

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie



# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat en sciences

par :  
**MADDI Housny**

Thème :

---

**Etude du mode de coordination de complexes binucléaires  
polyhydrides**

---

*Spécialité : Chimie Théorique*

Soutenue le 02 /10 / 2025

**Devant le jury :**

Président :	DIBI Ammar	Professeur	Université de Batna1
Rapporteur :	MESSAOUDI Abdelatif	Professeur	Université de Batna1
Examineurs :	MESSAADIA Lyamine	Professeur	Université de Jijel
	BOUMEDJANE Youcef	Professeur	Université de Biskra
	AOURAGH Abdellatif	M. C. A	Université de Batna1
	CHAFAA Fouad	M. C. A	Université de Batna 2

## **Remerciements**

*Avant tout, je tiens à remercier Allah, mon Dieu, qui m'a donné la volonté, la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce projet.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité et Réactivité (LCMVAR), rattachée au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna 1.*

*J'adresse tous mes remerciements et ma sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Abdelatif MESSAOUDI, Professeur au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de la Matière et Directeur du Laboratoire LCMVAR à l'Université de Batna 1, pour ses précieux conseils, son encadrement attentif et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ce travail. Également je le remercie pour son suivi incessant, sa disponibilité, ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Ammar DIBI, Professeur à l'Université de Batna 1, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce travail m'honorent tout particulièrement. Je le remercie sincèrement pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail et pour ses remarques constructives.*

*Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de référer ces travaux : Messieurs Lyamine MESSAADIA professeur à l'université de Jijel, Youcef BOUMEDJANE Professeur à l'université de Biskra, Fouad CHAFAA Maître de conférences à l'université de Batna 2 et Abdellatif AOURAGH Maître de conférences à l'université de Batna 1.*

*Également, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail notamment Pr. Carlo MEALLI (ICCOM, Florence, Italie), Dr. Oussama KHAOUA et Dr. Assia MIDOUNE (Université de Batna 1).*

*En guise de conclusion, je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité (LCMVAR).*

## الاهداء

إلى من كان لهم الفضل بعد الله في كل خطوة وصلتُ إليها.  
إلى والدي ووالدتي، سندي وفخري وشمعة دربي.

إلى اسرتي الصغيرة زوجتي وأبنائي روان وخولة وامين  
إلى من علّمني الحرف والكلمة، وشجعني في كل لحظة ضعف.  
إلى إخوتي وأصدقائي، وكل من ساندني بكلمة وبدعاء وبابتسامة.

أهديكم ثمرة تعبتي وجهدي هذا التخرج الذي لطالما حلمت به،  
وأعدكم أن يكون مجرد بداية لمشوارٍ مليء بالنجاحات بإذن الله.

# Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste des figures	ii
Liste des schémas	iii
Liste des tableaux	iiii
Introduction générale	01
Références	04

## **PARTIE I :Rappel bibliographique**

### **Étude computationnelle et caractérisation des décomptes électroniques dans les systèmes moléculaires**

#### **Chapitre I : Caractérisation des décomptes électroniques**

- |  |    |
|--|----|
| • I-1. Origines et évolution de la chimie organométallique | 08 |
| • I-2. Chimie des complexes de coordination                | 10 |
| ○ I-2-1. Différents types de complexe                      | 10 |
| ○ I-2-2. Différents types de ligands                       | 11 |
| • I-3. Règle des 18 électrons                              | 11 |
| • I-4. Analogie isolobale                                  | 13 |
| ○ I-4-1. Fragments isolobaux                               | 14 |
| • I-5. Conclusion  | 18 |
| • I-6. Références  | 20 |

#### **Chapitre II : Approches computationnelles pour l'étude des systèmes moléculaires**

- |  |    |
|--|----|
| • II-1. Introduction   | 22 |
| • II-2. Principaux objectifs de la chimie quantique            | 22 |
| • II-3. Résolutions approchées                                 | 23 |
| • II-4. Approche DFT pour les systèmes électroniques           | 26 |
| ○ II-4.1. Théorie Hohenberg & Kohn                             | 27 |
| ○ II-4.2. Théorèmes Kohn & Sham                                | 27 |
| • II-5. Principales méthodes de la fonctionnelle de la densité | 28 |
| ○ II-5.1. Approches à approximation locale de la densité (LDA) | 28 |

○ II-5.2. Méthodes à gradient généralisé (GGA)	29
○ II-5.3. Fonctionnelles hybrides (DFT + HF)	30
• II-6. TDDFT : théorie et applications aux systèmes excités	30
○ II-6.1. Théorèmes de Runge-Gross	31
○ II-6.2. Équations KS dépendantes du temps	32
○ II-6.3. Théorie linéaire des perturbations	32
• II-7. Bases d'orbitales atomiques	33
○ II-7.1. Bases de Pople	34
○ II-7.2. La base LANL2DZ	35
○ II-7.3. La base def2-TZVP	35
• II-8. Méthodes basées sur les orbitales moléculaires	35
○ II-8.1. APT Charge	36
○ II-8.2. Potentiel électrostatique	36
• II-9. DFT conceptuelle	37
○ II-9.1. Potentiel chimique, électronégativité	37
○ II-9.2. Analyse de la dureté et de la mollesse électroniques	38
○ II-9.3. Index d'électrophilicité	38
• II-10. Conclusion	38
• II-11. Références	39

## **PARTIE II: Results et Discussion**

### **Étude des Hydrures de Métaux de Transition : Structure, Propriétés Électroniques, Optiques et Réactivité de Complexes Binucléaires de Ruthénium**

#### **Chapitre 3 – Structure et Propriétés Électroniques des Hydrures de Métaux de Transition**

• III-1. Géométrie Moléculaire	50
• III-2. Descripteurs de Réactivité Globale	56

• III-3. Potentiel Électrostatique Moléculaire (MESP)	62
• III-4. Charges Atomiques (APT)	67
• III-5. Analyse du Laplacien de la Densité Électronique	69
• III-6. Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières (HOMO–LUMO)	74
• III-7. Analyse NBO (Natural Bond Orbital)	82
• III-8. Conclusion	90
• III-9. Références	91
<b>Chapitre 4 – Propriétés Optiques et Réactivité des Complexes Binucléaires de Ruthénium : Une Analyse des Hydrures de Métaux de Transition</b>	
• IV-1. Introduction	94
• IV-2. Analyse Spectrale UV–Vis	95
• IV-3. Propriétés Optiques Non Linéaires (NLO)	108
• IV-4. Conclusion	113
• IV-5. Références	114
• <b>Conclusion générale</b>	115
• <b>Résumé</b>	117

## Liste des figures

N°	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Tableau périodique des éléments (mentionné dans la section sur les complexes de coordination)	10
<b>Figure I.2</b>	Diagramme d'interactions orbitales d'un complexe ML <sub>n</sub>	12
<b>Figure I.3</b>	Correspondance entre fragments organiques et inorganiques (analogie isolobale)	15
<b>Figure I.4</b>	Passage d'un fragment ML <sub>6</sub> (Oh) vers un fragment ML <sub>5</sub> (C <sub>4v</sub> )	16
<b>Figure III.1</b>	Géométries expérimentales et calculées – B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p)	51
<b>Figure III.2</b>	Géométries expérimentales et calculées – B3LYP/def2tzvp	52
<b>Figure III.3</b>	Géométries expérimentales et calculées – PBE0/def2tzvp	53
<b>Figure III.4</b>	Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) – B3LYP/Lan12dz	63
<b>Figure III.5</b>	MESP – B3LYP/def2tzvp	64
<b>Figure III.6</b>	MESP – PBE0/def2tzvp	65
<b>Figure III.7</b>	Laplacien de la densité électronique – B3LYP/Lan12dz	71
<b>Figure III.8</b>	Laplacien – B3LYP/def2tzvp	72
<b>Figure III.9</b>	Laplacien – PBE0/def2tzvp	73
<b>Figure III.10</b>	Diagrammes des orbitales moléculaires (A1–A4)	76
<b>Figure III.11</b>	Orbitales moléculaires du complexe A1	77
<b>Figure III.12</b>	Orbitales moléculaires du complexe A2	78
<b>Figure III.13</b>	Orbitales moléculaires du complexe A3	79
<b>Figure III.14</b>	Orbitales moléculaires du complexe A4	80
<b>Figure IV.1</b>	Spectres d'absorption électronique simulés utilisant la méthode TDDFT-(B3LYP/Lan12dz/6-31g(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp).	101
<b>Figure IV.2</b>	Spectres d'absorption électronique simulés pour A1, A2, A3 et A4 utilisant les méthodes TDDFT-B3LYP/Lan12dz/6-31g(d,p), TDDFT-B3LYP/def2tzvp et TDDFT-PBE0/def2tzvp	102
<b>Figure IV.3</b>	Diagrammes des niveaux d'énergie représentant les transitions dominantes que composent la bande d'absorption à plus basse énergie pour A1, A2, A3 et A4. Calcule au niveau B3LYP/Lan12dz-6-31g(d,p).	105
<b>Figure IV.4</b>	Diagrammes des niveaux d'énergie représentant les transitions dominantes que composent la bande d'absorption à plus basse énergie pour A1, A2, A3 et A4. Calcule au niveau B3LYP/def2tzvp.	106
<b>Figure IV.5</b>	Diagrammes des niveaux d'énergie représentant les transitions dominantes que composent la bande d'absorption à plus basse énergie pour A1, A2, A3 et A4. Calcule au niveau PBE0/def2tzvp.	107

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau III.1	Paramètres géométriques expérimentaux et optimisés des complexes A1–A4	55
Tableau III.2	Indices de réactivité globaux calculés à partir des niveaux HOMO–LUMO	58
Tableau III.3	Charges atomiques des complexes A1–A4 (méthodes APT, B3LYP/PBE0)	68
Tableau III.4	Configuration électronique naturelle des complexes A1–A4 (analyse NBO)	84
<b>Tableau IV.1</b>	Transitions énergétiques UV-vis sélectionnées au niveau TD-DFT/B3LYP pour A1, A2, A3 et A4 dans l'acétonitrile, utilisant la méthode TDDFT-B3LYP/Lan12dz/6-31g(d,p).	97
<b>Tableau IV.2</b>	Transitions énergétiques UV-vis sélectionnées au niveau TD-DFT/B3LYP pour A1, A2, A3 et A4 dans l'acétonitrile, utilisant la méthode TDDFT-B3LYP/def2tzvp.	98
<b>Tableau VI.3</b>	Transitions énergétiques UV-vis sélectionnées au niveau TD-DFT/B3LYP pour A1, A2, A3 et A4 dans l'acétonitrile, utilisant la méthode TDDFT-PBE0/def2tzvp	99
<b>Tableau VI.4</b>	Les moments dipolaires $\mu$ (D), la polarisabilité $\alpha$ (esu), l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ (esu) et la première hyperpolarisabilité $\beta$ (esu) de <b>A1–A4</b> , calculés aux niveaux théoriques B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def1tzvp et PBE0/def2tzvp, respectivement	112

## **Introduction générale**

Les complexes métalliques occupent une place centrale en chimie de coordination en raison de leur richesses structurales[1,2] , de leur diversité électronique et de leurs multiples applications, notamment en catalyse homogène, en chimie des matériaux et en chimie bioinorganique[3]. Parmi ces complexes, les complexes binucléaires polyhydrures suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique[4–8]. Leur particularité réside dans la présence de deux centres métalliques liés à plusieurs ligands hydrures, conférant à ces espèces des propriétés uniques, tant du point de vue structural que réactif[9].

Les hydrures métalliques jouent un rôle fondamental dans de nombreux processus chimiques, notamment les réactions d'activation de l'hydrogène, les mécanismes de transfert d'hydrures, ou encore les étapes clés de cycles catalytiques tels que l'hydrogénation, la déshydrogénation ou la réduction. Lorsqu'elles sont impliquées dans des complexes binucléaires, les hydrures peuvent adopter des modes de coordination variés (terminal, pontant, semi-pontant), influençant profondément la géométrie du complexe, la réactivité inter-métallique et la distribution électronique[10].

Dans cette optique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée au cours des deux dernières décennies comme un outil incontournable pour l'étude théorique des complexes polyhydrures. De nombreuses études ont démontré la puissance de cette méthode pour élucider les modes de coordination des hydrures, explorer les surfaces d'énergie potentielle, et prédire les propriétés spectroscopiques et thermodynamiques de ces systèmes. Par exemple, des travaux pionniers ont permis de caractériser la nature du pontage hydrures entre deux métaux de transition, d'évaluer l'interaction métal–métal, et de mieux comprendre la délocalisation électronique induite par les ligands hydrures. De plus, la DFT permet d'explorer des états de transition et des mécanismes réactionnels difficilement accessibles expérimentalement, ce qui en fait un complément précieux à la caractérisation structurale classique (diffraction des rayons X, RMN, IR...)[11,12].

Ce travail de recherche vise à étudier en détail les modes de coordination des hydrures dans les complexes binucléaires, en mettant en évidence les paramètres structuraux, électroniques et spectroscopiques qui gouvernent leur stabilité et leur comportement chimique. Une attention

particulière sera portée à l'apport de la modélisation DFT dans l'interprétation et la prédiction des structures observées expérimentalement.

L'objectif général de cette étude est d'explorer, par des méthodes de chimie computationnelle, les propriétés structurales, électroniques et optiques de complexes binucléaires des métaux de transition afin d'évaluer leur potentiel pour des applications en optique non linéaires, en catalyse et en dispositifs optoélectroniques.

La présente thèse, consacrée à l'analyse des complexes bimétalliques à pont hydrure, se divise en deux grandes parties comprenant chacune deux chapitres. La première partie "Rappel bibliographique Étude computationnelle et caractérisation des décomptes électroniques dans les systèmes moléculaires" propose une revue critique de la littérature ainsi qu'un état des lieux des travaux antérieurs relatifs à ces systèmes moléculaires, en soulignant leur intérêt tant fondamental qu'applicatif. La seconde partie "Results and Discussion Étude des Hydrures de Métaux de Transition : Structure, Propriétés Électroniques, Optiques et Réactivité de Complexes Binucléaires de Ruthénium" est dédiée aux résultats obtenus par le biais de calculs théoriques, en mettant l'accent sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des complexes étudiés.

Le premier chapitre est consacré à l'analyse des décomptes électroniques dans les complexes des métaux de transition. Il débute par l'exploration de la relation entre la structure des complexes et leur configuration électronique, en mettant en évidence l'influence du nombre d'électrons sur la stabilité et la géométrie des espèces métalliques. La règle des 18 électrons, principe fondamental pour la prévision de la stabilité des complexes organométalliques, est ensuite présentée et discutée en détail. Le chapitre se conclut par l'introduction du concept d'analogie isolobale, un outil théorique puissant permettant d'établir des correspondances entre les fragments moléculaires en chimie organique et organométallique, facilitant ainsi la compréhension des structures et des liaisons dans les complexes de métaux de transition.

Le deuxième chapitre présente un rappel précis des méthodes théoriques utilisées dans cette étude. Il s'ouvre sur une introduction à l'équation de Schrödinger, suivie par la présentation de ses solutions approximatives, essentielles en chimie quantique. La deuxième partie est dédiée aux méthodes de calcul quantique, en particulier à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et à sa version dépendante du temps (TD-DFT), largement employées pour étudier les propriétés

électroniques et spectroscopiques des systèmes moléculaires. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à la DFT conceptuelle, un cadre théorique permettant de décrire et de prédire la réactivité chimique à travers des descripteurs globaux et locaux.

Le troisième et le quatrième chapitre sont consacrés à une étude computationnelle approfondie de quatre complexes binucléaires de ruthénium :  $\text{Cp}\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}\ddagger$  (A1),  $\text{CpRu}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{RuCp}$  (A2),  $\text{CpRu}(\mu\text{-B}(\text{N,N}\text{-diméthylphénylène}\text{diamine}))(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}$  (A3) et  $\text{Cp}\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-CCH}_3)_2\text{RuCp}\ddagger$  (A4). Les structures géométriques ainsi que les propriétés électroniques de ces systèmes ont été analysées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la DFT dépendante du temps (TD-DFT), en utilisant les fonctionnels B3LYP et PBE0, associés aux jeux de bases LANL2DZ/6-31G(d,p) et def2-TZVP. Plusieurs approches théoriques ont été mobilisées afin d'approfondir la compréhension des propriétés moléculaires : calcul des descripteurs de réactivité globale, cartographie du potentiel électrostatique moléculaire (MESP), analyse du tenseur de polarisabilité atomique (APT), et étude de la densité électronique via le Laplacien. Par ailleurs, les charges NBO, les orbitales frontières (HOMO–LUMO), les spectres UV-Vis ainsi que les propriétés optiques non linéaires (NLO) ont été examinés afin de fournir une caractérisation détaillée de ces complexes.

En somme, les travaux présentés dans cette thèse ont permis d'approfondir la compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques de complexes binucléaires de ruthénium à pont hydruure, en s'appuyant sur des méthodes de chimie computationnelle avancées. L'ensemble des résultats obtenus met en évidence l'importance des interactions métal-hydrure et du ligand central dans la modulation des propriétés moléculaires. Ces investigations ouvrent des perspectives intéressantes pour la conception rationnelle de nouveaux complexes à propriétés optoélectroniques, catalytiques ou fonctionnelles spécifiques. Des études complémentaires, notamment expérimentales, seraient désormais nécessaires pour valider les prédictions théoriques et explorer le potentiel applicatif de ces systèmes dans des domaines tels que la catalyse, les matériaux moléculaires ou la chimie bioinorganique.

***Références***

- [1] T.R. Cook, P.J. Stang, *Chem Rev* 115 (2015) 7001–7045.
- [2] P.V., and G.A.L. Bernhardt, *Introduction to coordination chemistry*, John Wiley, 2025.
- [3] K.N. Aziz, K.M. Ahmed, R.A. Omer, A.F. Qader, E.I. Abdulkareem, *Reviews in Inorganic Chemistry* 45 (2025) 1–19.
- [4] T. Takao, M. Moriya, H. Suzuki, *Organometallics* 27 (2008) 1044–1054.
- [5] H. Suzuki, *Eur J Inorg Chem* 2002 (2002) 1009–1023.
- [6] Y. Ohki, H. Suzuki, *Angewandte Chemie* 39 (2000) 3120–3122.
- [7] Y. Ohki, H. Suzuki, *Angewandte Chemie* 39 (2000) 3463–3465.
- [8] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* 33 (2014) 289–301.
- [9] C. Copéret, A. Comas-Vives, M.P. Conley, D.P. Estes, A. Fedorov, V. Mougél, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P.A. Zhizhko, *Chem Rev* 116 (2016) 323–421.
- [10] A. Schneemann, J.L. White, S. Kang, S. Jeong, L.F. Wan, E.S. Cho, T.W. Heo, D. Prendergast, J.J. Urban, B.C. Wood, M.D. Allendorf, V. Stavila, *Chem Rev* 118 (2018) 10775–10839.
- [11] C.A. Bayse, M.B. Hall, B. Pleune, R. Poli, *Organometallics* 17 (1998) 4309–4315.
- [12] J. Tomàs, A. Lledós, Y. Jean, *Organometallics* 17 (1998) 190–195.

# **PARTIE I**

## **Rappel bibliographique**

### **Étude computationnelle et caractérisation des décomptes électroniques dans les systèmes moléculaires**

La chimie des métaux de transition occupe une place centrale dans de nombreux domaines de la recherche scientifique, allant de la catalyse homogène et hétérogène à la chimie bioinorganique, en passant par la conception de matériaux fonctionnels et de complexes luminescents. Ces éléments, caractérisés par la présence d'orbitales *d* partiellement remplies, présentent une richesse électronique et structurale qui se traduit par une grande variété de comportements chimiques et physiques. Comprendre les propriétés électroniques de ces systèmes complexes est un défi fondamental pour la chimie moderne. En particulier, la répartition des électrons entre le métal central et les ligands, les états de spin accessibles, ainsi que les phénomènes de délocalisation électronique et de covalence métal-ligand sont autant d'aspects qui influencent fortement la réactivité et la stabilité des complexes de métaux de transition. L'approche computationnelle, notamment à travers des méthodes telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet aujourd'hui de modéliser avec précision ces systèmes, en fournissant des informations détaillées sur la structure électronique, les orbitales moléculaires, les états d'oxydation, ou encore les interactions interatomiques. La caractérisation des décomptes électroniques, c'est-à-dire la quantification et l'analyse de la distribution des électrons dans les différents fragments du système, constitue un outil puissant pour interpréter et prédire les propriétés observées. Dans ce contexte, ce travail vise à combiner des approches computationnelles avancées pour analyser les décomptes électroniques dans des complexes de métaux de transition. L'objectif est d'apporter un éclairage sur les relations entre structure électronique et comportement chimique, en mettant en évidence le rôle des paramètres électroniques dans la modulation des propriétés des systèmes étudiés. Un exemple emblématique est celui des complexes de ruthénium (II) de type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine), largement utilisés en photocatalyse et en chimie des matériaux pour leurs propriétés de transfert d'électrons et de luminescence. Dans ces systèmes, la compréhension du décompte électronique permet d'identifier les orbitales impliquées dans les transitions électroniques (notamment les transferts de charge métal  $\rightarrow$  ligand ou ligand  $\rightarrow$  métal), d'évaluer l'effet des substituants sur la densité électronique du centre métallique, ou encore de prédire les propriétés photochimiques et catalytiques. Ce travail s'inscrit dans cette démarche en mobilisant des outils computationnels avancés pour analyser en détail la structure électronique de complexes de métaux de transition. À travers l'exemple du ruthénium et d'autres centres métalliques pertinents, l'étude vise à illustrer comment les décomptes électroniques peuvent éclairer la compréhension de la réactivité, des états d'oxydation formels, et de la nature des interactions métal-ligand, contribuant ainsi à la rationalisation et à la conception de nouveaux complexes fonctionnels.

# **Chapitre I :**

## *Caractérisation des décomptes électroniques*

La chimie de coordination exploite les complexes de métaux de transition pour leurs propriétés électroniques utiles en catalyse, biologie et science des matériaux[1,2]. La compréhension approfondie de leur structure électronique est essentielle pour anticiper leur stabilité, leur réactivité ainsi que leurs comportements optiques et magnétiques. En chimie covalente, la géométrie des complexes est guidée par le nombre d'électrons de valence, selon des règles empiriques telles que celles de l'octet, des 18 électrons ou de l'EAN [3] . Une attention particulière est également portée aux complexes bimétalliques, qui suscitent un intérêt croissant en raison de leurs interactions métal-métal uniques et de leurs comportements électroniques coopératifs. Ces systèmes, dans lesquels deux centres métalliques peuvent partager ou délocaliser des électrons, présentent souvent des propriétés catalytiques et magnétiques originales qui dépendent fortement du décompte électronique global ainsi que de la nature des liaisons inter-métalliques. Dans ce cadre, ce chapitre présente une synthèse des principes régissant le décompte électronique, leur domaine d'application, les cas notables qui s'en affranchissent, ainsi que les spécificités associées aux architectures binucléaires [3–5].

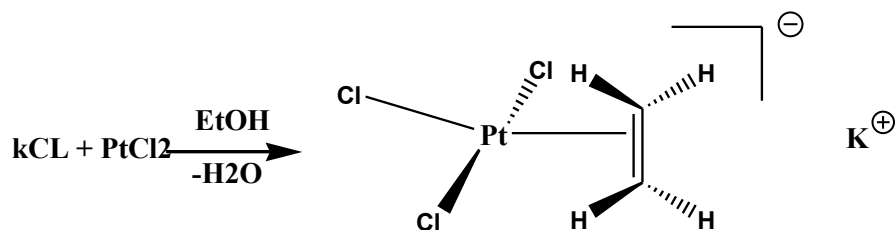
## I-1. Origines et évolution de la chimie organométallique

La chimie organométallique résulte de la convergence entre la chimie des composés organiques et celle des métaux. Bien que son essor véritable ait eu lieu au XIX<sup>e</sup> siècle, ses premières manifestations remontent au XVIII<sup>e</sup> siècle, avec la mise en évidence de composés associant des éléments métalliques à des groupes organiques.

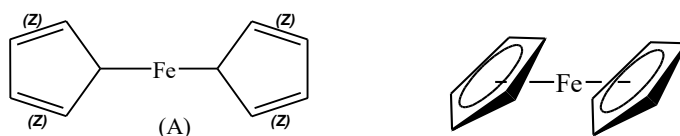
- 1760 – Louis Claude Cadet de Gassicourt (Paris) : Prépare un liquide malodorant surnommé « liqueur fumante de Cadet », considéré comme le premier composé organométallique. Ce mélange contient du cacodyle  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]$  et de l'oxyde de cacodyle, établissant une liaison entre l'arsenic (élément métallique) et des groupes méthyles organiques [6].



- 1825 – William Zeise : Réalise la synthèse du composé de Zeise, un complexe de platine et d'éthylène  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , en présence d'éthanol. Ce composé constitue l'un des premiers exemples documentés de liaison métal- $\pi$ [7].



- 1849 – Edward-Frankland : Sépare le diéthylzinc (Et<sub>2</sub>Zn), démontrant l'existence d'une liaison directe entre un métal et un carbone organique. Ses travaux introduisent également les notions de valence et de structure moléculaire[8].
- **1930** : Alfred-Werner sur l'étude des complexes multinucléaires[9].
- 1951 – Découverte du ferrocène : De manière indépendante, Kealy & Pauson et Miller, Tebboth & Wilkinson découvrent le ferrocène, un complexe en forme de sandwich dans lequel un atome de fer est pris en sandwich entre deux cycles de cyclopentadiényle. Ce composé inédit révolutionne les modèles de liaison chimique et marque le début de l'ère moderne de la chimie des métalloènes.



Structure [Fe (μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

structure π du sandwich du ferrocène Pauson, 1951  
Wilkinson et Fischer, 1952[10]

- **1960** : Grâce aux progrès de la spectroscopie (notamment RMN, IR, UV-Vis) et de la cristallographie aux rayons X, les premiers complexes bimétalliques bien caractérisés sont décrits. Les ligands pontants (comme CO, Cl<sup>-</sup> ou les ponts alkyles) sont étudiés pour relier efficacement deux centres métalliques[11].
- **1970** : Développement des complexes à liaison métal–métal directe (par exemple : complexes M–M avec M = Re, Mo, Ru, etc.). Les chercheurs comme Cotton contribuent largement à l'élucidation de ces liaisons, introduisant les notions de liaisons simples, doubles, triples voire quadruples entre métaux de transition[3].

Depuis les années 1990 : Les complexes bimétalliques gagnent en intérêt pour leurs propriétés catalytiques coopératives, magnétiques et électroniques. Ils sont impliqués dans des réactions telles que l'activation de liaisons C–H, la réduction de CO<sub>2</sub>, ou la photocatalyse[3,6].

Aujourd'hui : Les complexes bimétalliques sont au cœur de nombreuses recherches en chimie supramoléculaire, en chimie bioinorganique (modèles de sites actifs enzymatiques), et dans la conception de catalyseurs multifonctionnels.

## I-2. Chimie des complexes de coordination

Un complexe est une entité moléculaire constituée d'un centre métallique entouré de ligands, c'est-à-dire des espèces capables de donner une ou plusieurs paires d'électrons au métal. Selon la nature et la charge du métal et des ligands, le complexe peut être neutre, cationique ou anionique. En général, le centre métallique est un cation (souvent un métal de transition à l'état oxydé), tandis que les ligands qu'ils soient atomes, ions ou molécules sont le plus souvent neutres ou chargés négativement, bien que des ligands cationiques puissent également exister dans certains cas[12].

$(n-1)d^x ns^2$

**Bloc d**

H 2,10																	He -																																																												
Li 0,97	Be 1,57											B 2,00	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	Ne -																																																												
Na 1,07	Mg 1,29											Si 1,74	P 2,11	S 2,48	Cl 2,83	Ar -																																																													
K 0,99	Ca 1,04	Sc 1,23	Ti 1,32	V 1,36	Cr 1,39	Mn 1,63	Fe 1,72	Cu 1,75	Ni 1,80	Cd 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,00	As 2,30	Se 2,50	Br 2,69	Kr -																																																												
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,29	Zr 1,29	Nb 1,45	Mo 1,56	Tc 1,67	Ru 1,78	Rh 1,84	Pd 1,85	Ag 1,68	Cd 1,60	In 1,49	Sn 1,89	Sb 1,58	Te 2,15	I 2,33	Xe 3,10																																																												
Cs 0,87	Ba 0,89	La *	Hf 1,36	Ta 1,50	W 1,59	Re 1,88	Os 1,59	Ir 2,05	Pt 2,00	Au 2,02	Hg 1,80	Tl 1,60	Pb 1,92	Bi 2,03	Po 2,12	At 2,28	Rn -																																																												
Fr 0,86	Ra 0,95	Ac **																																																																											
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>1,18</td><td>1,17</td><td>1,18</td><td>1,19</td><td>1,25</td><td>1,20</td><td>1,13</td><td>1,27</td><td>1,24</td><td>1,26</td><td>1,28</td><td>1,30</td><td>1,30</td><td>1,24</td><td>1,36</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Fm</td><td>Mn</td><td>No</td><td>Lr</td><td></td> </tr> <tr> <td>1,19</td><td>1,17</td><td>1,22</td><td>1,24</td><td>1,22</td><td>1,24</td><td>1,23</td><td>1,20</td><td>1,20</td><td>1,20</td><td>1,20</td><td>1,20</td><td>1,20</td><td>1,20</td><td>1,20</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	1,18	1,17	1,18	1,19	1,25	1,20	1,13	1,27	1,24	1,26	1,28	1,30	1,30	1,24	1,36	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fm	Mn	No	Lr		1,19	1,17	1,22	1,24	1,22	1,24	1,23	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
1,18	1,17	1,18	1,19	1,25	1,20	1,13	1,27	1,24	1,26	1,28	1,30	1,30	1,24	1,36																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fm	Mn	No	Lr																																																																
1,19	1,17	1,22	1,24	1,22	1,24	1,23	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20																																																															

Figure I.1 : tableau périodique[12]

### I-2-1. Différents types de complexe

La classification des complexes se base sur le nombre de centres métalliques qu'ils renferment. Les exemples présentés précédemment, qu'ils relèvent des éléments alcalins, alcalino-terreux ou du bloc d, sont constitués d'un seul atome métallique central : ce sont des complexes mononucléaires. En revanche, lorsque plusieurs ions métalliques sont présents au sein d'un même assemblage, on parle de complexes bi-, tri- ou plus largement polymétalliques, selon le nombre de centres métalliques impliqués[13,14].

## I.2. 2. Différents types des ligands

Un ligand désigne toute entité chimique capable de se lier à un métal de transition, qu'il s'agisse d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. En revanche, les autres métaux de transition ne sont généralement pas considérés comme des ligands ; on parle alors plutôt de dimères métalliques.

Trois familles de ligands L, X et Z :

Les **ligands L** fournissent une paire d'électrons au métal, tandis que les ligands X n'en apportent qu'un seul. Les ligands L sont des bases de Lewis capables de donner une paire d'électrons au métal. Exemples : amines, phosphines, eau, monoxyde de carbone (CO)[14]. Le ligand éthyléniques, l'interaction métal-ligand est assurée par les deux électrons de la liaison  $\pi$  de l'éthylène. Contrairement aux bases de Lewis classiques qui disposent d'une paire d'électrons libres, il s'agit ici d'une paire liante (déjà engagée dans une liaison), ce qui distingue ce type de coordination. Par ailleurs, il existe également des situations où l'interaction de coordination implique une paire d'électrons issus d'une liaison  $\sigma$ , comme c'est le cas pour certaines liaisons Si-Cl, Si-H et H<sub>2</sub>[15].

Les **ligands X** portant généralement une charge négative, qui se lient au métal par une liaison covalente. Ils comprennent des anions ou des radicaux tels que H<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et d'autres groupes alkyles ou halogénures. Contrairement aux ligands L, ils contribuent à la charge globale du complexe. Dans le comptage électronique, un ligand X apporte un électron au centre métallique. Ils jouent un rôle essentiel en chimie organométallique et en catalyse[15,16].

Les **ligands Z** sont des espèces électroniquement acceptantes, qui retirent de la densité électronique du métal par interaction avec une orbitale vide. Contrairement aux ligands L (donneurs) et X (anions), les ligands Z sont électrophiles. Ils ne donnent pas d'électrons au métal, mais au contraire, ils en retirent via une liaison donneur-acceptor (souvent de type métal → ligand). Des exemples typiques incluent CO<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ou des carbènes électrophiles. Ce type de ligand est moins fréquent, mais important pour moduler la réactivité du métal dans certains complexes[17].

## I-3 Règle des 18 électrons

La règle des 18 électrons aide à expliquer la stabilité des complexes de métaux de transition. Selon cette règle, un complexe est particulièrement stable lorsque le centre métallique atteint un total de 18 électrons de valence, correspondant à une configuration électronique complète de type gaz noble. Elle s'applique notamment aux complexes organométalliques contenant des ligands forts tels que CO, PR<sub>3</sub> ou CN<sup>-</sup>. En chimie de coordination, le nombre d'électrons impliqués dans le squelette du cluster détermine l'organisation spatiale des atomes. Cette information permet de prédire ou de rationaliser la topologie de ces structures. Le formalisme EAN (*Effective Atomic Number*), fondé sur le principe

de couches électroniques fermées (*Closed-Shell Requirement*), est l'un des outils utilisés pour cette rationalisation. Dans ce cadre, la règle des 18 électrons associe deux électrons par liaison entre deux atomes. Ce modèle de liaisons localisées (2 centres – 2 électrons) s'applique aisément aux complexes de type  $ML_n$  ( $L$  = ligand donneur de 2 électrons,  $n \leq 9$ ), comme le montre le schéma orbitalaire présenté à la figure 1[18].

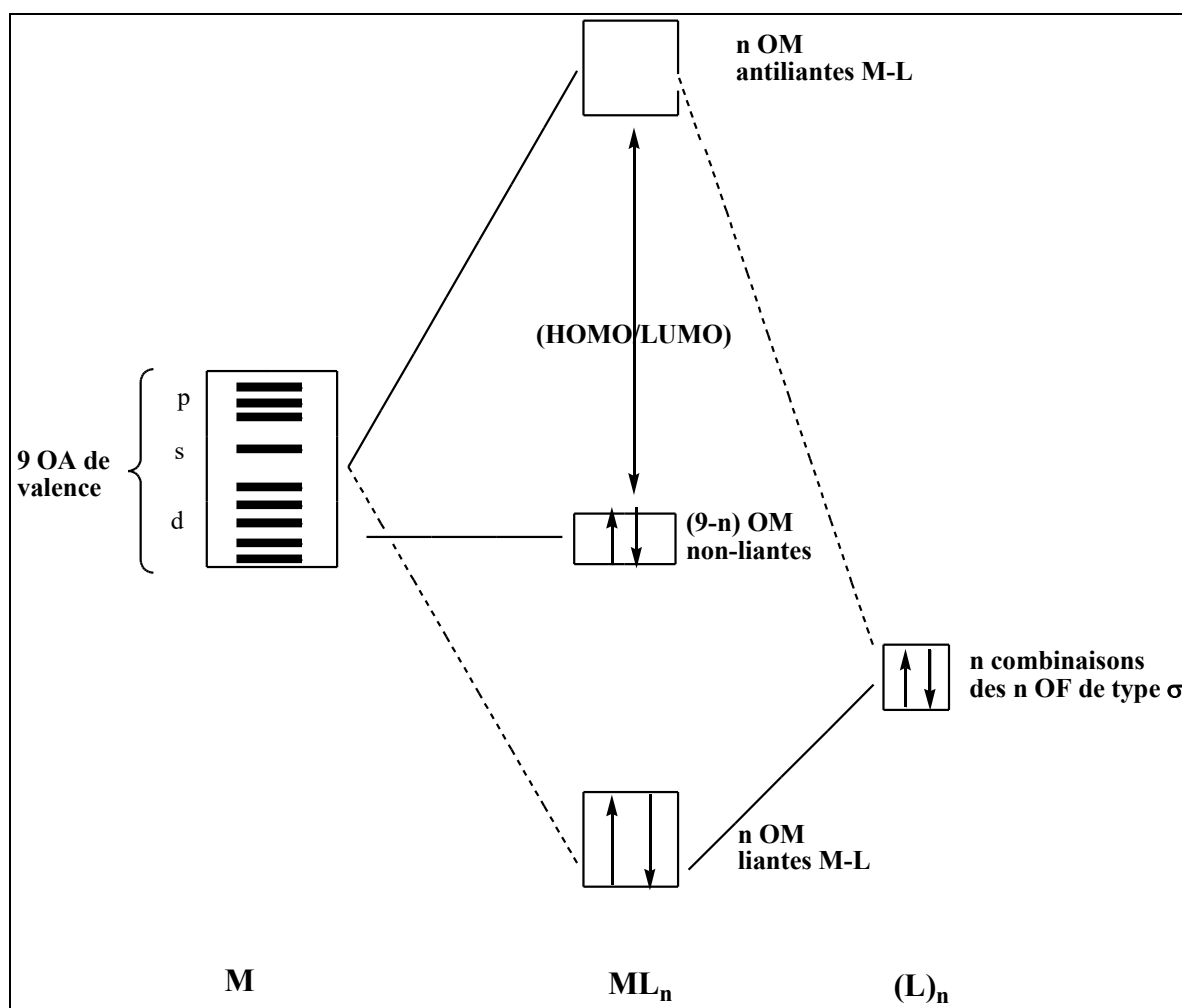


Figure I.2 : Diagramme d'interactions orbitales d'un complexe  $ML_n$ [18,19]

Nous considérons un atome métallique de transition lié à n ligands donneurs chacun d'un doublet électronique. Le métal M possède neuf (OA) : cinq OA nd (n étant le nombre quantique principal), trois OA (n+1)p et une (n+1)s. L'interaction de n ligands donneurs  $\sigma$  avec les 9 OA du métal de transition conduit à un nombre de n OM liantes occupées et n OM antiliantes vacantes. Donc, n OA métalliques sont engagées pour former les liaisons M-L et il reste (9-n) orbitales métalliques non-liantes. Généralement, un large écart énergétique sépare cet ensemble des OM liantes et non-liantes du bloc des OM antiliantes et par conséquent, un total de 9

orbitales de valence ( $n + [9 - n]$ ) peut accueillir 18 électrons, ce qui fonde la règle des 18 électrons. Un raisonnement analogue s'applique aux éléments du groupe principal, mais avec 10 électrons de moins en raison de l'absence d'orbitales d de valence, d'où la règle de l'octet.

