

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université De Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes
Département De Chimie

N° d'ordre :

N° de série :

Présentée par

Zendaoui saber Mustapha

Pour obtenir le diplôme de :

Doctorat en sciences

Mention : chimie

Option : Chimie Théorique

Intitulé :

*«Etude des propriétés électroniques et structurales des clusters de métaux
de transition »*

Soutenue le 05/12/2013, Devant le Jury d'Examen :

Mr S.E Bouaoud	Professeur	Université d'Oum el-Bouaghi	Président
Mr J-V. Saillard	Professeur	Université de Rennes 1	Examineur
Mr H.Meghizi	Professeur	Université d'USTHB	Examineur
Mr H. Merazig	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Mr L. Belkhiri	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Mr B. Zouchoune	Professeur	Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale –URCHEMS-, université Mentouri de Constantine, dirigé par Monsieur le Professeur BOUAOUD S.E., au sein du groupe de Chimie Théorique et Modélisation (responsable : Professeur ZOUCOUNE Bachir)

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous les membres de jury pour le temps qu'ils m'ont accordé, ainsi que pour les remarques que j'accepterais avec humilité.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Bachir Zouchoune, mon directeur de thèse, qu'il trouve ma profonde gratitude pour les encouragements, les précieux conseils et la disponibilité qui ont contribué à la réalisation ce travail.

Je remercie vivement le Professeur S.E. BOUAOUD de l'Université de Constantine1, de m'avoir honoré par la présidence du jury d'examen de ma thèse et de m'avoir accueillie au sein de l'unité de recherche CHEMS de l'université de Constantine1 dont il est directeur.

Aussi, je remercie vivement les Professeurs Jean-Yves SAILLARD, L. BELKHIRI, H. MERAZIG et H. MEGHEZZI d'avoir accepté de juger le travail présenté dans ce manuscrit.

Sans oublier tous mes collègues du groupe de Chimie Théorique et Modélisation, qui m'ont éclairé d'une façon ou d'une autre.

Enfin Je remercie toute ma famille, particulièrement, ma mère, mon père, et ma femme qui m'ont beaucoup soutenu et encouragé d'aller jusqu'au bout.

Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
EVM	Electrons de Valence Métallique
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Référence.....	3
Chapitre I	
Partie A	
1. Introduction.....	4
Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité	
1. L'équation de Schrödinger.....	5
2. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock.....	6
3. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité.....	10
3.1 Les bases modernes de la DFT.....	12
3.2 La méthode de Kohn-Sham.....	13
3.3 Trou d'échange-corrélation.....	15
Référence.....	19
Partie B	
Décompte électronique dans les complexes	
1. Introduction.....	21
2. Règle des dix-huit électrons.....	21
3. Décompte du nombre d'électrons.....	21
4. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition	23
Référence.....	25
Chapitre II	
Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes Bi-nucléaires du molybdène et du manganèses coordonné au ligand phénazine	
1. Introduction.....	26
2. La molécule de phénazine libre.....	26
3. Structure moléculaires.....	28
4. Complexes $[(L_3Mo)_2(Phz)]$	29
4.1 Les complexes $[(CO)_3Mo)_2(Phz)]$	29
4.2 Les complexes $[(PH_3)_3Mo)_2(Phz)]$	37
4.3 Les complexes $[(Cp)Mo)_2(Phz)]$	40
4.4 Analyse structurale.....	45
Conclusion.....	48
Référence.....	49
Chapitre III	
Etude des complexes sandwichs de métaux de transition du ligand Indenyle ; Structure électronique et modes de coordination	
1. Introduction.....	51
2. Le ligand indenyle.....	52
3. Le formalisme de comptage des électrons.....	53
3.1 Le nombre total d'électrons (NTE).....	53
3.1 Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM).....	53
4. Complexes $[M(Ind)]_2$	55
4.1 Complexes au (NTE = 34).....	55
4.2 Complexes aux (NTE >34) (NTE = 36 et 38).....	64
4.3 Complexes aux (NTE <34) (NTE = 28, 30 et 32).....	69
5. Conclusion.....	76

Référence.....	77
Chapitre IV	
Chimie de coordination du ligand indenyle dans les complexes hétéro- binucléaires de métaux transition.	
1. Introduction.....	78
2. Complexes $[M(CO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ et $[M(Cp)][M'(Cp)](Ind)$	78
2.1 Complexes au (NTE = 34).....	78
2.2 Complexes aux (NTE >34) (NTE = 36 et 38)	87
2.3 Complexes aux (NTE <34) (NTE = 28,30 et 32)	93
3. Conclusion.....	101
Référence.....	102
Conclusion générale	103
Annexe	104

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse de se développer. Dans divers domaines de la chimie moderne, les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nouveaux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière, le développement de l'optique en informatique, la conversion en énergie électrique...

