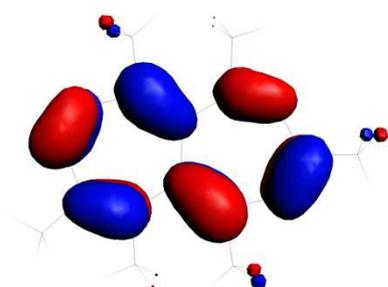
**Figure IV-14:** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le ligand heptalène substitué



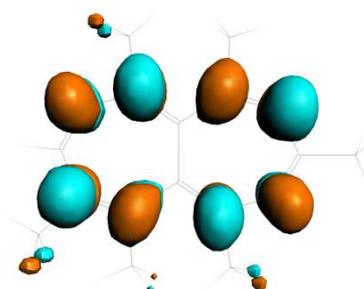
**HOMO-2**



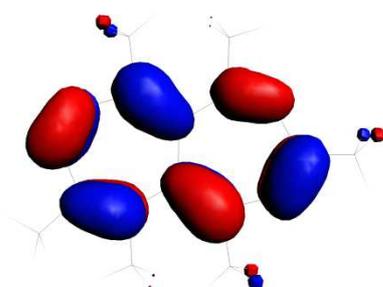
**LUMO**



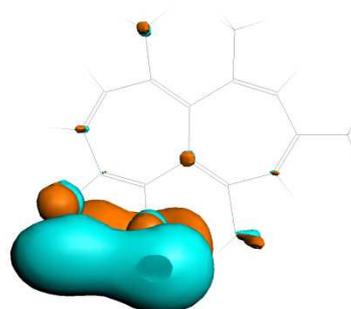
**HOMO**



**LUMO+2**



**HOMO**



**LUMO+1**

**Figure IV-14 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans le ligand heptalène substitué

Le spectre UV-Visible de l'isomère 1 est représenté dans la **Figure IV-15**. La configuration électronique, la force d'oscillateur ( $f$ ), les compositions en pourcentage et les transitions électroniques sont illustrés dans le **Tableau IV-9**.

Dans cet isomère, la **Figure IV-15** montre que le spectre UV-Visible contient six bandes d'absorptions. La première est la plus intense dans ce spectre ; elle est située dans l'intervalle de longueur d'onde [212-252 nm].

Les excitations électroniques correspondent à des transitions électroniques des orbitales moléculaires HOMOs (-2, -3, -4, -1, -2) vers les orbitales moléculaires LUMOs (+12, +9, +6, +9, +9) respectivement (voir **Tableau IV-9** et **Figure IV-16**).

La deuxième bande est située dans la région 255 nm et 285 nm. Elle possède trois excitations électroniques relatives à des transitions électroniques : HOMO-1→LUMO+6, HOMO→LUMO+9 et HOMO-5→LUMO, de type ICT (**Figure IV-16**) avec les compositions 30%, 24% et 49% respectivement.

La troisième apparaît avec une seule transition électronique de HOMO vers la LUMO+4 et à caractère LMCT. Elle possède une longueur d'onde de  $\lambda = 309$  nm et une composition de 36%.