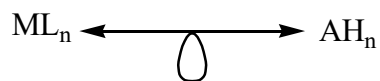
La règle des 18 électrons repose sur un modèle localisé de la liaison chimique, dans lequel chaque liaison entre deux atomes correspond à un doublet électronique ( $2c-2é$ ). Appliquée aux clusters, elle permet d'estimer le nombre de liaisons métal-métal (M–M) et donc de prédire l'agencement spatial des atomes métalliques, en fonction du nombre d'électrons présents au sein du cœur métallique. Pour un cluster de type  $M_xL_y$ , où M est un métal de transition possédant  $m$  électrons de valence et L un ligand donneur de deux électrons, le nombre réel d'électrons de valence (NEV) est donné par  $(m \cdot x + 2 \cdot y)$ . En supposant qu'aucune liaison M–M n'est formée, chaque métal doit satisfaire la règle des 18 électrons, soit un total de  $18 \cdot x$  électrons. Ainsi, le nombre d'électrons impliqués dans les liaisons M–M est égal à  $(18 - m) \cdot x - 2 \cdot y$ . Ceci a été particulièrement vérifié pour les clusters à ligands  $\pi$ -accepteurs dans lesquels un réarrangement structural est souvent observé lors d'un changement du compte électronique. Il n'en n'est pas de même en revanche pour les clusters  $\pi$ -donneurs qui peuvent parfois offrir un large éventail de compte électronique pour une même géométrie. Le modèle des liaisons localisées montre ses limites pour les composés électroniquement riches ou pauvres, ou lorsque la connectivité entre atomes métalliques devient trop élevée. Certains métaux de transition, comme le palladium ou le platine, adoptent préférentiellement une configuration à 16 électrons, voire 14 électrons dans le cas de l'or, en raison des caractéristiques énergétiques de leurs orbitales frontières. Ainsi, le cluster triangulaire  $Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3$  demeure stable avec seulement 42 électrons, car les trois liaisons Pt–Pt s'établissent entre des centres métalliques à 16 électrons chacun.

Le cluster octaédrique  $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$  pour lequel le formalisme EAN prédit un compte de 84 électrons de valences pour un compte réel de 86[20,21].

#### I-4 Analogie isolobale

L'analogie isolobale, qui établit des correspondances entre la structure électronique des complexes et celle des molécules organiques, permet de jeter un pont entre ces deux domaines de la chimie[22,23]. Deux fragments sont dits isolobaux lorsqu'ils possèdent un nombre comparable d'orbitales frontières, présentant des caractéristiques similaires en termes de symétrie, d'occupation électronique et de niveaux d'énergie[24]. Cette théorie est très utilisée, car elle relie les orbitales des fragments inorganiques et organométalliques avec ceux fragments

organiques des éléments du groupe principal, ou les orbitales des fragments  $AH_n$  développés avec celle de  $ML_n$ . La relation isolobale est symbolisée par :

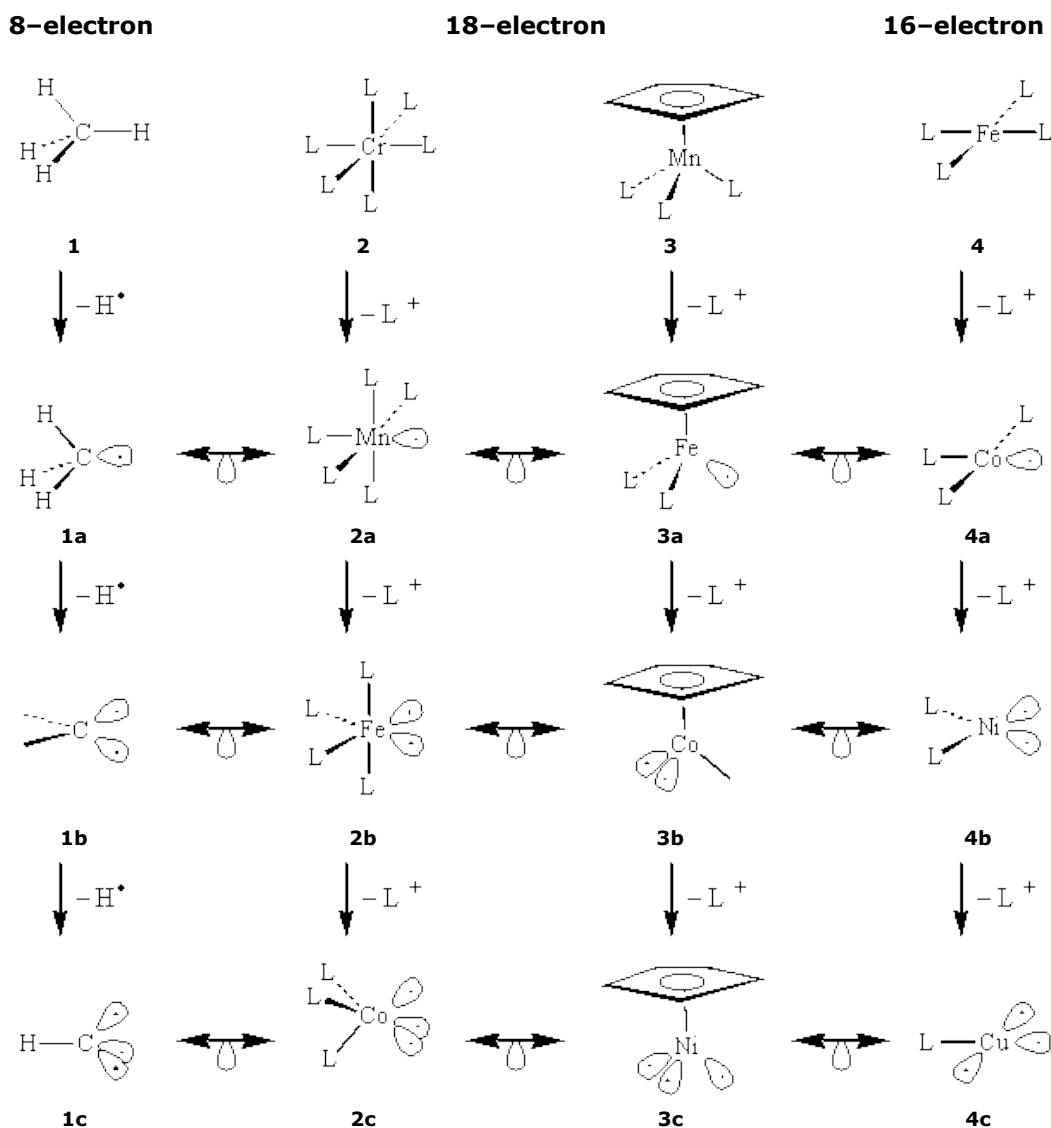


Si un fragment  $ML_n$  est isolobal à un arrangement  $AH_n$ , on peut remplacer  $ML_n$  par  $AH_n$  et produire ainsi un nouveau composé[22,23].

Les deux molécules doivent avoir une description électronique très similaire et la même réactivité d'un point de vue qualitatif. Ainsi l'analogie isolobale est très utile pour codifier les données électroniques, structurales et réactionnelles. L'idée vient des commentaires de HALPERN<sup>28</sup> sur les similarités possibles entre différents intermédiaires organiques et métalliques. Hoffmann<sup>29</sup> oriente ensuite ses recherches vers l'étude de la structure moléculaire des composés inorganiques et organométalliques. Il propose également le concept d'analogie isolobale, une règle permettant de prédire le comportement de nouvelles molécules à partir des structures orbitales des fragments impliqués. La stabilité des clusters, qu'il s'agisse de boranes ou de complexes de métaux de transition, a par ailleurs été étudiée par Wade et MINGOS[23,25–27].

#### I-4-1 Fragments isolobaux

La molécule type en chimie organique est le méthane (**1**) (figure 2). En coupant une liaison C-H dans le sens homolytique, on obtient le radical méthyle (**1a**). Il a une orbitale limite frontière avec un électron qui pointe dans la direction de l'hydrogène manquant. En enlevant un autre H, on obtient le méthylène (**1b**). On l'observe maintenant deux orbitales hybrides, qui pointent approximativement dans les directions des H manquants. La rupture d'un troisième atome H, conduit au méthine (**1c**). Il a trois orbitales frontières avec trois électrons réparties entre eux si on peut dire que (**1a**), (**1b**) et (**1c**) représentent les trois entités ( $AH_3$ ,  $AH_2$  et  $AH$  ou A constitué élément du groupe principal). Elle est couramment utilisée en chimie organique et pour les éléments du groupe principal, à l'exception des molécules électroniquement riches ou hypervalentes. On peut faire un résonnement similaire à partir de  $CrL_6$  (**2**), qui nous avons choisi arbitrairement.



**Figure I.3 :** Correspondance entre fragments organiques et inorganiques

L'important, c'est le fait de s'intéresser à un octaédrique  $d^6$  (saturé avec 18 électrons alors que **(1)** est un composé à 8 électrons). La rupture homolytique d'une liaison Cr-L, conduit à la formation du fragment  $CrL_5$  et on a perdu un  $L^+$  (L est un donneur neutre) comme montré sur la figure-3. Le fragment  $MnL_5$  électroniquement équivalent à  $CrL_5$ . Ce qui important ici, c'est que **(2a)** est un fragment  $d^7$  symétrie ( $C_{4v}$ ). Il a une orbitale hybride dirigée dans la direction du ligand L déplacé. Ce orbitale symétrie  $a_1$  et principalement localisée sur l'orbitale d du métal. La figure-3 montre le passage d'un fragment  $ML_6$  ( $O_h$ ) vers un fragment  $ML_5$  ( $C_{4v}$ ) après cassure d'une liaison M-L[22,25,27].

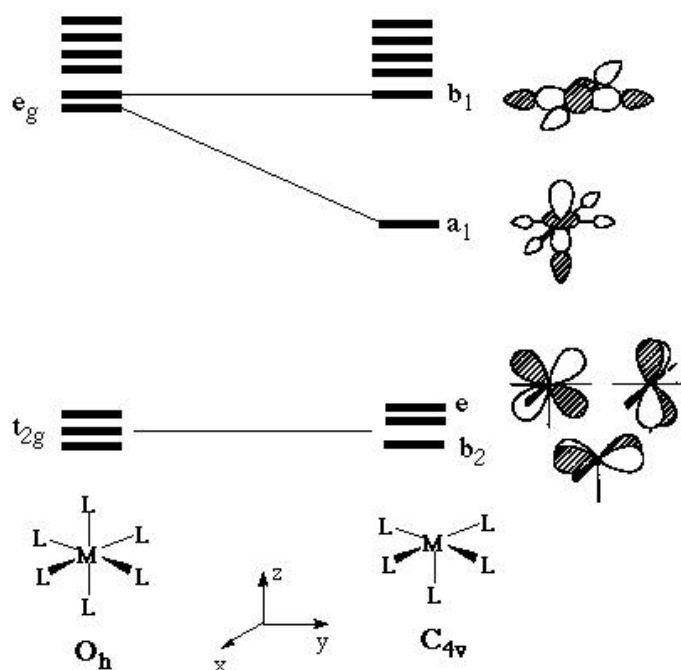


Figure I.4 : Le passage d'un fragment  $ML_6$  ( $O_h$ ) vers un fragment  $ML_5$  ( $C_{4v}$ ).

La rupture d'une autre liaison M-L du fragment  $MnL_5$  conduit au fragment  $ML_4$ , qui est équivalent au fragment  $FeL_4$  (**2b**) qui est lui-même isolobal à  $CH_2$ . De la même façon, on obtient le fragment  $CoL_3$  (**2c**) symétrie  $C_{3v}$ , qui est isolobal à  $CH$ , en rompant autre liaison métal-ligand[22,23,27].

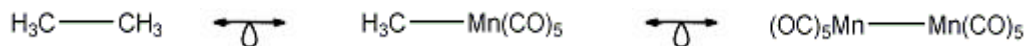
Si on envisage maintenant le composé  $FeL_4$  (**4**) orthogonal plan à 16é, la rupture successive de trois liaisons Fe-L conduit aux fragments (**4a**), (**4b**) et (**4c**). Ces fragments possèdent également leur équivalents isolobaux dans la série de  $CH_3$  à  $CH$ . On pourrait envisager d'autres molécules de départ, tel que,  $CpMnL_3$  (**3**) un composé à 18 électrons avec configuration octaédrique. On peut constater le remplacement du ligand  $L_3$  dans (**3a**) et (**3c**) par  $Cp^-$  donne les mêmes fragments qu'on obtient en (**2a**) et (**2c**).

Il est important de noter qu'il y a quelques ajustements dans la géométrie des composés figure 2, quand on les prend à part. Par exemple, le fragment  $(CH_3)^+$  est triangulaire et  $CpMn(CO)_2$  est pyramidal, par contre  $(CH_3)^-$  est pyramidal et  $CpCo(CO)_2$  est triangulaire.

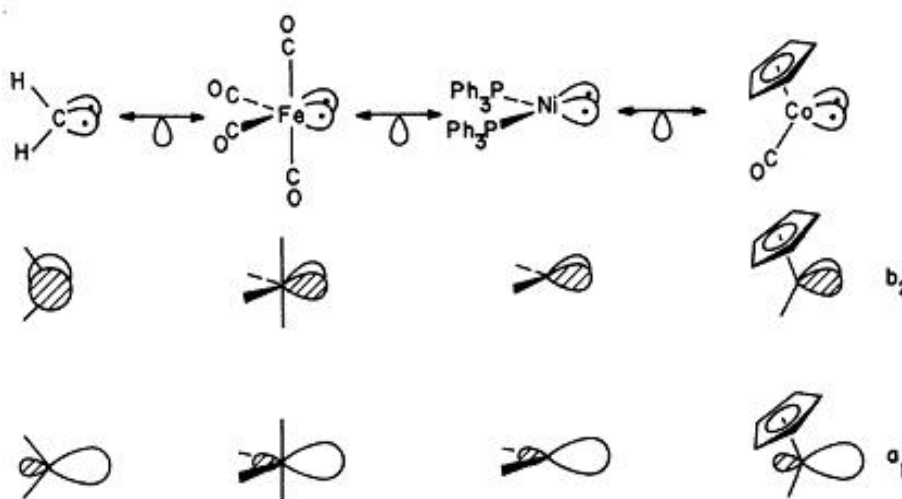
L'état fondamental de  $d^{10} ML_2$  est linéaire, et non incliné comme il apparaît (**4b**). L'état fondamental de  $Fe(CO)_4$  ( $C_{4v}$ ), même s'il est isolobal à  $(CH_2)^-$ , est de géométrie  $D_{3h}$  bi-pyramidale triangulaire. Les molécules représentées par (**1b**), (**2b**), (**3b**) et (**4b**) ont toute, des états électroniques singlet ou triplet.

L'utilité de l'analogie isolobale apparaît clairement quand un fragment est remplacé par son analogue isolobal dans une molécule. Ainsi si on considère que  $CH_3$  est isolobal de

$\text{Mn}(\text{CO})_3$ , on peut remplacer l'un des groupes  $\text{CH}_3$  ou les deux pour obtenir  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  respectivement, Ce sont des molécules bien connues. La description moléculaire des trois composés est similaire, du fait de la présence des liaisons C-C, C-Mn et Mn-Mn.

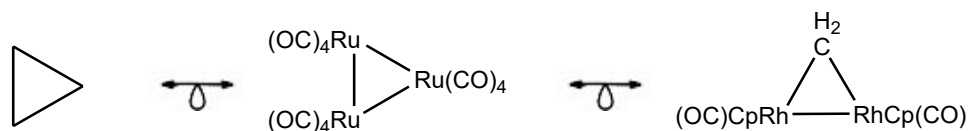


Examinons à présent la composition des orbitales frontières des composés représentés dans la figure I.3. En considérant l'analogie isolobale entre  $\text{CH}_2$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , chacun de ces fragments doit présenter deux orbitales possédant des propriétés de symétrie similaires.

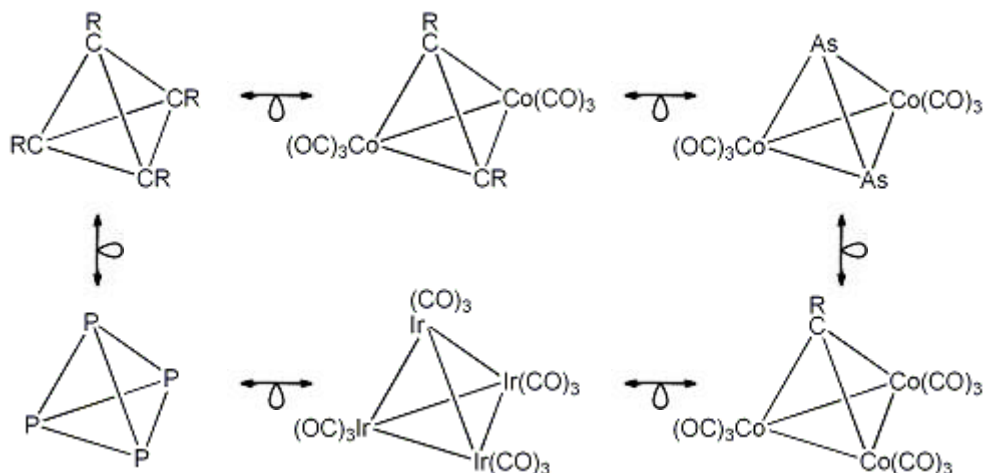


Dans cette figure, les orbitales localisées ne sont pas nécessairement les plus utiles pour nous. Cependant, toute combinaison linéaire des orbitales localisée peut être généralisée. Chaque fragment a une orbitale symétrie  $a_1$  et  $b_2$ . Pour  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  et  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ , on observe que l'orbitale symétrie  $b_2$  a une énergie moindre que celle de l'orbitale  $a_1$ . Ceci est lié au fait que l'orbitale  $b_2$  est localisé sur les orbitales  $d$  du métal, et que  $a_1$  est localisé sur les orbitales  $s$  et  $p$ . Contrairement, le cas du  $\text{CH}_2$ , l'orbitale  $a_1$  qui apparaît plus bas que  $b_2$ . Donc, pour un fragment  $\text{CH}_2$  on assignera les deux orbitales dégénéré " $e$ " à l'orbitale  $a_1$ .

Le cyclopropane (trois fragments  $\text{CH}_2$ ) est isolobal de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (trois fragment  $\text{Ru}(\text{CO})_4$  isolobaux de  $\text{CH}_2$ ) et du carbène pontant de Herrmann  $[\{\text{RhCp}(\text{CO})\}_2(\mu_2\text{-CH}_2)]$  (les deux fragments  $\text{RhCp}(\text{CO})_2$  sont isolobaux du troisième  $\text{CH}_2$ ).



Le tétraèdre est isolobal de ses homologues inorganique  $P_4$ ,  $As_4$  et  $[Ir_4(CO)_{12}]$ . Il est aussi isolobal des homologues organométalliques d'une structure hypothétique  $[Co_4(CO)_{12}]$ .



Notre laboratoire intéressé pour l'utilisation de l'analogie isolobale (basée sur l'énergie, la symétrie et le remplissage des orbitales frontières) permet la *construction rationnelle de clusters mixtes multimétalliques*. Et a établi de *nouvelles relations entre structures moléculaires, à l'état solide et en solution, et propriétés stéréoélectroniques* des "briques élémentaires" qui constituent les édifices complexes, afin d'en rationaliser le comportement et d'identifier de nouveaux modes de liaison des fragments organométalliques. De nouvelles extensions du concept d'anions carbonylmétallates donneurs de 4 électrons lorsqu'ils sont en position pontante sur une liaison métal-métal[28,29].

## I-5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons retracé les fondements et l'évolution de la chimie organométallique, en insistant sur les notions clés nécessaires à la compréhension des complexes de coordination. Les différents types de complexes ont été présentés, ainsi que la règle des 18 électrons, outil essentiel pour prédire leur stabilité. L'analogie isolobale, notamment à travers l'identification des fragments isolobaux, permet d'établir des correspondances structurales entre espèces organiques et métalliques. Ces bases conceptuelles sont cruciales pour interpréter les comportements électroniques des complexes étudiés dans les chapitres suivants.

## **I-6 Références**

- [1] P. Hambright, *Coord Chem Rev* 6 (1971) 247–268.
- [2] J.R. Gispert, *Coordination chemistry*, Wiley-VCH., 2008.
- [3] R.H. Duncan Lyngdoh, H.F. Schaefer, R.B. King, *Chem Rev* 118 (2018) 11626–11706.
- [4] W. Jiang, N.J. DeYonker, A.K. Wilson, *J Chem Theory Comput* 8 (2012) 460–468.
- [5] T.D. Humphries, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, *Coord Chem Rev* 342 (2017) 19–33.
- [6] C. Helling, C. Wölper, S. Schulz, *Size Matters: Eur J Inorg Chem* 2020 (2020) 4225–4235.
- [7] W.C. Zeise, *Ann Phys* 97 (1831) 497–541.
- [8] H. Kolbe, E. Frankland, *Quarterly Journal of the Chemical Society of London* 1 (1849) 60.
- [9] K. Bowman-James, *Alfred Werner Revisited: Acc Chem Res* 38 (2005) 671–678.
- [10] D.H. Wilkinson, *Review of Scientific Instruments* 23 (1952) 414–417.
- [11] K. Tada, M. Oishi, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics* 15 (1996) 2422–2424.
- [12] P. Pyykkö, *Chem Rev* 112 (2012) 371–384.
- [13] L.K. Thompson, B.S. Ramaswamy, E.A. Seymour, *Can J Chem* 55 (1977) 878–888.
- [14] B.E.R. Schilling, R. Hoffmann, *J Am Chem Soc* 101 (1979) 3456–3467.
- [15] N. Pilkington, R. Robson, *Aust J Chem* 23 (1970) 2225.
- [16] K.P. Balashev, M. V. Puzyk, V.S. Kotlyar, M. V. Kulikova, *Coord Chem Rev* 159 (1997) 109–120.
- [17] P.G. Bomben, B.D. Koivisto, C.P. Berlinguette, *Inorg Chem* 49 (2010) 4960–4971.
- [18] T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya, P.A. Dobosh, *J Am Chem Soc* 105 (1983) 3396–3411.
- [19] T. Takao, M. Moriya, H. Suzuki, *Organometallics* 27 (2008) 1044–1054.
- [20] E. Wenkert, T.W. Ferreira, E.L. Michelotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 637–638.
- [21] C.R. Eady, P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M. Mcpartlin, W.J.H. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 383–392.
- [22] R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* 21 (1982) 711–724.
- [23] K. Wade, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* (1971) 792.
- [24] L.F. Dahl, J.K. Ruff, R.P. *J Am Chem Soc* 93 (1971) 2159–2176.

- [25] K. Wade, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 18, 1976, Pages 1-66.
- [26] S.M. Owen, *Polyhedron* 7 (1988) 253–283.
- [27] D.M.P. MINGOS, *Nature Physical Science* 236 (1972) 99–102.
- [28] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J Am Chem Soc* 103 (1981) 5115–5125.
- [29] P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Inorg Chem* 31 (1992) 3685–3687.

## **Chapitre II : Approches computationnelles pour l'étude des systèmes moléculaires**

## II-1. Introduction

Les avancées en puissance de calcul et en méthodes numériques ont fait de la modélisation moléculaire un outil incontournable pour étudier structures, interactions et réactions complexes. Elle s'impose aujourd'hui en chimie, biologie, physique et science des matériaux comme un complément essentiel aux approches expérimentales.

Ce chapitre propose une synthèse des principales méthodes de modélisation moléculaire mises en œuvre dans ce travail.

La modélisation moléculaire, ou simulation numérique, désigne un ensemble de méthodes informatiques destinées à explorer et comprendre le comportement des systèmes moléculaires. Fondées sur les principes de la chimie quantique, ces approches permettent d'examiner la structure, la réactivité ainsi que les propriétés physico-chimiques et biologiques des molécules.

## II-2. Principaux objectifs de la chimie quantique

L'équation de Schrödinger, dans sa forme générale pour un système stationnaire composé de  $N$  noyaux et  $n$  électrons [1], s'exprime comme suit:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (2)$$

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \cdot \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

$\hat{T}_e$                        $\hat{T}_N$                        $\hat{V}_{ee}$                        $\hat{V}_{NN}$                        $\hat{V}_{eN}$

( $\hbar = m_e = e = 1$ , et aussi  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ) en u.a

$$\hat{H} = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \nabla_K^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{ki}} \quad (4)$$

Il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger (Eq.3) pour les systèmes contenant plusieurs électrons. Toutefois, des approximations successives permettent d'en obtenir des solutions approchées[1].

### II-3. Résolutions approchées

La première simplification majeure apportée à l'équation de Schrödinger (Eq. 3) est l'approximation de Born-Oppenheimer, introduite en 1927. Cette approche repose sur la différence de masse importante entre les noyaux et les électrons, impliquant que les noyaux évoluent bien plus lentement. Ainsi, les électrons ont le temps de s'adapter quasi instantanément aux changements de position des noyaux. On considère alors que la distribution électronique est fonction des positions nucléaires, supposées figées pendant l'analyse. Dans ce cadre, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et les distances entre eux sont supposées fixes. Cette approximation permet de décomposer le problème quantique global en deux sous-problèmes indépendants : l'un décrivant le comportement des électrons, l'autre celui des noyaux. La fonction d'onde totale du système peut alors être approximée comme le produit de deux fonctions distinctes (Eq. 5), représentant respectivement les mouvements électronique et nucléaire[1,2].

$$\Psi = \Psi_{el}(r, R) \cdot \Psi_N(R) \quad (5)$$

Où :  $\Psi_N(R)$ : Fonction d'onde nucléaire,  $\Psi_{el}(r,R)$  : Fonction d'onde électronique.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (6)$$

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{r_{ki}}}_{\text{Terme mono-électronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Terme bi-électronique}} \quad (7)$$

Cet Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions principales : l'Hamiltonien de cœur  $h_i^c$  qui englobe l'énergie cinétique de l'électron et son interaction avec les noyaux, et le terme de répulsion électron-électron, représentant les interactions entre les électrons du système.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^n h_i^c + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

L'Hamiltonien est exprimé par :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (9)$$

L'énergie de Born-Oppenheimer du système en fonction des positions  $R$  des noyaux figés s'écrit:

L'énergie de Born-Oppenheimer en fonction des positions fixes  $R$  des noyaux, s'exprime comme suit :

$$E(R) = E_{el}(R) + \hat{V}_{NN} \quad (10)$$

Cette énergie définit la surface d'énergie potentielle de Born-Oppenheimer, dont le minimum correspond à la géométrie d'équilibre, permettant à résoudre l'équation nucléaire associée.

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + E(R) \right] \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad (11)$$

Les solutions de l'équation nucléaire (Eq. 11) décrivent les mouvements de vibration, rotation et translation d'une molécule.

Le terme bi-électronique (Eq. 7) rend le traitement de la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  complexe. Pour le simplifier, on introduit l'approximation des orbitales moléculaires (OM), où  $\Psi_e$  est exprimée comme une combinaison de fonctions mono-électroniques  $\phi_i$ . La version la plus élémentaire, l'approximation de Hartree[3], suppose que chaque électron évolue de manière indépendante dans un champ moyen. Ainsi, la fonction d'onde totale se présente comme le produit des spin-orbitales  $\phi_i$ .

$$\Psi_{HP}(1,2,3, \dots \dots n) = \phi_1(1). \phi_2(2) \dots \dots \phi_n(n) \quad (12)$$

HP= produit-Hartree et  $\phi_i(i)$  : Spin-orbital d'électron(i).

$$\phi_i(i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i, s) = \phi_i(x_i, y_i, z_i)\eta(m_s) \quad (13)$$

$\Phi$  : OM monoélectronique.

$\eta(m_s)$  : Fonction de spin, deux spin-orbitales :

$$\eta(m_s) = \alpha \text{ si } m_s = 1/2 \quad (14)$$

$$\eta(m_s) = \beta \text{ si } m_s = -1/2 \quad (15)$$

La fonction produit de Hartree ne constitue pas, en elle-même, une solution exacte de l'équation de Schrödinger. En effet, Fock a montré qu'elle ne respecte pas le principe d'exclusion-Pauli. Pour corriger cela, il a introduit une nouvelle formulation respectant cette propriété fondamentale[4,5].

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (16)$$

Fock a montré qu'en combinant les produits de type Hartree de manière antisymétrique, on obtient une fonction d'onde respectant le principe de Pauli. Cette fonction, tenant compte de l'indiscernabilité des électrons, est appelée fonction HF.

Par la suite, Slater[6] a observé que cette fonction anti-symétrique, représentée sous forme d'un déterminant :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_n(1) & \dots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_n(2) & \dots & \bar{\phi}_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \bar{\phi}_n(n) & \dots & \bar{\phi}_n(n) \end{vmatrix} \quad (17)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  :Facteur de normalisation-fonction,  $n$  : nbre d'élect

$$\phi_1(1) = \varphi_1(1)\alpha(1) \quad (18)$$

$$\bar{\phi}_1(1) = \varphi_1(1)\beta(1) \quad (19)$$

$\varphi \alpha$  et  $\beta$  sont respectivement : OM mono-élec, Spin (+1/2) et Spin (-1/2)

L'énergie en f(Spin-Orbitale) :

$$E^{HF} = \sum_i^n h_i^c + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (20)$$

$\sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n (J_{ij} - K_{ij})$ : Interaction-Coulombienne de l'un des électrons/Champ moyen (n-1) é.

La résolution des équations de H-F repose sur la méthode CLOA, où chaque orbitale moléculaire est exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (21)$$

$M_{base}$  : Nbre OA représenter OM ,  $\chi_{\alpha}$  : OA-normalisée et  $C_{\alpha i}$  : Coeff-OM.

De nombreuses approches ont été élaborées pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas des systèmes multi-électroniques. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) considère l'énergie électronique comme une fonctionnelle de la densité électronique, et non de la fonction d'onde.

#### II-4. Approche DFT pour les systèmes électroniques

La DFT s'impose comme une méthode efficace pour analyser la structure électronique des matériaux et comprendre quantitativement leurs propriétés à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique. L'idée d'utiliser la densité électronique  $\rho$  comme variable centrale, en lieu et place de la fonction d'onde, a été initiée par les travaux de Thomas et Fermi dès 1927[7]. Ils ont proposé un modèle statistique pour estimer la répartition des électrons autour d'un atome, mais sa précision limitée et son incapacité à décrire des systèmes moléculaires complexes l'ont rendu insuffisant. Bien que Dirac[8] ait apporté des améliorations en tenant compte d'effets quantiques, le modèle ne permettait toujours pas de prédire correctement la stabilité des molécules. Ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn[9] ont établi que la densité électronique satisfait un principe variationnel, ouvrant la voie à une formulation plus rigoureuse. Kohn et Sham[10] ont formulé des équations mono-électroniques permettant de déterminer la densité électronique exacte et l'énergie totale d'un système

### II-4.1. Théorie Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, selon lesquels l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

$$E_{Grand\ state} = E_0[\rho(r)] \quad (22)$$

Selon Born-Oppenheimer, l'énergie s'écrit :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{NN} \quad (23)$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{eN}[\rho] + V_{NN} \quad (24)$$

$$V_{eN}[\rho] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (25)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (26)$$

$$T_e[\rho(r)] = \int \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2\rho(r) \right] dr \quad (27)$$

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (28)$$

$$J[\rho(r)] = \iint \frac{1}{r_{12}}\rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2 \quad (29)$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = \iint \frac{1}{r_{12}}\rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2(\check{g}(r_1, r_2) - 1) \quad (30)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnelle est celle de l'état fondamental réel.

$$E[\rho(r)] \geq E_0[\rho_0(r)] \quad (31)$$

### II-4.2. Théorèmes Kohn & Sham

La partie cinétique  $T_e[\rho(r)]$  étant difficile à traiter directement, Kohn-Sham ont proposé des équations mono-électroniques  $\phi_i$  similaires à celles de H-F.

$$\hat{H}_{KS}(1)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (32)$$

L'Hamiltonien  $\hat{H}_{KS}$  décrit des électrons non-interagissants évoluant dans un potentiel effectif, reproduisant la densité du système réel comme somme des carrés des orbitales mono-électroniques[11].

$$\rho_{KS}(r) = \sum_i^n |\phi_i(r)|^2 = \rho_{exact}(r) \quad (33)$$

L'énergie cinétique de ce système fictif est aussi déterminée en fonction de ces orbitales :

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla \phi_i|^2 d^3r \quad (34)$$

$\hat{H}_{KS}$  Est réduit :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + V_{KS}(r_i) \quad (35)$$

$$\hat{V}_{KS}(r) = \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{xc}(r) + \delta\mu \quad (36)$$

$$\hat{V}_{ext}(r_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (37)$$

$$\hat{V}_H(r) = \int \frac{1}{|r_i - R_A|} \rho(r) dr' \quad (38)$$

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (39)$$

La complexité de la DFT réside dans l'estimation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ , pour laquelle diverses approches ont été développées

## II-5. Principales méthodes de la fonctionnelle de la densité

Les développements récents en DFT visent principalement à améliorer le calcul de l'énergie d'échange-corrélation, un terme clé mais difficile à exprimer exactement. Dans ce paragraphe, nous présentons les fonctionnelles dites standards, qui ont été largement utilisées et validées dans divers contextes.

### II-5.1. Approches à approximation locale de la densité (LDA)

La densité électronique est traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme, permettant de définir l'énergie d'échange-corrélation par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (40)$$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (41)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x[\rho(r)]$  formulé par Dirac[8] et repris par Slater[6] est connu exactement comme suit :

L'échange  $\varepsilon_x[\rho(r)]$ , initialement formulé par Dirac puis par Slater, est précisément défini par l'expression suivante :

$$\varepsilon_x^D[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (42)$$

Ces auteurs se sont basés sur les résultats de calculs Monte effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder[12,13].

La prise en compte de la polarisation de spin généralise l'approximation de densité locale (LDA) en l'approximation de densité locale de spin (LSDA), dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend distinctement des densités de spin  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$  :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (43)$$

Un des problèmes majeurs de cette approximation réside dans le fait que la densité électronique d'un système moléculaire n'est pas uniforme. Elle peut même présenter de fortes variations spatiales, notamment lors du passage d'une couche électronique à une autre au sein d'un atome, ou entre différents atomes dans une molécule

### **II-5.2. Méthodes à gradient généralisé (GGA)**

Pour améliorer les approches LDA et LSDA, l'approximation par expansion du gradient (GEA) a été introduite, en tenant compte du gradient de la densité électronique. Cependant, cette méthode a donné des résultats moins précis, car elle ne respecte pas certaines propriétés fondamentales, comme les règles de somme. Pour y remédier, l'approximation du gradient généralisée (GGA) a été développée, reformulant la fonctionnelle d'échange-corrélation dans un cadre plus cohérent :

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (44)$$

Les fonctionnelles de densité les plus utilisées dans le cadre des approximations de gradient généralisé (GGA) combinent différentes expressions pour les termes d'échange et de corrélation. Parmi elles, on trouve l'échange de Becke (B88)[14,15], associé à la corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP)[14,16] pour former la fonctionnelle BLYP, ainsi que l'échange de Becke avec la corrélation de Perdew (P86) pour la fonctionnelle BP86. Une autre combinaison notable est celle de Perdew et Wang (PW91) pour l'échange et la corrélation, donnant la

fonctionnelle PW91. Ces méthodes offrent généralement de meilleures performances que l'approximation locale de la densité (LDA), notamment en réduisant la surestimation des énergies de liaison[17]

### II-5.3. Fonctionnelles hybrides Méthodes hybrides combinant DFT et HF

A partir des années quatre-vingt-dix, de nouvelles approximations ont été développées, permettant d'obtenir des énergies, des géométries et des propriétés moléculaires en bon accord avec les données expérimentales. Ces approches consistent à enrichir la fonctionnelle d'échange-corrélation de Kohn et Sham[18] :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (45)$$

L'énergie d'échange exacte  $E_x^{exact}$  correspond à l'expression de l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, mais évaluée à l'aide des orbitales de Kohn-Sham plutôt que des orbitales de Hartree-Fock. Cette approche permet d'incorporer l'échange exact tout en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (46)$$

$E_x^{LSDA}$  : E d'échange type LSDA,  $E_x^{B88}$  : E d'échange GGA (Becke 1988[15] et  $E_c^{PW91}$  de Perdew-Wang [17,19]. La fonctionnelle ( $E_c^{LYP}$ [14]) pour la partie de corrélation, et est désignée par B3LYP :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c (E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (47)$$

$E_c^{VWN}$  : Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[12]

### II-6. TDDFT : théorie et applications aux systèmes excités

L'étude TDDFT, revêt une importance particulière en chimie computationnelle. Diverses stratégies ont été proposées dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham pour aborder cette problématique[20], bien que ces méthodes manquent souvent de fondements théoriques rigoureux. Cette méthode exploite les orbitales et les énergies issues du calcul de l'état fondamental selon Kohn et Sham, pour en déduire les propriétés des états excités. Au-delà de la prédiction des énergies d'excitation, la TD-DFT permet également d'explorer les surfaces

d'états excités et les croisements évités entre états de même symétrie. La précision obtenue sur les énergies d'excitation peut atteindre environ 0,1 eV, bien que cela dépende fortement du système étudié et du type de transition électronique concernée.

### **II-6.1. Théorèmes de Runge-Gross**

Les bases du TD-DFT actuel ont été proposées en 1984 par Runge et Gross[21], qui ont élaboré un théorème de type Hohenberg-Kohn (HK), qui dépend du temps.

Cela démontre qu'il existe une correspondance entre le potentiel externe dépendant du temps  $V_{ext}(r,t)$  et la densité électronique  $\rho(r,t)$ , pour un système à plusieurs corps évoluant à partir d'un même état initial  $\psi(t=0)$ .

Le théorème de Runge et Gross repose directement sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps suivante :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_n, t) = \hat{H}(t)[\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_n, t)] \quad (48)$$

$\Psi$  représente la fonction d'onde dépendante du temps, et  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien temporellement dépendant, identique à l'Hamiltonien électronique défini en Eq. 7. Cependant, l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau devient dépendante du temps, ce qui donne:

$$\hat{H}(t) = T_e + V_{eN}(t) + V_{ee} \quad (49)$$

$$V_{eN}(t) = \sum_{i=1}^N V_{ext}(r, t) \quad (50)$$

Par exemple,  $V_{ext}(r,t)$  peut représenter l'interaction de Coulomb des électrons avec un ensemble de noyaux ou l'interaction avec des champs externes, comme dans le cas d'un système illuminé par un faisceau laser.

Ce théorème a ses limites. En effet, le théorème de Runge-Gross a été démontré pour un domaine de validité beaucoup plus limité que le théorème de Hohenberg-Kohn. La démonstration de Runge-Gross repose sur l'hypothèse que le potentiel externe  $V_{ext}(r, t)$  est analytique à l'instant initial  $t=0$ , c'est-à-dire que toutes les dérivées  $\partial^n V_{ext}/\partial t^n$  existent à  $t=0$ , de sorte que  $V_{ext}(r, t)$  admet une expansion de Taylor dans  $t=0$ . Ceci élimine de nombreuses possibilités, parmi lesquelles l'allumage adiabatique.

