

Etude théoriques des complexes mononucléaire de Pd avec des ligands (NHC) ; Etude par DFT

Saber Mustapha ZENDAOUI^{1,2*}, Saida ABBEBSA,^{1,2} Bachir ZOUCOUNE^{1,2}

¹Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université de Constantine-1 (Mentouri), 25000 Constantine, Algeria.

²Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria.

Code CCP 6

Email* : sab.zendane@gmail.com

Introduction & Objectifs:

Un certain nombre de complexes de palladium avec un seul ligand de carbène N-hétérocyclique (NHC) se sont révélés être des catalyseurs utiles dans les réactions de couplage croisé d'halogénures d'aryle. [1-2] Parmi les catalyseurs les plus communs pour de telles réactions figurent les complexes de palladium du type $[PdX_2(NHC)L]$ ($X = Br$ et Cl), où L est un ligand auxiliaire qui se dissocie facilement. Notre travail porte sur l'étude structurale, électronique, la prévision des activités biologiques en fonction de descripteurs chimiques. Les valeurs HOMO et LUMO et leur écart d'énergie représentent l'activité chimique et la stabilité cinétique des molécules [5]. La dureté chimique (η) [6], le potentiel chimique (μ) et l'électrophilie (ω) [7] et l'analyse de décomposition énergétique (EDA) de Morokuma Ziegler [8] a été appliquée pour les trois modèles des complexes synthétisés. L'énergie d'interaction totale entre le métal central et son ligand entouré est donnée comme la somme de trois termes : la répulsion de Pauli (ΔE_{Pauli}), l'énergie d'interaction électrostatique (ΔE_{elstat}) et l'énergie d'interaction orbitale (ΔE_{orb}).

Méthodologie (Matériel et méthodes):

Dans cette étude, nous tentons de donner une description précise de la structure électronique et de la liaison moléculaire M-L des complexes monométalliques réels de type ML_4 de formule générale $[PdX_2(NHC)L]$; ($X = Br$ et Cl) dans la symétrie (C_1), en fonction de la nature du substituants différents, par le biais de calculs de la théorie fonctionnelle densité (DFT) aux niveaux des deux fonctionnelles (BP86) et (B3LYP).

Résultats et Discussion :

L'étude théorique de (DFT) montre que les complexes Pd-NHC sont de type ML_4 , où le cation Pd(II) est en géométrie plan carrée. Les énergies d'interaction obtenues par l'analyse de décomposition énergétique (EDA) démontrent que les complexes sont plus stables en présence de substituants. Les descripteurs chimiques montrent que le complexe le moins stable est le plus réactif en ce qui concerne la dureté chimique (η), le potentiel chimique (μ) et l'électrophilie (ω).

Conclusion:

Les calculs (DFT) sur les différentes séries des complexes synthétisés montrent que tous les complexes adoptent la géométrie planaire carrée ML_4 autour du cation métallique Pd(II). L'EDA montre que les complexes (1e, 2b, 3d) et (1b, 2a, 3b), respectivement, sont les plus stables, contrairement aux complexes (1c, 2c, 3c) qui sont le moins stables, en accord





avec les descripteurs chimiques prédisant leurs meilleures réactivités et corroborant les résultats d'accostage. L'analyse de décomposition énergétique montre que les interactions sont plus ioniques que covalentes dans toutes les séries des complexes étudiés.

Mots clé: La Dureté Chimique (η), Le Potentiel Chimique (μ) et l'Electrophilie (ω), Ligand carbène N-hétérocyclique (NHC), L'analyse de Décomposition Energétique.

Références bibliographiques

1. A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz and G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4499–4506.
2. C. W. K. Gstottmayr, V. P. W. Bohm, E. Herdtweck, M. Grosche and W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 1363–1365.
3. M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C. J. O'Brien and C. Valente, *Chem. – Eur. J.*, 2007, 13, 150–157.
4. O. Diebolt, V. Jurcik, R. C. da Costa, P. Braunstein, L. Cavallo, S. P. Nolan, A. M. Z. Slawin and C. S. J. Cazin, *Organometallics*, 2010, 29, 1443–1450.
5. M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien and C. Valente, *Chem. – Eur. J.*, 2006, 12, 4749–4755.
6. G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. K. Huang, C. M. Zhang, M. L. Trudell and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2002, 21, 2866–2873.
7. Wanzlick, H. W.; Schönherr, H.J. *Angew. Chem, Int. Ed.* 1968, 7, 141-142
8. Z. Mahdaviifar, S. Samiee, *Arabian. J. Chem.*, 2014, 7, 425–435.