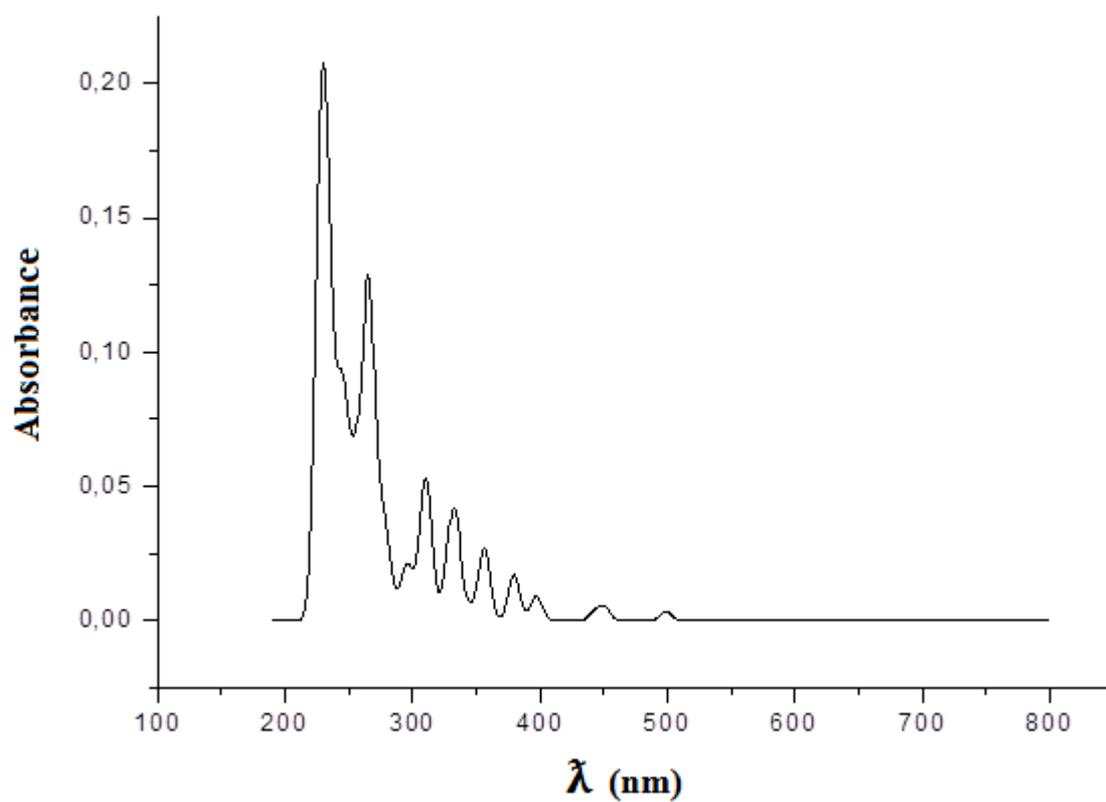
La quatrième bande est moins intense que les trois premières. Elle résulte d'une longueur d'onde égale à 332 nm, possède une composition plus élevée de 62% et correspond à la transition électronique HOMO-4 vers LUMO à caractère LMCT (**Figure IV-16**).

**Tableau IV-9:** Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour l'isomère 1

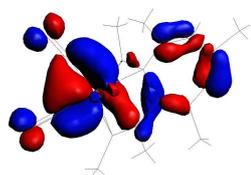
Energie (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Composition %
5.5	226	0.049	40 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+12
5.4	227	0.070	33 HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+9
5.3	231	0.040	13 HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+6
5.1	243	0.025	33 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+9
5.0	246	0.043	22 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+9
4.7	266	0.023	30 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+6
4.6	267	0.063	24 HOMO $\rightarrow$ LUMO+9
4.5	277	0.028	49 HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO
4.0	309	0.038	36 HOMO $\rightarrow$ LUMO+4
3.7	332	0.018	62 HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO
3.5	356	0.026	29 HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO
3.2	380	0.011	48 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1

La cinquième bande se positionne à 356 nm avec une composition égale à 29% et une transition électronique de HOMO-3 vers LUMO de type ICT (voir **Figure IV-16**).

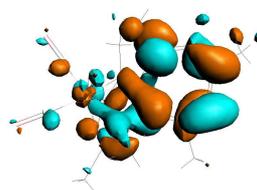
La sixième est la plus faible dans le spectre UV-Visible, elle apparaît dans la transition électronique HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 de type ICT avec une longueur d'onde de  $\lambda = 380$  nm et une composition de 48%.



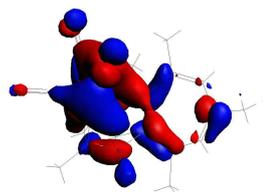
**Figure IV-15:** Spectre d'absorption UV-Visible de l'isomère 1