## II-6.2. Équations KS dépendantes du temps

Comme la DFT, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger en interaction, l'approche de Kohn et Sham consistant à utiliser des particules non interagissant soumises à un potentiel local externe  $V_{KS}$  est également adoptée dans TD-DFT. Le potentiel  $V_{KS}(n,t)$  d'un système fictif non interagissant est unique et construit de manière à reproduire exactement la densité électronique  $\rho(r,t)$  du système réel avec interactions. Dans le cadre dépendant du temps, les orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham  $\phi_i(r,t)$  obéissent à l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r, t) \right] \phi_i(r, t) \quad (51)$$

$$V_{KS}(r, t) = V_{ext}(r, t) + V_{coul}(r, t) + V_{xc}(r, t) \quad (52)$$

$V_{coul}(r, t)$  : Potentiel coulombien,  $V_{xc}(r, t)$  : Potentiel d'échange-corrélation.

## II-6.3. Théorie linéaire des perturbations

Une réduction significative de la complexité de la TDDFT est obtenue par l'application de l'approximation de la réponse linéaire, qui permet de traiter les perturbations faibles autour de l'état fondamental[22,23]. Elle est basée sur l'existence d'une fonction d'énergie  $E^0[\rho]$  permettant d'obtenir une valeur minimale pour la densité exacte de l'état fondamental  $\rho^0(\vec{r})$ .

$$E[\rho] = E^0[\rho] + \int d\vec{r} \rho(r, t) V_{ext}(r, t) \quad (53)$$

Cette fonctionnalité est minimisée par une nouvelle densité  $\rho(r, t)$ :

$$\rho(r, t) = \rho_0(r, t) + \delta\rho(r, t) \quad (54)$$

La variation linéaire de la densité électronique  $\delta\rho(r,t)$  peut être exprimée à l'aide de la fonction de réponse  $\chi$ , représentant la susceptibilité du système, selon l'équation suivante.

$$\delta\rho(r, t) = \iint dt' d^3 r' \chi[\rho_0](r, r', t - t') \delta V_{ext}(r', t') \quad (55)$$

$$\delta\rho(r, t) = \iint dt' d^3 r' \chi_{KS}[\rho_0](r, r', t - t') \delta V_{KS}(r', t') \quad (56)$$

$\delta V_{KS}(r', t')$  : Variation linéaire du potentiel de type Kohn-Sham

$$\delta V_{KS}(r, t) = \delta V_{ext}(r, t) + \underbrace{\iint dt' d^3 r' \frac{\delta \rho(r', t')}{|r - r'|}}_{\delta V_{coul}(r, t)} + \underbrace{\iint dt' d^3 r' f_{xc}[\rho_0](r, r', t - t') \delta \rho(r, r')}_{\delta V_{ext}(r, t)} \quad (57)$$

$\chi_{KS}$  : La susceptibilité du système d'électrons indépendants

$$\chi[\rho_0](r, r', t - t') = \chi_{KS}[\rho_0](r, r', t - t') + \iiint dt' d^3 x d^3 x' \chi_{KS}[\rho_0](r, x, t - t') \left[ \frac{1}{|x - x'|} + f_{xc}[\rho_0](x, x', t - t') \right] \chi[\rho_0](x', r', t - t') \quad (58)$$

$$\text{Et} \quad f_{xc}[\rho_0](x, x', t - t') = \left. \frac{\delta V_{xc}[\rho](x)}{\delta \rho(x')} \right|_{\rho_0} = \left. \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(x) \delta \rho(x')} \right|_{\rho_0} \quad (59)$$

## II-7. Bases d'orbitales atomiques

Les méthodes DFT et TD-DFT reposent sur la construction d'orbitales moléculaires à partir d'une combinaison d'orbitales atomiques. Il est donc essentiel de choisir une base d'orbitales atomiques adaptée, capable de représenter au mieux les orbitales moléculaires. Plus la base est complète, plus la description des orbitales moléculaires sera précise. Les fonctions de base atomiques se divisent majoritairement en deux grandes familles. La première correspond aux orbitales de type Slater, désignées par l'acronyme STO, dont l'expression est la suivante :

$$\chi_{\xi, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^n e^{-\xi r} \quad (60)$$

N: Fac-normalisation,  $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$  : Fonctions-harmoniques sphériques normalisées,  $r, \theta, \varphi$  : Cordonnées sphériques,  $n, l, m$  : nbres quantiques et  $\xi$  : exposant (Taille de l'orbitale).

La seconde catégorie repose sur les orbitales atomiques gaussiennes, abrégées en GTO[24], introduites comme une alternative aux STO. Ces fonctions sont exprimées dans un système de coordonnées cartésiennes selon la forme suivante :

$$\chi(G) = N x^l y^m z^n e^{-\xi r^2} \quad (61)$$

N : Fac-normalisation,  $(x, y, z)$  : Cordonnées cartésiennes.

Les orbitales atomiques étant mal représentées par les fonctions gaussiennes simples, celles-ci sont regroupées en combinaisons linéaires appelées fonctions gaussiennes contractées :

$$\chi^{CGTO} = \sum_i^k d_i \chi_i^{PGTO} \quad (62)$$

Les orbitales de type Slater (STO) sont souvent approximées par une combinaison de plusieurs orbitales gaussiennes (GTO), les plus couramment employées étant celles développées par Pople et collaborateurs[25], désignées STO-nG et qualifiées de bases minimales :

$$\varphi_{STO-nG} = \sum_i^n a_i \chi_i \quad (63)$$

La base\_STO-3G : Les orbitales de Slater sont représentées par 3-fonction-gaussiennes-primitives.

### II-7.1. Bases de Pople

Pople a élaboré le niveau suivant en y intégrant des bases de type valence séparée (SV). Ces bases sont nommées par *n-ij* G pour les couches de valence double zêta ou *n-ijk* G pour les couches de valence triple zêta, où "n" indiquent le nombre de gaussiennes primitives sont utilisées pour modéliser les couches intérieures, tandis que les notations de type *ij* ou *ijk* indiquent le nombre de fonctions gaussiennes primitives associées aux orbitales de valence. Par exemple. La base 6-31G (Base double zêta (SV-DZ)). Dans cette base, chaque orbitale des couches internes est représentée par une contraction de six fonctions gaussiennes primitives. Les orbitales de valence, quant à elles, sont divisées en deux ensembles : l'un est décrit par une contraction de trois gaussiennes, tandis que l'autre est représenté par une fonction gaussienne simple[26].

Les fonctions de polarisation permettent aux orbitales atomiques de se déformer, ce qui améliore la description de la distribution électronique dans les liaisons chimiques et lors d'interactions intermoléculaires. Elles sont particulièrement utiles pour représenter les effets directionnels des liaisons ou la délocalisation électronique. Ces fonctions ajoutent des orbitales de moment angulaire plus élevé que celles présentes dans l'état fondamental de l'atome (par

exemple, des orbitales de type  $d$  pour les atomes de deuxième période). Dans la notation des bases, leur inclusion est indiquée par un astérisque[27] :

- **6-31G\***[28] : ajoute des fonctions de polarisation sur les atomes lourds (C, N, O, etc.).
- **6-31G\*\*** ou **6-31G(d,p)**[29] : ajoute des fonctions de polarisation sur les atomes lourds et sur les atomes d'hydrogène (ou autres atomes légers)."

### **II-7.2. La base LANL2DZ**

La base Los Alamos National Laboratoire 2-double zêta, connus sous le nom de LANL2DZ développés par Hay et Wadt[30], a été largement utilisés en particulier dans l'étude de composés ou de complexe contenant des éléments lourds. Ces fonctions de base ont été obtenues en ajustant la procédure de pseudo-orbitales à fonctions gaussiennes.

### **II-7.2. La base def2tzvp**

La base def2-TZVP est une fonction de base atomique triple-zêta avec polarisation, utilisée principalement pour les calculs DFT et les méthodes post-Hartree-Fock Développée par : A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs (1992)[31], puis révisée par F. Weigend et R. Ahlrichs (2005) [32]. Elle intègre également des fonctions de polarisation (de type  $p$ ,  $d$  ou  $f$ ) afin de mieux représenter les déformations du nuage électronique sous l'effet du champ moléculaire. Cette base est optimisée pour offrir un bon compromis entre précision et coût computationnel, et est particulièrement adaptée pour les calculs de géométrie, d'énergies d'interaction, ainsi que pour les spectres UV-Vis. Elle est compatible avec les éléments lourds grâce à l'utilisation de pseudopotentiels pour les éléments au-delà de  $Z = 36$ . La def2-TZVP est largement utilisée dans des logiciels de chimie quantique tels que ORCA et Gaussian[33].

## **II-8. Méthodes basées sur les orbitales moléculaires**

L'équation de Schrödinger multiélectronique étant insoluble, la fonction d'onde d'une molécule est approximée par une combinaison linéaire des orbitales (LCAO). Les charges atomiques, dérivées de cette fonction d'onde, sont essentielles en chimie pour corrélérer des propriétés expérimentales comme les moments dipolaires, les déplacements chimiques RMN, ou les spectres électromagnétiques. Bien que ces charges jouent un rôle essentiel dans les théories

reliant structure et propriété, elles ne sont pas directement observables expérimentalement, à l'exception de la charge nette de la molécule.

### **II-8.1. APT Charge**

Tenseur Polaire Atomique (APT) est dérivée du tenseur atomique polaire, où les composants représentent les premières dérivées du moment dipolaire de la molécule par rapport aux coordonnées cartésiennes (Eq. 64)[34].

$$q_i = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_i} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_i} \right) \quad (64)$$

où :

$\mu$  Est le moment dipolaire d'une molécule et  $x_i$ ;  $y_i$ ;  $z_i$  est la position de l'atome  $i$ . Bien que les composants du moment dipolaire changent avec le choix du système de coordonnées, la charge APT définie pour chaque atome est invariante en rotation et invariante par translation, est la seule charge directement mesurable et résume la charge totale.

L'APT peut être déduite des intensités IR, mais elle est généralement calculée à partir du moment dipolaire obtenu par méthodes quantiques. Sensible au niveau de calcul, elle se distingue par sa précision, car elle repose sur des dérivées de second ordre de la fonction d'onde. Bien qu'exigeante en ressources, elle permet de relier des propriétés spectrales telles que les intensités IR et les déplacements chimiques RMN aux charges atomiques.

### **II-8.2. Potentiel électrostatique**

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) en un point  $r_j$ , est calculé en supposant que chaque atome possède une charge effective  $q_j$ , selon :

$$E(r_i) = \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{|r_i - r_j|} \quad (65)$$

Le potentiel électrostatique moléculaire  $V(r)$  décrit l'interaction entre un proton placé au point  $r$  et la charge totale de la molécule. C'est une propriété physique mesurable ou calculable, utilisée comme indicateur de réactivité. Pour les systèmes moléculaires, les valeurs MEP ont été calculées en utilisant l'Eq. 65[35]

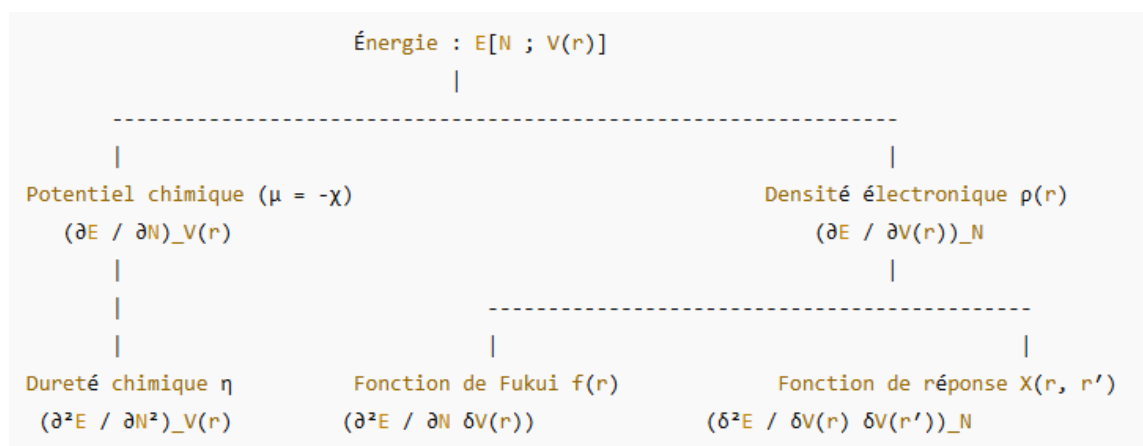
$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (66)$$

Le potentiel électrostatique moléculaire  $V(r)$  est un bon indicateur de la réactivité locale : ses minima dans l'espace signalent les zones les plus susceptibles d'être attaquées par un électrophile, comme un proton.

## II-9. DFT conceptuelle

La théorie FMO et le principe HSAB ont permis d'expliquer la réactivité chimique, en parallèle avec la DFT conceptuelle, qui décrit théoriquement les propriétés de réactivité[36,37].

La DFT conceptuelle établit que l'énergie de l'état fondamental dépend du nombre d'électrons  $N$  et du potentiel externe  $V(r)$ , exprimée comme  $E[N ; V(r)]$ . Les dérivées de cette fonction fournissent des indices de réactivité chimique : potentiel électrochimique (inverse de l'électronégativité), dureté chimique, fonction de Fukui  $f(r)$ , et la fonction de réponse linéaire  $\chi(r,r')$ , comme indiqué dans le schéma (II-1).



**Schéma II-1.** Première et deuxième dérivées de  $E [N; v (r)]$

### II-9.1. Potentiel chimique $\mu$ , électronégativité $\chi$

Le **potentiel chimique**  $\mu$  est défini comme la dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, à potentiel externe  $V(R)$  constant. L'**électronégativité**  $\chi$  est l'opposée du potentiel chimique[38].

$$\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} = \mu \quad (67)$$

$$\mu \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (68)$$

Les valeurs du potentiel d'ionisation  $I$  et de l'affinité électronique  $A$  d'une molécule peuvent être approximées à partir des énergies des orbitales HOMO et LUMO en utilisant le théorème de Koopmans et la DFT[39]. Ainsi,  $I = -E_{\text{HOMO}}$  et  $A = -E_{\text{LUMO}}$ . Le potentiel chimique des électrons peut être formulé à partir de ces valeurs d'énergie :

$$\mu \approx \frac{(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (69)$$

Iczkowski et Margrave (1961)[40]proposent l'association de  $\mu$  à  $\chi$  :

$$\chi = -\mu \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (70)$$

### II-9.2. Analyse de la dureté et de la mollesse électroniques

La dureté chimique  $\eta$  correspond à la dérivée seconde de l'énergie totale du système par rapport au nombre d'électrons  $N$ , à potentiel externe  $V(r)$  constant.

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} = \frac{1}{S} \quad (71)$$

$$\Rightarrow \eta \approx \frac{(I-A)}{2} \quad (72)$$

$$\text{Et } S = \frac{1}{\eta} \quad (73)$$

### II-8.3. Index d'électrophilicité ( $\omega$ )

Parr a défini l'indice d'électrophilicité (1999)[41] comme une mesure de la stabilisation de l'énergie d'une molécule lors de l'acquisition d'une charge électronique additionnelle  $\Delta N$ . Cet indice est exprimé par la relation suivant :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (74)$$

## **II-9. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principales méthodes de calcul utilisées dans ce travail, en commençant par les objectifs fondamentaux de la chimie quantique. La DFT a été au cœur de notre approche, en raison de son efficacité pour modéliser des systèmes complexes avec un bon compromis entre précision et coût de calcul. Les différentes approximations des fonctionnelles d'échange-corrélation ont été discutées, de même que la DFT dépendante du temps (TDDFT), utilisée pour l'étude des états excités. Nous avons également présenté les bases d'orbitales atomiques et les méthodes fondées sur les orbitales moléculaires, indispensables à la description des structures électroniques. Enfin, la DFT conceptuelle a été introduite comme outil d'analyse chimique permettant de prédire la réactivité à l'aide de descripteurs moléculaires. L'ensemble de ces méthodes constituent une base solide pour l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants.

## **II-10. Référence**

- [1] E. Schrödinger, *Ann Phys* 384 (1926) 361–376.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann Phys* 389 (1927) 457–484.
- [3] D.R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928) 426–437.
- [4] V. Fock, *Physik* 61 (1930) 126–148.
- [5] W. Pauli, *Physik* 31 (1925) 765–783.
- [6] J.C. Slater, *Physical Review* 36 (1930) 57–64.
- [7] L.H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23 (1927) 542–548.
- [8] P.A.M. Dirac, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (1930) 376–385.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* 136 (1964) B864–B871.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review* 140 (1965) A1133–A1138.
- [11] P. Verma, A. Perera, R.J. Bartlett, *Chem Phys Lett* 524 (2012) 10–15.
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can J Phys* 58 (1980) 1200–1211.
- [13] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys Rev Lett* 45 (1980) 566–569.
- [14] A.D. Becke, *J Chem Phys* 98 (1993) 5648–5652.
- [15] A.D. Becke, *Phys Rev A (Coll Park)* 38 (1988) 3098–3100.

- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys Rev B* 37 (1988) 785–789.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys Rev B* 54 (1996) 16533–16539.
- [18] A.D. Becke, *J Chem Phys* 98 (1993) 1372–1377.
- [19] J.P. Perdew, *Phys Rev B* 33 (1986) 8822–8824.
- [20] S. Grimme, *Chem Phys Lett* 259 (1996) 128–137.
- [21] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys Rev Lett* 52 (1984) 997–1000.
- [22] T.K. Ng, K.S. Singwi, *Phys Rev Lett* 59 (1987) 2627–2630.
- [23] R. VAN LEEUWEN, *Int J Mod Phys B* 15 (2001) 1969–2023.
- [24] *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 200 (1950) 542–554.
- [25] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J Chem Phys* 51 (1969) 2657–2664.
- [26] P.A. Denis, *J Chem Theory Comput* 1 (2005) 900–907.
- [27] K. Hashimoto, Y. Osamura, *Can J Chem* 70 (1992) 547–554.
- [28] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, *J Chem Phys* 109 (1998) 1223–1229.
- [29] V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A. Curtiss, *J Comput Chem* 22 (2001) 976–984.
- [30] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J Chem Phys* 82 (1985) 270–283.
- [31] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J Chem Phys* 97 (1992) 2571–2577.
- [32] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 3297.
- [33] M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019., (2019).
- [34] J. Cioslowski, *J Am Chem Soc* 111 (1989) 8333–8336.
- [35] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J Chem Phys* 82 (1985) 270–283.
- [36] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J Chem Phys* 20 (1952) 722–725.
- [37] H. Chermette, *J Comput Chem* 20 (1999) 129–154.
- [38] R.G. Parr, R.G. Pearson, *J Am Chem Soc* 105 (1983) 7512–7516.
- [39] T. Koopmans, *Physica* 1 (1934) 104–113.
- [40] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, *J Am Chem Soc* 83 (1961) 3547–3551.
- [41] R.G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J Am Chem Soc* 121 (1999) 1922–1924.

# **PARTIE II**

## **Résultat et Discussion**

**Étude des Hydrures de Métaux de Transition : Structure,  
Propriétés Électroniques, Optiques et Réactivité de Complexes  
Binucléaires de Ruthénium**

Cette partie représente une étude systématique basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de quatre complexes binucléaires de ruthénium pontés par un ligand Cp :  $\text{Cp}\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}\ddagger$  (A1),  $\text{CpRu}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{RuCp}$  (A2),  $\text{CpRu}(\mu\text{-B}(\text{N,N}\text{-diméthylphénylène)diamine))(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}$  (A3) et  $\text{Cp}\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-CCH}_3)_2\text{RuCp}\ddagger$  (A4), en utilisant les niveaux de théorie B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP. Les géométries optimisées montrent une excellente concordance avec les données expérimentales : les longueurs des liaisons Ru–Ru divergent de  $\pm 0,10$  Å ; les liaisons Ru–Cp sont surestimées de 0,03 à 0,11 Å ; et les angles de liaison, comme Ru–( $\mu\text{-H}$ )–Ru, sont reproduits avec une précision de 3°, PBE0/def2-TZVP affichant l'écart le plus faible (0,1° pour A4). L'analyse des orbitales moléculaires frontières révèle que A1 présente le plus grand écart HOMO/LUMO, indiquant une haute stabilité, tandis que A2 possède l'écart le plus faible, suggérant une réactivité accrue. Les résultats de réactivité globale mettent en évidence A3 avec le potentiel d'ionisation le plus faible et A2 avec la plus grande affinité électronique, électro-négativité, électrophilicité, douceur chimique et réactivité chimique.

Les cartes de potentiel électrostatique moléculaire (MESP) identifient des hydrures nucléophiles dans A1 et A3, et des zones nucléophiles sur les atomes d'oxygène de la benzoquinone dans A2. L'analyse NBO révèle une forte délocalisation métal-ligand avec des occupations orbitales Ru 4d<sup>8</sup>. A2 montre une asymétrie orbitale et une légère contribution des hydrogènes 2s, suggérant un lien agostique potentiel. A1 et A4 présentent des liaisons localisées Ru–Ru et Ru–H, tandis que A2 et A3 présentent des distributions de charge plus symétriques. Les calculs TD-DFT en acétonitrile montrent que A1 est un excellent candidat pour la collecte de lumière à haute énergie grâce à de fortes transitions MC→L, MLCT et ILCT, tandis que A2 est idéal pour des applications d'absorption décalées vers le rouge. A3 et A4, avec des contributions mixtes de transfert de charge, présentent un potentiel pour des rôles multifonctionnels dans les dispositifs optiques et la catalyse. L'analyse des propriétés NLO désigne A3 comme le plus prometteur, A2 montrant le plus grand moment dipolaire et A4 la polarisabilité la plus élevée. Les charges APT confirment une augmentation progressive des charges négatives sur les centres Ru selon les méthodes, une forte donation  $\sigma$  du  $\mu\text{-CCH}_3$  dans A4, un rétro-don  $\pi$  dans A2–A3, et un bore fortement déficient en électrons dans A3 (+0,971), soulignant les corrélations structure–propriétés pertinentes pour la conception optique et électronique.

## 1. Introduction

Les complexes d'hydrures de métaux de transition occupent une place importante en chimie organométallique en raison de leur polyvalence en catalyse [1–4], de leur capacité à activer de petites molécules [5], et de leurs applications dans les matériaux [6]. Leur aptitude à faciliter des transformations chimiques clés telles que l'hydrogénation, l'hydroformylation et l'activation de liaisons C–H en fait des acteurs essentiels dans le développement de procédés chimiques durables [7]. Ces composés, comportant deux centres de ruthénium généralement reliés par des ligands organiques ou inorganiques, présentent des propriétés structurales et électroniques distinctives qui les rendent précieux pour de nombreuses applications technologiques [8–10]. Leur structure moléculaire influence fortement leur stabilité et leur réactivité, tandis que leurs propriétés électroniques déterminent leur potentiel en tant que catalyseurs et matériaux pour dispositifs optoélectroniques [11,12]. En outre, les propriétés vibrationnelles et optiques non linéaires (NLO) de ces complexes offrent des perspectives intéressantes sur leurs interactions avec la lumière et leurs rôles potentiels dans les applications photoniques, telles que la génération de seconde harmonique et le mélange de fréquences [13]. Plusieurs complexes binucléaires de ruthénium développés et étudiés par Hiroharu Suzuki et son équipe ont suscité un vif intérêt en raison de leurs propriétés uniques et de leurs vastes applications [14]. Ces complexes, constitués de deux centres de ruthénium reliés par des ligands organiques ou inorganiques, présentent des caractéristiques structurales et électroniques particulières qui leur confèrent une grande polyvalence [15]. Leur architecture moléculaire joue un rôle clé dans leur stabilité et leur réactivité, tandis que leurs propriétés électroniques améliorent leur performance catalytique et leur potentiel dans les technologies optoélectroniques [4,8,16]. Bien que des travaux antérieurs aient fourni des informations précieuses sur des complexes individuels de ruthénium binucléaire à base de Cp, une comparaison théorique complète couvrant des systèmes structurellement divers reste encore peu explorée. La majorité des études existantes se focalisent que ce soit sur des analogues mononucléaires, soit sur une seule classe de ligands pontants, omettant souvent une évaluation systématique de différents environnements ligandaires. En contraste, la présente étude propose un cadre théorique unifié pour examiner quatre complexes hydrures binucléaires à base de Cp, électriquement et structurellement distincts (A1–A4), incluant :

- A1 : complexe ponté par des hydrures,
- A2 : complexe fonctionnalisé par un groupe carbonyle,
- A3 : complexe ponté par une borazine,
- A4 : complexe ponté par un groupe alkyle.

Les structures étudiées sont :

- $\text{Cp}^\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^\ddagger$  (A1,  $\text{Cp}^\ddagger = \eta^5\text{-1,2,4-C}_5(\text{tBu})_3\text{H}_2$ ) [8],
- $\text{CpRu}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{RuCp}$  (A2,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) [17],
- $\text{CpRu}(\mu\text{-B}(\text{N,N}\text{-diméthylphénylène}\text{dianiline}))(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}$  (A3,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) [18],
- $\text{Cp}^\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-CCH}_3)_2\text{RuCp}^\ddagger$  (A4,  $\text{Cp}^\ddagger = \eta^5\text{-1,2,4-C}_5(\text{tBu})_3\text{H}_2$ ) [8].

Ces structures sont illustrées dans le Schéma 1.

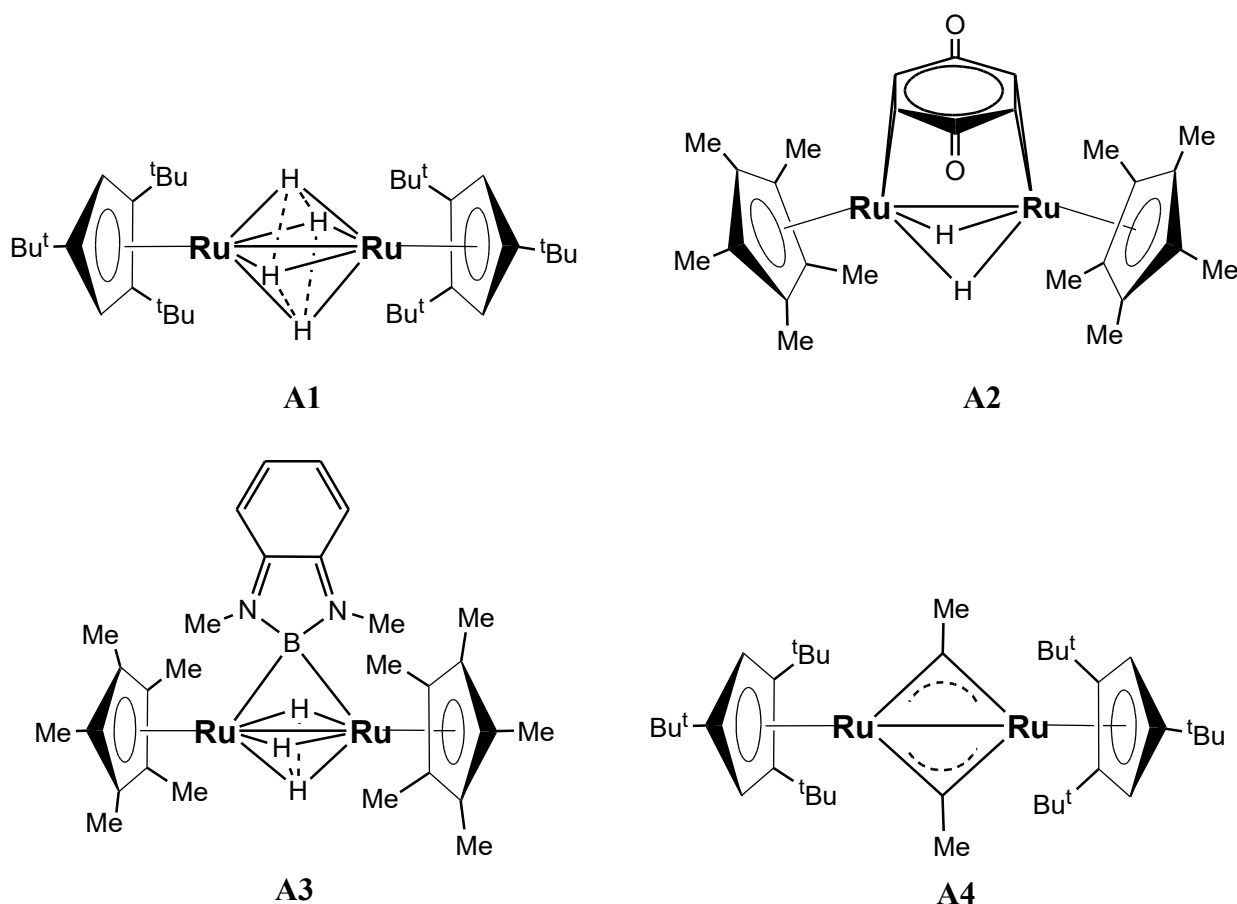


Schéma 1 : Représentations schématiques des complexes A1 à A4.

L'introduction de ligands Cp substitués par des groupes tert-butyles dans chaque cas apporte une protection stérique qui peut stabiliser des intermédiaires réactifs tout en influençant la communication électronique entre les centres métalliques.

En employant plusieurs niveaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP), cette étude garantit une validation rigoureuse par rapport aux géométries expérimentales et explore un large éventail de propriétés moléculaires. En plus de la caractérisation géométrique et électronique, le travail intègre l'analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO), les interactions des orbitales de liaison naturelle (NBO), la cartographie du potentiel électrostatique moléculaire (MESP), les simulations de DFT dépendante du temps (TD-DFT), les propriétés optiques non linéaires

(NLO) et la distribution des charges via le tenseur de polarisation atomique (APT). Cette approche multidimensionnelle révèle non seulement des différences subtiles en termes de liaison, de stabilité et de réactivité entre les complexes, mais met également en évidence des caractéristiques uniques telles que des interactions agostiques potentielles, une localisation orbitale asymétrique, et une rétro-donation  $\pi$  au sein des ligands, jusqu'ici peu ou pas caractérisées avec autant de précision. En établissant des corrélations entre structure et fonction, ce travail offre des perspectives inédites pertinentes pour la conception rationnelle de systèmes bimétalliques en catalyse, en optoélectronique et en activation de petites molécules, se démarquant ainsi des études théoriques et expérimentales antérieures.

### Détails computationnels

Les calculs de chimie quantique ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 16 [19] au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les fonctionnelles et bases suivantes :

- B3LYP avec la combinaison LanL2DZ pour les atomes lourds et 6-31G(d,p) pour les autres [20–24],
- B3LYP/def2-TZVP [25]
- PBE0/def2-TZVP [26,27].

Les optimisations géométriques ont été effectuées en phase gazeuse, accompagnées de calculs de fréquences pour confirmer que les structures obtenues correspondent à des minima stables (aucune fréquence imaginaire). Étant donné la bonne concordance entre nos résultats géométriques et les données expérimentales, nous avons poursuivi par la simulation des spectres d'absorption UV-Vis des complexes à l'aide de la méthode TD-DFT (Théorie de la Densité Dépendante du Temps) [28]. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO calculées ont permis d'estimer plusieurs paramètres globaux de réactivité chimique, notamment :

- le potentiel chimique ( $\mu$ ),
- le potentiel d'ionisation (I),
- l'affinité électronique (A),
- l'électronégativité ( $\chi$ ),
- l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ),
- la dureté ( $\eta$ ),
- la douceur chimique (S) [29].

De plus, le Tenseur de Polarisabilité Atomique (APT) [30] ainsi que les charges partielles ont été déterminés pour reconstruire efficacement la distribution de densité électronique dans les molécules.

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) a été menée afin d'élucider les caractéristiques de liaison et les mécanismes de transfert de charge, en se basant sur la distribution des orbitales HOMO et LUMO.

Par ailleurs, les propriétés optiques non linéaires suivantes ont été calculées :

- le moment dipolaire ( $\mu$ ),
- la polarisabilité moyenne ( $\alpha$ ),
- l'anisotropie de polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ),
- l'hyperpolarisabilité moyenne du premier ordre ( $\beta$ ),  
à partir des composantes cartésiennes x, y, z, selon les définitions usuelles [31].

## References

- [1] J.-L. Fillaut, *Coord Chem Rev* 518 (2024) 216050..
- [2] G. Li, D. Zhu, X. Wang, Z. Su, M.R. Bryce, *Chem Soc Rev* 49 (2020) 765–838.
- [3] L. Zeng, P. Gupta, Y. Chen, E. Wang, L. Ji, H. Chao, Z.-S. Chen, *Chem Soc Rev* 46 (2017) 5771–5804.
- [4] T. Yanagi, H. Suzuki, M. Oishi, *Chem Lett* 42 (2013) 1403–1405.
- [5] S. Etezadi, A. Koppaka, M.M. Gamage, B. Captain, *J Organomet Chem* 848 (2017) 122–132.
- [6] T.D. Humphries, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, *Coord Chem Rev* 342 (2017) 19–33.
- [7] G.J. Kubas, *J Organomet Chem* 751 (2014) 33–49.
- [8] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* 33 (2014) 289–301.
- [9] Y. Ohki, H. Suzuki, *Angewandte Chemie* 39 (2000) 3120–3122.
- [10] H. Suzuki, H. Omori, D.H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* 13 (1994) 1129–1146.
- [11] S. Hennessey, R. González-Gómez, K. McCarthy, C.S. Burke, C. Le Houérou, N.K. Sarangi, P. McArdle, T.E. Keyes, F. Cucinotta, P. Farràs, *ACS Omega* 9 (2024) 13872–13882.
- [12] A. Messaoudi, P. Deglmann, P. Braunstein, P. Hofmann, *Inorg Chem* 46 (2007).
- [13] A. Triadon, G. Grelaud, N. Richy, O. Mongin, G.J. Moxey, I.M. Dixon, X. Yang, G. Wang, A. Barlow, J. Rault-Berthelot, M.P. Cifuentes, M.G. Humphrey, F. Paul, *Organometallics* 37 (2018) 2245–2262.
- [14] A. Kilic, H. Incebay, T. Bayat, *J Taiwan Inst Chem Eng* 147 (2023) 104924.
- [15] C. Pandya, A. Sivaramakrishna, *Coord Chem Rev* 504 (2024) 215655.
- [16] H. Suzuki, *Eur J Inorg Chem* 2002 (2002) 1009–1023.
- [17] T. Takao, K. Akiyoshi, H. Suzuki, *Organometallics* 27 (2008) 4199–4206.
- [18] J.M. Murphy, J.D. Lawrence, K. Kawamura, C. Incarvito, J.F. Hartwig, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 13684–13685.
- [19] M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2019).
- [20] A.D. Becke, *J Chem Phys* 98 (1993) 5648–5652.
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys Rev B* 37 (1988) 785–789.
- [22] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J Chem Phys* 82 (1985) 270–283.
- [23] M.S. Gordon, *Chem Phys Lett* 76 (1980) 163–168.
- [24] Ü. Ceylan, S. Yalcin, A. Kilic, E. Aytar, M. Aygun, *J Mol Struct* 1243 (2021) 130767.

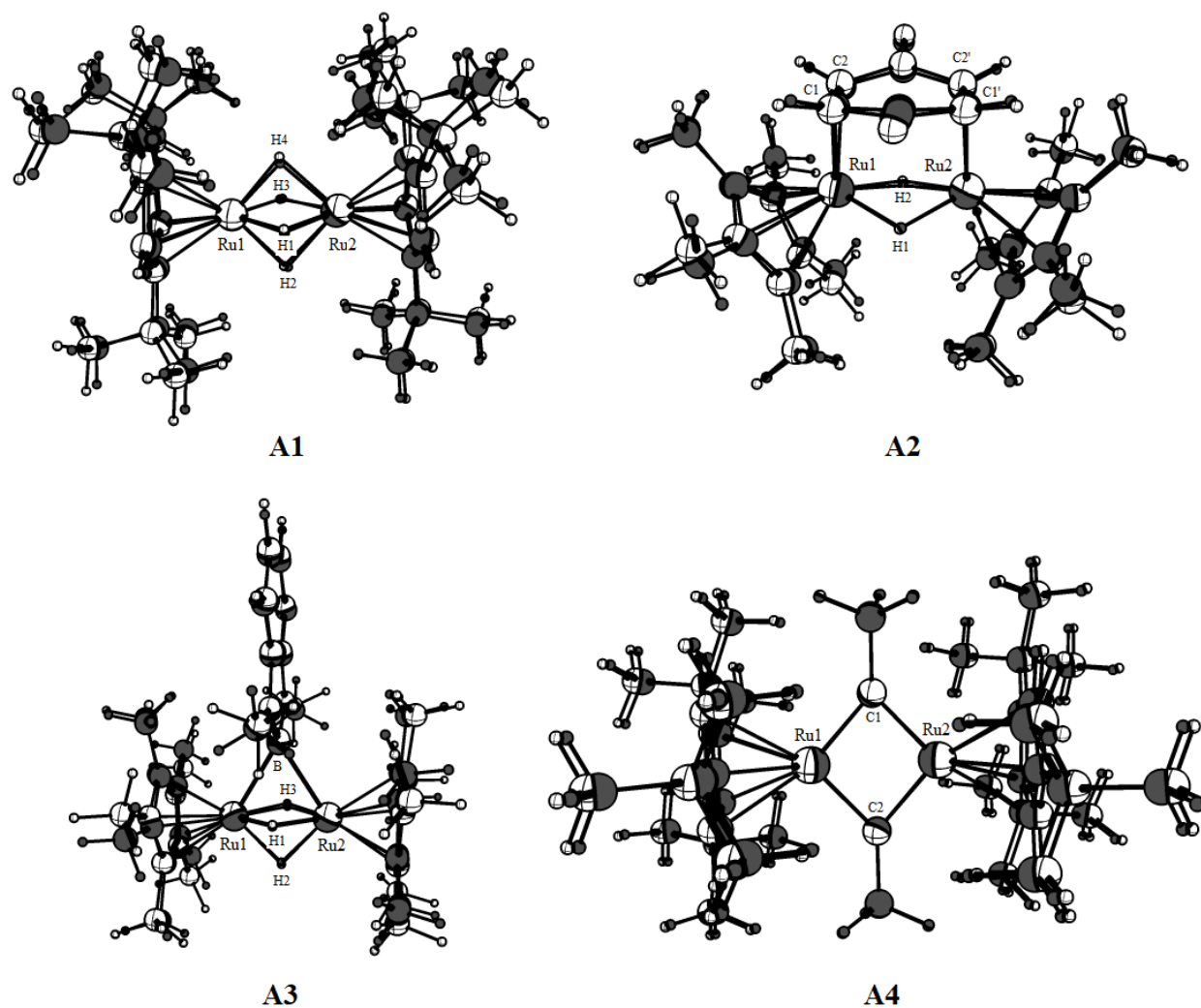
- [25] T.F. Pascher, M. Ončák, C. van der Linde, M.K. Beyer, *ChemPhysChem* 20 (2019) 1420–1424.
- [26] C. Adamo, V. Barone, *J Chem Phys* 110 (1999) 6158–6170.
- [27] F. Wurl, S. Stipurin, J.I. Kollar, T. Strassner, *Angewandte Chemie International Edition* 62 (2023).
- [28] D. Saha, S. Das, S. Karmakar, S. Dutta, S. Baitalik, *RSC Adv* 3 (2013) 17314.
- [29] P.W. Ayers, J.S.M. Anderson, L.J. Bartolotti, *Int J Quantum Chem* 101 (2005) 520–534.
- [30] H. Shi, *J Phys Org Chem* 37 (2024).
- [31] A. Eşme, S.G. Sağdıç, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 188 (2018) 443–455.