Parallèlement, dans les domaines de la chimie computationnelle de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, de façon univoque, par sa densité électronique.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux calculs des énergies de liaisons au moyen de la méthode DFT (*la théorie de la fonctionnelle de densité*) qui présente de nombreux avantages : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à cette méthode dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a littéralement explosée ces dernières années, nous allons consacrer le premier chapitre aux fondements de cette méthode (*première partie*) sans oublier de faire appel au décompte électronique dans les complexes de métaux de transition (*deuxième partie*).

Dans Le deuxième chapitre, nous allons discuter les résultats de nos recherches théoriques effectués sur la structure électronique des complexes de métaux de transition bi-nucléaires de la phénazine de type $(L_3M)_2(Phz)$ ($M = Mo$ et Mn , $L_3 = (CO)_3$, $(PH_3)_3$ et Cp^-). La phénazine (Phz) avec 14 électrons π est structurellement et isoélectroniquement apparentée à l'acridine et à l'anthracène et agit comme un donneur d'électrons. Récemment, la chimie de coordination du molybdène avec des composés aromatiques hétérocycliques a été activement développée [1,2]. Nous avons analysé au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tous les isomères possibles résultant de la complexation de deux cycles du ligand phénazine par deux fragments de type L_3M , et ce dans le but d'évaluer les capacités de donneur ou d'accepteur d'électrons de ce ligand, ainsi que l'analyse de sa stabilité. De même, la nature des liaisons métal-ligand et métal-métal des espèces neutres sera analysée en fonction de

la nature du métal et des capacités donneur ou accepteur du ligand auxiliaire lié à l'atome métallique.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude structurale d'une série de calculs en méthode DFT sur des séries de complexes réels et hypothétiques de type $[M(\text{Ind})]_2$: ayant deux conformations (a) et (b) pour les atomes métalliques ($M=V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Rh, Co, Ni$ et Pd). Des études théoriques ont permis de mieux comprendre le mode de coordination de l'Indényle variant entre (η^2, η^6). La chimie des complexes dinucléaires quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques (*NTE = nombre total d'électrons*) de ($NTE=34, NTE>34, \text{ et } NTE<34$) avec (ou sans) une liaison métal-métal avec des propriétés magnétiques éventuelles.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand indényle de types $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_3](\text{Ind})$, $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_2](\text{Ind})$ et $[M(\text{Cp})][M'(\text{Cp})](\text{Ind})$ respectivement pour différents métaux de transition [$M = Sc, Ti, V, Cr, Rh, Ir, Fe, Co$ et $M' = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni$]. La chimie de coordination de l'indényle s'est révélée très intéressante vu la flexibilité de ce ligand et son adaptation aux besoins électroniques des métaux par des modes de coordination très variés et originaux.

Références

- [1] ADF2010.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [2] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys. 2 (1973) 41.

Chapitre I

1-Introduction

Les résultats décrits dans ce manuscrit, nous avons fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais DFT (*Density Functionnal Theory*). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, et les clusters boranes et leurs dérivés une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques *ab-initio*, *Hartree-Fock* et *post-Hartree-Fock*. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile à utiliser. Les fondements de la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique sont très différents de ceux des méthodes conventionnelles *ab initio*. Cependant, comme nous allons le voir dans ce chapitre, ils peuvent néanmoins être exposés en leur faisant référence [1].

Chapitre I

Partie A

Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

1. L'équation de Schrödinger

La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de tenter, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger [2] :

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1)$$

qui permet d'accéder avec plus ou moins de précision aux distributions électroniques et aux informations associées. Pour des raisons pratiques, dans le cas où l'énergie E peut être exprimée directement en fonction de ψ , la résolution de l'équation (1) est avantageusement remplacée par la minimisation de $E[\psi]$ connue sous le nom du principe variationnel, [3,4] conduisant à l'énergie de l'état fondamental E^0 :

$$E^0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (2)$$

Dans le cas d'un système moléculaire constitué de m noyaux et de n électrons, l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H} de l'équation (1) dans l'approximation des noyaux fixes de Born Oppenheimer [4] est de la forme (en unité atomique) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^0 + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

C'est-à-dire la somme d'opérateurs correspondants à l'énergie cinétique des électrons (T), l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau (V_{Ne}) et l'énergie potentielle de répulsion électron-électron (V_{ee}). L'équation (1) doit être résolue en respectant les conditions aux limites. Pour un système à n électrons de coordonnées spatiales r_i et de spin s_i , la fonction d'onde ψ doit être définie correctement en tout point et tendre vers zéro à l'infini. Elle doit aussi satisfaire le principe d'indiscernabilité des particules. Les électrons étant des fermions (particules de spin non entier), ψ doit également respecter le principe d'exclusion de Pauli [5] c'est-à-dire être antisymétrique (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons).