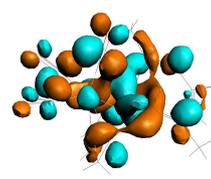
**HOMO-2**



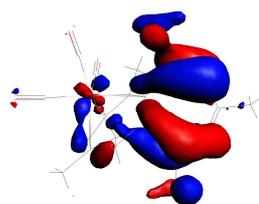
**LUMO+12**



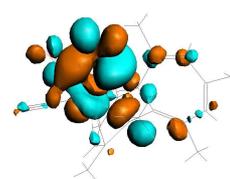
**HOMO-3**



**LUMO+9**

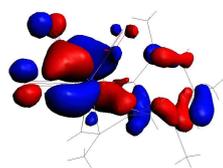


**HOMO-4**



**LUMO+6**

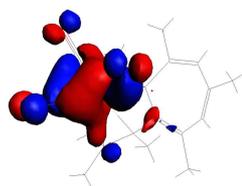
**Figure IV-16:** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 1



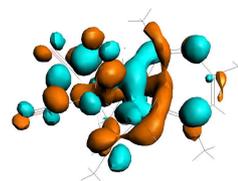
**HOMO-1**



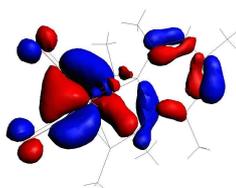
**LUMO+9**



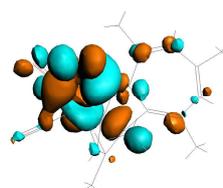
**HOMO-2**



**LUMO+9**

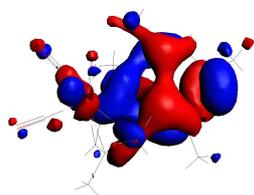


**HOMO-1**

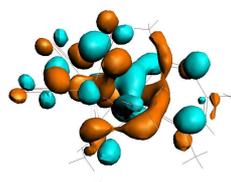


**LUMO+6**

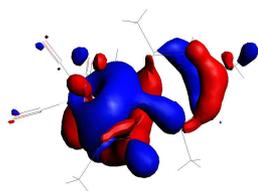
**Figure IV-16 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 1



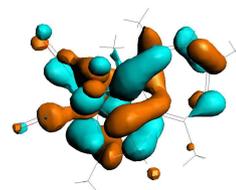
**HOMO**



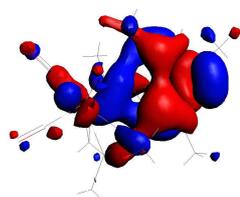
**LUMO+9**



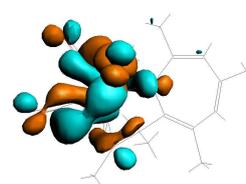
**HOMO-5**



**LUMO**

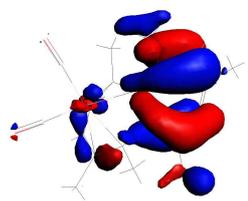


**HOMO**

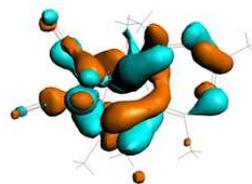


**LUMO+4**

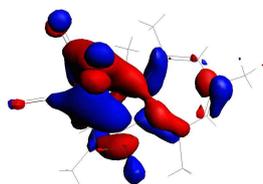
**Figure IV-16 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 1



**HOMO-4**



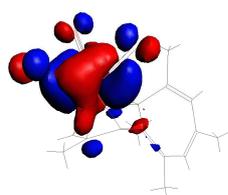
**LUMO**



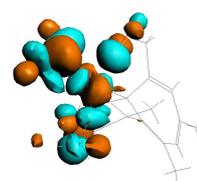
**HOMO-3**



**LUMO**



**HOMO-1**



**LUMO+1**

**Figure IV-16 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 1

Le spectre UV-Visible de l'isomère 2 est représenté dans la **Figure IV-17**. Il possède quatre bandes d'absorptions très intenses. La première est située dans la région [214-250 nm] et correspond à des transitions électroniques des orbitales moléculaires (HOMO, HOMO-2, HOMO) vers les orbitales (LUMO+15, LUMO+12, LUMO+12) (voir **Tableau IV-10**).