**Chapitre 3**  
**Structure et Propriétés Électroniques des**  
**Hydrures de Métaux de Transition**

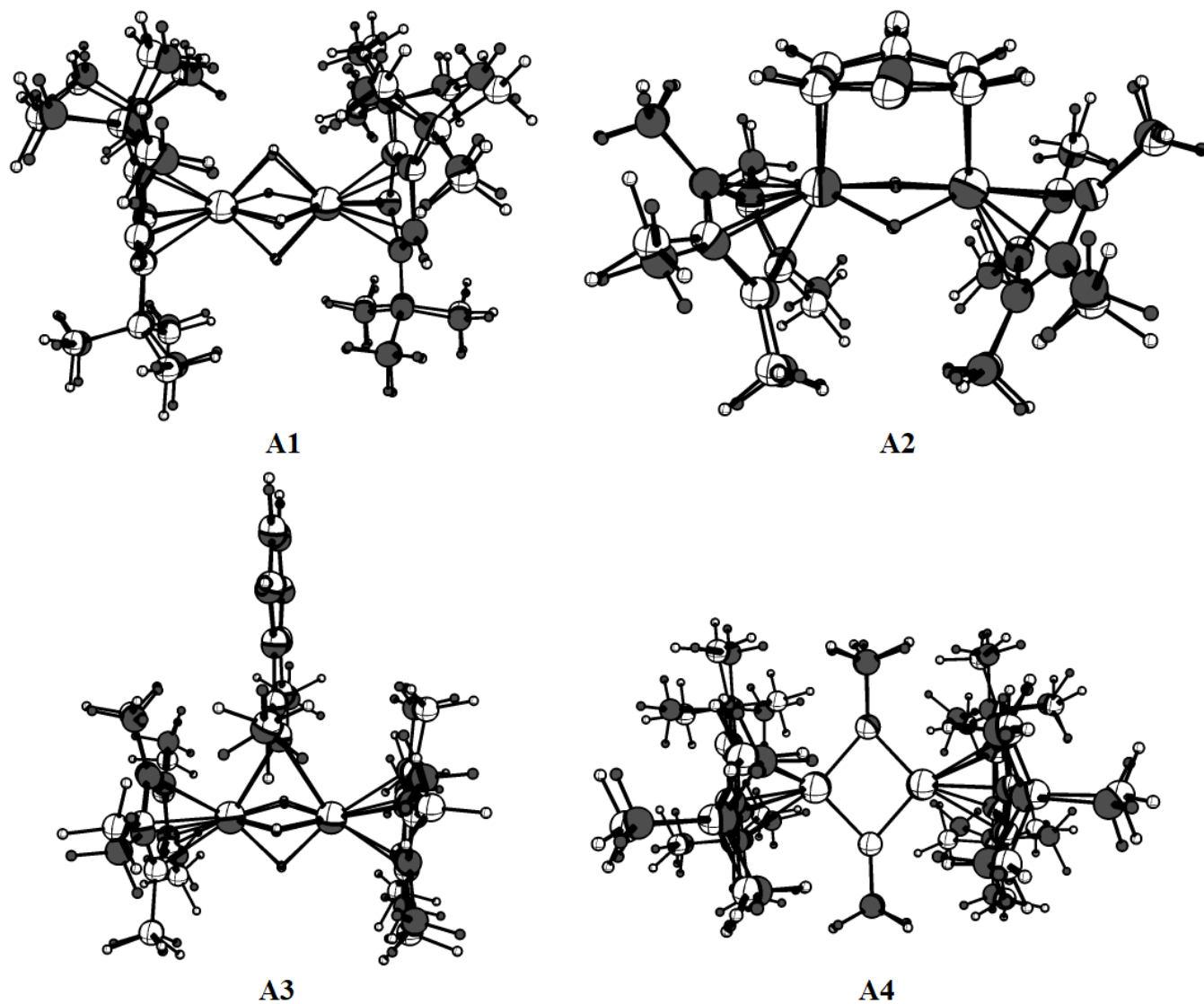
### III-1. Géométrie moléculaire

Les Figures III.1-III.3 montrent les structures optimisées des complexes présentés dans le Schéma 1. Le Tableau 1 résume leurs paramètres géométriques, comparant en détail les données issues des structures cristallographiques expérimentales aux distances de liaison (en Å) et aux angles de liaison (en degrés) calculés pour les quatre complexes à base de ruthénium, nommés A1, A2, A3 et A4, en utilisant trois méthodes de calcul DFT différentes : B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2-TZVP, PBE0/def2-TZVP [1–3]. Les résultats mettent en évidence la manière dont ces approches computationnelles se comparent aux mesures expérimentales et fournissent des informations sur leur précision et leur fiabilité. Toutes les géométries optimisées s'alignent bien avec les données expérimentales correspondantes, bien que certaines distances de liaison soient légèrement surestimées, probablement en raison du choix des fonctionnelles et des jeux de bases [4]. De plus, les optimisations réalisées sur des molécules isolées ne tiennent pas compte des interactions intermoléculaires importantes présentes dans les cristaux, qui influencent certaines propriétés clés [5]. La distance Ru<sub>1</sub>–Ru<sub>2</sub> varie dans les données expérimentales de 2,46 Å à 2,79 Å, selon la configuration moléculaire. Parmi les méthodes de calcul, B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p) tend à légèrement surestimer la liaison Ru–Ru, tandis que B3LYP/def2-TZVP fournit des résultats très proches des valeurs expérimentales. PBE0/def2-TZVP s'aligne également bien, mais prédit systématiquement des distances légèrement plus courtes, ce qui est une caractéristique connue de la fonctionnelle PBE0, réputée pour prédire des interactions de liaison plus fortes.

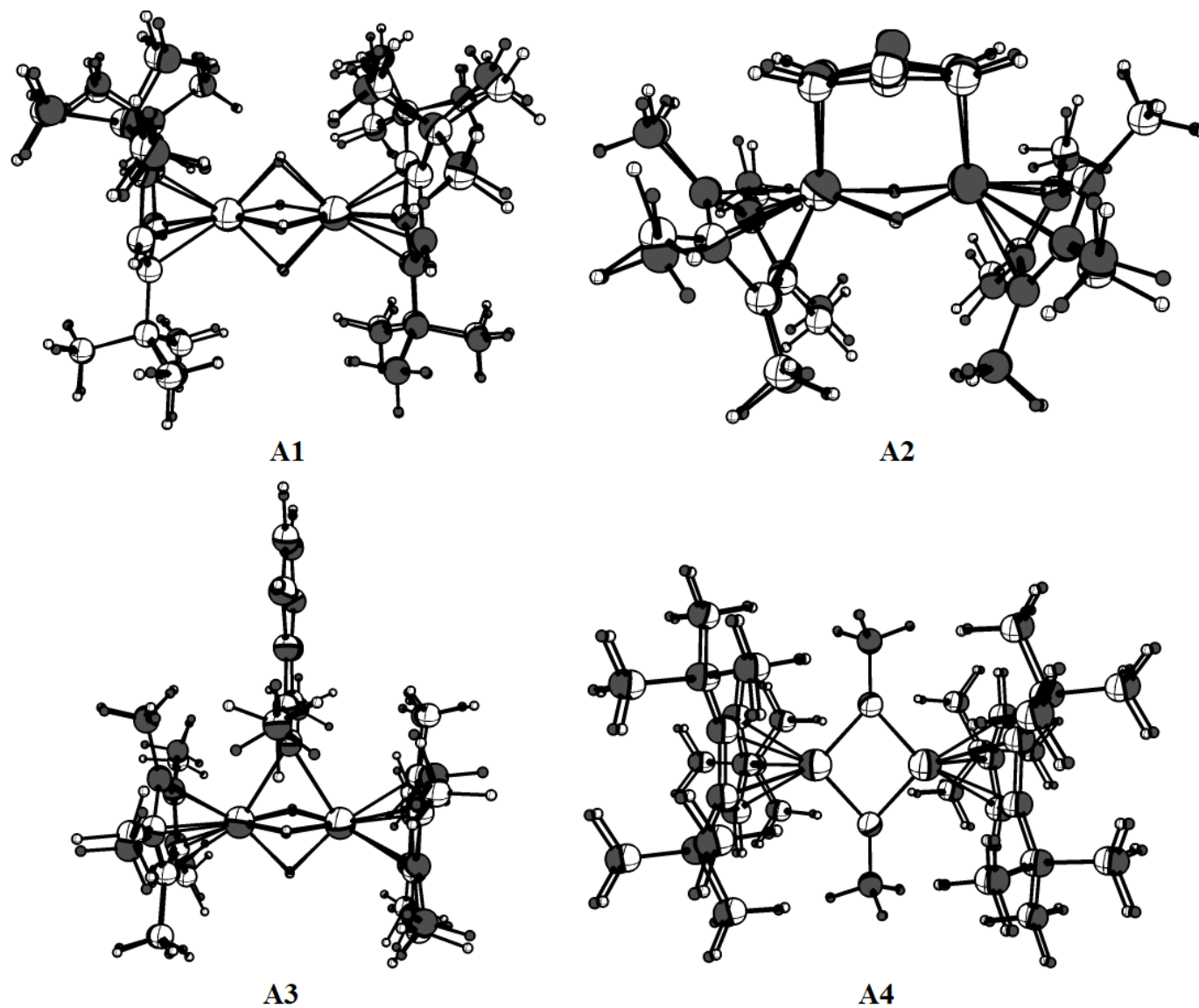
Pour les distances de liaison Ru–( $\mu$ -H), les valeurs expérimentales varient entre 1,73 Å et 1,80 Å.



**Figure III.1.** Géométries expérimentales et calculées à l'approche B3LYP-Lan12dz-6-31G(d,p), où les valeurs RMSD sont A1 = 0,297 Å ; A2 = 0,291 Å ; A3 = 0,592 Å ; et A4 = 0,657.



**Figure III.2.** Géométries expérimentales et calculées au niveau B3LYP/def2tzvp : A1 = 0,285 Å ; A2 = 0,300 Å ; A3 = 0,572 Å ; et A4 = 0,490 Å.



**Figure III.3.** Géométries expérimentales et calculées au niveau PBE0/def2tzvp : A1 = 0,212 Å ; A2 = 0,285 Å ; A3 = 0,397 Å ; et A4 = 0,140 Å.

La méthode B3LYP/def2-TZVP reproduit fidèlement ces valeurs, ce qui en fait un bon choix pour modéliser les interactions Ru–H. La méthode PBE0/def2-TZVP donne des résultats similaires, soutenant également sa précision pour les interactions impliquant des atomes d'hydrogène.

Les interactions Ru–( $\mu$ - $\eta^2$ -C) sont rapportées uniquement pour A2, et toutes les méthodes de calcul reproduisent bien les valeurs expérimentales. L'accord étroit entre Ru<sub>1</sub>–( $\mu$ - $\eta^2$ -C) et Ru<sub>2</sub>–( $\mu$ - $\eta^2$ -C) suggère une interaction symétrique, ce qui est validé par nos calculs.

Les distances de liaison Ru–( $\mu$ -CCH<sub>3</sub>), présentes uniquement dans A4, varient de 1,90 Å à 1,92 Å, avec des variations négligeables entre les méthodes de calcul et les données expérimentales. De même, les distances Ru–B, rapportées uniquement pour A3, sont comprises entre 2,31 Å et 2,36 Å ; la fonctionnelle PBE0 donne les résultats les plus proches des données expérimentales. Les distances Ru–Cp\* sont mesurées expérimentalement à 2,17 Å. Toutes les méthodes de calcul surestiment légèrement ces distances, les valeurs allant de 2,20 Å à 2,28 Å. B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP donnent des résultats similaires, le second prédisant parfois des distances légèrement plus longues.

La méthode B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p) surestime légèrement les interactions Ru–Cp\*, bien que les écarts restent faibles, ce qui montre que les trois méthodes donnent des approximations raisonnables de l'environnement de liaison Ru–Cp\*.

**Tableau III.1.** Paramètres géométriques expérimentaux mesurés et optimisés des complexes (distances en angströms et angles en degrés), calculés aux niveaux de théorie B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.

Distances (Å)	A1	A2	A3	A4
Ru1-Ru2	<b>2.46/2.50/2.47/2.45</b>	<b>2.74/2.79/2.78/2.75</b>	<b>2.46/2.50/2.47/2.45</b>	<b>2.55/2.60/2.56/2.54</b>
Ru1-(μ-H)	<b>1.77/1.77/1.80/1.79</b>	<b>1.73/1.78/1.77/1.76</b>	<b>1.73/1.80/1.79/1.78</b>	/
Ru2-(μ-H)	<b>1.78/1.80/1.80/1.79</b>	<b>1.72/1.78/1.77/1.76</b>	<b>1.75/1.80/1.78/1.78</b>	/
Ru1-(μ-η <sup>2</sup> -C)	/	<b>2.17/2.20/2.19/2.15</b>	/	/
Ru2-(μ-η <sup>2</sup> -C)	/	<b>2.18/2.20/2.19/2.15</b>	/	/
Ru1-(μ-CCH <sub>3</sub> )	/	/	/	<b>1.90/1.92/1.91/1.90</b>
Ru2-(μ-CCH <sub>3</sub> )	/	/	/	<b>1.90/1.92/1.91/1.90</b>
Ru1-B	/	/	<b>2.31/2.36/2.35/2.31</b>	/
Ru2-B	/	/	<b>2.31/2.36//2.35/2.31</b>	/
Ru1-Cp*	<b>2.17/2.24/2.20/2.16</b>	<b>2.21/2.26/2.24/2.20</b>	<b>2.21/2.24/2.22/2.20</b>	<b>2.23/2.27/2.25/2.23</b>
Ru2-Cp*	<b>2.17/2.24/2.20/2.16</b>	<b>2.21/2.26/2.24/2.20</b>	<b>2.21/2.24/2.22/2.20</b>	<b>2.23/2.28/2.25/2.23</b>

Angles (°)	Ru1-(μ-H)-Ru2	Ru1-B-Ru2	Ru1-(μ-CCH <sub>3</sub> )-Ru2
<b>A1</b>	<b>86.42/86.77/86.54/86.20</b>	/	/
<b>A2</b>	<b>105.15/103.06/103.41/102.15</b>	/	/
<b>A3</b>	<b>89.67/87.38/87.32/86.75</b>	<b>64.29/63.83/63.32/63.95</b>	/
<b>A4</b>	/	/	<b>83.94/85.36/84.65/84.01</b>

Plusieurs angles de liaison ont également été comparés aux données expérimentales. Pour l'angle de liaison Ru1-(μ-H)-Ru2, les valeurs expérimentales varient considérablement selon les différentes configurations moléculaires. Dans le complexe A1, la valeur expérimentale est de 86,42°, et toutes les méthodes de calcul la reproduisent avec précision, avec des écarts mineurs d'environ 0,5°. Dans A2, l'angle expérimental augmente à 105,15°, mais les méthodes de calcul ont tendance à le sous-estimer légèrement, en particulier PBE0/def2tzvp (102,15°). De même, dans A3, l'angle expérimental est de 89,67°, tandis que les valeurs calculées restent légèrement inférieures, PBE0/def2tzvp prédisant 86,75°. Pour l'angle de liaison Ru1-B-Ru2, des valeurs sont uniquement disponibles pour A3, avec une mesure expérimentale de 64,29°. Les méthodes de calcul montrent de légers écarts, avec des valeurs comprises entre 63,32° et

63,95°, indiquant une bonne concordance. Cette sous-estimation constante suggère que les méthodes DFT pourraient prédire une interaction Ru-B légèrement plus forte, entraînant une compression minimale de l'angle. L'angle de liaison Ru1-( $\mu$ -CCH<sub>3</sub>)-Ru2 n'est rapporté que pour A4 ; les valeurs calculées varient entre 84,01° et 85,36°, avec PBE0/def2tzvp prédisant la valeur la plus proche (84,01°), ce qui reste très proche de la valeur expérimentale de 83,94°. En résumé, les résultats montrent une forte cohérence entre les paramètres géométriques expérimentaux et calculés, validant les méthodes de calcul utilisées pour modéliser ces complexes. Les ligands bore dans A3 induisent une géométrie contrainte, ce qui stabilise la structure tout en limitant sa flexibilité, comme en témoigne le petit angle Ru1-B-Ru2. Par ailleurs, les distances Ru-Cp\* constantes dans tous les complexes soulignent l'effet stabilisant des ligands Cp\*, qui maintiennent des propriétés structurales et électroniques uniformes, indépendamment des variations des autres types de ligands. Les interactions spécifiques à chaque complexe, telles que  $\mu$ - $\eta^2$ -C dans A2,  $\mu$ -CCH<sub>3</sub> dans A4, et les ligands bore dans A3, conduisent à des caractéristiques structurales et électroniques distinctes. Les variations des distances et angles Ru-Ru reflètent les contributions uniques des différents ligands à la géométrie et à l'environnement de liaison. Une enquête plus approfondie est justifiée pour expliquer certaines divergences, comme la distance Ru2-( $\mu$ -H) dans A1, qui pourrait impliquer des effets dynamiques ou des limitations des méthodes de calcul. En outre, l'étude des effets stériques et électroniques des ligands, tels que Cp\*,  $\mu$ - $\eta^2$ -C et le bore, pourrait offrir une compréhension plus approfondie des facteurs gouvernant la liaison Ru-Ru. Ces résultats pourraient orienter la conception de catalyseurs ou de complexes à base de ruthénium adaptés à des applications spécifiques, illustrant l'importance de la synergie entre expérimentation et modélisation dans l'avancement de la chimie de coordination

### **III-2. Descripteurs de réactivité globale**

L'évaluation des indices de réactivité chimique est essentielle pour comprendre les propriétés des différentes molécules. Plusieurs de ces indices ont été calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires de plus haute (HOMO) et plus basse (LUMO) occupation pour les structures optimisées. Les indices incluent : l'affinité électronique (A), le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), la douceur globale (S), l'électronégativité ( $\chi$ ), l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ),

le potentiel d'ionisation (I), pour les quatre complexes (A1–A4). Conformément au théorème de Koopmans, l'affinité électronique ( $A = -ELUMO$ ) et le potentiel d'ionisation ( $I = -EHOMO$ ) indiquent respectivement la capacité d'un composé chimique à accepter ou à donner

un électron [62–64]. La dureté chimique ( $\eta$ ), qui reflète la stabilité et la réactivité d'un système chimique, se calcule par  $\eta = (ELUMO - EHOMO) / 2$ . La douceur chimique globale ( $S$ ), quant à elle, est définie comme  $S = 1 / (2\eta)$ , et reflète l'ampleur de la délocalisation électronique au sein du système moléculaire. Le potentiel chimique ( $\mu$ ) est l'opposé de l'électronégativité ( $\mu = -\chi = -1/2(ELUMO + EHOMO)$ ). L'indice d'électrophilicité ( $\omega = \mu^2 / 2\eta$ ) mesure la capacité d'un électrophile à accepter des électrons d'un nucléophile. Enfin, le nombre maximal de transfert de charge ( $\Delta N_{max}$ ) est défini comme  $\Delta N_{max} = -\mu / \eta$  et représente la quantité maximale de charge que le système peut accepter dans une configuration électronique donnée. Les valeurs calculées sont regroupées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2.** Les indices de réactivité globaux calculés des complexes de diruthénium (A1-A4) en phase gazeuse, calculés à partir des valeurs d'énergie HOMO et LUMO avec trois méthodes : B3LYP/Lan12dz, B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.

Complexe		$E_H$ (eV)	$E_L$ (eV)	$I$ (eV)	$A$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV <sup>-1</sup> )	$\omega$ (eV)	$\Delta N_{max}$
<b>A1</b>	B3LYP/Lan12dz	-5.01	-1.05	5.01	1.05	3.03	-3.03	1.98	0.253	2.318	1.530
	B3LYP/def2tzvp	-5.04	-1.01	5.04	1.01	3.03	-3.03	2.02	0.248	2.271	1.501
	PBE0/def2tzvp	-5.3	-0.69	5.3	0.69	2.995	-3.00	2.31	0.217	1.946	1.299
<b>A2</b>	B3LYP/Lan12dz	-5.04	-2.18	5.04	2.18	3.61	-3.61	1.43	0.349	4.557	2.524
	B3LYP/def2tzvp	-5.16	-2.32	5.16	2.32	3.74	-3.74	1.42	0.352	4.925	2.634
	PBE0/def2tzvp	-5.34	-2.1	5.34	2.1	3.72	-3.72	1.62	0.309	4.271	2.296
<b>A3</b>	B3LYP/Lan12dz	-4.39	-1.03	4.39	1.03	2.71	-2.71	1.68	0.298	2.186	1.613
	B3LYP/def2tzvp	-4.56	-1.08	4.56	1.08	2.82	-2.82	1.74	0.287	2.285	1.621
	PBE0/def2tzvp	-4.74	-0.83	4.74	0.83	2.785	-2.79	1.96	0.256	1.984	1.425
<b>A4</b>	B3LYP/Lan12dz	-4.94	-1.17	4.94	1.17	3.055	-3.06	1.89	0.265	2.476	1.621
	B3LYP/def2tzvp	-5.06	-1.16	5.06	1.16	3.11	-3.11	1.95	0.256	2.480	1.595
	PBE0/def2tzvp	-5.32	-0.78	5.32	0.78	3.05	-3.05	2.27	0.220	2.049	1.344

Le potentiel d'ionisation désigne l'énergie requise pour retirer un électron d'un atome ou d'une molécule. Un potentiel d'ionisation plus faible indique une plus grande tendance à perdre des électrons, ce qui suggère une réactivité plus élevée. Nos travaux antérieurs ont montré que les valeurs d'affinité électronique, d'électronégativité et d'électrophilicité contrôlent efficacement la réactivité, les rôles dans les systèmes biologiques, ainsi que les propriétés de détection, en lien avec leur capacité à subir des réactions rédox réversibles, que ce soit dans des composés organiques, inorganiques, des sels d'ions radicaux ou des complexes de coordination. Les complexes d'hydrures de ruthénium présentant une forte affinité électronique, une grande électronégativité et une électrophilicité élevée ont tendance à se comporter comme de puissants accepteurs d'électrons et d'hydrures dans les réactions chimiques. Cela concorde avec les résultats rapportés par K. S. Sandhya, Cherumuttathu H. Suresh [6], C.H. Suresh [7], et Stefan Ilic et al. [8]. Ces caractéristiques électroniques suggèrent que le centre métallique est déficient en électrons et cherche donc à augmenter sa densité électronique, soit par transfert direct d'électrons, soit en acceptant un ion hydrure ( $H^-$ ) provenant de molécules donneuses. Dans les réactions impliquant des donneurs d'hydrures tels que les borohydrures, les silanes ou d'autres hydrures métalliques, ces complexes de ruthénium peuvent facilement extraire un hydrure, conduisant à la formation de nouvelles liaisons Ru-H. Le mécanisme de cette interaction peut varier, allant d'un transfert d'électron de type sphère externe à un échange d'hydrure sphère interne, selon l'environnement de coordination et la nature du donneur. Ce comportement est couramment exploité dans les cycles catalytiques où l'abstraction d'hydrure joue un rôle dans l'activation des substrats ou l'évolution de l'hydrogène. D'un autre côté, les complexes de ruthénium avec un potentiel d'ionisation faible présentent une plus grande tendance à donner des électrons, en raison de leur densité électronique relativement élevée [9,10]. Ces complexes sont souvent dans des états d'oxydation bas (ex. : Ru(0) ou Ru(II)) et peuvent agir comme réducteurs efficaces [11,12]. Lorsqu'ils possèdent déjà des ligands hydrures, ceux-ci tendent à être plus nucléophiles et peuvent être transférés à des centres électrophiles dans le milieu réactionnel [13–15]. Par exemple, ils peuvent participer au transfert d'hydrure vers des carbocations, du  $CO_2$  (menant à la formation de formiate), ou même vers des protons, générant ainsi du gaz hydrogène.

Ce don d'hydrure est une étape clé dans de nombreuses réactions de hydrogénation et hydrogénation par transfert [16–18]. Dans la présente étude, A3 présente le plus faible potentiel

d'ionisation (4,39 eV au niveau de calcul B3LYP/Lan12dz), ce qui en fait le composé le plus facile à ioniser. Cela indique qu'A3 est plus susceptible de donner des électrons lors des réactions.

Dans le cas de la formation d'un hydrure, A3 pourrait potentiellement donner un électron et un proton, formant un ion hydrure ( $H^-$ ). Les potentiels d'ionisation d'A3 varient légèrement selon les méthodes : B3LYP/def2tzvp donne 4,56 eV et PBE0/def2tzvp donne 4,74 eV. Malgré ces variations, A3 reste le composé le plus facilement ionisable, ce qui suggère qu'il est un bon candidat pour le don d'électrons dans les réactions, y compris celles impliquant le transfert d'hydrure. L'affinité électronique (A) mesure la capacité d'une molécule à accepter un électron. Parmi les complexes étudiés, A2 présente la plus haute affinité électronique (2,18 eV avec B3LYP/Lan12dz), indiquant qu'il est le plus susceptible d'accepter un électron. Les valeurs varient légèrement selon les méthodes : B3LYP/def2tzvp donne 2,32 eV, et PBE0/def2tzvp donne 2,1 eV. Bien que les hydrures soient généralement des espèces riches en électrons ( $H^-$ ), la forte affinité électronique de A2 suggère qu'il pourrait interagir avec des donneurs d'hydrure, en acceptant des électrons plutôt qu'en formant directement un hydrure. Cette capacité d'A2 à accepter des électrons correspond aussi à son rôle dans les réactions de transfert d'hydrure, où il pourrait capter des électrons d'une molécule donneuse, devenant ainsi chargé négativement. L'électronégativité ( $\chi$ ) quantifie la capacité d'un atome à attirer les électrons dans une liaison chimique. A2 affiche la plus grande électronégativité (3,61 eV au niveau B3LYP/Lan12dz), reflétant sa forte tendance à attirer les électrons. Les valeurs obtenues par les autres méthodes sont similaires : 3,74 eV avec B3LYP/def2tzvp, 3,72 eV avec PBE0/def2tzvp. Dans les composés, les éléments très électronégatifs comme l'oxygène, le fluor ou l'azote forment souvent des hydrures en se liant à des atomes d'hydrogène. Cette électronégativité élevée suggère qu'A2 pourrait interagir avec des molécules contenant de l'hydrogène, formant potentiellement des espèces de type hydrure via un transfert d'hydrure. Toutefois, A2 est peu susceptible de former directement un hydrure sans la présence préalable d'hydrogène dans le système. L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) mesure dans quelle mesure une espèce peut accepter des électrons. A2 présente aussi le plus haut indice d'électrophilicité (2,278 eV au niveau B3LYP/Lan12dz), indiquant une grande réactivité et une forte propension à capter des électrons. Cette tendance est constante selon les méthodes : 2,26 eV (B3LYP/def2tzvp) et 2,08 eV (PBE0/def2tzvp). Une électrophilicité élevée est typique des espèces qui participent facilement à des réactions d'acceptation d'électrons, telles que les transferts d'hydrure. Dans ces réactions, A2 pourrait agir comme un électrophile, acceptant à la fois des électrons et des protons de la part d'un donneur d'hydrure. Compte tenu de son

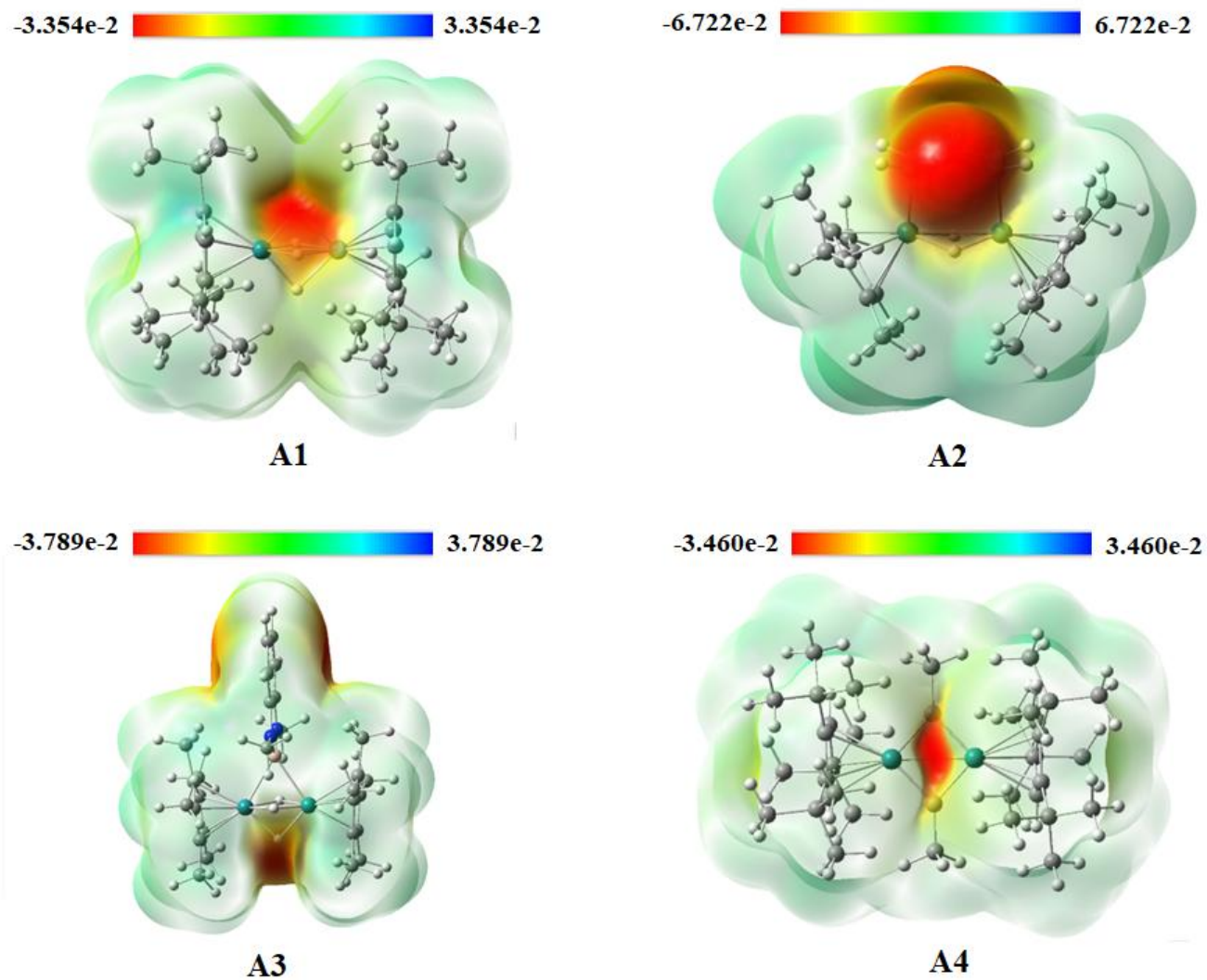
électrophilicité élevée, A2 devrait interagir efficacement avec les donneurs d'hydrure, même s'il ne forme pas directement un atome d'hydrure. La souplesse électronique globale ( $S$ ) et la dureté ( $\eta$ ) sont des indicateurs de la stabilité et de la réactivité d'une molécule. A2 se distingue par la plus grande souplesse ( $0,349 \text{ eV}^{-1}$ ) et la plus faible dureté ( $1,43 \text{ eV}$ ) au niveau B3LYP/Lan12dz, ce qui suggère une grande réactivité et une stabilité relativement faible. Ces valeurs varient légèrement selon les méthodes : B3LYP/def2tzvp donne une souplesse de  $0,352 \text{ eV}^{-1}$  et une dureté de  $1,42 \text{ eV}$ , tandis que PBE0/def2tzvp donne une souplesse de  $0,309 \text{ eV}^{-1}$  et une dureté de  $1,62 \text{ eV}$ . La forte souplesse d'A2 indique qu'il est plus susceptible de participer à des réactions, y compris celles impliquant le transfert d'électrons ou d'hydrures. Les molécules dites « molles » sont en général plus réactives, faisant d'A2 un candidat probable pour ce type de réactions. La comparaison des potentiels d'ionisation, affinités électroniques, électro-négativités, électrophilicités, et valeurs de souplesse/dureté à travers différentes méthodes fournit des informations précieuses sur la réactivité potentielle des complexes A2 et A3. A2 se démarque comme un composé très réactif, avec une forte tendance à accepter des électrons ou à interagir avec des donneurs d'hydrure, grâce à sa haute affinité électronique, son électro-négativité et son électrophilicité élevées. Sa souplesse élevée indique également qu'il est susceptible de participer à des transferts d'électrons ou d'hydrures. A3, quant à lui, avec son potentiel d'ionisation faible, est plus susceptible d'agir comme un donneur d'électron ou d'hydrure, ce qui le rend adapté aux réactions où il peut céder des électrons ou des ions hydrure.

Ainsi, A2 et A3 présentent des profils de réactivité complémentaires, A2 étant plus adapté pour l'acceptation d'électrons et A3 pour leur don. Ces caractéristiques font de ces deux complexes des candidats potentiels dans les réactions de transfert d'hydrure ou d'échange électronique.

En conclusion, la réactivité des complexes d'hydrures de ruthénium dans les processus de transfert d'électrons ou d'hydrures est largement déterminée par leurs propriétés électroniques. Une forte électrophilicité et une affinité électronique élevée favorisent l'abstraction d'hydrure, tandis qu'un potentiel d'ionisation faible soutient le don d'électrons ou d'hydrures. La compréhension de ces tendances électroniques permet une conception rationnelle et une prédiction des voies réactionnelles, en particulier dans le cadre de la catalyse organométallique et de la chimie rédox impliquant des systèmes à base de ruthénium.

### III-3. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)

La présence et le rôle des atomes d'hydrure varient d'un complexe à l'autre parmi les quatre étudiés (A1, A2, A3 et A4), influençant leur comportement nucléophile. Dans le complexe A1, les atomes d'hydrure (H1, H2, H3 et H4) sont bien marqués, comme l'indique le fort potentiel électrostatique négatif localisé autour d'eux. Ces hydrures présentent une densité électronique élevée, ce qui confirme leur caractère nucléophile. Cela rend A1 particulièrement réactif, les atomes d'hydrure constituant les principaux sites d'interaction potentielle avec des espèces électrophiles. En revanche, le complexe A2 montre un changement significatif dans le comportement des atomes d'hydrure. Le remplacement du groupe 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d][1,3,2]diazaborole par un groupe benzoquinone modifie considérablement le comportement des hydrures. Contrairement à A1, les atomes d'hydrure de A2 ne présentent plus de potentiel négatif marqué. Ce sont désormais les atomes d'oxygène de la benzoquinone, en raison de leur forte électronégativité, qui dominent la carte du potentiel électrostatique, retirant la densité électronique des hydrures. En conséquence, les hydrures de A2 perdent leur nature nucléophile et ne sont plus les centres réactifs du complexe. En prolongement de cette observation, le complexe A3 réintroduit le caractère nucléophile des atomes d'hydrure, tout en présentant des caractéristiques supplémentaires. Les atomes d'hydrure (H1 et H3) dans A3 conservent un potentiel électrostatique fortement négatif, indiquant une nature nucléophile similaire à celle observée dans A1. En outre, A3 présente également un potentiel négatif significatif autour du système  $\pi$ -aromatique de l'anneau 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d][1,3,2]diazaborole. Cette double localisation de la densité électronique, à la fois autour des hydrures et du système aromatique  $\pi$ , met en évidence plusieurs centres réactifs dans A3, ce qui en fait un complexe hautement nucléophile et réactif. Par contraste marqué, le complexe A4 ne présente aucune région nucléophile prononcée. L'absence d'atomes d'hydrure avec un potentiel électrostatique négatif marqué, ainsi que la distribution globalement neutre de la densité électronique, conduit à un complexe à la nucléophilicité fortement réduite. A4 ne manifeste pas de réactivité associée aux hydrures, et la carte du potentiel électrostatique n'indique aucun site nucléophile significatif. La localisation du potentiel électrostatique négatif est directement corrélée aux sites réactifs dominants dans chaque complexe, fournissant ainsi des informations précieuses sur leur réactivité. Dans le complexe A1, les atomes d'hydrure (H1, H2, H3 et H4) constituent les principaux centres réactifs, en raison de leur fort potentiel négatif, et jouent un rôle essentiel dans le comportement nucléophile du complexe.