ψ soit normée à l'unité :

$$|\psi(r_n, s_n)|^2 dr_n \quad (r_n = r_1, r_2, r_3 \text{ et } s_n = s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) \quad (4)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \dots \psi^*(x^n) \psi(x^n) dx^n dx^n = 1 \quad (x = (r, s)) \quad (5)$$

La densité électronique $\rho(r)$ du système est directement reliée à ψ par simple intégration :

$$\rho(r) = n \dots \psi^*(x^n) \psi(x^n) ds_1 ds_2 \dots dx_n \quad (6)$$

Sa somme sur tout l'espace donne le nombre d'électrons n du système :

$$v = \int \rho(\rho) \delta\rho \quad (7)$$

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogéoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des *électrons indépendants* [6]. Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques effectifs $\hat{h}^{\text{eff}}(r_i)$. Les termes de répulsion électronique en $1/r_{ij}$ présents dans l'hamiltonien total du système (*voir équation (3)*) ne sont donc pas traités explicitement. La distribution spatiale de l'électron i est décrite alors par la spin orbitale ϕ_i telle que :

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

L'énergie électronique totale du système (E) est alors égale à la somme des énergies monoélectroniques ε_i des spin-orbitales occupées :

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (9)$$

Certaines méthodes semi-empiriques comme la méthode de Hückel étendue par exemple, [7] font souvent appel à cette approximation qui, à cause de sa sévérité, conduit à des résultats qualitatifs plutôt que quantitatifs. Toutefois, en raison de leur simplicité d'utilisation, l'emploi à bon escient de ces méthodes reste d'actualité, notamment comme point de départ d'études plus quantitatives.

Des résultats de meilleure qualité peuvent être obtenus à l'aide de méthodes qui s'appuient sur l'approximation orbitalaire qui consiste à poser qu'une solution approchée de la fonction d'onde est un produit de fonctions monoélectroniques : les spins orbitales.

Dans les méthodes quantiques élaborées de type *ab initio* Hartree-Fock par exemple, la fonction d'onde polyélectronique ψ s'exprime comme le produit antisymétrisé de spin-orbitales (atomiques ou moléculaires) qui prend la forme d'un déterminant de Slater [8] :

$$\psi(x^n) = \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi \quad (10)$$

2. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock [9] consiste à résoudre l'équation (1) associée à l'hamiltonien électronique \hat{H} (3) du système, dans l'espace des fonctions d'onde $\psi(x^n)$ représentées par un déterminant de Slater analogue à celui donné dans l'équation (10). Pour

obtenir la fonction d'onde Hartree-Fock exacte Ψ^{HF} , on peut partir à priori de n'importe quel déterminant de Slater d'essai ψ exprimé sur la base de fonctions orthogonales monoélectroniques d'essai $\tilde{\phi}_i(x_i)$ choisies arbitrairement. L'énergie Hartree-Fock associée à $\tilde{\Psi}^{\text{HF}}$, $E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}]$, est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}] &= \langle \tilde{\Psi}^{\text{HF}} | \hat{H} | \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \rangle = \left\langle \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \left| \sum_i \hat{h}^0(i) \right| \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \right\rangle + \left\langle \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \sum_{i < j} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \right\rangle \quad (11) \\ &= \sum_i \left\langle \tilde{\phi}_i(x_1) | \hat{h}(1) | \tilde{\phi}_i(x_1) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\langle \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) \right\rangle - \left\langle \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) \right\rangle \\ &= \sum_i H^0(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

Les intégrales J_{ij} dites *coulombiennes* représentent les termes classiques (électrostatiques) de répulsion électronique entre les électrons i et j , tandis que les intégrales K_{ij} dites *d'échange* sont la conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde ψ . Celles-ci n'ont pas d'interprétation en terme de concept de physique classique.