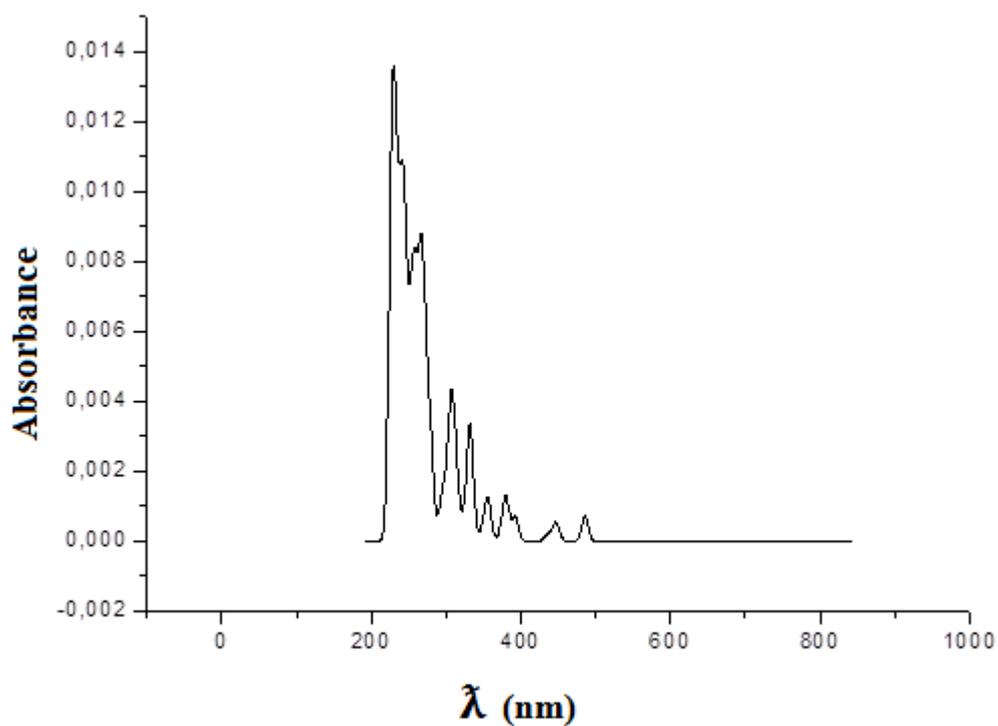
La deuxième apparaît dans l'intervalle [251-287 nm] (**Figure IV-17**). Les excitations électroniques des orbitales moléculaires correspondantes à trois transitions électroniques, la première est de la HOMO vers LUMO+10 avec une longueur d'onde  $\lambda=257$  nm, une composition de 40% et de type ICT (**Figure IV-18**). La deuxième transition électronique est de HOMO-2 vers LUMO+8, de longueur d'onde 265 nm et de type LMCT. La troisième est de HOMO vers LUMO+9, de longueur d'onde 268 nm et de type LMCT.

**Tableau IV-10:** Configuration électronique et la force d'oscillateur (f) des transitions électroniques dans les UV-Visible pour l'isomère 2

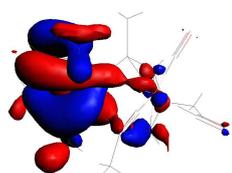
Energie (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Composition %
5.5	227	0.040	36 HOMO→LUMO+15
5.4	228	0.025	17 HOMO-2→LUMO+12
5.1	243	0.052	28 HOMO→LUMO+12
4.9	257	0.037	40 HOMO→LUMO+10
4.7	265	0.024	18 HOMO-2→LUMO+8
4.6	268	0.050	40 HOMO→LUMO+9
4.0	306	0.037	34 HOMO→LUMO+4
3.7	331	0.021	65 HOMO-4→LUMO

La troisième possède une seule transition électronique HOMO→LUMO+4 de type ICT, de longueur d'onde 306 nm et de composition 34% (voir **Tableau IV-10**).

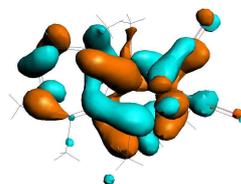
La dernière bande d'absorption se positionne dans la transition électronique HOMO-4→LUMO à caractère LMCT et avec une composition plus élevée que toutes les autres.