**Figure III.4.** Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) des complexes A1-A4, calculées avec le niveau de théorie B3LYP/Lan12dz-6-31g(d,p)

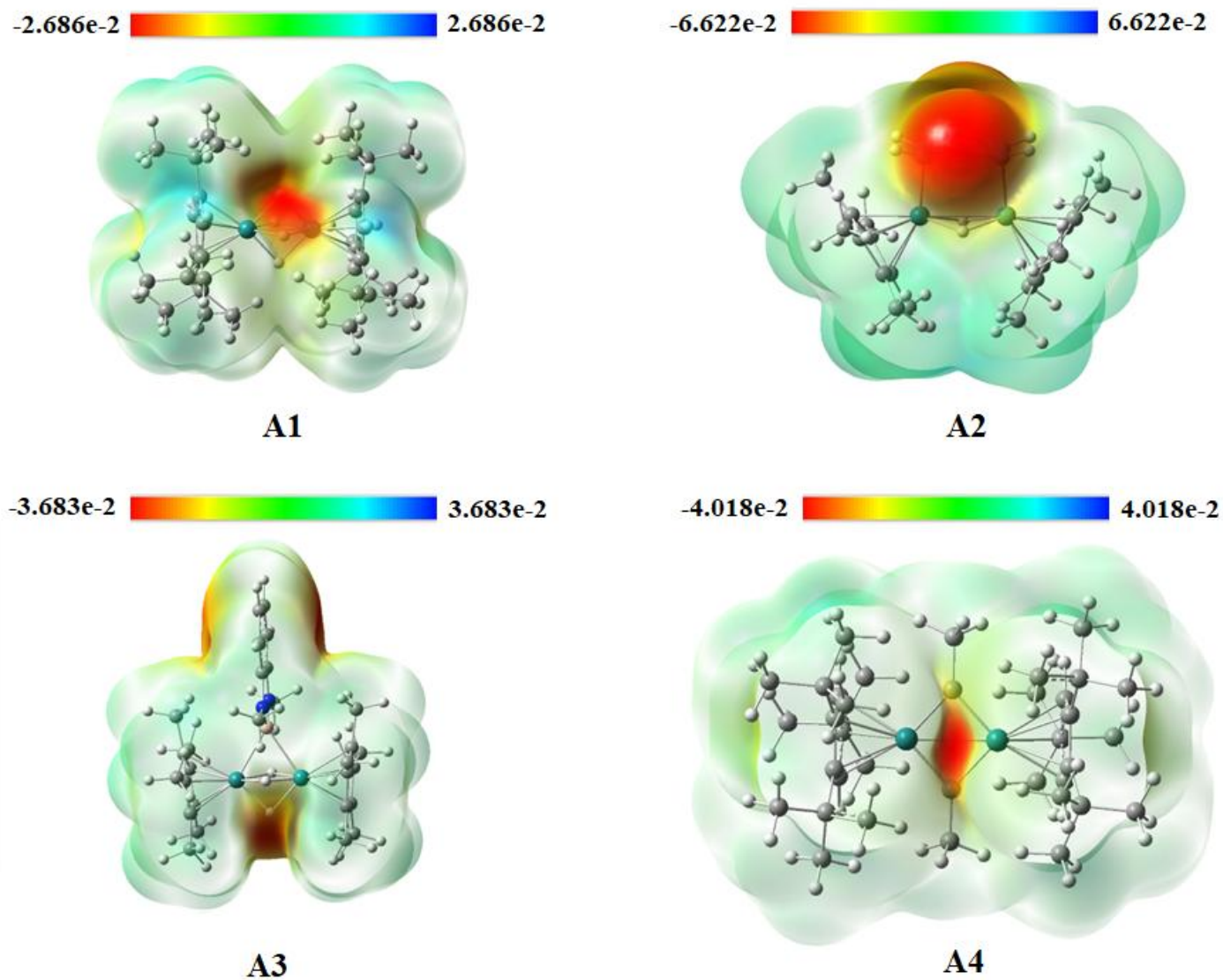


Figure III.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) des complexes A1-A4, calculées avec le niveau de théorie B3LYP/def2tzvp

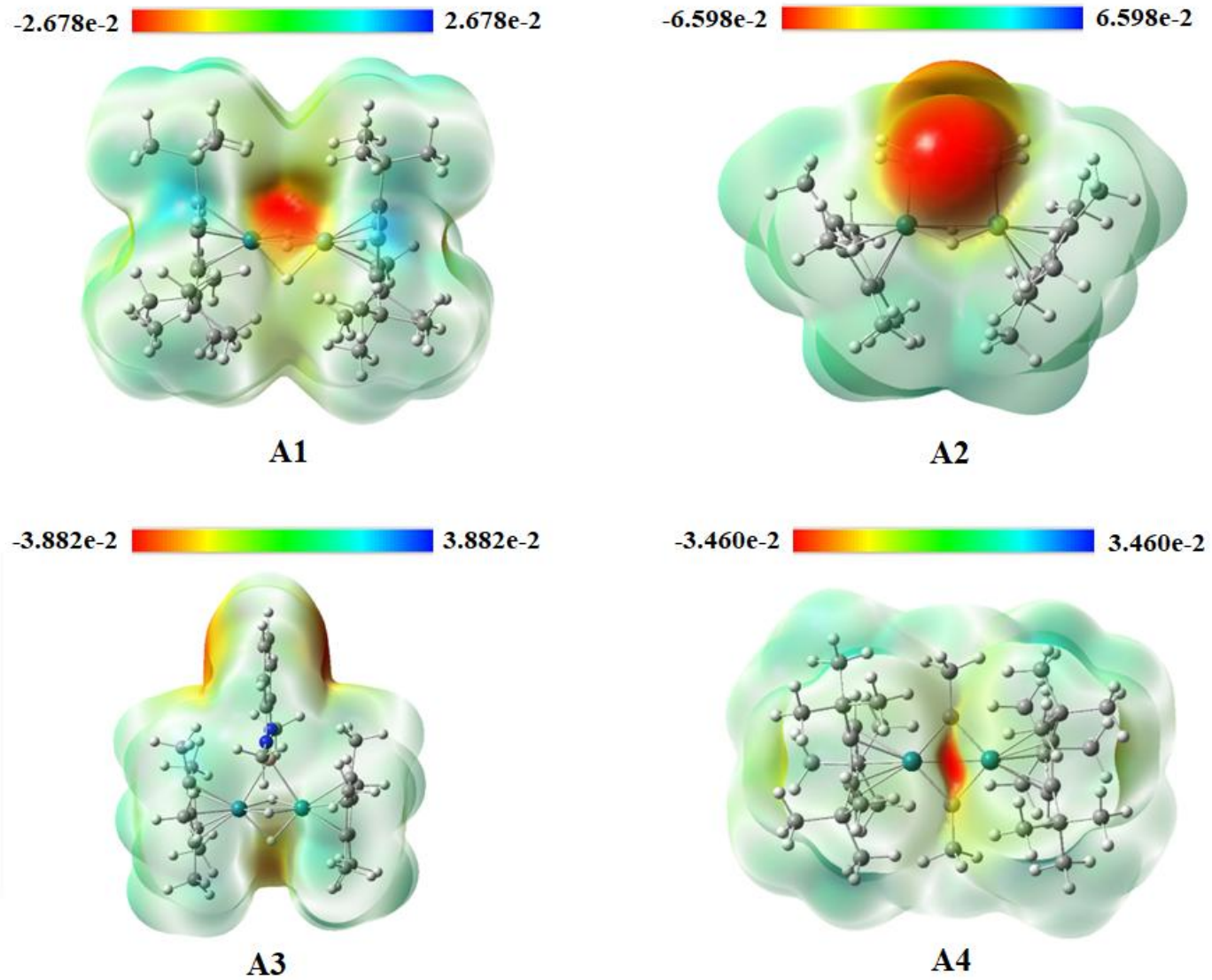


Figure III.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) des complexes A1-A4, calculées avec le niveau de théorie PBE0/def2tzvp

Ces sites sont susceptibles de participer à des réactions impliquant des électrophiles. En approfondissant cette analyse, le complexe A2 représente un changement dans les sites réactifs par rapport à A1. Le profil de réactivité se déplace entièrement vers les atomes d'oxygène du groupe benzoquinone. Les zones rouges observées sur la carte du potentiel électrostatique confirment que ce sont les oxygènes de la benzoquinone qui dominent le comportement nucléophile du complexe. Les atomes d'hydrure, qui étaient réactifs dans A1, perdent leur caractère nucléophile en raison de l'effet électroattracteur du groupe benzoquinone. Cette transition entre A1 et A2 devient encore plus intéressante dans le complexe A3, qui se distingue par la présence de plusieurs sites réactifs. Les atomes d'hydrure (H1 et H3) ainsi que le système  $\pi$ -aromatique de l'anneau diazaborole présentent un potentiel négatif important, créant un effet synergique qui renforce la réactivité globale du complexe. Ces deux centres nucléophiles font d'A3 un complexe particulièrement polyvalent dans ses interactions chimiques. Enfin, dans le complexe A4, l'absence de sites réactifs marqués le distingue des autres complexes. La carte du potentiel électrostatique ne montre aucune zone rouge prononcée, traduisant un profil électrostatique globalement neutre. Sans atomes d'hydrure nucléophiles ni autres groupes riches en électrons, A4 devrait présenter une réactivité minimale comparée aux autres complexes. En analysant la distribution des atomes d'hydrure et des sites réactifs à travers les complexes, on observe une progression claire de la réactivité, influencée par les modifications structurales. A1 et A3 montrent un comportement nucléophile fort dû à la présence d'hydrures, A3 offrant une réactivité supplémentaire via son système  $\pi$ -aromatique. A2 oriente sa réactivité vers les atomes d'oxygène de la benzoquinone, perdant la contribution nucléophile des hydrures observée dans A1. Quant à A4, il apparaît comme le complexe le moins réactif, ne possédant aucun centre nucléophile significatif. Ces résultats mettent en évidence le rôle crucial des modifications structurales et des substituants dans le contrôle de la réactivité et de la fonctionnalité de ces complexes, offrant des perspectives intéressantes pour leurs applications potentielles dans les réactions nucléophiles [19–21]. Aucune différence significative n'a été observée lors de la comparaison des cartes obtenues aux niveaux de calcul B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp (voir Figures III.4–III.6).

### III-4 Charges Atomiques

Le Tableau III.3 représente les charges atomiques calculées dans les complexes bimétalliques à base de Cp de ruthénium (A1 à A4), à l'aide de la méthode du Tenseur de Polarisabilité Atomique (APT), obtenues aux niveaux de théorie B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp. Ces données fournissent des informations détaillées sur la distribution électronique ainsi que sur l'influence des ligands pontants sur la structure moléculaire et la réactivité de ces systèmes à métaux de transition. Elles mettent également en évidence l'influence de la taille de la base et du choix du fonctionnel sur les valeurs quantitatives obtenues. L'APT est interprété comme la somme du tenseur de charge et du tenseur de flux de charge, ce qui conduit à un modèle charge-flux de charge [22]. Nous utilisons ce type de charge car il offre une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques calculées [23,24]. Dans les quatre complexes, les centres Ru1 et Ru2 présentent systématiquement des charges négatives, ce qui indique leur nature riche en électrons et leur nucléophilicité centrée sur le métal.

Notamment, la méthode PBE0/def2-TZVP produit les charges les plus négatives sur le ruthénium. Par exemple, dans A4, les charges de Ru1 et Ru2 passent de  $-0,576$  (B3LYP/LanL2DZ) à  $-0,666$  (B3LYP/def2-TZVP), pour atteindre  $-0,82$  (PBE0/def2-TZVP), soulignant l'influence du fonctionnel hybride meta-GGA et de la base plus étendue pour capter une localisation accrue de la densité électronique. Cette tendance se retrouve également dans les complexes A1 à A3, renforçant l'idée d'une distribution électronique symétrique entre les centres métalliques, marqueur d'une coopérativité électronique dans ces systèmes bimétalliques. L'influence de l'identité des ligands et de leur mode de liaison est tout aussi évidente. Dans A1, les ponts hydrure présentent des charges quasi neutres qui augmentent légèrement selon les méthodes utilisées (par exemple, H1 :  $-0,003 / 0,021 / 0,038$ ). Dans A2 et A3, les quelques hydrures restants affichent des valeurs légèrement plus négatives, ce qui suggère une meilleure localisation de la charge et un potentiel accru de réactivité dans le transfert d'hydrogène. En revanche, le complexe A4 ne contient aucun hydrure, mais présente des groupes méthyles pontants ( $\mu\text{-CCH}_3$ ), qui affichent des charges positives nettement plus élevées ( $0,496 / 0,534 / 0,575$ ). Cela reflète un comportement  $\sigma$ -donneur fort et une polarisation renforcée vers les centres Ru.

**Tableau III.3.** Les charges atomiques calculées sur les complexes en utilisant les niveaux de théorie B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.

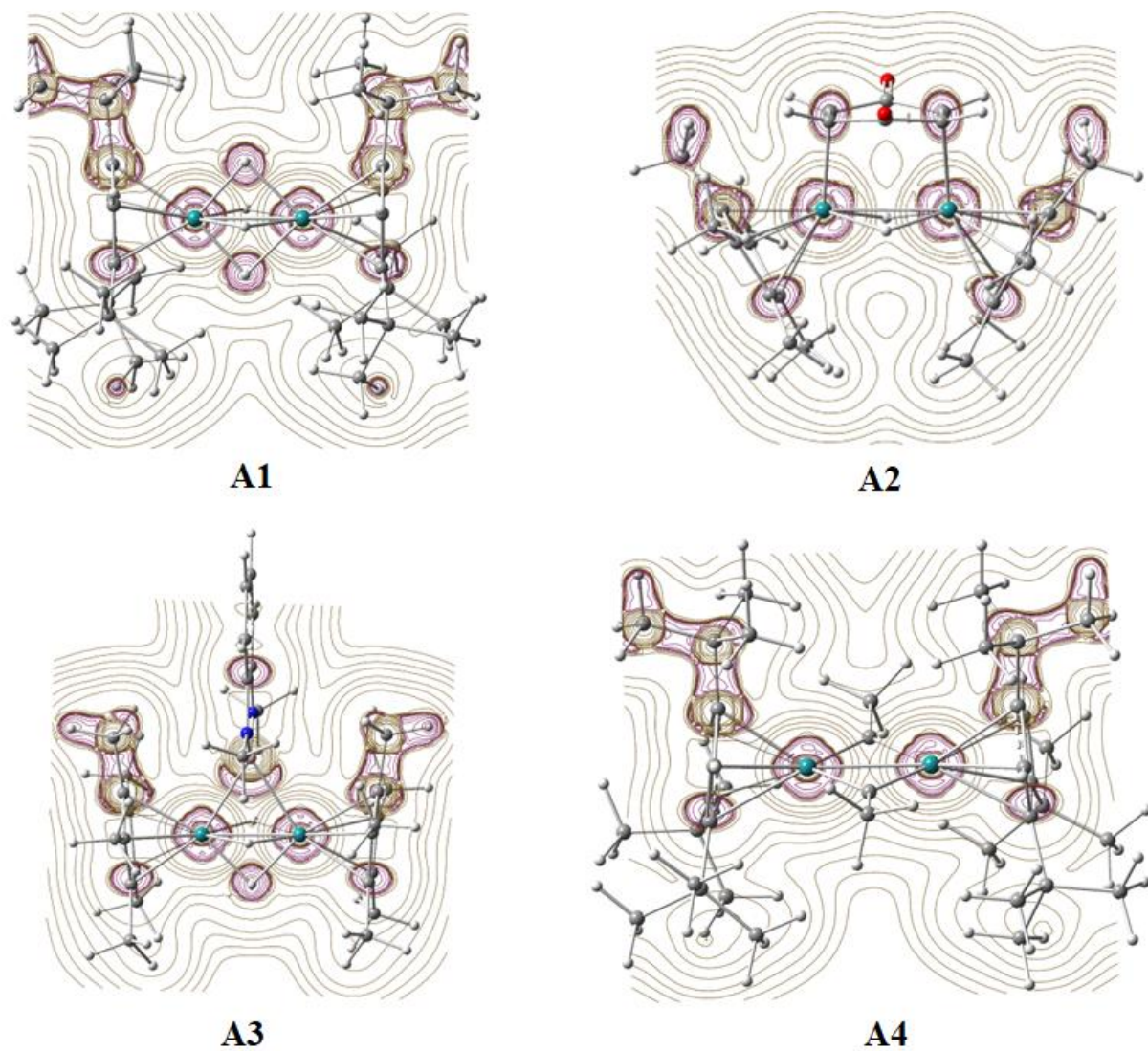
	A1	A2	A3	A4
Ru1	<b>-0.521</b> / <u>-0.575</u> /-0.673	<b>-0.440</b> / <u>-0.501</u> /-0.619	<b>-0.481</b> / <u>-0.572</u> /-0.67	<b>-0.576</b> / <u>-0.666</u> /-0.820
Ru2	<b>-0.423</b> / <u>-0.575</u> /-0.673	<b>-0.440</b> / <u>-0.501</u> /-0.619	<b>-0.481</b> / <u>-0.572</u> /-0.67	<b>-0.576</b> / <u>-0.666</u> /-0.820
H1 (μ-H)	<b>-0.003</b> / <u>0.021</u> /0.038	<b>-0.126</b> / <u>-0.107</u> /-0.087	<b>-0.014</b> / <u>0.008</u> /0.024	/
H2 (μ-H)	<b>-0.006</b> / <u>0.057</u> /0.039	<b>-0.126</b> / <u>-0.107</u> /-0.087	<b>-0.013</b> / <u>0.006</u> /0.008	/
H3 (μ-H)	<b>-0.005</b> / <u>0.021</u> /0.038	/	<b>-0.014</b> / <u>0.008</u> /0.024	/
H4 (μ-H)	<b>-0.006</b> / <u>0.025</u> /0.042	/	/	/
C1 (μ-η <sup>2</sup> -C)	/	<b>0.043</b> / <u>0.037</u> /0.037	/	/
C1' (μ-η <sup>2</sup> -C)	/	<b>0.039</b> / <u>0.031</u> /0.031	/	/
C2 (μ-η <sup>2</sup> -C)	/	<b>0.039</b> / <u>0.031</u> /0.031	/	/
C2' (μ-η <sup>2</sup> -C)	/	<b>0.043</b> / <u>0.037</u> /0.037	/	/
C1 (μ-CCH <sub>3</sub> )	/	/	/	<b>0.496</b> / <u>0.534</u> /0.575
C2 (μ-CCH <sub>3</sub> )	/	/	/	<b>0.496</b> / <u>0.534</u> /0.575
Boron	/	/	<b>0.885</b> / <u>0.943</u> /0.971	/

L'environnement ligand évolue également, passant d'unités  $\mu$ - $\eta^2$ -alcène à caractère accepteur  $\pi$  dans A2 et A3 à des groupes  $\mu$ -CCH<sub>3</sub> fortement donneurs  $\sigma$  dans A4, ce qui modifie la distribution électronique globale. Les atomes de carbone  $\mu$ - $\eta^2$  dans A2 et A3 présentent des charges positives modérées (par exemple, 0,043 / 0,037 / 0,037 dans A2), ce qui suggère une rétro-donation  $\pi$  du métal vers le ligand. En revanche, les charges plus élevées observées dans les groupes  $\mu$ -CCH<sub>3</sub> de A4 sont cohérentes avec des interactions  $\sigma$  localisées, qui contribuent à la structure électronique distincte de ce complexe. De plus, la présence de bore dans A3 introduit un centre particulièrement déficient en électrons, avec des charges de 0,885 / 0,943 / 0,971, croissantes avec le niveau de sophistication des calculs. Cette caractéristique renforce l'asymétrie de charge et améliore efficacement les propriétés optiques non linéaires (NLO) observées dans notre travail, via un mécanisme de type push-pull. Il est important de noter que, bien que toutes les méthodes reproduisent ces caractéristiques qualitatives, les différences quantitatives, en particulier la séparation de charge plus marquée observée avec PBE0, indiquent que les méthodes avancées offrent une vision plus nuancée de la polarisabilité, de la réactivité et de la délocalisation électronique des complexes. Ainsi, l'augmentation progressive des charges centrées sur les métaux, les variations dans les contributions des ligands et la présence d'hétéroatomes dans la série traduisent une évolution de la structure électronique, façonnée à la fois par le cadre moléculaire et le niveau de théorie utilisé. Tandis que B3LYP/Lan12dz constitue une approximation économique, B3LYP/def2tzvp offre un bon compromis entre efficacité et précision, et PBE0/def2tzvp fournit la distribution de charge la plus affinée et polarisée, ce qui en fait un outil particulièrement précieux pour l'étude de la réactivité et des comportements optiques non linéaires dans les complexes d'hydrures de métaux de transition.

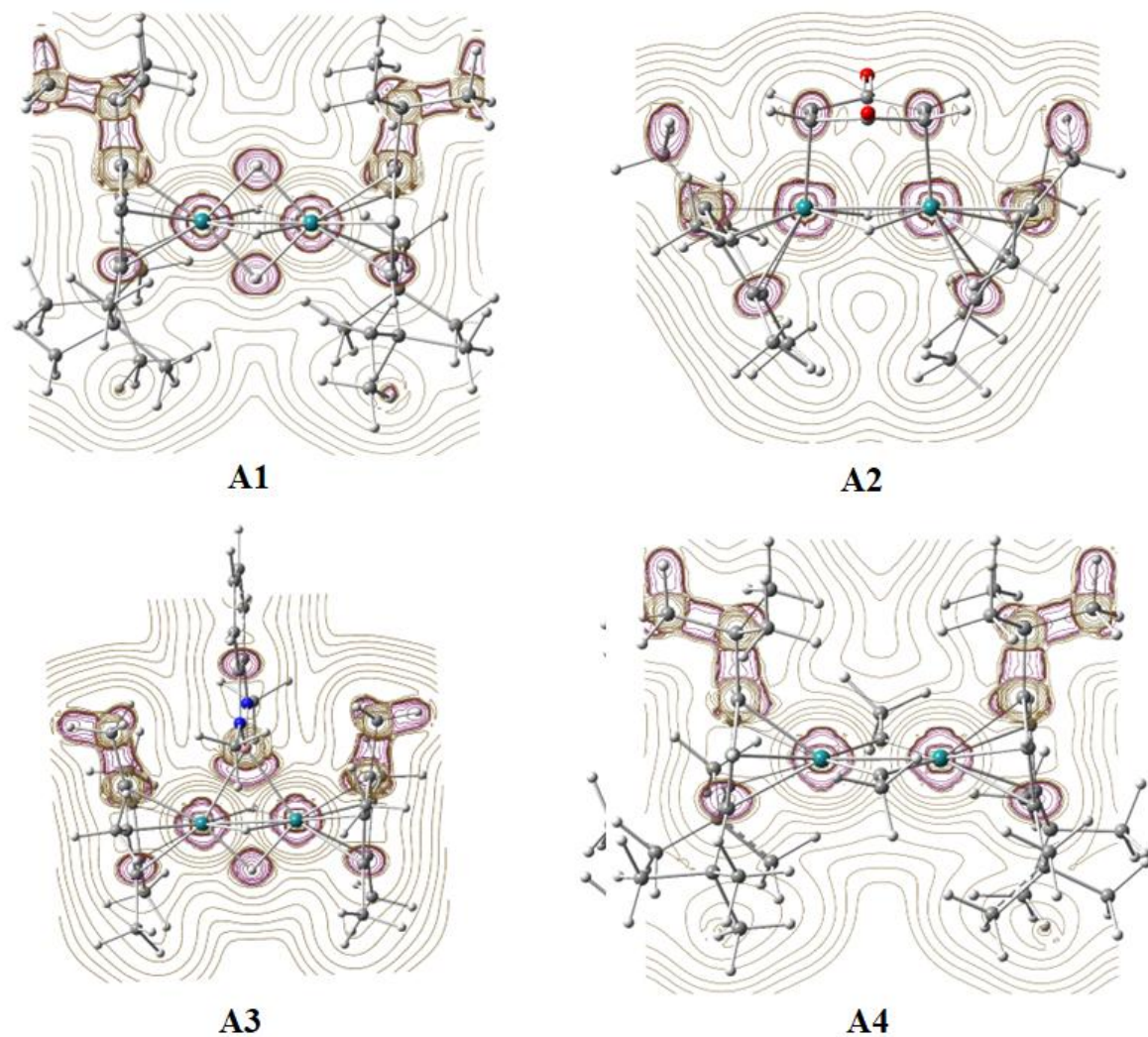
### III-5. Densité électronique : Laplacien

Le Laplacien de la densité électronique ( $\nabla^2\rho(r)$ ) est un outil fondamental pour l'analyse de la distribution de charge au sein d'un système [25,26]. Son importance dans les études de densité de charge est considérable, car il fournit des informations sur les zones de concentration ou de déplétion électronique, permettant ainsi une meilleure compréhension du comportement électronique dans divers matériaux [27,28]. La Figure 3 présente des diagrammes de lignes de contours représentant le Laplacien de la densité électronique dans un plan perpendiculaire à la liaison Ru–Ru pour les complexes A1 à A4. Les lignes rouges pleines délimitent les zones de concentration de charge ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ), tandis que les lignes noires indiquent les zones de

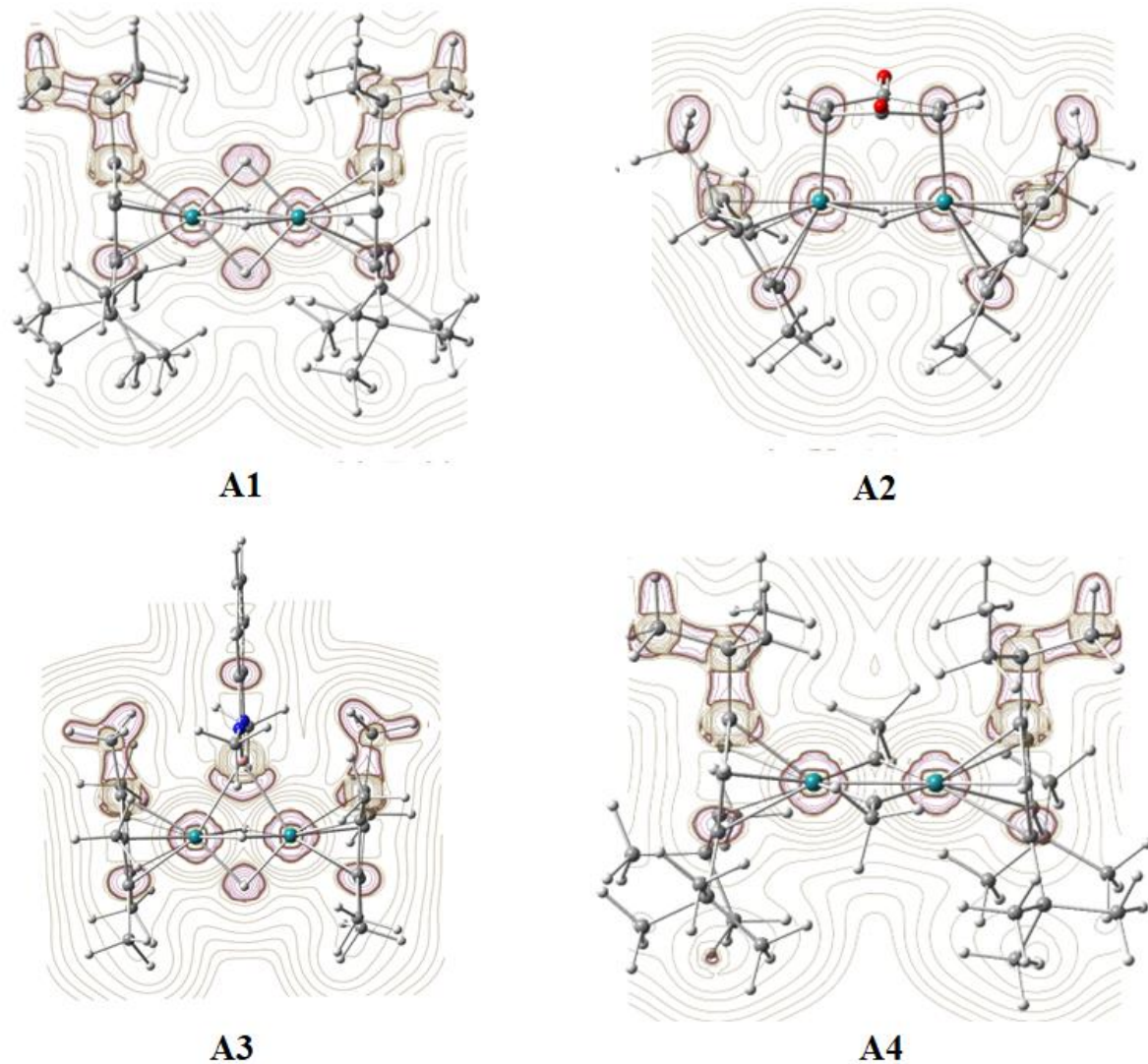
déplétion électronique ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). Le Laplacien de la densité électronique ( $\nabla^2\rho$ ) permet d'identifier les zones de localisation et de délocalisation des électrons [29,30]. Des valeurs positives du Laplacien signalent des zones déficientes en électrons, souvent observées dans les espaces interatomiques, tandis que des valeurs négatives indiquent une accumulation électronique, généralement autour des noyaux atomiques ou des doublets non liants. La carte topologique des lignes de contours dans le plan Ru–Ru révèle une intensité accrue du Laplacien de la densité électronique ( $\nabla^2\rho$ ). Les cartes de contours mettent en évidence la distribution de densité électronique autour des atomes Ru1 et Ru2, ainsi que d'autres espèces en interaction telles que H (hydrogène), C (carbone) et B (bore). Les contours plus foncés, probablement en rouge, représentent des zones de forte densité électronique autour des noyaux de ruthénium, traduisant une concentration importante d'électrons à proximité de ces centres métalliques. La présence de H, C et éventuellement B indique la formation de liaisons chimiques diverses, notamment Ru–H, Ru–C, et potentiellement Ru–B. Dans les complexes A1 et A4, une densité électronique notable est visible entre les deux atomes de Ru, suggérant une possible interaction Ru–Ru, qui pourrait résulter soit d'une liaison métal-métal directe, soit de ligands pontants favorisant la connectivité entre les deux centres de ruthénium. Le complexe A1 présente des contours proches des atomes d'hydrogène H1 et H4, indiquant des interactions de type hydrure ou pont hydrogène. La densité électronique observée entre Ru et H reflète des interactions de liaison qui pourraient correspondre à des liaisons Ru–H directes ou à une fonction de ligand pontant assurée par l'hydrogène. Le complexe A3 montre des interactions avec d'autres éléments tels que le bore (B), où la distribution électronique implique une coordination au centre de ruthénium, influençant ainsi le paysage électronique global. Cette localisation électronique est cohérente avec des liaisons fortes ou la présence de doublets non liants localisés autour de ces métaux de transition lourds. Ainsi, les cartes révèlent une symétrie de la distribution électronique autour de Ru1 et Ru2 dans certains complexes (notamment A2 et A3), suggérant que ces centres métalliques se trouvent dans des environnements chimiques similaires, ce qui pourrait conduire à des profils de réactivité et de stabilité comparables entre ces complexes.



**Figure III.7.** Laplacien de la densité électronique dans le plan Ru(1)–H(1, 4)–Rh(2) des complexes A1-A4, montrant les chemins de liaison, calculé au niveau B3LYP/Lan12dz-6-31g(d,p)



**Figure III.8.** Laplacien de la densité électronique dans le plan Ru(1)–H(1, 4)–Rh(2) des complexes A1-A4, montrant les chemins de liaison, calculé au niveau B3LYP/def2tzvp



**Figure III.9.** Laplacien de la densité électronique dans le plan Ru(1)–H(1, 4)–Rh(2) des complexes A1-A4, montrant les chemins de liaison, calculé au niveau PBE0/def2tzvp.

### III-6. Analyse des orbitales moléculaires frontières

Le diagramme des niveaux d'énergie électronique, présenté dans la Figure 4, montre les écarts HOMO–LUMO pour quatre systèmes moléculaires (A1, A2, A3 et A4), calculés selon trois méthodes théoriques : B3LYP/LanL2dz, B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp. Ces méthodes diffèrent par le fonctionnel et les jeux de bases utilisés, ce qui influence les propriétés électroniques prédites, ainsi que la stabilité et la réactivité de chaque système. Dans le complexe hydride A1, les écarts HOMO–LUMO sont de 3,95 eV (B3LYP/LanL2dz), 4,03 eV (B3LYP/def2tzvp) et 4,60 eV (PBE0/def2tzvp). Ces valeurs indiquent que A1 est électroniquement stable, avec l'écart le plus important parmi les quatre systèmes. L'augmentation de la taille de l'écart en passant de B3LYP à PBE0 suggère que PBE0 prédit une structure électronique plus rigide. La légère augmentation observée entre les jeux de bases LanL2dz et def2tzvp (au sein du même fonctionnel) met en évidence le rôle du jeu de bases dans l'amélioration des calculs de structure électronique. En revanche, le système A2 présente les plus petits écarts HOMO–LUMO : 2,84 eV (B3LYP/LanL2dz), 2,86 eV (B3LYP/def2tzvp) et 3,23 eV (PBE0/def2tzvp). Ces valeurs nettement inférieures à celles de A1 suggèrent que A2 possède une structure électronique plus délocalisée, et pourrait être plus réactif ou plus susceptible à des excitations électroniques. De manière générale, et comme démontré dans des études antérieures, la réactivité et la stabilité des composés sont étroitement corrélées aux écarts HOMO–LUMO, lesquels servent d'indicateur théorique de stabilité cinétique et de réactivité chimique. Un faible écart d'énergie est souvent synonyme de réactivité accrue et d'une plus grande propension aux transferts de charge ou à l'excitation électronique.

Ce concept a été largement utilisé dans divers types de composés et confirmé par de nombreuses recherches. Par exemple :

- Vincent Lavallo et al. ont démontré que les petits écarts HOMO–LUMO dans des amino-kétènes stables (dérivés de carbenes aminés cycliques et acycliques) sont corrélés à leur réactivité envers la fixation du CO [31].
- Bunji Uno et al. ont étudié des complexes bistables de transfert de charge à base de molécules organiques redox-actives, montrant comment les interactions HOMO–LUMO intermoléculaires régissent leur comportement [32].
- Irvinder Kaur et al. ont exploré les effets des substituants dans les pentacènes, révélant que le réglage de l'écart HOMO–LUMO permet de moduler la résistance à la photo-oxydation et les propriétés électroniques [33].

- Les travaux computationnels et spectroscopiques de S. Janani et Nasrin Masnabadi ont également confirmé que les énergies des orbitales frontières sont cruciales pour prédire la réactivité chimique, la stabilité et les interactions biologiques potentielles [34,35].

Dans le contexte des complexes à base de ruthénium, des principes similaires ont été appliqués :

- Utpal Das et al. ont synthétisé des complexes Ru(II)/Ir(III) à activité thérapeutique renforcée contre le cancer du sein triple négatif, grâce notamment à la modulation de leurs propriétés électroniques et à la génération d'espèces réactives de l'oxygène [36].
- Nermin Meriç et al. ont étudié des complexes de Ru(II) avec des ligands phosphinites, où les énergies HOMO–LUMO calculées par DFT expliquaient leurs propriétés électrochimiques et biologiques observées [37].
- Alexander K. Mengele et Elena Villani ont analysé des complexes de Ru à dynamiques d'état excité variables, liant leurs propriétés photo-physiques et leur sensibilité au pH à l'écart HOMO–LUMO [38,39].
- Simon Cerfontaine et al. ont étudié les états excités MLCT dans des complexes trinucleaires de Ru(II), soulignant le rôle du recouvrement orbitalaire et de l'écart énergétique dans la durée de vie des états excités [40].
- Enfin, Ryuichi Shimogawa et Ryuichi Tussupbayev & Samat Vyboishchikov ont respectivement mis en lumière l'influence des effets stériques et de l'architecture des ligands sur la structure électronique de complexes Ru à différents états d'oxydation, et l'importance de l'écart HOMO–LUMO dans les mécanismes d'échange d'hydrures [41] [42].

Ces résultats cumulatifs soulignent le rôle essentiel de l'écart HOMO–LUMO dans l'interprétation et la prédiction du comportement chimique des systèmes organiques et organométalliques, y compris ceux à base de ruthénium.

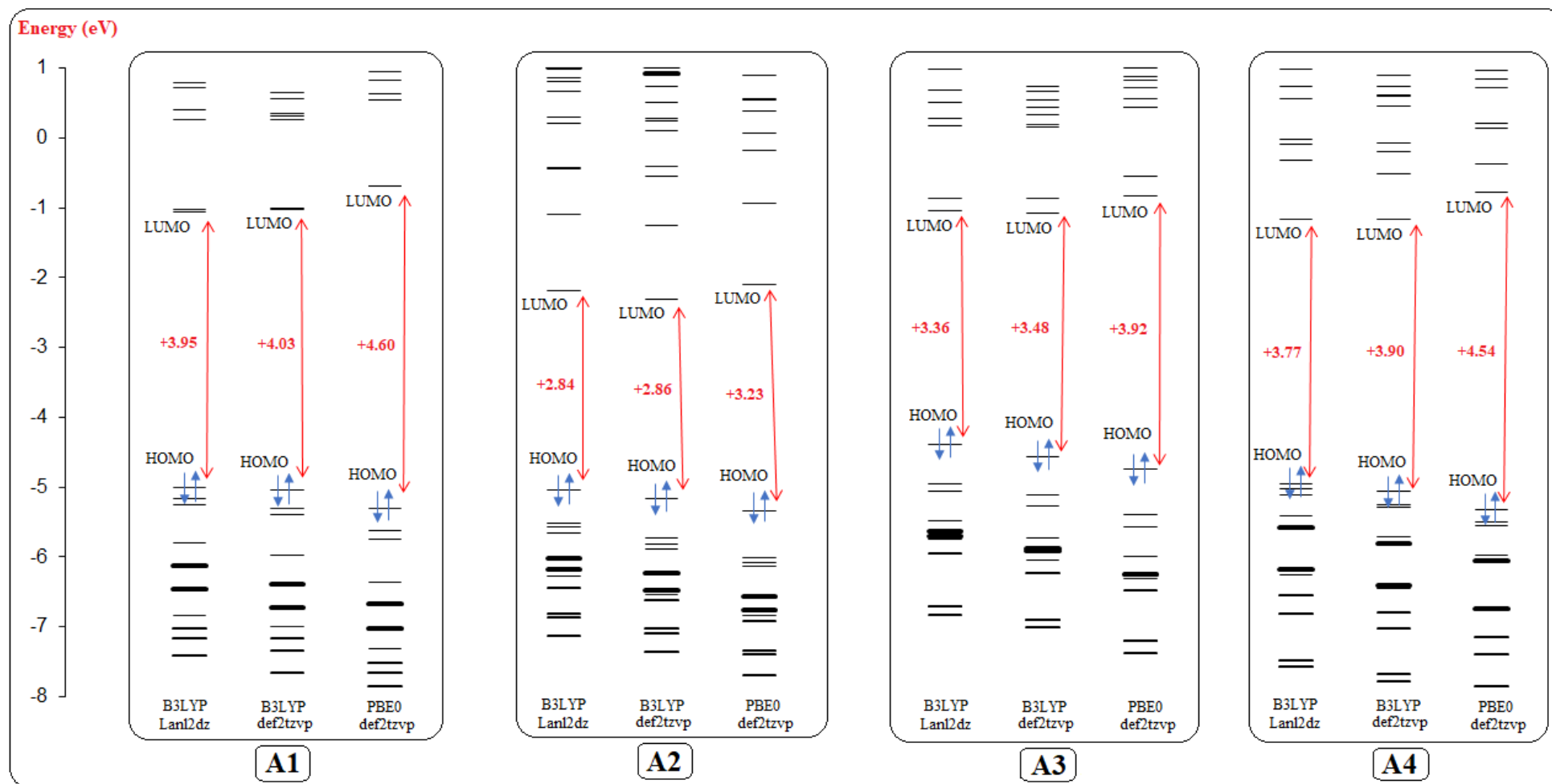
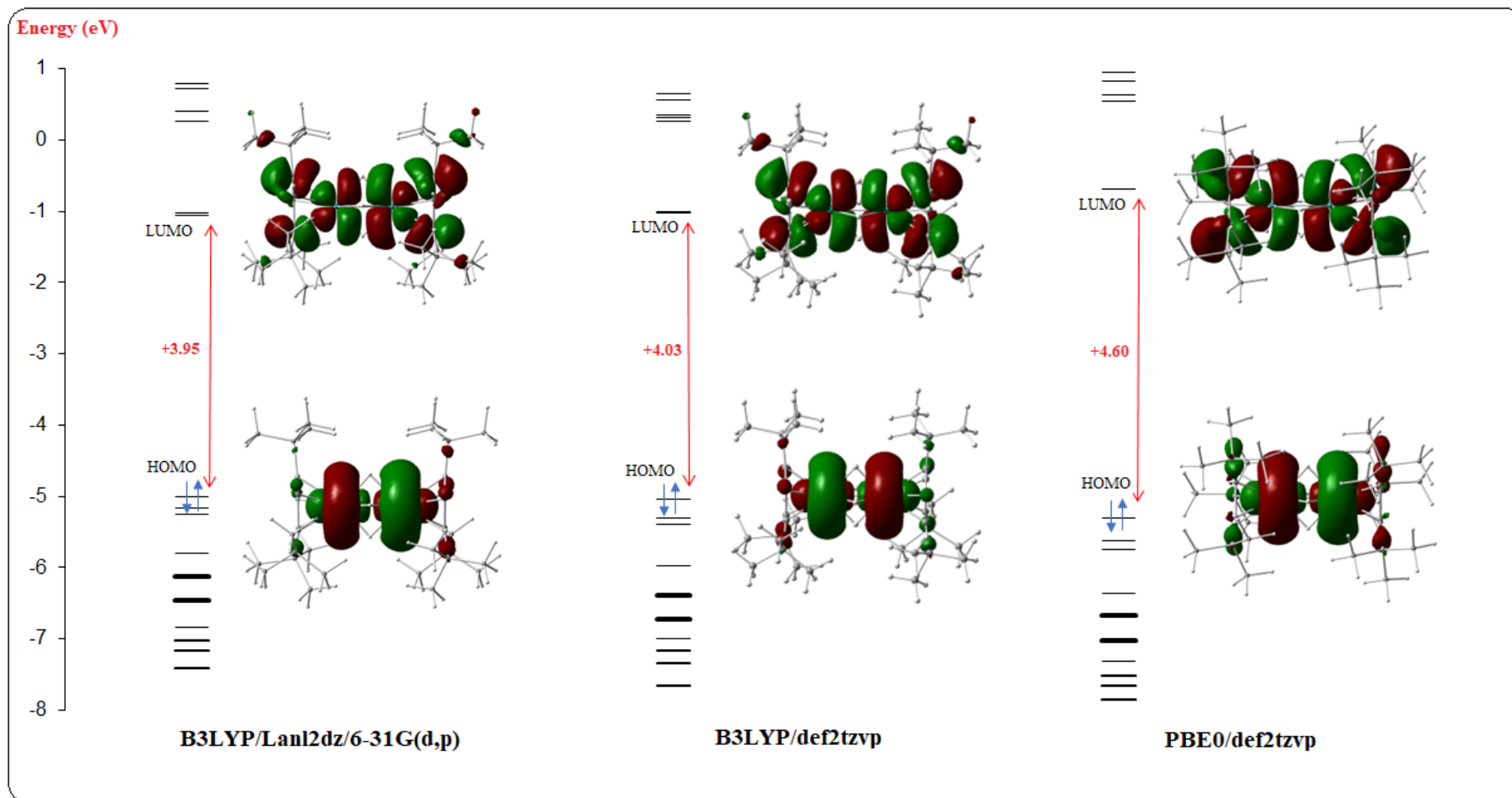


Figure III.10. Diagramme des orbitales moléculaires du complexe A1, A2, A3 et A4 calculé aux niveaux B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.