Le modèle HF est résolu à l'aide du principe variationnel de l'équation (2) : E^{HF} est minimisé sous la contrainte de la conservation de l'orthogonalité des orbitales $\tilde{\phi}_i$ ($\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij} = 0$) qui est introduite à l'aide de la technique des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) [4],[9] :

$$\delta \left\{ [E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij})] \right\} = 0 \quad (12)$$

Après calculs, il vient que l'équation (12) est équivalente à un système de n équations couplées :

$$\hat{F} | \tilde{\phi}_j(x_1) \rangle = \sum_i \varepsilon_{ij} | \tilde{\phi}_j(x_1) \rangle \quad (i = 1, n) \quad (13)$$

où \hat{F} , opérateur de Fock, a pour expression :

$$\hat{F} = \hat{h}^0(x_1) + \sum_i (J_i(x_1) - K_i(x_1)) \quad (i = 1, n) \quad (14)$$

Les opérateurs \hat{h}^0 , J_i et K_i sont respectivement les opérateurs monoélectroniques définis dans l'équation (3) et les opérateurs coulombien et d'échange (défini par son action sur une spin-orbitale $\tilde{\phi}_{i,j}(x_1)$ tels que : Les opérateurs \hat{h}^0 , J_i et K_i sont respectivement les opérateurs

monoélectroniques définis dans l'équation (3) et les opérateurs coulombien et d'échange (défini par son action sur une spin-orbitale $\tilde{\phi}_{i,j}(x_1)$ tels que :

$$J_i(x_1) = \int \tilde{\phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \tilde{\phi}_i(x_2) dx_2$$

$$K_i(x_1) \phi_j(x_1) = \phi_j(x_1) \phi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_j(x_2) dx_2 \quad (15)$$

La multiplication de chacun des membres de l'équation (14) par chacune des n fonctions $\langle \tilde{\phi}_i |$ amène à la représentation matricielle (ε_{ij}) de l'opérateur \hat{F} dans la base des fonctions $\tilde{\phi}_i$. La diagonalisation de la matrice (ε_{ij}) conduit à substituer le jeu de fonctions ϕ_i par un nouveau jeu de fonctions φ_i , combinaisons linéaires des fonctions ϕ_i . Ces spin-orbitales φ_i sont les fonctions propres de l'opérateur \hat{F} , c'est-à-dire qu'elles sont solutions de l'équation :

$$\hat{F} |\tilde{\phi}_i\rangle = \varepsilon_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (\varepsilon_i = \varepsilon_{ij}) \quad (16)$$

Ces équations ne permettent pas a priori de trouver la solution exacte ψ^{HF} . En effet, l'opérateur \hat{F} contient les opérateurs \hat{J}_i et \hat{K}_i qui sont déterminés seulement si les solutions de l'équation (16) sont connues. En pratique, ce problème est résolu par voie itérative selon la méthode du champ autocohérent (SCF) et aboutit aux fonctions φ_i qui sont les spin-orbitales canoniques HF.

La méthode HF n'est pas une méthode à électrons indépendants. Par conséquent l'énergie électronique totale du système E^{HF} n'est pas égale à la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales occupées. En effet, une énergie ε_i fait intervenir l'interaction entre l'électron i et les n-1 autres électrons. Si l'on considère l'interaction de l'électron i avec un autre électron j, la somme $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ contient deux fois la répulsion électronique i-j. En étendant cette remarque à l'ensemble des électrons il vient que :

$$E^{\text{HF}}[\psi^{\text{HF}}] = \sum_i \varepsilon_i - V_{ee} \quad (17)$$

où V_{ee} représente l'énergie de répulsion entre électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\langle \varphi_i(x_1) | \hat{J}_j | \varphi_i(x_1) \rangle - \langle \varphi_i(x_1) | \hat{K}_j | \varphi_i(x_1) \rangle] \quad (18)$$

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons de spin opposé. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater ψ^{HF} comme fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même endroit de l'espace, il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèle. Ceci introduit une erreur sur la fonction d'onde ψ^{HF} qui se répercute sur

l'énergie électronique totale E^{HF} . Cette erreur dans l'énergie appelée énergie de *corrélacion* électronique E_c , [11] est souvent définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

$$E^{ex} = E^{HF} + E_c = T + V_{Ne} + J - K + E_c \quad (19)$$

La méthode de Hartree-Fock sous-estimant les énergies, l'énergie de corrélation E_c est toujours définie négativement, c'est-à-dire qu'elle contribue comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

Toutefois, comparée aux énergies d'interaction coulombienne J et d'échange K , l'énergie E_c reste généralement très faible, à titre d'exemple, elle est de moins d'un demi eV dans la molécule d'eau, alors que les énergies coulombienne et d'échange sont respectivement de l'ordre de 500 et -10 eV [11]. La corrélation électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes : la corrélation dynamique qui concerne les paires d'électrons localisées autour d'un même noyau (et dont le traitement est l'un des points forts des méthodes DFT)[1c] Et la corrélation non-dynamique qui concerne les paires d'électrons partagées par plusieurs noyaux [12a].