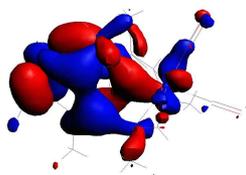
**Figure IV-17:** Spectre d'absorption UV-Visible de l'isomère 2



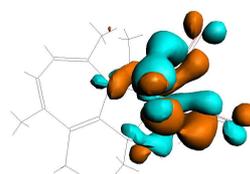
**HOMO**



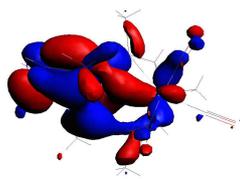
**LUMO+15**



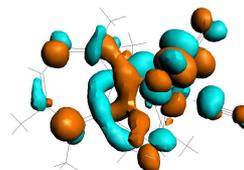
**HOMO-2**



**LUMO+12**

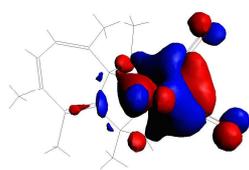


**HOMO**

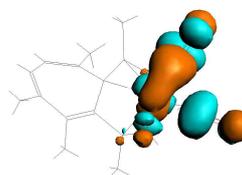


**LUMO+12**

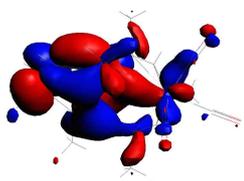
**Figure IV-18:** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 2



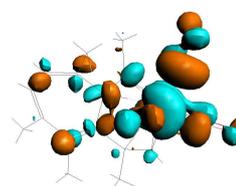
**HOMO**



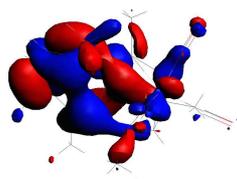
**LUMO+10**



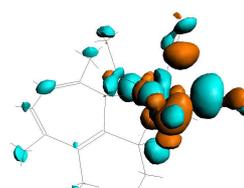
**HOMO-2**



**LUMO+8**

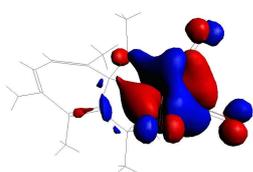


**HOMO**

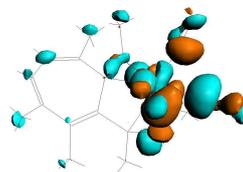


**LUMO+9**

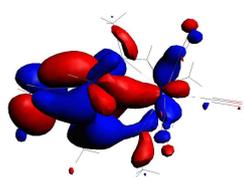
**Figure IV-18 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 2



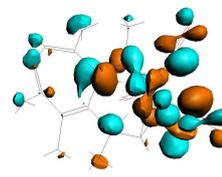
**HOMO**



**LUMO+4**



**HOMO-4**



**LUMO**

**Figure IV-18 (suite):** Représentation des orbitales moléculaires qui sont responsables des transitions électroniques dans l'isomère 2

## IV.5 Conclusion

Les résultats de calcul des paramètres géométriques montrent que l'isomère 1 est en bon accord avec l'expérimental.

L'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires DFT a prouvé que les deux isomères possédant une grande stabilité avec des gaps énergétiques de 3.949 eV et 3.712 eV de l'isomère 1 et 2 respectivement.

L'analyse de la décomposition énergétique à montrer que la liaison covalente est largement prédominante avec la présence d'une contribution ionique.

L'étude des descripteurs de la réactivité chimique à montrer que l'isomère 1 possède une forte acidité de Lewis.

Le calcul des indices d'aromaticité HOMA et FLU indiquent une augmentation dans l'aromaticité dans les deux isomères après la complexation.

Les résultats de calcul du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^6$  à permet de montrer que le mécanisme réactionnel est difficile avec une énergie d'activation très élevée ( $E_a=60.1$  Kcal.mol<sup>-1</sup>) et un fort pliage de l'angle  $\theta$  quand la structure du réactif passe par l'état de transition.

L'examen de la nature de la liaison chimique de l'état de transition effectué par l'analyse topologique de la densité électronique a permis de montrer l'existence d'une interaction intermédiaire entre le chrome et les atomes de carbone du cycle heptatriène, et d'une liaison

hydrogène entre l'atome d'oxygène du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  et l'atome d'hydrogène du cycle heptatriène.

Les spectres d'absorption des deux isomères sont situés dans le domaine UV avec une petite différence dans les intensités des transitions électroniques.