**Figure III.11.** Diagramme des orbitales moléculaires du complexe A1, calculé aux niveaux B3LYP/Lanl2dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.

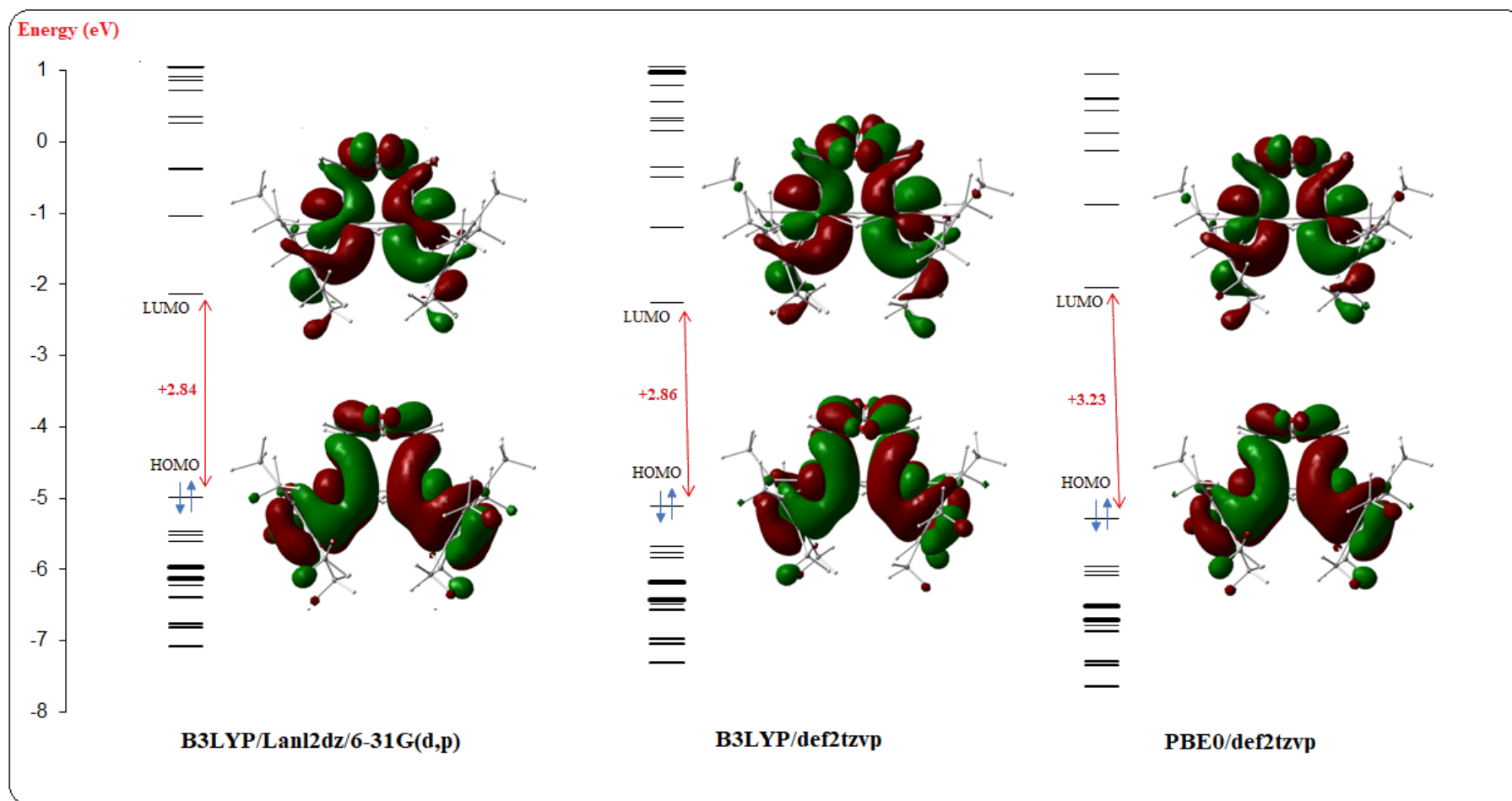


Figure III.12. Diagramme des orbitales moléculaires du complexe A2, calculé aux niveaux B3LYP/Lanl2dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.

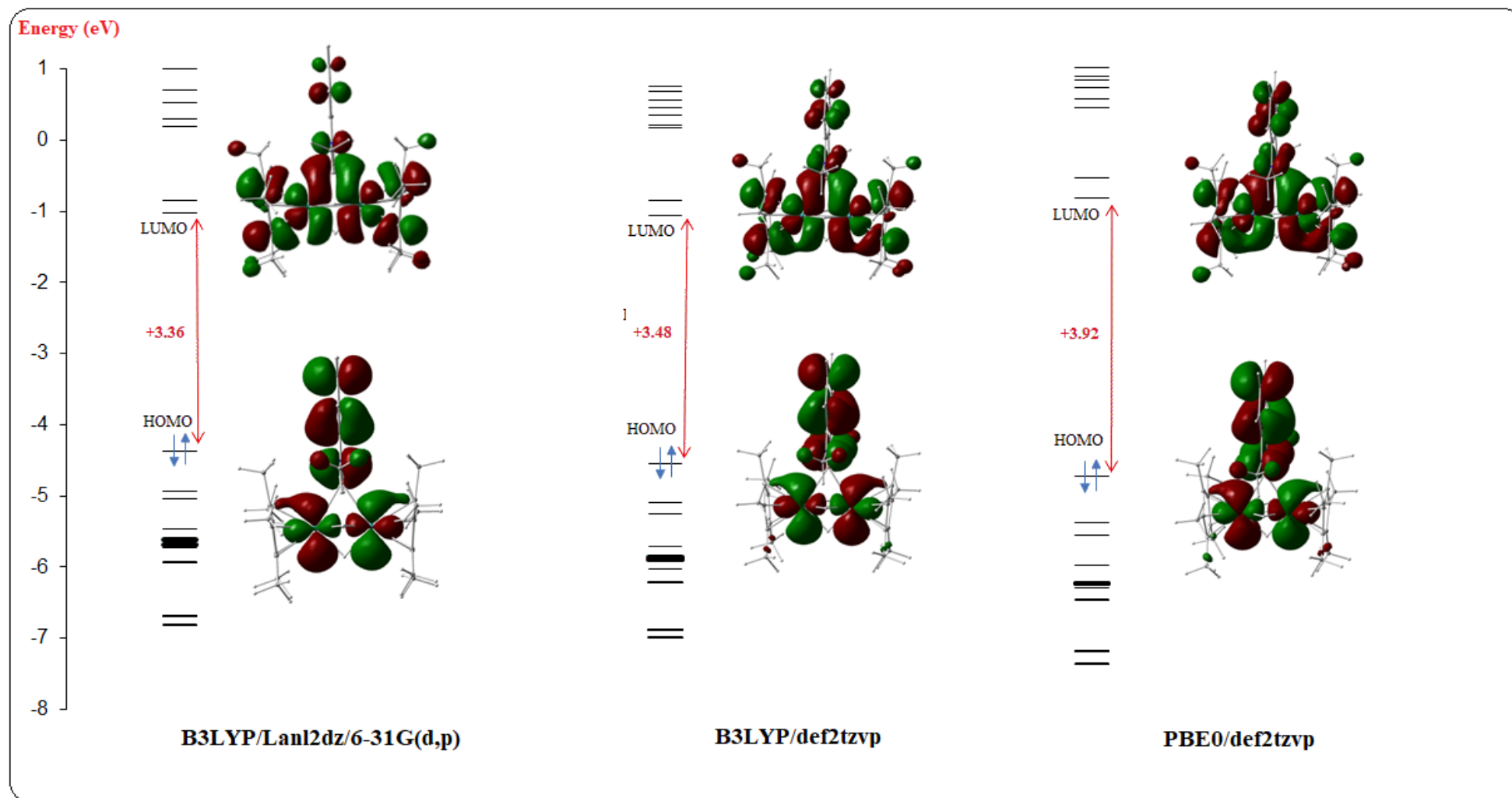
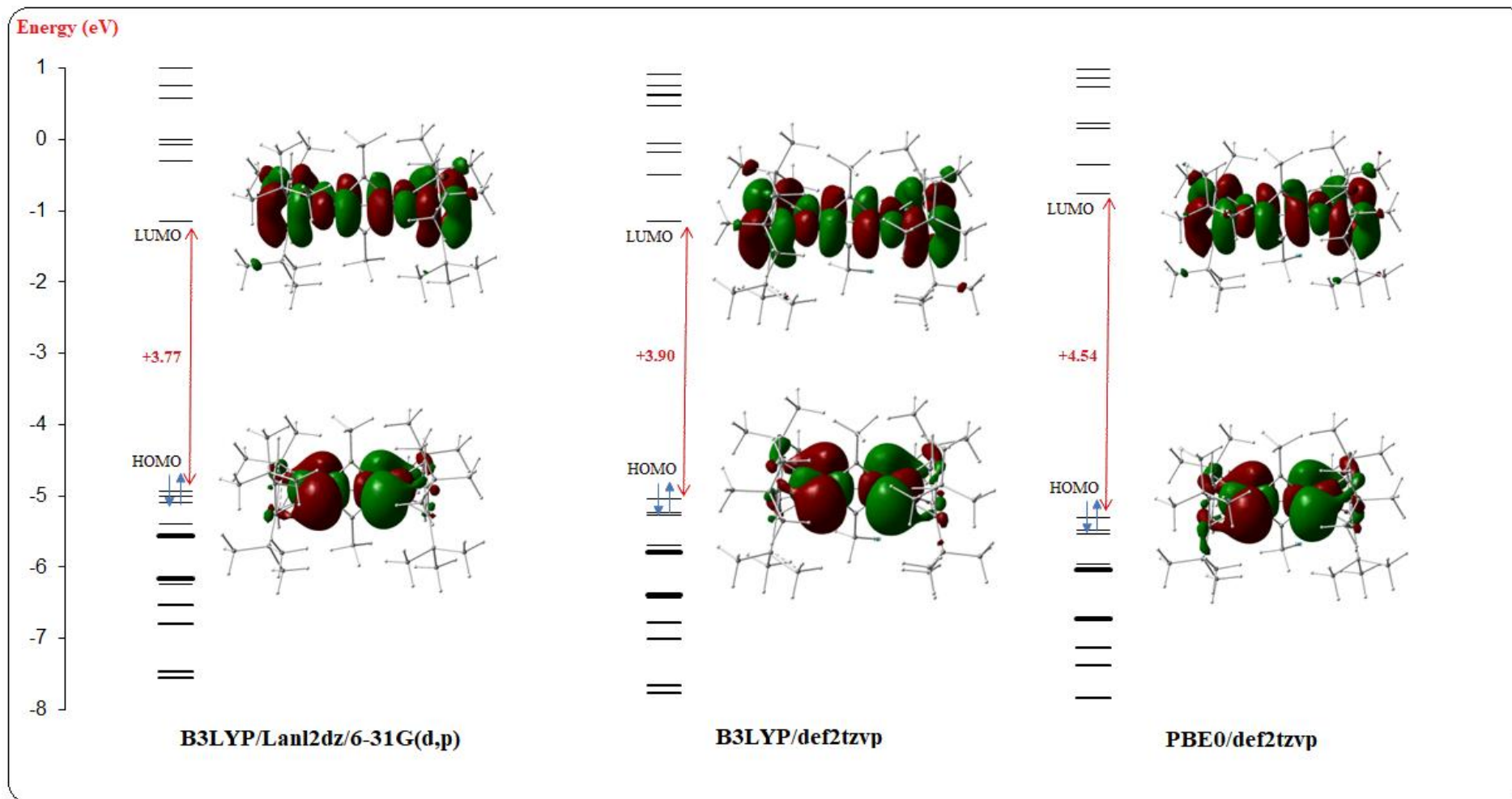


Figure III.13. Diagramme des orbitales moléculaires du complexe A3, calculé aux niveaux B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.



**Figure III.14.** Diagramme des orbitales moléculaires du complexe A4, calculé aux niveaux B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp

Par ailleurs, la faible différence entre LanL2dz et def2tzvp indique que le choix du jeu de bases a un effet minime comparé à celui du fonctionnel, la plus grande variation étant observée lors du passage de B3LYP à PBE0. Pour le système A3, les écarts HOMO–LUMO sont de 3,36 eV (B3LYP/LanL2dz), 3,48 eV (B3LYP/def2tzvp) et 3,92 eV (PBE0/def2tzvp). Ces valeurs se situent entre celles de A1 et A2, ce qui indique un niveau intermédiaire de stabilité électronique. La tendance est constante : PBE0 prédit l'écart le plus élevé, suivi de B3LYP/def2tzvp, puis B3LYP/LanL2dz. L'augmentation notable de l'écart entre LanL2dz et def2tzvp dans le cas de A3 suggère que l'effet du jeu de bases est plus prononcé dans A3 que dans A2. Le système A4 présente des écarts HOMO–LUMO de 3,77 eV (B3LYP/LanL2dz), 3,90 eV (B3LYP/def2tzvp) et 4,54 eV (PBE0/def2tzvp). Ces valeurs indiquent que A4 est relativement stable, juste après A1 en termes de rigidité électronique. La tendance selon laquelle PBE0 donne l'écart le plus grand et B3LYP/LanL2dz le plus petit est maintenue. L'augmentation de l'écart en passant de B3LYP/LanL2dz à B3LYP/def2tzvp est plus marquée ici que pour A2 et A3, soulignant que l'expansion du jeu de bases affecte différemment les systèmes moléculaires selon leur nature. Ces variations dans les énergies HOMO et LUMO parmi les complexes mettent en évidence les différences dans la distribution de densité électronique et les interactions champ-ligand, soulignant le rôle central de l'identité des ligands dans la détermination des propriétés électroniques. En raison de la similarité des distributions en 3D (localisation du HOMO et délocalisation du LUMO) obtenues avec les différentes méthodes (voir Figures S10–S14, informations complémentaires), nous avons choisi de discuter uniquement les résultats obtenus par la méthode B3LYP/LanL2dz (Figure 4-b).

- Le bore dans A3 et les groupes  $\mu$ -CCH<sub>3</sub> dans A4 contribuent à renforcer la stabilité,
- Tandis que les ligands  $\mu$ -H dans A1 et A2 augmentent la réactivité.

Les distributions HOMO et LUMO à travers les atomes métalliques centraux (Ru) dans tous les complexes étudiés montrent que le ruthénium facilite à la fois le don et la rétro-donation de charge, ce qui améliore la stabilité globale. En particulier, l'analyse des configurations HOMO–LUMO des complexes A1, A2, A3 et A4 éclaire leur structure électronique et l'influence des ligands :

- Dans A1 et A2, les orbitales HOMO et LUMO sont largement délocalisées sur le métal et les ligands  $\mu$ -H, ce qui traduit de fortes interactions métal-ligand, mais induit également une réactivité accrue en raison de gaps HOMO–LUMO plus étroits.
- En revanche, dans A3, la densité électronique est fortement localisée sur le ligand contenant du bore, ce qui contribue à la stabilité grâce à un environnement de liaison polarisé.
- Dans A4, la densité électronique est partagée entre les ligands  $\mu$ -CCH<sub>3</sub> et le centre métallique, ce qui mène à des interactions de liaison équilibrées et à une stabilité modérée.

Ainsi, l'influence significative de l'identité des ligands sur la stabilité et la réactivité de ces complexes met en lumière l'importance cruciale du choix des ligands pour ajuster les propriétés électroniques.

### **III-7. Analyse des Orbitales de Liaison Naturelle (NBO)**

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) est une méthode utilisée pour comprendre la structure de liaison des molécules en examinant leur structure électronique. Dans le contexte des complexes binucléaires de ruthénium, l'analyse NBO permet d'éclairer la nature des liaisons métal-métal, des interactions métal-ligand et de la distribution électronique au sein du complexe [43]. Il s'agit d'une méthode fiable pour étudier les liaisons intra- et intermoléculaires, ainsi que les propriétés de transfert de charge ou les interactions conjuguées dans un système moléculaire donné. La délocalisation des électrons  $\pi$  implique qu'une orbitale de valence de type Lewis (donneur) transfère une partie de sa densité électronique vers une autre région de la molécule (accepteur) [44–46]. L'analyse de la configuration électronique naturelle des complexes binucléaires à base de Cp de ruthénium, A1 à A4 (Tableau 4), réalisée aux niveaux de théorie B3LYP/LanL2DZ-6-31G\*\*, B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP, révèle une vision cohérente de centres métalliques riches en électrons, avec une forte délocalisation vers des orbitales de plus haute énergie. Dans l'ensemble des complexes, la population 4d des centres Ru1 et Ru2 varie de 7,49 à 7,82 électrons, ce qui confirme une forte occupation des orbitales d de valence. Ce degré de richesse électronique est caractéristique d'états d'oxydation formels faibles et reflète des effets donneurs d'électrons importants des ligands Cp, et possiblement des interactions métal-métal dans ces complexes binucléaires. Dans le complexe A1, les populations 4d sont parmi les plus élevées observées, atteignant 7,79 à 7,80 électrons pour Ru1 et Ru2, aux niveaux B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP. Ces valeurs

s'accompagnent d'occupations croissantes des orbitales 5p (jusqu'à 0,70 électron), et de contributions mesurables des orbitales 6p (0,26 électron) et 5d (0,04 électron). Cela suggère un mélange substantiel des orbitales métalliques avec celles des ligands, et un potentiel de délocalisation étendue à travers le complexe. Le complexe A2 présente des populations 4d légèrement plus faibles (7,56 à 7,59 électrons), mais montre une tendance similaire avec des augmentations de 5p (jusqu'à 0,69 électron) et des contributions modérées de 6p (jusqu'à 0,14 électron) aux niveaux théoriques les plus élevés. La distribution électronique ici indique une délocalisation moins marquée que dans A1, mais qui reste significative au-delà de la couche 4d. Dans le complexe A3, les centres de ruthénium maintiennent des occupations 4d élevées (7,76 à 7,82 électrons), accompagnées d'une augmentation notable des occupations 5p et 6p à mesure que le niveau théorique s'améliore. Au niveau PBE0/def2-TZVP, les populations 5p atteignent 0,41 électron et 6p atteint 0,34 électron, ce qui met en évidence la sensibilité accrue de ce fonctionnel aux effets subtils de délocalisation électronique. Le complexe A4 présente une structure électronique unique : bien que les populations 4d soient légèrement plus faibles (7,49 à 7,54 électrons), on observe l'émergence claire d'une composante 6s (0,29 électron) au niveau PBE0. Cela indique une redistribution particulière de la densité électronique, impliquant à la fois des orbitales de valence et diffuses, liée aux caractéristiques modifiées des liaisons métal-ligand dans ce complexe. Ainsi, Ru1 et Ru2 présentent des configurations quasiment identiques dans chaque système et à tous les niveaux de théorie, avec des écarts généralement inférieurs à 0,02 électron, ce qui renforce l'équivalence électronique des deux centres métalliques. L'inclusion des orbitales 5p, 6p, et dans certains cas 6s et 5d, souligne en outre l'importance des fonctions diffuses et des fonctionnels hybrides pour capturer pleinement l'étendue de la délocalisation électronique et des interactions de liaison dans les systèmes à métaux de transition.

**Tableau 4.** Configuration électronique naturelle des complexes binucléaires de ruthénium à base de Cp sélectionnés, calculée en utilisant trois niveaux de théorie : B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp.

Complexes	Atoms	Natural Electronic Configuration
A1	Ru1	<b>[core]5S(0.30)4d(7.79)5p(0.39)5d(0.04)6p(0.26)</b> <u>[core]5S(0.29)4d(7.78)5p(0.65)5d(0.04)</u> [core]5S(0.30)4d(7.80)5p(0.70)5d(0.03)6d(0.02)
		Ru2
	H (1-4)	
A2	Ru1	<b>[core]5S(0.22)4d(7.56)5p( 0.38)5d( 0.03)6p(0.14)</b> <u>[core]5S(0.25)4d(7.58)5p(0.63)5d(0.03)6p(0.01)</u> [core]5S(0.27)4d(7.59)5p(0.69)5d(0.03)6p(0.01)
		Ru2
	H	
A3	Ru1	<b>[core]5S(0.28)4d(7.76)5p(0.35)5d(0.03)6p(0.24)</b> <u>[core]5S(0.30)4d(7.80)5p(0.38)5d(0.04)6p(0.31)</u> [core]5S(0.31)4d(7.82)5p(0.41)5d(0.04)6p(0.34)
		Ru2
	H	
A4	Ru1	<b>[core]5S(0.29)4d(7.49)5p(0.46)5d(0.02)</b> <u>[core]5S(0.29)4d(7.52)5p(0.46)5d(0.03)</u> [core]4d(7.54)5p(0.51)6S(0.29)5d(0.03)
	Ru2	<b>[core]5S(0.29)4d(7.49)5p(0.46)5d(0.02)</b> <u>[core]5S(0.29)4d(7.52)5p(0.46)5d(0.03)</u> [core]4d(7.54)5p( 0.51)6S(0.29)5d(0.03)

De plus, les Figures III. 5 offrent une visualisation comparative des distributions orbitales 3D des HOMO et LUMO basées sur l'analyse NBO pour les complexes de ruthénium étudiés (A1 à A4), calculées à trois niveaux de théorie différents : B3LYP/LanL2DZ-6-31G(d,p), B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP, afin de confirmer les degrés de corrélation électronique et la précision des bases utilisées. La distribution tridimensionnelle des orbitales HOMO et LUMO illustre la nature des interactions métal-ligand, la délocalisation électronique, ainsi que les sites potentiels de réactivité chimique. Les complexes A1 et A3 présentent régulièrement des distributions HOMO et LUMO symétriques. Une telle symétrie orbitale est généralement corrélée à des environnements électroniques homogènes, favorisant une stabilité thermodynamique accrue et une réactivité constante. Cela suggère que A1 et A3 sont potentiellement bien adaptés aux transformations catalytiques nécessitant un comportement électronique équilibré et une réactivité non directionnelle. En revanche, les complexes A2 et A4 montrent une asymétrie marquée dans leurs distributions LUMO, particulièrement visible aux niveaux B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP. Cette asymétrie suggère la présence de régions électrophiles localisées, susceptibles de favoriser des interactions régiosélectives avec des substrats nucléophiles. Par conséquent, A2 et A4 pourraient présenter une réactivité plus sélective et potentiellement ajustable en fonction de l'environnement ligand et des conditions réactionnelles. Le choix du fonctionnel et de la base exerce une influence notable sur les caractéristiques orbitales observées. Au niveau B3LYP/LanL2DZ-6-31G(d,p) (Figure III.15), les orbitales HOMO et LUMO apparaissent plus confinées spatialement, mettant en évidence des interactions de liaison localisées et offrant une vue claire du recouvrement métal-ligand. Cependant, avec l'application de la base def2-TZVP plus étendue dans les fonctionnels B3LYP et PBE0 (Figures III.16 et III.17), les contours orbitaux deviennent plus délocalisés. Cela suggère une meilleure représentation du transfert de densité électronique, en particulier impliquant les orbitales d du métal et les systèmes  $\pi$  des ligands. Les résultats PBE0/def2-TZVP accentuent davantage la participation des orbitales p de haute énergie et des contributions centrées sur le métal, offrant une représentation plus précise de la flexibilité électronique propre à ces complexes binucléaires de ruthénium à base de Cp. Un autre aspect important de la caractérisation électronique concerne le comportement des atomes d'hydrogène coordonnés aux centres ruthénium. L'analyse de population naturelle révèle une occupation typique de l'orbitale 1s d'environ 0,8 électron, cohérente avec une liaison covalente classique, comme celles observées dans les interactions Ru-H terminales ou pontantes. Cependant, dans le complexe A2, une petite mais notable population 2s ( $\sim 0,01$  électron) est détectée. Cela pourrait indiquer la présence d'interactions non classiques, telles qu'une liaison agostique ou des

liaisons multicentriques polarisées impliquant des atomes métalliques ou de ligands voisins. Ces subtiles déviations électroniques appuient encore davantage l'asymétrie orbitale unique observée dans A2, soulignant son potentiel de réactivité spécialisée et d'interaction avec de petites molécules ou groupes fonctionnels.

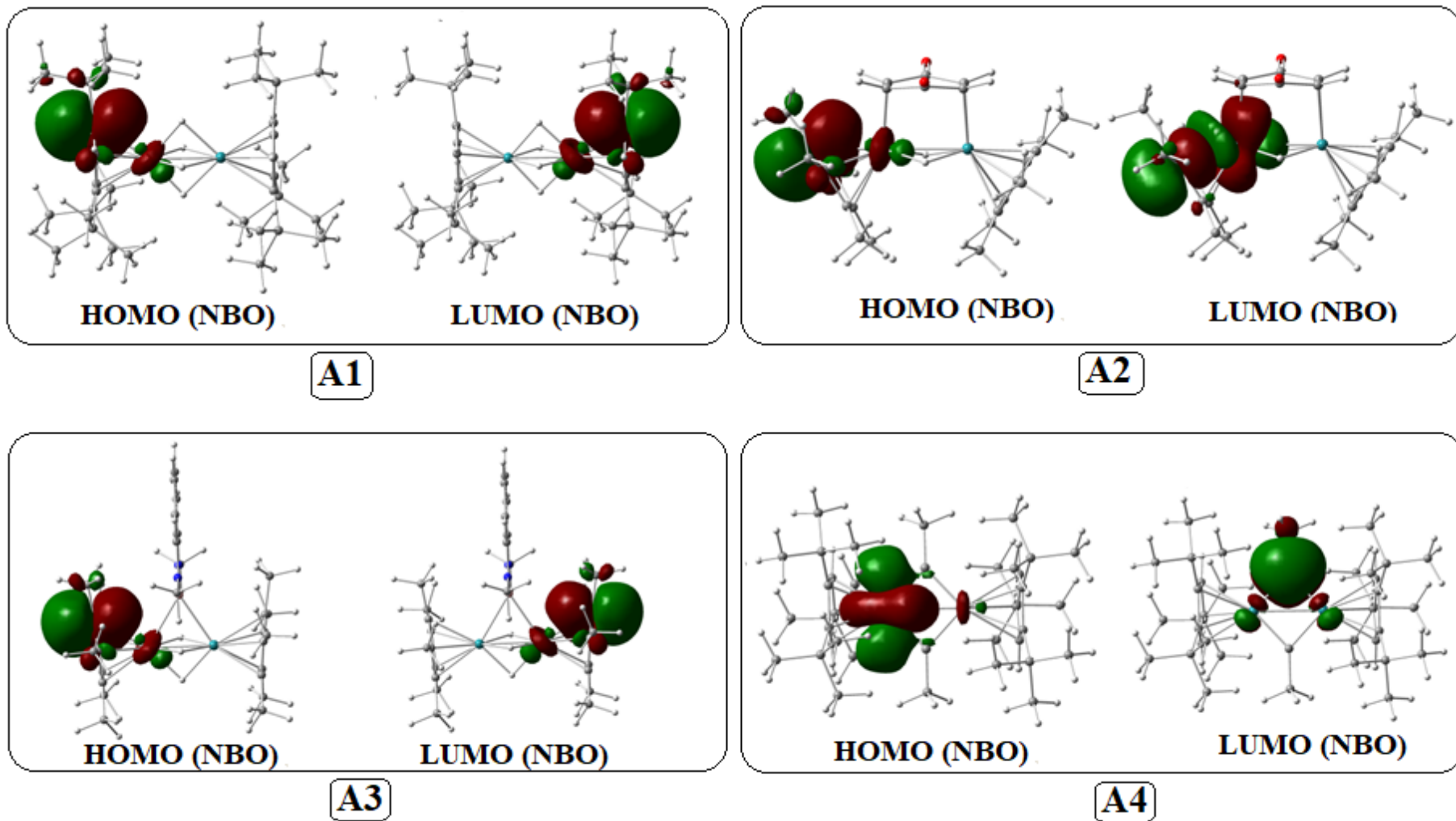
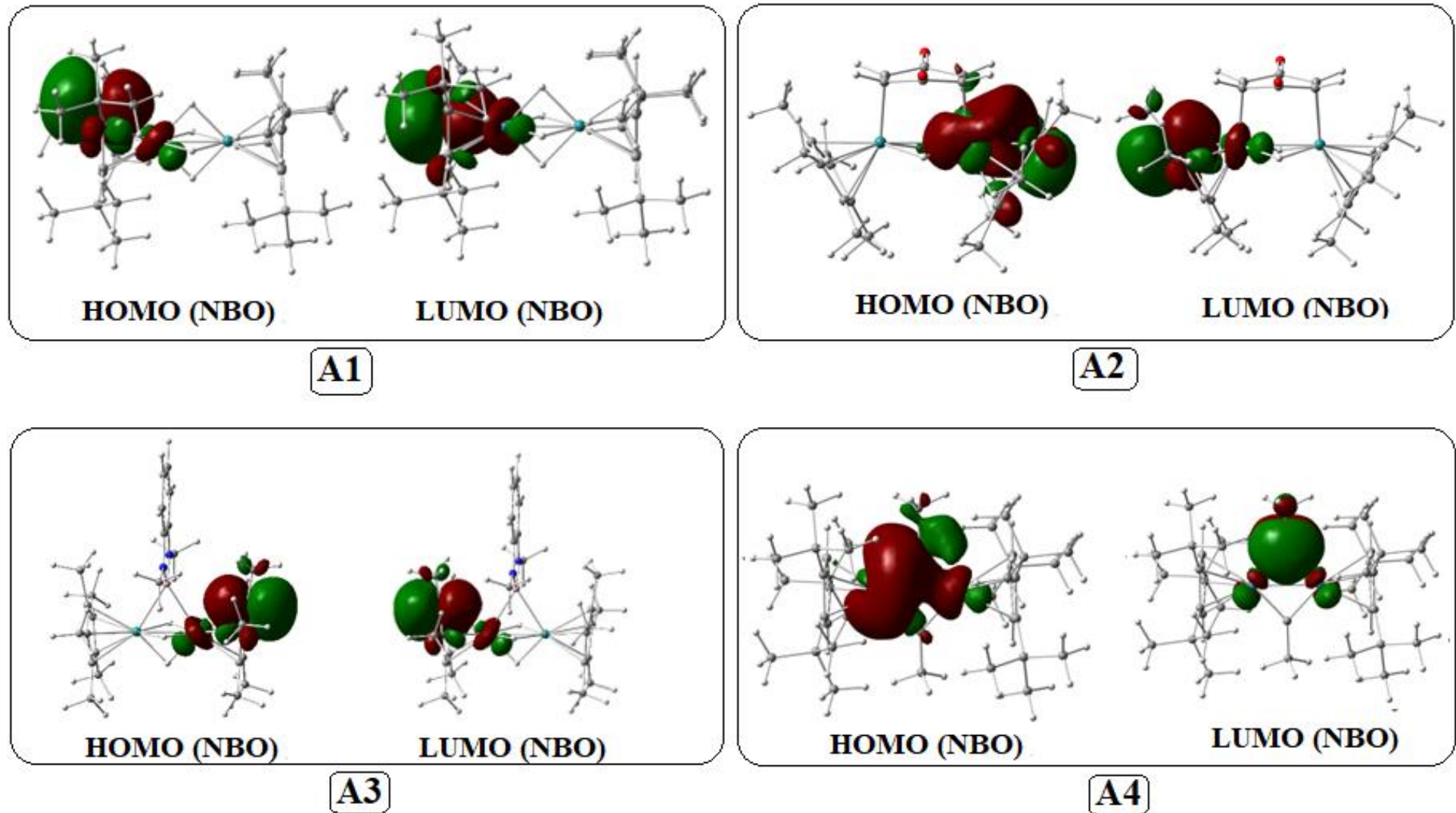
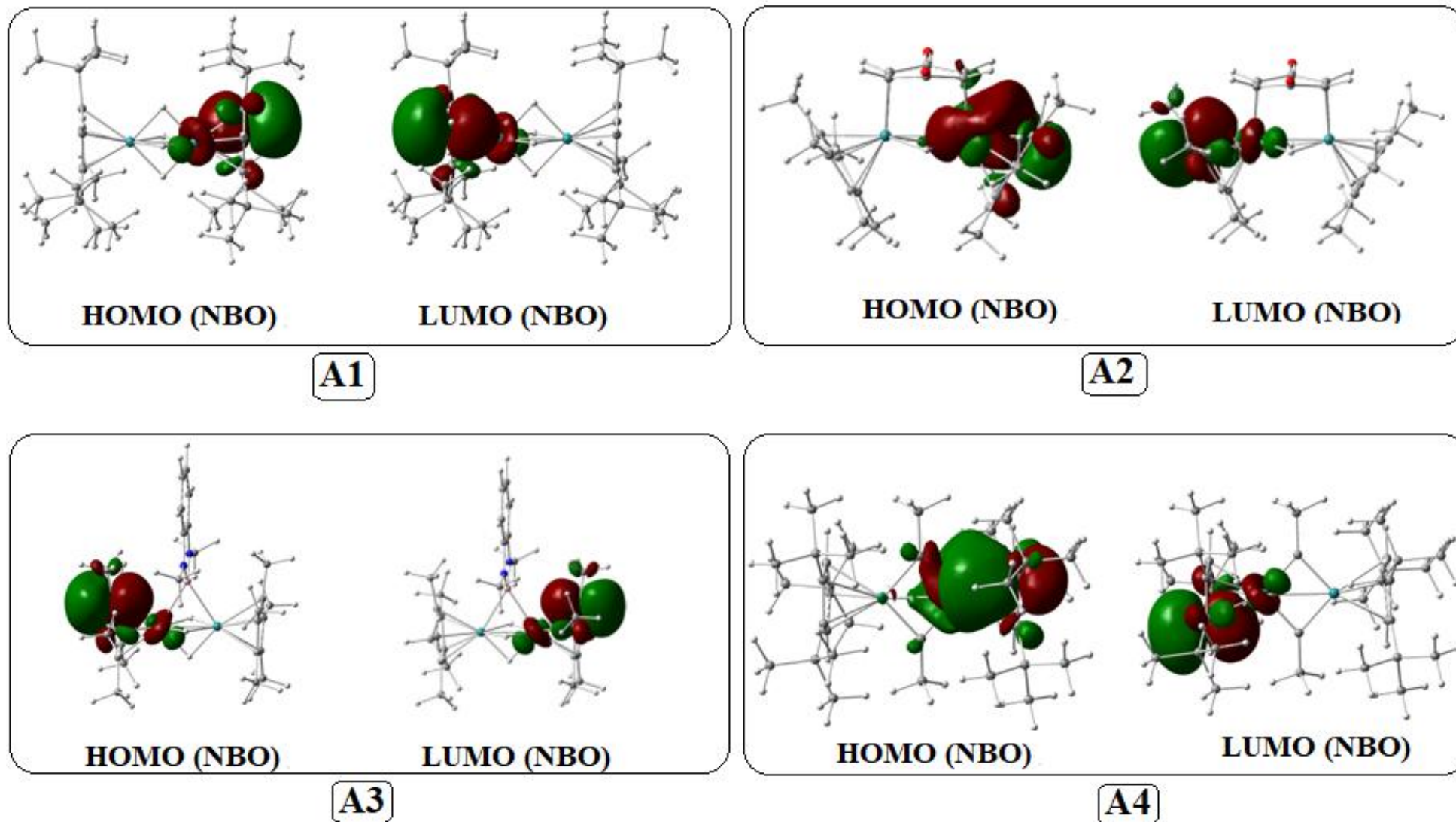


Figure III.15. La distribution des orbitales moléculaires HOMO et LUMO dans l'analyse NBO des complexes étudiés (A1-A4), calculée à B3LYP/Lan12dz-6-31g(d,p)



**Figure III.16.** La distribution des orbitales moléculaires HOMO et LUMO dans l'analyse NBO des complexes étudiés (A1-A4), calculée à B3LYP/def2tzvp



**Figure III.17.** La distribution des orbitales moléculaires HOMO et LUMO dans l'analyse NBO des complexes étudiés (A1-A4), calculée à PBE0/def2tzvp.