## **Références**

- [1] KH Dötz, J Stendel, JS Muller, M Nieger, S Ketrat, M Dolg. *Organometallics.*, 2005, 24, 3228.
- [2] M Maekawa, T Minematsu, A Nabei, H Konaka, T Kuroda-Sowa, M Munakata. *Inorg Chim Acta.*, 2006, 359, 182.
- [3] H Jahr, CM Nieger, KH Dötz. *J Organomet Chem.*, 2002, 64, 194.
- [4] KH Dötz, PP Tomuscha. *Chem Soc Rev.*, 1999, 28, 198.
- [5] A Minatti, KH Dötz. *Organometallic Chemistry Ed.*, Springer: Berlin, 2004, 23.
- [6] ML Waters, WD Wulff. *Org React.*, 2008, 70, 623.
- [7] YA Ustynyuk, OI Trifonova, AV Yatsenko, AA Borisenko, HJ Hansen, P Uebelhart. *Russ Chem Bull.*, 1994, 43, 7.
- [8] D Barton, O Hassel. *The Nobel Prize in Chemistry*, 1969.
- [9] PM Boerrigter, G te Velde, EJ Baerends. *Int J Quantum Chem.*, 1988, 33, 87.
- [10] G te Velde, EJ Baerends. *J Comput Phys.*, 1992, 99, 84.
- [11] (a) JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. *Phys Rev Lett.*, 1996, 77, 3868.  
(b) JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof. *Phys Rev Lett.*, 1997, 78, 1396.
- [12] E Van Lenthe, A Ehlers, EJ Baerends. *J Chem Phys.*, 1999, 110, 8953. E Van Lenthe, A Ehlers, EJ Baerends. *J Chem Phys.*, 1999, 110, 8953.
- [13] RFW Bader. *Atoms in Molecules A. Quantum Theory.*, Clarendon Press: Oxford, 1990.
- [14] ME Casida, H Chermette, D Jacquemin. *Theochem.*, 2009, 1, 914.
- [15] ME Casida. *Theochem.*, 2009, 3, 914.

- [16] MAL Marques, A Rubio. *Phys Chem.*, 2009, 11, 4421.
- [17] HJ Dauben, DJ Bertelli. *J Am Chem Soc.*, 1961, 83, 4659.
- [18] E Vogel, H Konsigshofen, J Wassen, K Mullen, JFM Oth. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1974, 13, 732.
- [19] HJ Lindner, B Kitshke. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1976, 15, 106.
- [20] J Stegemann, HJ Lindner. *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2515.
- [21] K Hafner, GL Knaup. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1665.
- [22] K Hafiaer, N Hock, Gk Knaup, KP Meinhardt. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1669.
- [23] JFM Oth, K Mullen, H Konigshofen, J Wassen, E Vogel. *Heh Chim Act.*, 1974, 57, 2387.
- [24] K Harrier, GL Knaup, HJ Lindner, HC Floter. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1985, 24, 212.
- [25] G Gottarelli, HJ Hansen, GP Spada, RH Weber. *Heh Chim Acre.*, 1987, 70, 430.
- [26] RH Weber, P Brugger, TA Jenny, HJ Hansen. *Heh Chim Acre.*, 1987 70, 742.
- [27] RH Weber, P Brugger, W Arnold, P Schonholzer, HJ Hansen. *Tteh Chim Acta.*, 1987, 70, 1439.
- [28] K Hafner, Gg Knaup, HJ Lindner. *Bull Chem Soc.*, 1988, 61, 55.
- [29] W Bernhard, P Brugger, JJ Daly, G Englert, P Schonholzer, HJ Hansen. *Helv Chim Acta.*, 1985, 68, 1010.