Ainsi, les caractéristiques électroniques observées dans ces complexes de ruthénium suggèrent un haut degré de modulabilité, régi à la fois par l'environnement ligand et la nature électronique du centre métallique. L'implication des orbitales d du ruthénium ainsi que des orbitales p de plus haute énergie dans la liaison, comme le confirment les données du Tableau 4 et de la Figure 5, met en évidence le rôle de l'hybridation orbitale dans la stabilisation de divers environnements de coordination. La symétrie des orbitales frontières joue un rôle déterminant dans le type de réactivité qu'un complexe peut exhiber, qu'il s'agisse de processus uniformes et non sélectifs, ou au contraire de transformations plus ciblées et sélectives. Ces informations sont particulièrement précieuses dans le contexte de la conception de catalyseurs, où le contrôle de la distribution électronique peut conduire à une activité accrue, une meilleure sélectivité, et une efficacité catalytique globale optimisée.

### **III-8. Conclusion**

Cette étude utilisant la DFT et la TD-DFT sur quatre complexes binucléaires de ruthénium hydride (A1–A4) a permis d'optimiser les géométries avec une grande précision, reproduisant les paramètres expérimentaux, en particulier les distances Ru–Ru et les angles clés. L'analyse des orbitales de frontière (FMO) a révélé que A1 présente la plus grande stabilité électronique (écart HOMO–LUMO de 4,60 eV), tandis que A2, avec un écart plus petit (2,84 eV), montre une réactivité accrue. A3 a le potentiel d'ionisation le plus bas, et A2 présente les meilleures propriétés en termes d'affinité électronique et d'électrophilicité. Les cartes MESP ont montré des régions nucléophiles dans A1 et A3, tandis que A2 a déplacé cette région vers les atomes d'oxygène du benzoquinone. L'analyse NBO a confirmé une forte occupation des orbitales 4d sur les centres Ru dans A1 et A3, avec une liaison agostique non classique observée dans A2. Les charges atomiques dérivées des calculs APT ont montré que les complexes A1–A3 possèdent des ponts hydride légèrement négatifs, tandis que A4 a des ponts  $\mu$ -CCH<sub>3</sub> avec des charges positives, suggérant une forte donation  $\sigma$ . Dans l'ensemble, les méthodes PBE0/def2-TZVP offrent la meilleure représentation de la polarisation et de la réactivité des complexes, fournissant ainsi des informations utiles pour leur potentiel en applications optiques et réactives.

### III-9. Références

- [1] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* 33 (2014) 289–301.
- [2] T. Takao, K. Akiyoshi, H. Suzuki, *Organometallics* 27 (2008) 4199–4206.
- [3] J.M. Murphy, J.D. Lawrence, K. Kawamura, C. Incarvito, J.F. Hartwig, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 13684–13685.
- [4] N.E. Schultz, Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J Phys Chem A* 109 (2005) 4388–4403.
- [5] K.N. Jarzemska, M. Kubsik, R. Kamiński, K. Woźniak, P.M. Dominiak, *Cryst Growth Des* 12 (2012) 2508–2524.
- [6] K.S. Sandhya, C.H. Suresh, *Dalton Transactions* 43 (2014) 12279–12287.
- [7] C.H. Suresh, G.S. Remya, P.K. Wiley *Interdiscip Rev Comput Mol Sci* 12 (2022) e1601.
- [8] S. Ilic, A. Alherz, C.B. Musgrave, K.D. Glusac, *Chem Soc Rev* 47 (2018) 2809–2836.
- [9] S. Aghazada, M.K. Nazeeruddin, *Inorganics* 2018, Vol. 6, Page 52 6 (2018) 52.
- [10] D. van der Westhuizen, J. Conradie, K.G. von Eschwege, *Electroanalysis* 32 (2020) 2838–2851.
- [11] W.P. Griffith, *Chem Soc Rev* 21 (1992) 179–185. <https://doi.org/10.1039/CS9922100179>.
- [12] O.S. Wenger, *Chemistry – A European Journal* 25 (2019) 6043–6052.
- [13] L. Zhang, M. Lei, Z. Cao, *ACS Catal* (2025) 2772–2784.
- [14] A. Maity, T.S. Teets, *Chem Rev* 116 (2016) 8873–8911.
- [15] E. Strub, D. Badea, J. Bruns, A. Frontera, N. Mayordomo, A. Sakhonenkova, M. Roca Jungfer, M. Wickleder, C. Yong, M. Zegke, *Eur J Inorg Chem* 28 (2025) e202400780.
- [16] R. Zhang, G. Deng, Z. Jiang, Y. Fan, Y. Guo, Z. Dong, W. Chen, B. Peng, F. Zhang, *Science China Chemistry* 2025 (2025) 1–21.
- [17] Q. Li, J. Zhang, T. Yu, J. Chen, G. Wang, Z. Shi, R. Zhuo, R. Wang, *Nanoscale* 17 (2025) 5629–5653.
- [18] B. Pfund, O.S. Wenger, *JACS Au* 5 (2025) 447.
- [19] M.M. Ebrahium, *Appl Organomet Chem* 37 (2023).
- [20] J. Joy, E.D. Jemmis, *Journal of Chemical Sciences* 131 (2019) 117.
- [21] M.M.C. Ferreira, E. Suto, *J Phys Chem* 96 (1992) 8844–8849.
- [22] J. Schulz, F. Uhlík, J.M. Speck, I. Císařová, H. Lang, P. Štěpnička, *Organometallics* 33 (2014) 5020–5032.
- [23] H. Yang, B. Xing, J. Zhao, G. Ma, *Polyhedron* 225 (2022) 116043..
- [24] S.J. Grabowski, *Chem Rev* 111 (2011) 2597–2625.
- [25] D Cremer, E Kraka, *Croatica Chemica Acta* 57 (1984) 1259–1281.
- [26] V.R. Hathwar, A.K. Paul, S. Natarajan, T.N. Guru Row, *J Phys Chem A* 115 (2011) 12818–12825..

- [27] R.F.W. Bader, H. Essén, *J Chem Phys* 80 (1984) 1943–1960.
- [28] J. Tomeček, S.T. Liddle, N. Kaltsoyannis, *ChemPhysChem* (2024) e202400816.
- [29] F.C. Asogwa, H. Louis, T.E. Gber, B.K. Isamura, S.A. Adalikwu, *Journal of Computational Biophysics and Chemistry* 23 (2024) 63–77.
- [30] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3488–3491.
- [31] B. Uno, N. Okumura, K. Seto, *Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 3064–3072.
- [32] I. Kaur, W. Jia, R.P. Kopreski, S. Selvarasah, M.R. Dokmeci, C. Pramanik, N.E. McGruer, G.P. Miller, *J Am Chem Soc* 130 (2008) 16274–16286.
- [33] S. Janani, H. Rajagopal, S. Muthu, S. Aayisha, M. Raja, *J Mol Struct* 1230 (2021) 129657.
- [34] N. Masnabadi, M.R. Thalji, H.S. Alhasan, Z. Mahmoodi, A. V. Soldatov, G.A.M. Ali, S, *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 4011 27 (2022) 4011.
- [35] U. Das, S. Shanavas, M. Jayaprakash, A. Senthil Kumar, R. Kushwaha, D. Mondal, S. Maity, P. Ghosh, B. Kar, S. Banerjee, P. Sudheer Shenoy, B. Bose, P. Paira, *J Med Chem* (2025).
- [36] N. Meriç, U. Işık, A. Dauletbakov, D. Zolotareva, A. Zazybin, M.Ş. Sever, V. Okumuş, N.E. Binbay, V. Binbay, C. Kayan, R. Güzel, M. Aydemir, *J Organomet Chem* 1023 (2025) 123410.
- [37] A.K. Mengele, C. Müller, D. Nauroozi, S. Kupfer, B. Dietzek, S. Rau, *Inorg Chem* 59 (2020) 12097–12110.
- [38] E. Villani, K. Sakanoue, Y. Einaga, S. Inagi, A. Fiorani, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 921 (2022) 116677.
- [39] S. Cerfontaine, L. Troian-Gautier, Q. Duez, J. Cornil, P. Gerbaux, B. Elias, *Inorg Chem* 60 (2021) 366–379.
- [40] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* 33 (2014) 289–301.
- [41] S. Tussupbayev, S.F. Vyboishchikov, *Organometallics* 26 (2007) 56–64.
- [42] E.P. Fowe, B. Therrien, G. Süß-Fink, C. Daul, *Inorg Chem* 47 (2008) 42–48.
- [43] J. Tomasi, M. Persico, *Chem Rev* 94 (1994) 2027–2094.
- [44] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem Rev* 88 (1988) 899–926.
- [45] N.E. Amraoui, A. Messaoudi, D. Hammoutène, *Inorg Chem Commun* 119 (2020) 108078.

## **Chapitre 4**

# **Propriétés Optiques et Réactivité des Complexes Binucléaires de Ruthénium : Une Analyse des Hydrures de Métaux de Transition**

## IV-1. Introduction

Les complexes binucléaires de ruthénium, notamment ceux comportant des ligands hydrides, suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optiques et électroniques exceptionnelles, ainsi que de leur réactivité remarquable dans divers processus chimiques. Ces complexes, qui présentent deux centres métalliques de ruthénium reliés par un ligand pont hydride, sont au cœur des recherches sur les matériaux à base de métaux de transition en raison de leur capacité à adopter des structures et des états électroniques uniques, influencés par la nature du ligand et la coordination métallique.

Les propriétés optiques, notamment les spectres d'absorption UV-Vis et la réponse non linéaire (NLO), sont particulièrement influencées par la distribution des électrons dans les orbitales moléculaires de ces complexes. La présence de ligands hydrides dans ces systèmes crée des interactions spécifiques entre les centres métalliques, ce qui peut engendrer des transitions électroniques intéressantes, notamment des transitions de type *Metal-to-Ligand Charge Transfer* (MLCT) et *Ligand-to-Metal Charge Transfer* (LLCT). Ces complexes sont également étudiés pour leur capacité à induire des phénomènes tels que la génération de deuxième harmonique et la modulation électro-optique, ce qui les rend prometteurs pour des applications dans la photophysique et l'électronique.

En plus des propriétés optiques, la réactivité des hydrures de ruthénium joue un rôle clé dans leur potentiel catalytique et dans des processus de transfert d'hydrogène. La capacité de ces complexes à interagir de manière contrôlée avec des molécules d'hydrogène et leur aptitude à faciliter des réactions de réduction ou d'oxydation en font des candidats idéaux pour des applications en catalyse, notamment dans les domaines de l'énergie et de la chimie organique.

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'analyse des propriétés optiques et de réactivité des complexes binucléaires de ruthénium hydride. En combinant des méthodes de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de spectres UV-Vis via TD-DFT, nous explorons les interactions électroniques entre les centres métalliques et les ligands, et comment ces interactions influencent la polarité, la polarisabilité, l'anisotropie et les hyperpolarisabilités. Nous analysons également comment ces propriétés se traduisent en comportements réactifs, en particulier pour les réactions impliquant des transferts d'hydrogène et d'électrons.

Ainsi, cette étude vise à approfondir notre compréhension des mécanismes électroniques et réactifs qui régissent ces complexes, en fournissant des informations cruciales pour leur application dans des domaines aussi divers que la catalyse, les matériaux optiques et les technologies énergétiques.

## IV-2. Analyse spectrale UV–Vis

L'analyse spectrale UV–Vis des complexes binucléaires de ruthénium hydride (A1, A2, A3 et A4) a été réalisée à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour l'état fondamental, suivie par des calculs de spectres d'absorption à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Ces approches ont été appliquées afin d'obtenir des informations détaillées sur les transitions électroniques et les propriétés optiques des complexes étudiés, comme proposé par Saha et al. [1] et Scalmani et al. [2]. Ces calculs ont été réalisés à différents niveaux théoriques, en utilisant trois jeux de bases distincts, à savoir B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp, dans un solvant polaire comme l'acétonitrile, qui est souvent utilisé dans les simulations pour mieux modéliser les conditions expérimentales des spectres UV–Vis.

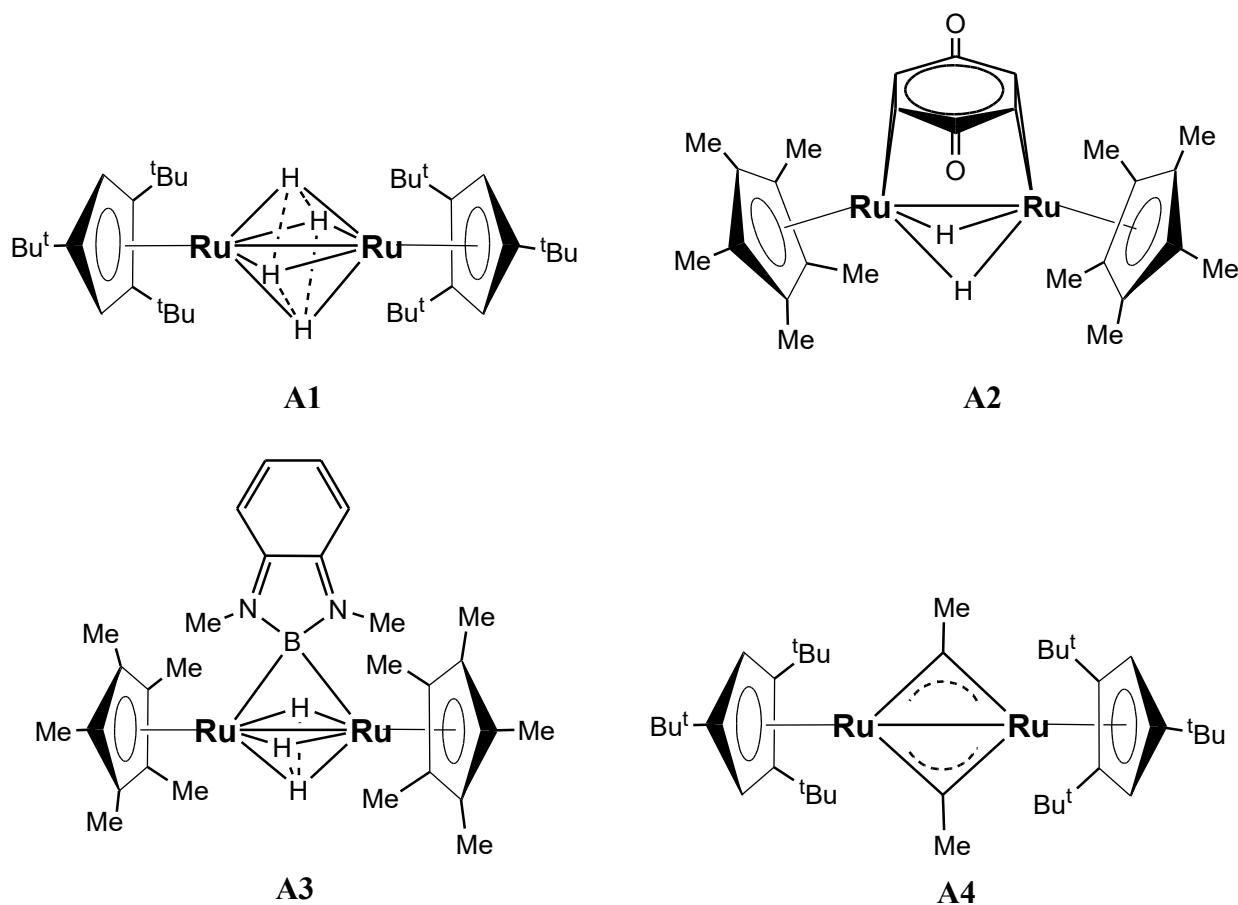


Schéma IV.1 : Représentations schématiques des complexes A1 à A4.

Les résultats obtenus ont permis de calculer les longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda_{\text{calc}}$ ) pour chaque complexe, ainsi que les énergies d'excitation correspondantes (exprimées en eV) et les forces d'oscillateur ( $f$ ), qui sont des indicateurs de l'intensité des transitions électroniques. Les principales transitions électroniques, ainsi que leur caractère, ont été analysées et résumées dans le **Tableau IV.1** pour le jeu de bases B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p). Ces transitions ont été identifiées comme étant dominées par des processus de transfert de charge métal-ligand (MLCT) et de transfert de charge ligand-métal (LLCT), en fonction de la configuration spécifique de chaque complexe. Ces résultats sont importants car les transitions MLCT et LLCT sont couramment observées dans les complexes de métaux de transition et peuvent avoir des applications dans des dispositifs optoélectroniques.

Pour une compréhension approfondie des variations de ces propriétés en fonction des différentes approches computationnelles, des résultats supplémentaires ont été fournis dans le **Tableau IV.2** et le **Tableau IV.3**. Ce tableau présente les valeurs des transitions électroniques obtenues avec les deux autres jeux de bases, B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp, et permet de comparer l'impact des différentes méthodes de calcul sur les résultats spectroscopiques. Les spectres UV-Vis simulés sont également illustrés dans les **Figures IV.1 et IV.2**, fournissant des visualisations supplémentaires des spectres d'absorption pour les complexes A1, A2, A3 et A4. Ces spectres ont permis de mettre en évidence les principales bandes d'absorption et d'analyser leur déplacement en fonction des variations dans le choix des méthodes théoriques.

De plus, une analyse plus approfondie des distributions des orbitales moléculaires de plus haut occupé (HOMO) et de plus bas non occupé (LUMO) a été réalisée. Les **Figures IV.3 et IV.4 et IV.5** présentent respectivement la distribution des orbitales HOMO et LUMO pour l'état fondamental et excité. Cette analyse est essentielle pour comprendre les mécanismes électroniques sous-jacents aux transitions d'absorption et pour déterminer comment les électrons sont transférés entre les centres métalliques et les ligands dans les complexes.

L'étude de ces transitions électroniques a également mis en évidence l'importance du choix du jeu de bases et de la fonctionnelle d'échange-corrélation dans la prédiction des énergies d'excitation et des forces d'oscillateur. En particulier, l'utilisation de la fonctionnelle PBE0/def2tzvp semble donner une description plus précise des propriétés optiques, en ligne avec les tendances observées dans les expérimentations.

Ainsi, l'analyse des spectres UV-Vis, soutenue par une comparaison détaillée des résultats de différentes méthodes computationnelles, fournit une compréhension plus riche des propriétés

optiques des complexes binucléaires de ruthénium, offrant ainsi des perspectives pour de futures applications dans le domaine de la photophysique et de l'optoélectronique.

**Tableau IV.1.** Transitions énergétiques UV-vis sélectionnées au niveau **TD-DFT/B3LYP** pour **A1**, **A2**, **A3** et **A4** dans l'acétonitrile, utilisant la méthode **TDDFT-B3LYP/Lan12dz/6-31g(d,p)**.

État excité sélectionné	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	Energy (eV)	Oscillator	Key Transitions	Character	
			strength (f)			
<b>A1</b>	$S0 \rightarrow S29$	<b>237.64</b>	<b>5.217</b>	<b>0.2284</b>	H-9→L (67.18%)	MC, MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S20$	<b>264.96</b>	<b>4.679</b>	<b>0.2328</b>	H-5→L (54.02%)	MC, MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S12$	<b>294.77</b>	<b>4.206</b>	<b>0.0978</b>	H-4→L (76.65%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , ILCT
	$S0 \rightarrow S1$	<b>535.59</b>	<b>2.315</b>	<b>0.0029</b>	H→L (88.87%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , ILCT
<b>A2</b>	$S0 \rightarrow S25$	<b>295.19</b>	<b>4.200</b>	<b>0.1007</b>	H-6→L+1 (64.79%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S13$	<b>313.53</b>	<b>3.954</b>	<b>0.1768</b>	H-1→L+1 (70.15%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S5$	<b>469.76</b>	<b>2.639</b>	<b>0.1268</b>	H-1→L (77.91%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT
<b>A3</b>	$S0 \rightarrow S26$	<b>269.67</b>	<b>4.597</b>	<b>0.1984</b>	H→L+7 (36.12%)	MC, MLCT, LLCT
	$S0 \rightarrow S23$	<b>282.09</b>	<b>4.395</b>	<b>0.2884</b>	H-7→L+1 (50.95%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ , MC, ILCT
	$S0 \rightarrow S22$	<b>282.77</b>	<b>4.385</b>	<b>0.2526</b>	H→L+4 (90.58%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S11$	<b>327.17</b>	<b>3.790</b>	<b>0.0895</b>	H-6→L (85.47%)	MC, MLCT, LLCT
<b>A4</b>	$S0 \rightarrow S20$	<b>280.44</b>	<b>4.421</b>	<b>0.0896</b>	H-3→L+3 (76.62%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S18$	<b>288.17</b>	<b>4.302</b>	<b>0.2018</b>	H-4→L+1 (20.76%)	
					H-2→L+3 (19.59%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT
					H-1→L+3 (26.38%)	
	$S0 \rightarrow S5$	<b>374.76</b>	<b>4.308</b>	<b>0.1407</b>	H-3→L (28.24%) H→L+2(15.18%)	ILCT, MC, MLCT

Where H = HOMO, L = LUMO, ILCT= Intra-Ligand Charge Transfer, MC =Metal Centered, MLCT =Metal-Ligand Charge Transfer, LLCT = Ligand-Ligand Charge Transfer.

**Tableau IV.2.** Transitions énergétiques UV-vis sélectionnées au niveau TD-DFT/B3LYP pour A1, A2, A3 et A4 dans l'acétonitrile, utilisant la méthode TDDFT-B3LYP/def2tzvp.

État excité sélectionné	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	Energy (eV)	Oscillator strength ( <i>f</i> )	Key Transitions	Character	
A1	$S0 \rightarrow S29$	236.91	5.234	0.778	H-5 $\rightarrow$ L+1 (21.98%) H-1 $\rightarrow$ L+4 (20.26%)	MC, MLCT, ILCT MLCT
	$S0 \rightarrow S26$	238.8	5.192	0.4008	H $\rightarrow$ L+5 (41.36%) H-5 $\rightarrow$ L+1 (14.63%)	MLCT MC, MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S14$	277.02	4.476	0.0888	H-4 $\rightarrow$ L (78.37%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , ILCT
	$S0 \rightarrow S1$	514.12	2.412	0.0033	H $\rightarrow$ L+1 (93.30%)	MC, MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S25$	269.90	4.556	0.1520	H-6 $\rightarrow$ L+1 (66.62%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
A2	$S0 \rightarrow S21$	284.11	4.364	0.1938	H-2 $\rightarrow$ L+1 (63.07%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S6$	413.66	2.997	0.1173	H-2 $\rightarrow$ L (93.78%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S26$	267.67	4.632	0.2026	H $\rightarrow$ L+6 (36.64%)	MLCT, LLCT
A3	$S0 \rightarrow S16$	295.15	4.200	0.1447	H $\rightarrow$ L+2 (83.93%)	MC, MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S11$	308.63	4.017	0.1767	H-5 $\rightarrow$ L (80.47%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S18$	283.33	4.376	0.3330	H-2 $\rightarrow$ L+3 (41.63%) H-4 $\rightarrow$ L+1 (14.90%)	MC, MLCT, $\pi \rightarrow \pi^*$ MC, MLCT, LLCT
A4	$S0 \rightarrow S11$	324.37	3.822	0.2059	H-3 $\rightarrow$ L (32.68%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT
	$S0 \rightarrow S5$	359.18	3.452	0.0411	H $\rightarrow$ L+2 (25.64%) H-6 $\rightarrow$ L (18.72%)	ILCT, MC, MLCT MC, MLCT, LLCT

Where H = HOMO, L = LUMO, ILCT = Intra-Ligand Charge Transfer, MC = Metal Centered, MLCT = Metal-Ligand Charge Transfer, LLCT = Ligand-Ligand Charge Transfer.

**Tableau VI.3.** Transitions énergétiques UV-vis sélectionnées au niveau TD-DFT/B3LYP pour A1, A2, A3 et A4 dans l'acétonitrile, utilisant la méthode TDDFT-PBE0/def2tzvp.

État excité sélectionné	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	Energy (eV)	Oscillator	Key Transitions	Character	
			strength ( <i>f</i> )			
A1	$S0 \rightarrow S28$	222.22	5.579	0.0617	H→L+6 (72.91%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S26$	227.57	5.497	1.1475	H-5→L(42.60%)	MC, MLCT
					H-1→L+2 (24.99%)	MC, MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S14$	258.53	4.796	0.0761	H-4→L+1 (75.59%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
$S0 \rightarrow S1$	479.08	2.588	0.0041	H→L (93.38%)	MC, MLCT	
A2	$S0 \rightarrow S25$	269.90	4.556	0.1520	H-6→L+1 (66.62%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S21$	284.11	4.364	0.1938	H-2→L+1 (63.07%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
	$S0 \rightarrow S6$	413.66	2.997	0.1173	H-2→L (93.78%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT, ILCT
A3	$S0 \rightarrow S26$	250.77	4.944	0.2344	H-7→L+1 (26.44%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S23$	256.35	4.837	0.0698	H-7→L+1 (32.52%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S11$	291.18	4.258	0.3063	H-6→L (48.95%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S1$	503.28	2.464	0.0655	H→L (77.87%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ , MC, MLCT
A4	$S0 \rightarrow S23$	249.75	4.964	0.0153	H-4→L+3 (45.89%)	MC, MLCT
					H-3→L+3 (42.82%)	MC, MLCT
	$S0 \rightarrow S18$	265.99	4.661	0.3900	H-2→L+3 (50.92%)	MC, $\pi \rightarrow \pi^*$ , MLCT
	$S0 \rightarrow S11$	301.02	4.119	0.2348	H-4→L (20.36%)	MC, MLCT
H-3→L (18.70%)					MC, MLCT	

Where H = HOMO, L = LUMO, ILCT= Intra-Ligand Charge Transfer, MC =Metal Centered, MLCT =Metal-Ligand Charge Transfer, LLCT = Ligand-Ligand Charge Transfer.

Les spectres UV-vis des complexes A1, A2, A3 et A4, présentés dans la Figure IV.1 et IV.2, révèlent des caractéristiques spectrales distinctes et des transitions électroniques spécifiques, apportant des informations précieuses sur leurs propriétés photophysiques. Pour le complexe A1, le niveau B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p) prédit deux transitions intenses à 237,64 nm (avec une énergie de transition de 5,217 eV) et 264,96 nm (4,679 eV), impliquant principalement des contributions de type métal-centrique (MC), transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) et transfert de charge intraligand (ILCT). En passant au niveau B3LYP/def2tzvp, la transition haute énergie reste presque inchangée (236,91 nm, 5,234 eV), mais sa force d'oscillateur augmente significativement, indiquant une excitation électronique plus intense. Un raffinement supplémentaire est observé avec la combinaison PBE0/def2tzvp, qui prédit une transition plus intense à 227,57 nm (5,497 eV) avec une force d'oscillateur remarquablement élevée ( $f = 1,1475$ ). Ces résultats mettent en évidence la sensibilité des transitions MLCT et ILCT dans A1 à la qualité du jeu de bases et au choix de la fonctionnelle, avec des transitions déplacées vers le bleu et une intensité d'absorption accrue à mesure que le niveau théorique est affiné. Dans le cas du complexe A2, la méthode B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p) révèle des absorptions marquées à 295,19 nm (4,200 eV) et 313,53 nm (3,954 eV), influencées par des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ainsi que des contributions MLCT et ILCT. Les énergies de transition au niveau B3LYP/def2tzvp se déplacent légèrement vers des énergies plus élevées, avec des transitions à 289,77 nm (4,279 eV) et 307,31 nm (4,035 eV). Le décalage le plus significatif se produit au niveau PBE0/def2tzvp, où les pics correspondants sont observés à 269,90 nm (4,556 eV) et 284,11 nm (4,364 eV), avec un décalage vers le bleu notable de la transition basse énergie à 413,66 nm (2,997 eV). L'amélioration du jeu de bases et l'utilisation d'une fonctionnelle hybride augmentent non seulement les forces d'oscillateur, mais révèlent aussi l'influence des effets de champ de ligand et de la stabilisation par le solvant sur les absorptions décalées vers le rouge, ce qui soutient le potentiel du complexe A2 pour des applications photoniques en lumière visible ou décalée vers le rouge.

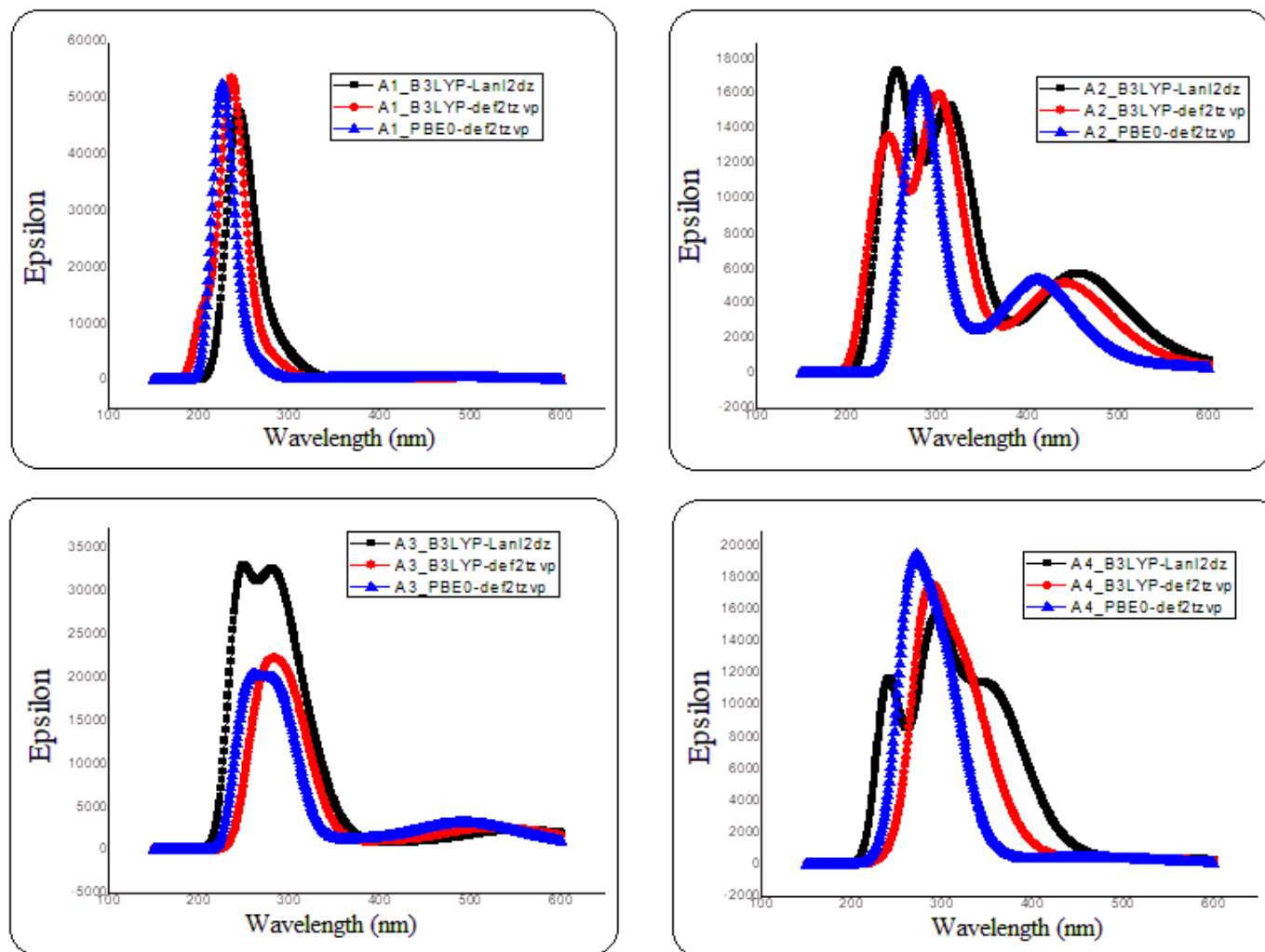


Figure IV.1. Spectres d'absorption électronique simulés utilisant la méthode TDDFT-(B3LYP/LanI2dz/6-31g(d,p), B3LYP/def2tzvp et PBE0/def2tzvp)..

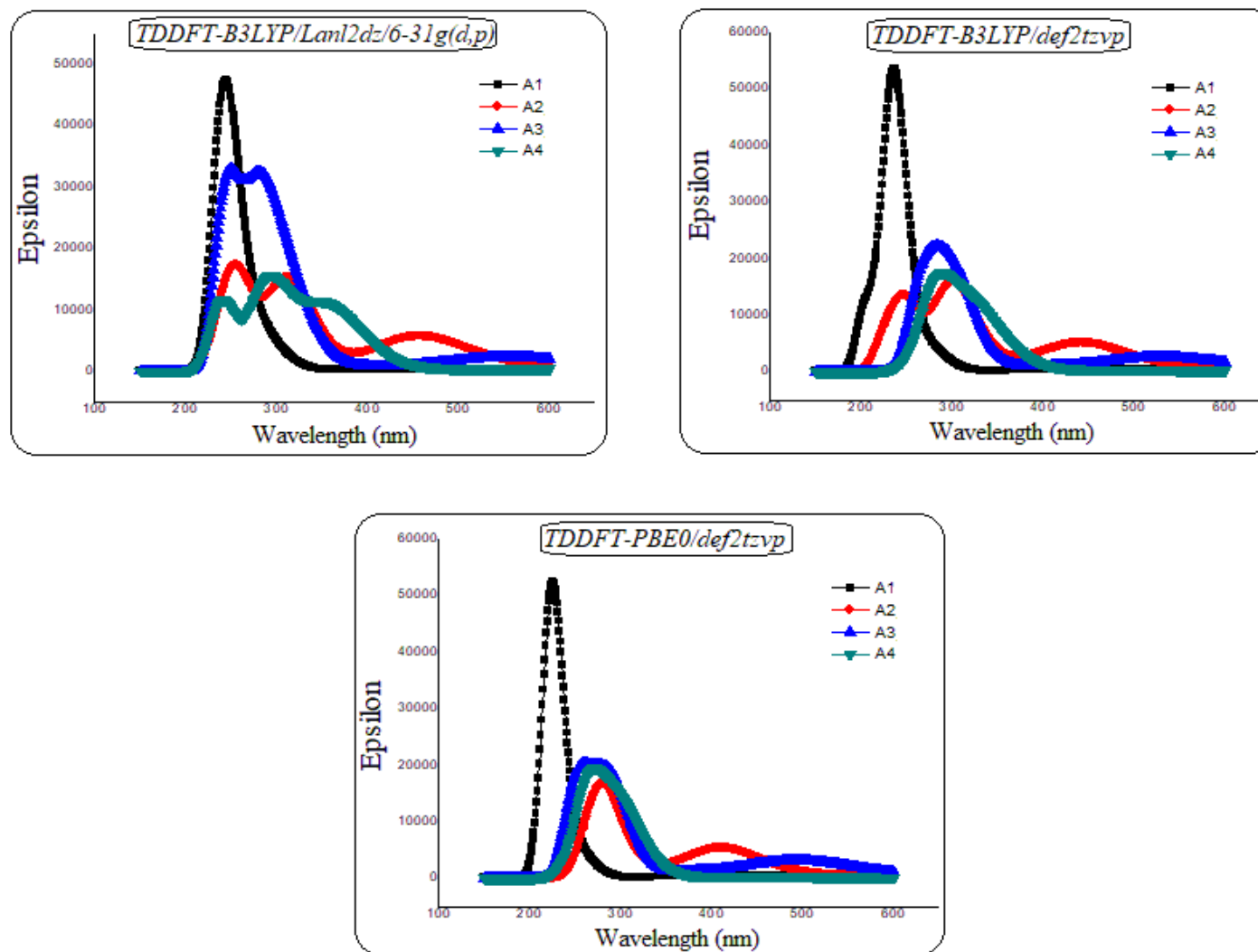


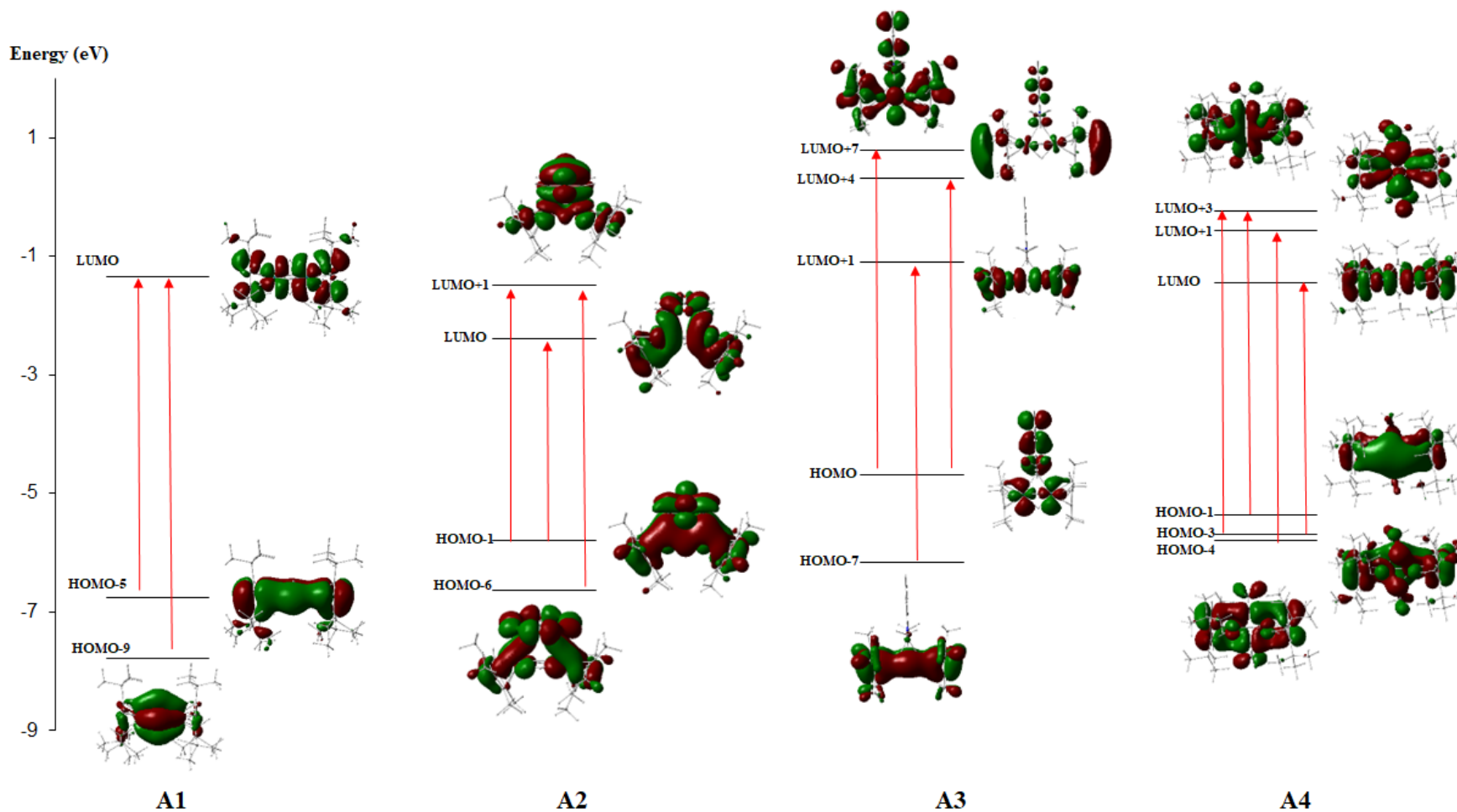
Figure IV.2. Spectres d'absorption électronique simulés pour A1, A2, A3 et A4 utilisant les méthodes TDDFT-B3LYP/Lan12dz/6-31g(d,p), TDDFT-B3LYP/def2tzvp et TDDFT-PBE0/def2tzvp..