- [30] E Vogel, D Kerimis, NT Allison, R Zellerhoff, J Wassen. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1979, 18, 545.
- [31] FL Hirshfeld. *Theo Chem.*, 1977, 44, 129.
- [32] GA Landrum, N Goldberg, R Hoffmann. *J Chem Soc Dalton Trans.*, 1997, 3605.
- [33] (a) K Morokuma. *J chim Phys.*, 1971, 55, 1236.
- (b) K Kitaura, K Morokuma. *Inter J Quantum chim.*, 1976, 10, 325.
- [34] T Ziegler, A Rauk. *Theoret Chim Acta.*, 1977, 1, 46.
- [35] (a) RG Pearson. *J Am Chem Soc.*, 1983, 105, 7512.
- (b) RG Pearson. *Chemical Hardness, Applications from Molecules to Solids*. Wiley VHC, Verlag GMBH, Weinheim: Germany, 1997.
- [36] RG Parr, W Wang. *Density Theory for atoms and Molecules*. Oxford University Press: Oxford, 1989.
- [37] RG Parr, LV Szentpaly, S Liu. *J Am Chem Soc.*, 1999.
- [38] J Poater, M Duran, M Solà, B Silvi. *Chem Rev.*, 2005, 105, 3911.
- [39] J Poater, X Fradera, M Duran, M Solà. *Chem Eur J.*, 2003, 9, 400.
- [40] J Kruszewski, TM Krygowski. *Tetrahedron Lett.*, 1972, 13, 3839.
- [41] TM Krygowski. *J Chem Inf Comp Sci.*, 1993, 33, 70.
- [42] E Matito, M Duran, M Solà. *J Chem Phys.*, 2005, 122, 014109.
- [43] E Matito, M Solà, P Salvador, M Duran. *Faraday Discuss.*, 2007, 135, 345.
- [44] RFW Bader. *Atoms in Molecules. Quantum Theory.*, Clarendon Press: Oxford, 1990.

[45] T Kaharu, R Ishii, T Adachi, T Yoshida, S Takahashi. *J Mater Chem.*, 1995, 5, 687.

[46] (a) P Macci, A Sirona. *Coord Chem ReV.*, 2003, 239.

(b) E Espinosa, I Alkorta, J Elguero, E Molins. *J Chem Phys.*, 2002, 117, 5529.

(c) S Mebs, J Henn, B Dittrich, C Paulmann, P Luger. *J Phys Chem.*, 2009, 113, 8366.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans notre travail nous avons réalisé, une étude approfondie du réarrangement haptotropique  $\pi$ - $\pi$  dans les complexes d'intérêts biologiques.

L'étude théorique du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6$ ,  $\eta^5$  dans les complexes  $(C_{13}H_9)ML$  avec  $(M=Mn, Cr \text{ et } Fe)$  et  $(L=(CO)_3 \text{ et } Cp)$  a permis de montrer que le mécanisme réactionnel le plus facile est obtenu avec le complexe  $(\eta^6-C_{13}H_9)Mn(CO)_3$ . L'étude des descripteurs géométriques et les descripteurs quantiques; nous a permis de déterminer une corrélation entre ces derniers et l'activité biologique des trois composés, où le complexe à base de fer possède les meilleures; activité biologique et acidité de Lewis.

Notre travail nous a permis également de déterminer l'effet du ligand sur le réarrangement haptotropique intra-cycle  $\eta^5$ ,  $\eta^3$  dans les complexes  $(\eta^5-9-R-C_{13}H_8)Mn(CO)_3$ ,  $R=Bu^t$  et  $Ph$ . Les résultats des calculs DFT ont montré que le mécanisme réactionnel du réarrangement haptotropique dans le complexe  $(\eta^5-9-Ph-C_{13}H_8)Mn(CO)_3$  possède la barrière énergétique la plus forte. L'étude des descripteurs de la réactivité chimique a prouvé que le complexe  $(\eta^5-9-Ph-C_{13}H_8)Mn(CO)_3$  est l'acide de Lewis le plus fort.

La dernière partie du travail présente les résultats d'étude d'une nouvelle famille des complexes dont le squelette est un heptalène substitué. L'analyse comparative des caractéristiques géométriques et spectroscopiques des deux isomères (1, 4, 5, 6, 8, 10-hexamethylheptalène) $Cr(CO)_3$  et (1, 2, 5, 6, 8, 10-hexamethylheptalène) $Cr(CO)_3$ . Les résultats de calcul des paramètres géométriques montrent que l'isomère 1 est en bon accord avec l'expérimental. Les spectres d'absorption des deux isomères sont situés dans le domaine de longueur d'onde [200-500 nm] avec une légère différence dans les intensités des transitions électroniques.