Pour le complexe A3, les caractéristiques UV-vis présentent de fortes transitions MLCT (transfert de charge métal  $\rightarrow$  ligand) et LLCT (transfert de charge ligand  $\rightarrow$  ligand). Au niveau B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), les principales transitions apparaissent à 269,67 nm (4,597 eV) et 282,09 nm (4,395 eV), tandis que B3LYP/def2tzvp prédit des transitions similaires avec une énergie légèrement augmentée et des forces d'oscillateur modifiées. Au niveau PBE0/def2tzvp, les pics sont observés à 250,77 nm (4,944 eV) et 291,18 nm (4,258 eV), accompagnés d'une transition marquée à 503,28 nm (2,464 eV), absente ou plus faible dans les deux autres méthodes. Cela indique que A3 possède une réponse bi-régionale, absorbant à la fois dans l'UV et le visible, et que ses mécanismes de transfert de charge ne sont bien capturés qu'aux niveaux théoriques les plus avancés. L'amélioration de la fonctionnelle et du jeu de bases permet de révéler plus clairement les transitions LLCT et  $\pi \rightarrow \pi^*$ , soulignant la structure électronique délocalisée de A3. D'un autre côté, A4 présente une combinaison de transitions haute et basse énergie. Avec B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), les principales transitions apparaissent à 280,44 nm (4,421 eV) et 374,76 nm (4,308 eV), provenant de contributions MC, MLCT, ILCT et  $\pi \rightarrow \pi^*$ , reflétant sa structure électronique polyvalente et son potentiel photophysique. Au niveau B3LYP/def2tzvp, ces transitions subissent un léger décalage vers le bleu, et la force d'oscillateur pour la transition à 283,33 nm augmente considérablement à 0,3330, suggérant une capacité d'absorption lumineuse accrue. Avec PBE0/def2tzvp, les transitions sont encore déplacées vers le bleu à 249,75 nm (4,964 eV) et 265,99 nm (4,661 eV), avec un pic intense à 301,02 nm (4,119 eV), reflétant un changement de caractère et d'efficacité des transitions. La réponse de A4 selon les différents niveaux de calcul révèle une nature électronique flexible, faisant de lui un candidat solide pour des applications photoniques modulables. En comparant les spectres (au niveau B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p)), plusieurs tendances se dégagent. Par exemple, A1 et A3 montrent de forts processus MLCT et ILCT, ce qui suggère leur aptitude à des applications de récolte de lumière. Leurs fortes valeurs de force d'oscillateur et bandes d'absorption intenses renforcent leur potentiel en tant que chromophores efficaces. En revanche, A2 et A4 présentent des transitions significativement plus basse énergie, les positionnant comme candidats potentiels pour des applications nécessitant une absorption décalée vers le rouge. Il est à noter que des transitions telles que  $H \rightarrow L$  et  $H-4 \rightarrow L+3$  mettent en évidence le rôle des configurations électroniques et des interactions ligands-métal dans la dynamique du transfert de charge de ces complexes. De plus, l'effet stabilisateur de l'environnement solvant, évident dans les pics décalés vers le rouge de A2 et A4, souligne l'importance des interactions solvant-espèce dans la modulation des propriétés photophysiques.

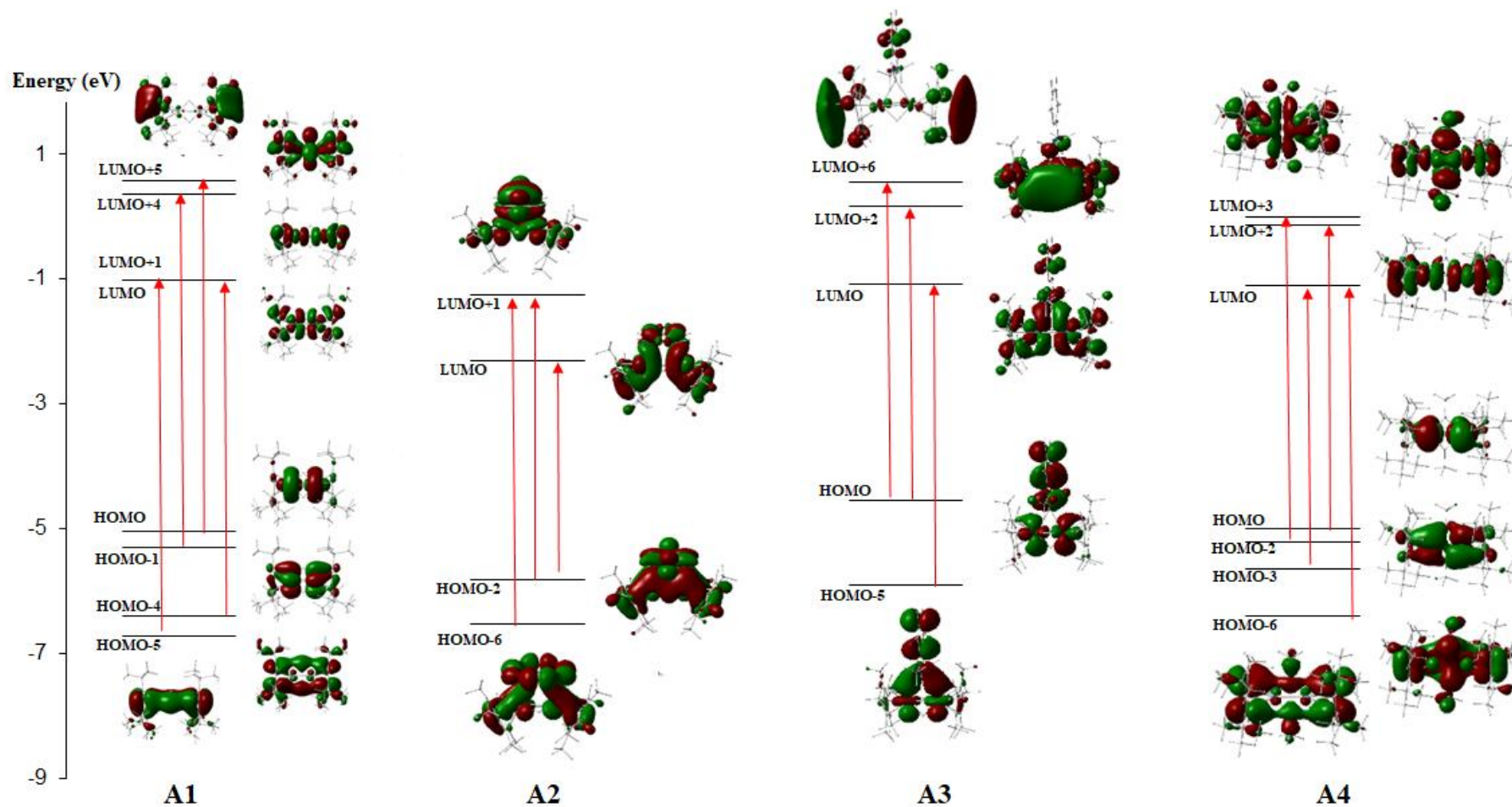
Ainsi, les spectres UV-vis simulés mettent en évidence la diversité des comportements photophysiques de ces complexes, gouvernés par des mécanismes tels que MLCT, ILCT, MC, LLCT

#### *Chapitre 4 : Propriétés Optiques et Réactivité des Complexes Binucléaires de Ruthénium*

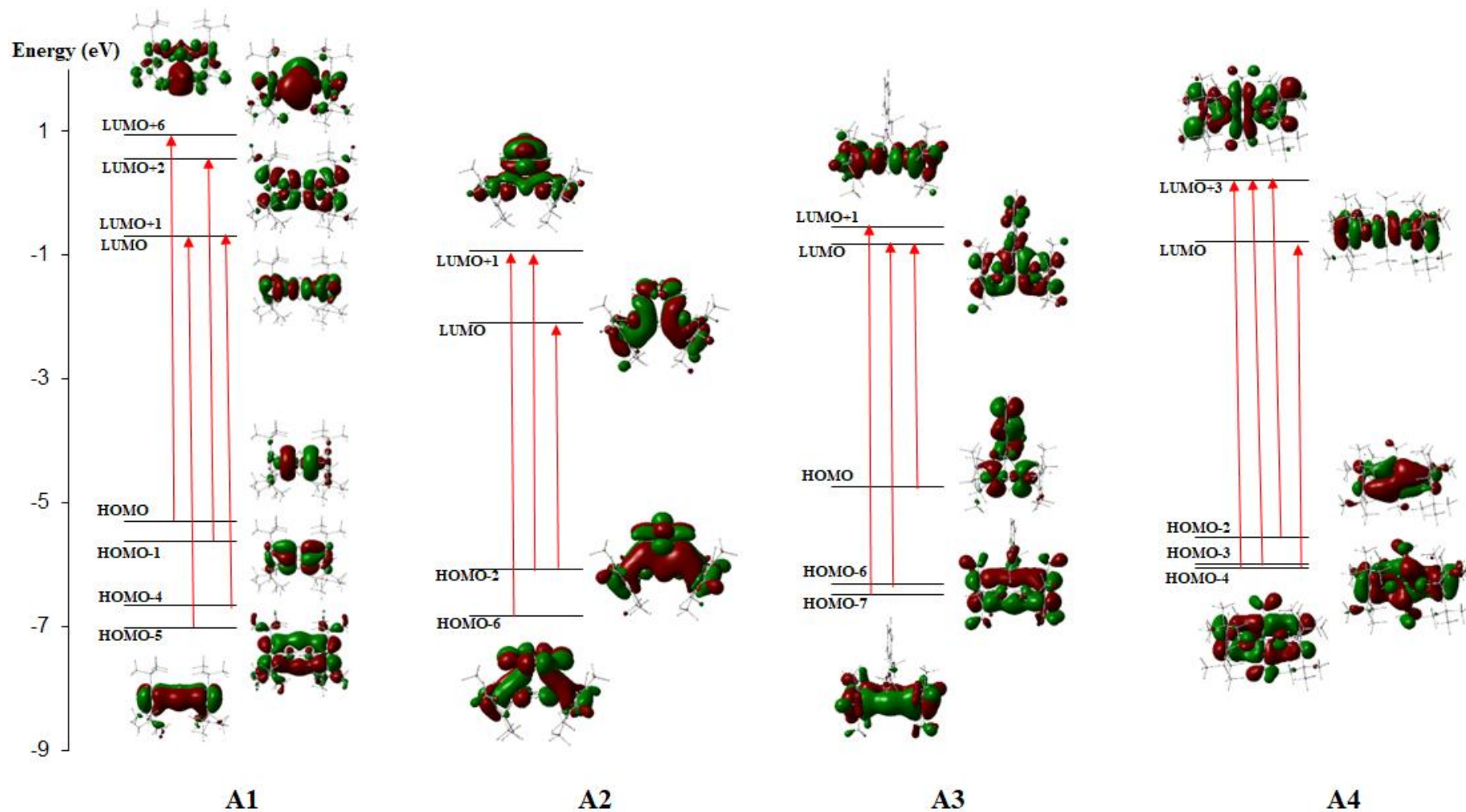
et  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Parmi eux, A1 ressort comme le meilleur candidat pour des applications de haute énergie et de récolte de lumière, grâce à ses transferts de charge intenses et efficaces. En parallèle, A2, avec ses processus de transfert de charge équilibrés, semble adapté aux applications en lumière rouge. Enfin, A3 et A4, avec leurs transitions mixtes MC et LLCT, offrent un potentiel multifonctionnel dans les dispositifs optiques et la catalyse. Les résultats soulignent également l'importance cruciale de la méthodologie computationnelle dans la prédiction précise des spectres électroniques. Pour les quatre complexes, l'utilisation du jeu de bases étendu def2tzvp et de la fonctionnelle hybride PBE0 conduit systématiquement à un décalage vers le bleu des transitions et à une augmentation des forces d'oscillateur, particulièrement dans les régions haute énergie.



**Figure IV.3.** Diagrammes des niveaux d'énergie représentant les transitions dominantes qui composent la bande d'absorption à plus basse énergie pour A1, A2, A3 et A4. Calculés au niveau B3LYP/Lan12dz-6-31g(d,p).



**Figure IV.4.** Diagrammes des niveaux d'énergie représentant les transitions dominantes qui composent la bande d'absorption à plus basse énergie pour **A1**, **A2**, **A3** et **A4**. Calculés au niveau B3LYP/def2tzvp.



**Figure IV.5.** Diagrammes des niveaux d'énergie représentant les transitions dominantes qui composent la bande d'absorption à plus basse énergie pour A1, A2, A3 et A4. Calculés au niveau PBE0/def2tzvp.

### IV-3. Propriétés Optiques Non Linéaires

Les propriétés optiques non linéaires (NLO) des molécules sont essentielles pour décrypter l'architecture moléculaire et l'assemblage des matériaux organiques [3–6]. Ces propriétés sont actuellement exploitées dans des technologies modernes telles que les communications et les processus informatiques [7,8]. Les effets NLO résultent de l'interaction entre des champs électromagnétiques et divers milieux, entraînant des modifications des champs incidents, notamment des décalages de phase, des variations de fréquence, des changements d'amplitude, ainsi que d'autres caractéristiques de propagation [9]. Par ailleurs, les phénomènes NLO sont au cœur de nombreuses fonctionnalités clés telles que la modulation optique, la commutation optique, la logique optique, la mémoire optique, et constituent les fondations des progrès réalisés en télécommunications, en traitement du signal, et en interconnexions optiques [10,11]. Par conséquent, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue une méthode largement utilisée pour étudier les propriétés NLO des matériaux inorganiques [10]. Les équations utilisées pour calculer le moment dipolaire total ( $\mu_{tot}$ ), la polarisabilité isotrope moyenne ( $\alpha$ ), l'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ), et la première hyperpolarisabilité ( $\beta_{tot}$ ) sont les suivantes [12]:

$$\mu_{tot} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2}}$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}$$

La polarisabilité moyenne et les tenseurs d'hyperpolarisabilité de premier ordre moyenne peuvent être obtenus à partir du fichier de sortie de Gaussian16 [13]. Ces valeurs ont été converties en unités standards à l'aide des facteurs de conversion suivants :

- 1 u.a. = 2,5412 Debye pour  $\mu$  (moment dipolaire),
- 1 u.a. =  $0,1482 \times 10^{-24}$  esu pour  $\alpha$  (polarisabilité),
- 1 u.a. =  $8,6393 \times 10^{-33}$  esu pour  $\beta$  (hyperpolarisabilité).

Le comportement optique non linéaire (ONL) d'une molécule est généralement évalué en comparant le moment dipolaire total ( $\mu_{tot}$ ) et l'hyperpolarisabilité moyenne de premier ordre ( $\beta_{tot}$ ) avec les valeurs correspondantes de l'urée [9,14], couramment utilisée comme valeur de référence à des fins comparatives.

D'après nos calculs, les valeurs de l'urée sont :

- $\mu_{\text{tot}} = 1,373$  Debye,
- $\alpha = 3,831 \text{ \AA}^3$ ,
- $\beta_{\text{tot}} = 0,3728 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ .

Afin d'évaluer les moments dipolaires des complexes A1, A2, A3 et A4 par rapport à ceux de l'urée, nous analysons la polarité de chaque système relativement à cette dernière. Le Tableau 6 résume les valeurs du moment dipolaire statique total ( $\mu$ ), de la polarisabilité moyenne ( $\alpha$ ), de l'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ), ainsi que de l'hyperpolarisabilité moyenne de premier ordre ( $\beta$ ) pour les quatre complexes (A1–A4).

Le moment dipolaire ( $\mu$ ), qui mesure la polarité moléculaire, fournit des informations sur la répartition de la charge électronique au sein d'une molécule. Parmi les quatre composés évalués, A2 présente systématiquement le moment dipolaire le plus élevé à tous les niveaux de calcul :

- 7,2788 D (B3LYP/LanL2DZ-6-31G(d,p)),
- 7,1235 D (B3LYP/def2-TZVP),
- 6,9573 D (PBE0/def2-TZVP).

Cela suggère une forte séparation des charges, pouvant favoriser son interaction avec des environnements polaires ou des champs électriques externes.

En revanche, A1 et A4 présentent des moments dipolaires très faibles, tous inférieurs à 0,23 D, ce qui indique une répartition des charges presque symétrique et une polarité nette minimale. A3 affiche des moments dipolaires modérés allant de 2,6869 à 2,7977 D, indiquant un certain degré de polarité, susceptible de le rendre modérément sensible aux champs électriques.

Les résultats sont cohérents entre les trois méthodes théoriques, ce qui renforce la fiabilité de ces valeurs calculées.

La polarisabilité moyenne ( $\langle\alpha\rangle$ ), qui reflète la capacité du nuage électronique d'une molécule à être déformé par un champ électrique externe, est la plus élevée pour A4 à tous les niveaux de calcul, avec des valeurs comprises entre  $79,310$  et  $76,034 \times 10^{-24}$  esu, ce qui suggère qu'A4 possède un système électronique fortement délocalisé. A1 suit de près, avec des valeurs comprises entre  $72,243$  et  $69,564 \times 10^{-24}$  esu, indiquant une réactivité électronique similaire.

A3 présente des valeurs intermédiaires (de 67,198 à 64,288  $\times 10^{-24}$  esu), tandis que A2 montre les polarisabilités les plus faibles de l'ensemble (57,675 à 54,671  $\times 10^{-24}$  esu).

Cette tendance ( $A4 > A1 > A3 > A2$ ) est constante quel que soit le niveau de calcul, montrant que A4 et A1 sont plus susceptibles de subir une déformation électronique, et donc potentiellement plus actifs dans des applications optiques dépendant de la polarisabilité.

L'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ) fournit des informations supplémentaires sur la nature directionnelle de cette réponse électronique. A4 présente les valeurs d'anisotropie les plus élevées, allant de 26,274 à 21,998  $\times 10^{-24}$  esu, indiquant une forte distorsion directionnelle du nuage électronique, une propriété favorable pour les matériaux optiques anisotropes.

A1 montre également des valeurs d'anisotropie notables (de 22,985 à 19,765  $\times 10^{-24}$  esu), tandis que A2 et A3 affichent des valeurs plus modérées (environ de 16,7 à 14,4  $\times 10^{-24}$  esu).

Ces résultats suggèrent que A4 et A1 pourraient être plus adaptés aux applications impliquant la biréfringence ou les interactions anisotropes lumière-matière.

L'analyse de la hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta$ ) pour les systèmes A1-A4 et l'urée met en évidence des différences significatives dans leurs propriétés optiques non linéaires (NLO). A3 présente une hyperpolarisabilité exceptionnellement élevée, avec des valeurs de 3737,17, 6985,231 et 5621,066  $\times 10^{-33}$  esu aux niveaux B3LYP/LanL2DZ, B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP, respectivement, ce qui en fait un excellent candidat pour les applications NLO telles que la génération de second harmonique et la modulation électro-optique.

A1 présente également une valeur relativement élevée de  $\beta$  au niveau B3LYP/LanL2DZ (3130,69  $\times 10^{-33}$  esu), mais cette valeur diminue de manière significative avec les méthodes plus précises, ce qui suggère que les valeurs initiales pourraient avoir été surestimées. A2 montre une hyperpolarisabilité croissante avec des méthodes plus avancées (de 619,21 à 1196,800  $\times 10^{-33}$  esu), ce qui reflète une réponse NLO fiable et progressivement améliorée.

En revanche, A4 affiche systématiquement les valeurs les plus basses de  $\beta$  à tous les niveaux (de 233,17 à 15,072  $\times 10^{-33}$  esu), indiquant un potentiel NLO limité malgré sa forte polarisabilité. Ainsi, A3 émerge comme le candidat le plus prometteur pour les applications optiques non linéaires en raison de son hyperpolarisabilité exceptionnelle et de son moment dipolaire modéré. A2, avec son moment dipolaire élevé et ses valeurs de  $\beta$  croissantes, pourrait être adapté aux applications où la séparation des charges et la polarisation sont cruciales. A4, bien qu'il soit moins prometteur en termes

#### *Chapitre 4 : Propriétés Optiques et Réactivité des Complexes Binucléaires de Ruthénium*

de réponse NLO, se distingue par sa forte polarisabilité et son anisotropie, suggérant un potentiel dans les matériaux optiques où ces propriétés sont recherchées. A1 présente des caractéristiques équilibrées, mais manque de cohérence à travers les méthodes pour être considéré comme un solide concurrent pour les applications NLO.

Les résultats soulignent également l'importance du choix de la méthode de calcul, les fonctionnels hybrides et les bases plus larges (PBE0/def2-TZVP) offrant des prédictions plus fiables et cohérentes pour les propriétés électroniques moléculaires.

**Tableau VI.4.** Les moments dipolaires  $\mu$  (D), la polarisabilité  $\alpha$  (esu), l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$  (esu) et la première hyperpolarisabilité  $\beta$  (esu) de A1-A4, calculés aux niveaux théoriques B3LYP/Lan12dz-6-31G(d,p), B3LYP/def1tzvp et PBE0/def2tzvp, respectivement.

Parameters	A1	A2	A3	A4
$\mu_x$	0.1138/-0.0002/-0.0001	-0.0003/ -0.0000/0.0000	0.1022/2.7977/-2.7975	0.0000/ 0.0001/-0.0000
$\mu_y$	0.1326/0.2198/0.2081	7.2788/7.1235/6.9573	-2.6849/0.0015/0.0068	0.1598/ 0.1635/0.2309
$\mu_z$	-0.0046/0.0026/0.0005	0.0001/0.0001/0.0001	0.0150/0.0011/0.0010	0.0003/ 0.0002/0.0001
$\mu_{tot}$ (D)	0.1748/ 0.2198/0.2081	7.2788/7.1235/6.9573	2.6869/2.7977/2.7975	0.1598/0.1635/0.2309
$\alpha_{xx}$	587.419/573.842/554.505	463.271/450.765/611.746	479.595/495.174/486.737	653.189/635.160/611.746
$\alpha_{xy}$	0.100/0.001/-0.001	0.001/-0.001/-0.000	-0.801/0.010/-0.082	-0.003/-0.000/-0.000
$\alpha_{yy}$	460.364/455.201/449.958	364.913/357.806/469.850	501.381/463.448/446.420	481.390/475.870/469.450
$\alpha_{xz}$	1.593/1.416/1.166	1.682/1.511/0.111	-0.785/0.001/0.003	0.536/0.336/0.111
$\alpha_{yz}$	0.015/0.003/0.000	-0.000/-0.000/0.000	-0.041/-0.812/1.512	0.005/0.003/0.000
$\alpha_{zz}$	414.624/409.692/404.326	339.323/331.967/457.545	379.305/373.433/368.221	470.879/464.500/457.545
$\langle\alpha\rangle$	487.469/479.578/469.597	389.169/380.179/368.900	453.427/444.018/433.793	535.153/525.177/513.047
$\langle\alpha\rangle$ (esu) x $10^{-24}$	72.243/71.066/69.564	57.675/56.337/54.671	67.198/65.797/64.288	79.310/77.823/76.034
$\Delta\alpha$	155.094/146.806/133.369	113.378/108.249/97.148	112.789/109.394/104.404	177.291/165.269/148.432
$\Delta\alpha$ (esu) x $10^{-24}$	22.985/21.754/19.765	16.803/16.041/14.397	16.715/16.211/15.473	26.274/24.490/21.998
$\beta_{xxx}$	389.525/0.875/-0.110	-0.055/0.083/0.096	-15.374/737.009/602.645	0.205/0.017/-0.006
$\beta_{xxy}$	67.758/77.420/72.104	-218.625/-135.962/-96.591	141.589/-0.436/1.325	90.927/74.011/68.060
$\beta_{xyy}$	-19.503/0.007/-0.011	-0.045/-0.006/0.018	33.306/5.735/-5.843	-0.016/0.001/0.006
$\beta_{yyy}$	114.913/157.018/150.466	14.258/86.717/89.158	-571.485/-0.318/-0.517	90.172/113.788/104.700
$\beta_{xxz}$	3.695/0.081/0.006	0.079/-0.003/-0.023	-0.128/-0.045/0.069	-0.088/-0.032/0.009
$\beta_{xyz}$	13.565/18.162/19.848	-12.705/-8.932/-7.109	3.346/-3.651/-6.996	14.847/21.176/20.738
$\beta_{yyz}$	-0.957/-0.014/0.006	0.030/0.010/0.012	1.678/-0.031/0.004	0.012/0.003/-0.002
$\beta_{xzz}$	-8.554/-0.030/-0.006	0.029/0.017/0.015	-0.893/65.797/53.837	0.012/0.003/-0.003
$\beta_{yzz}$	-156.997/-182.060/-176.498	132.693/163.312/145.963	-2.341/0.003/0.151	-154.109/-186.055/-176.676
$\beta_{zzz}$	-2.196/0.178/-0.087	0.003/0.002/-0.033	0.549/-0.016/-0.059	0.037/0.020/-0.007
$\beta_{tot}$	362.378/52.385/46.072	71.674/114.168/138.530	432.578/808.541/650.939	26.990/1.475/3.916
$\beta_{tot}$ (esu)x $10^{-33}$	3130.69/452.573/398.034	619.21/986.328/1196.800	3737.17/6985.231/5621.066	233.17/15.072/33.828

#### **IV-4. Conclusion**

Les simulations TD-DFT des spectres UV-Vis en acétonitrile ont montré des réponses photophysiques marquées. A1 présente des absorptions intenses à 237,64 nm et 264,96 nm, décalées à 227,57 nm au niveau PBE0/def2-TZVP. A2 affiche des transitions red-shiftées, tandis qu'A3 montre une absorption à double région, avec une forte transition visible à 503,28 nm et des pics UV à 250,77 nm, indiquant des transitions MLCT et LLCT. A4 présente des transitions haute et basse énergie, avec une forte intensité oscillatoire à 283,33 nm. Les propriétés optiques non linéaires ont révélé que A2 a le plus grand moment dipolaire ( $\mu = 6,9573\text{--}7,2788$  D), suggérant une forte polarité. A4 se distingue par la plus grande polarisabilité ( $\langle\alpha\rangle = 76,03\text{--}79,31 \times 10^{-24}$  esu) et anisotropie ( $\Delta\alpha = 21,99\text{--}26,27 \times 10^{-24}$  esu). A3 présente la plus grande hyperpolarisabilité du premier ordre, surpassant l'urée par un facteur de plus de 15, tandis qu'A4 montre la plus faible réponse NLO. A2 montre une tendance croissante dans  $\beta_{\text{Tot}}$  (de 619,21 à  $1196,80 \times 10^{-33}$  esu).

#### **IV-5. References**

- [1] D. Saha, S. Das, S. Karmakar, S. Dutta, S. Baitalik, RSC Adv 3 (2013) 17314.
- [2] G. Scalmani, M.J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, J Chem Phys 124 (2006).
- [3] R. Medishetty, J.K. Zaręba, D. Mayer, M. Samoć, R.A. Fischer, Chem Soc Rev 46 (2017) 4976–5004.
- [4] S. Nadeem, A. Anwar, M. Usman Khan, A.U. Hassan, K. Abdullah Alrashidi, J Mol Liq 411 (2024) 125730.
- [5] L.R. Mingabudinova, V. V. Vinogradov, V.A. Milichko, E. Hey-Hawkins, A. V. Vinogradov, Chem Soc Rev 45 (2016) 5408–5431.
- [6] M. Ashfaq, M. Nawaz Tahir, K.S. Munawar, R. Behjatmanesh-Ardakani, H. Kargar, J Mol Struct 1261 (2022) 132952.
- [7] P. V. Kolinsky, Optical Engineering 31 (1992) 1676.
- [8] D.F. Eaton, Science (1979) 253 (1991) 281–287.
- [9] Y.-X. Sun, Q.-L. Hao, W.-X. Wei, Z.-X. Yu, L.-D. Lu, X. Wang, Y.-S. Wang, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 904 (2009) 74–82.
- [10] C. Andraud, T. Brotin, C. Garcia, F. Pelle, P. Goldner, B. Bigot, A. Collet, J Am Chem Soc 116 (1994) 2094–2102.
- [11] A. Midoune, A. Messaoudi, Comptes Rendus. Chimie 23 (2020) 143–158.
- [12] A. Alparone, The Scientific World Journal 2013 (2013).
- [13] M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019., (2019).
- [14] S. Serin, Ö. Doğan Ulu, Mol Phys 122 (2024).

## Conclusion Générale

Une étude approfondie utilisant la DFT et la TD-DFT a été menée sur quatre complexes binucléaires de ruthénium hydride pontés par Cp\* (A1–A4) en utilisant trois approches computationnelles : B3LYP/LanL2DZ-6-31G(d,p), B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP. Les géométries optimisées ont reproduit les paramètres expérimentaux avec une grande précision, les distances des liaisons Ru–Ru variant de 2,46 Å à 2,79 Å et des écarts dans une plage de  $\pm 0,10$  Å. Les longueurs de liaison Ru–Cp\* ont été surestimées de 0,03 à 0,11 Å, tandis que les angles clés tels que Ru–( $\mu$ -H)–Ru ont été modélisés avec une erreur de  $\pm 3^\circ$ , avec une erreur de  $< 0,1^\circ$  pour A4 au niveau PBE0/def2-TZVP.

L'analyse des orbitales moléculaires de frontière (FMO) a révélé que A1 possède le plus grand écart énergétique HOMO–LUMO (4,60 eV, PBE0/def2-TZVP), indiquant une forte stabilité électronique, tandis que A2 présente le plus petit écart (2,84 eV, B3LYP/LanL2DZ), suggérant une réactivité élevée. A3 a montré le potentiel d'ionisation le plus bas (4,39–4,74 eV), et A2 a présenté la plus grande affinité électronique (jusqu'à 2,32 eV), l'électronégativité ( $\chi = 3,74$  eV) et l'électrophilicité ( $\omega = 2,278$  eV). Les descripteurs globaux ont également indiqué que A2 est le complexe le plus souple et le plus réactif, avec  $\eta = 1,42$ – $1,62$  eV et  $S = 0,309$ – $0,352$  eV<sup>-1</sup>. Les cartes de potentiel électrostatique moléculaire (MESP) ont mis en évidence des hydrides nucléophiles dans A1 et A3, tandis que A2 a montré un déplacement de la région nucléophile vers les atomes d'oxygène du benzoquinone. A4 a montré des régions nucléophiles ou électrophiles minimales.

L'analyse NBO a confirmé une occupation élevée des orbitales 4d sur les centres Ru (7,49–7,82 e), A1 et A3 montrant les valeurs les plus élevées. A2 a présenté une liaison agostique non classique, indiquée par un faible caractère hydrogène 2s ( $\sim 0,01$  e), tandis que A1 et A4 ont montré de fortes interactions Ru–Ru et Ru–H dans les cartes de densité électronique et Laplacienne.

Les simulations TD-DFT des spectres UV–Vis dans l'acétonitrile ont révélé de fortes réponses photophysiques. Pour A1, des absorptions intenses ont été observées à 237,64 nm (5,217 eV,  $f = 0,6947$ ) et 264,96 nm (4,679 eV,  $f = 0,5325$ ), décalées vers 227,57 nm (5,497 eV,  $f = 1,1475$ ) au niveau PBE0/def2-TZVP. A2 a montré des transitions red-shiftées à 295,19 nm (4,200 eV) et 313,53 nm (3,954 eV), se décalant vers 269,90 nm (4,556 eV) et 284,11 nm (4,364 eV) à des niveaux plus élevés. A3 a présenté une absorption à double région, incluant une forte transition

visible à 503,28 nm (2,464 eV) et des pics UV à 250,77 nm (4,944 eV), indiquant des transitions MLCT et LLCT. A4 a montré des transitions à la fois haute et basse énergie, y compris des absorptions à 280,44 nm (4,421 eV) et 374,76 nm (4,308 eV), et une forte intensité oscillatoire ( $f = 0,3330$ ) à 283,33 nm.

Les propriétés optiques non linéaires ont été évaluées via les moments dipolaires ( $\mu$ ), les polarisabilités moyennes ( $\alpha$ ), l'anisotropie ( $\Delta\alpha$ ) et les hyperpolarisabilités du premier ordre ( $\beta_{\text{tot}}$ ). A2 a eu le plus grand moment dipolaire parmi toutes les méthodes ( $\mu = 6,9573\text{--}7,2788$  D), suggérant une forte polarité. A4 a eu la plus grande polarisabilité ( $\langle\alpha\rangle = 76,03\text{--}79,31 \times 10^{-24}$  esu) et anisotropie ( $\Delta\alpha = 21,99\text{--}26,27 \times 10^{-24}$  esu), tandis que A1 a également montré des valeurs significatives ( $\langle\alpha\rangle = 69,56\text{--}72,24 \times 10^{-24}$  esu ;  $\Delta\alpha = 19,76\text{--}22,98 \times 10^{-24}$  esu). A3 a présenté la plus grande hyperpolarisabilité du premier ordre avec des valeurs  $\beta_{\text{Tot}}$  de 3737,17, 6985,23 et  $5621,07 \times 10^{-33}$  esu aux niveaux B3LYP/LanL2DZ, B3LYP/def2-TZVP et PBE0/def2-TZVP, respectivement, surpassant l'urée par un facteur supérieur à 15. A2 a montré une tendance croissante dans  $\beta_{\text{Tot}}$  (de 619,21 à  $1196,80 \times 10^{-33}$  esu), tandis que A4 a montré la plus faible réponse NLO ( $15,07\text{--}233,17 \times 10^{-33}$  esu).

Les charges atomiques dérivées de l'APT ont fourni des informations détaillées sur la structure électronique des complexes bimétalliques de ruthénium basés sur Cp, A1–A4, révélant comment les ligands ponts et les méthodes computationnelles influencent la distribution des charges. Les centres Ru affichent des charges négatives de manière constante, avec une négativité croissante de B3LYP/Lanl2dz à PBE0/def2-TZVP, indiquant une localisation accrue des électrons et un caractère nucléophile à des niveaux théoriques plus élevés. Les ponts hydride dans A1–A3 affichent des charges proches de zéro à légèrement négatives, suggérant un partage modéré des électrons et une implication potentielle dans la réactivité de transfert d'hydrogène. En revanche, les ponts  $\mu\text{-CCH}_3$  dans A4 possèdent des charges significativement positives, confirmant un effet fort de  $\sigma$ -donation et de polarisation des ligands. Les ligands  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C}$  acceptant les  $\pi$  dans A2–A3 soutiennent une donation partielle du métal vers le ligand, tandis que le centre de bore hautement positif dans A3 améliore l'asymétrie électronique, cruciale pour l'activité optique non linéaire (NLO). Ces tendances restent qualitativement cohérentes à travers toutes les méthodes, bien que PBE0/def2-TZVP offre la représentation la plus raffinée de la polarisation et de la réactivité.

**Résumé :** Ce travail retrace les fondements de la chimie organométallique, en mettant l'accent sur les concepts clés tels que la règle des 18 électrons et l'analogie isolobale, indispensables à la compréhension des complexes de coordination et de leur stabilité. Ces notions permettent d'interpréter les comportements électroniques des systèmes étudiés. La thèse s'est centrée sur une étude théorique approfondie de quatre complexes binucléaires Cp\*-hydride de ruthénium (A1–A4), en recourant aux méthodes DFT et TD-DFT. L'optimisation géométrique via trois approches computationnelles a montré une bonne concordance avec les données expérimentales. L'analyse des orbitales frontières a révélé A1 comme le plus stable et A2 comme le plus réactif ; A3 présente la plus faible énergie d'ionisation, tandis qu'A2 se distingue par une forte électrophilicité. L'analyse NBO a mis en évidence une occupation électronique élevée sur les centres Ru, avec des interactions caractéristiques telles qu'une liaison agostique dans A2 et des liaisons Ru–Ru/Ru–H marquées dans A1 et A4. Les spectres UV-Vis simulés ont révélé des transitions MLCT et LLCT notables, notamment dans A3. En optique non linéaire, A3 affiche une hyperpolarisabilité exceptionnelle, bien supérieure à celle de l'urée ; A2 se distingue par un moment dipolaire élevé et A4 par une forte polarisabilité. L'étude des charges atomiques a montré l'influence significative des ligands et des méthodes utilisées sur la distribution électronique. L'ensemble des résultats met en évidence l'impact déterminant de l'environnement structural et électronique sur les propriétés optiques et réactives des complexes, ouvrant ainsi des perspectives pour la conception de matériaux fonctionnels à base de ruthénium.

**Mots clés :** Chimie Organométallique, Complexes binucléaires de ruthénium, DFT / TD-DFT, Analyse NBO , NLO

**Abstract :** This work begins by outlining the foundations of organometallic chemistry, with a focus on key concepts such as the 18-electron rule and isolobal analogy, which are essential for understanding coordination complexes and predicting their stability. These principles provide the theoretical framework needed to interpret the electronic behavior of the systems studied. The thesis presents a comprehensive theoretical investigation of four binuclear Cp\*-hydride ruthenium complexes (A1–A4) using DFT and TD-DFT methods. Geometry optimizations performed with three computational approaches showed good agreement with experimental data. Frontier molecular orbital analysis revealed A1 as the most electronically stable and A2 as the most reactive; A3 displayed the lowest ionization energy, while A2 exhibited significant electrophilicity. NBO analysis indicated a high electron density on the Ru centers, with notable interactions such as an agostic bond in A2 and marked Ru–Ru/Ru–H interactions in A1 and A4. Simulated UV-Vis spectra highlighted characteristic transitions, including MLCT and LLCT bands, particularly in A3. In terms of nonlinear optical (NLO) properties, A3 demonstrated exceptional hyperpolarizability far exceeding that of urea while A2 exhibited a high dipole moment and A4 showed elevated polarizability. Atomic charge analysis underscored the significant influence of ligands and computational methods on electron distribution. Overall, the results emphasize the crucial impact of structural and electronic environments on the optical and reactive properties of these complexes, offering promising prospects for the design of functional ruthenium-based materials.

**Key words :** Organometallic chemistry, Binuclear ruthenium complexes, DFT / TD-DFT, NBO analysis, NLO properties