## Perspectives :

Les résultats obtenus ouvrent trois types de perspectives :

- ❖ Les calculs sont en cours avec les mêmes études théoriques pour déterminer l'influence du solvant sur les mécanismes réactionnelles de tous les complexes étudiés.
- ❖ Une étude mécanistique sur les complexes de l'hexamethylheptalènechrometricarbonyle non substitués en introduisant l'effet du ligand sur les mécanismes réactionnels du réarrangement haptotropique inter-cycle  $\eta^6, \eta^6$ .
- ❖ Une étude spectroscopique sur ces complexes pour déterminer les spectres d'émissions.

## ملخص:

هذا العمل يتضمن الدراسة النظرية للترتيب الأبتوتروبي داخل و خارج الحلقة في المركبات ذات الأهمية البيولوجية بمساعدة دف ت و برنامج أدف. الفصل الأول يجمع بين التركيب و تأثير الترتيب الأبتوتروبي خارج الحلقة على التفاعلية و الخصائص الفيزيوكيميائية في المركبات ذات النشاط البيولوجي. الفصل الثاني يتعلق بالدراسة البنيوية و تحليل آليات التفاعل في مشتقات مركبات الفليورنيل ثلاثي كربونيل المنغيز. في هذا الترتيب الأبتوتروبي, طاقة التنشيط في مركب الفليورنيل الذي يحتوي على الفنيل أكبر بمرتين من مركب الفليورنيل الذي يحتوي على ثلاثي البوتيل. في الأخير, تحليل هندسي, تفاعلي و بصري يعطي نوع الترتيب الأبتوتروبي في مركبات الهبتالين ثلاثي كربونيل الكروم التي تحتوي على الجذور.

## الكلمات المفتاحية :

الترتيب الأبتوتروبي، الخصائص الفيزيوكيميائية، النشاط البيولوجي، طاقة التنشيط.

## Abstract :

This work concerns the theoretical study of the haptotropic rearrangements  $\pi$ - $\pi$  intra- and inter-rings in the complexes with biological interest by DFT method and ADF program. The first chapter combines between the synthesis and the effect of haptotropic rearrangements  $\pi$ - $\pi$  inter-ring on reactivity and physicochemical properties in the complexes biological activity.

In the second chapter we studied the reaction mechanism in 9-substituted fluorenyl manganese tricarbonyl complexes. In the haptotropic rearrangements  $\eta^5$ ,  $\eta^3$ , the activation energy in  $(\eta^5$ -9-Ph-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> is large by twofold then the  $(\eta^5$ -9-Bu<sup>t</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>

Finally, geometric, mechanistic and optical analysis give the type of rearrangement in chromiumtricarbonyl complexes of substituted heptalenes.

**Key Words :**

Haptotropic rearrangement  $\pi$ - $\pi$ , Physicochemical properties, Biological activity, Activation energy.

## **Résumé :**

Ce travail concerne l'étude théorique des réarrangements haptotropiques  $\pi$ - $\pi$  intra- et inter-cycles dans les complexes d'intérêts biologiques par la méthode DFT et à l'aide du programme ADF. Le premier chapitre rassemble une synthèse bibliographique en rapport avec les réarrangements haptotropiques  $\pi$ - $\pi$  inter-cycle, en mettant l'accent sur l'influence de la migration du fragment métallique sur la réactivité et les propriétés physicochimiques dans les composés à activité biologique.

Le second chapitre porte sur l'étude structurale et l'analyse des mécanismes réactionnels dans les dérivés du complexe fluorényle tricarbonyle-manganèse. Dans le réarrangement haptotropique  $\eta^5, \eta^3$  relatif au complexe  $(\eta^5\text{-9-Ph-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , l'énergie d'activation est deux fois plus élevée que celle obtenue avec le complexe  $(\eta^5\text{-9-Bu}^t\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ .

Enfin, une analyse géométrique, mécanistique et optique rationalise le type de réarrangement dans les complexes tricarbonyle-chrome des heptalènes substitués.

## **Mots clés :**

Réarrangements haptotropiques  $\pi$ - $\pi$ , Propriétés physicochimiques, Activité biologique, Energie d'activation.