L'absence de corrélation dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode HF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux noyaux comme cela devrait être le cas [10]. En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande comparée à la probabilité de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de *quasi-dégénérescence*, conséquence directe de l'impossibilité des fonctions ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

L'erreur de corrélation peut être corrigée par la méthode d'interaction de configurations CI (Configuration Interaction) [12b], qui consiste à exprimer la fonction d'onde ψ non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

$$|\Psi^{CI}\rangle = c_0|\Psi^0\rangle + \sum_{s>0} c_s|\Psi^s\rangle \quad (20)$$

où ψ^0 est la solution exacte des équations de Hartree-Fock (état fondamental) et ψ un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction ψ^0 sont promus dans des spin-orbitales vacantes (états excités).

Les coefficients c_s sont déterminés selon le principe variationnel de l'équation (2). Cette méthode a comme conséquence de créer une distribution électronique totale moins « compacte »

que celle fournie par l'approximation mono-configurationnelle c'est-à-dire de transférer une partie de la charge électronique attachée aux spin-orbitales occupées, vers des spin-orbitales vacantes. Lorsque l'espace ψ^{CI} est complet (c'est-à-dire lorsqu'une infinité de déterminants ψ^{S} est utilisée), ψ^{CI} s'identifie à la fonction d'onde exacte ψ^{ex} du système.

Bien qu'en pratique l'interaction de configuration soit tronquée à un certain nombre de déterminants judicieusement choisis, la convergence du processus SCF en fonction du nombre de configurations est très lente, et plusieurs centaines de milliers de configurations sont souvent nécessaires pour obtenir la majeure partie de l'énergie de corrélation. A titre d'exemple, le calcul de l'énergie de la molécule N_2 à 1 Kcal/mol près nécessite d'utiliser une expansion de 10^8 déterminant [13]. Des méthodes comme MCSCF (Multiconfiguration Self Consistent Field) ou CASSCF (Complet Active Space Self Consistent Field), souvent plus rapides que la méthode CI, sont utilisées lorsque les orbitales ϕ_i^{HF} sont mal adaptées à la description du système [14]. Ces méthodes autocohérentes qui ont recours à une fonction d'onde multiconfigurationnelle dès la première étape du calcul, s'appuient elles aussi sur le principe de minimisation de l'équation (2), mais à l'inverse des méthodes CI, les coefficients c_s et les déterminants ψ^{S} sont simultanément optimisés. Une alternative à l'interaction de configurations consiste à introduire une partie de l'énergie de corrélation à l'aide de la technique des perturbations [13]. Ces méthodes appelées Moller-Plesset (MPn), sont moins coûteuses mais aussi généralement moins performantes.

3. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité.

Une fonctionnelle $F(f)$ est une fonction qui a pour variable de base la fonction f , c'est-à-dire qu'une fonctionnelle fait correspondre un scalaire à une fonction. Un exemple de fonctionnelle est donné par $E^{\text{HF}}[\psi^{\text{HF}}]$ dans l'équation (17) qui donne l'expression de l'énergie E^{HF} à partir de la fonction d'onde ψ^{HF} . Une fonctionnelle est dite *locale* si elle dépend exclusivement de f et *non locale* si elle dépend en plus de f d'autres grandeurs telles que par exemple le gradient (∇) ou le laplacien (Δ) de f .

L'idée centrale de la fonctionnelle de la densité électronique est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction $\psi(x^n)$ ($4n$ variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique $r(x)$ (4 variables).[14] En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

$$E = F[\rho(r)] = T[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (21)$$

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

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(r)\rho(r) dr \quad (22)$$

et V_{ee} est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Elle est elle-même décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où $J[\rho]$ est la fonctionnelle *coulombienne* des interactions classiques électron-électron telle que :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1) \rho(r_2) 1/r_{1,2} dr_1 dr_2 \quad (23)$$

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

$$E_{xc}[r] = E_x[r] + E_c[r] \quad (24)$$

Les premiers travaux sur la DFT datent d'avant les années 1930, avec Thomas et Fermi (1927) qui eurent l'idée de traiter les électrons du système par un gaz homogène d'électrons libres *non interagissant*, conduisant à une forme analytique de l'énergie [15]. Dans leur modèle, l'interaction électronique V_{ee} est limitée à la seule répulsion coulombienne classique $J[r]$. Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac y ajoute quelques années plus tard (1930) une fonctionnelle d'échange, elle aussi calculée analytiquement [16]. Le problème majeur de ces modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche des atomes et à traiter la liaison chimique [17]. En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes [17]. En 1935, von Weisacker a l'intuition qu'il est important de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule [18]. En s'appuyant sur des travaux de Wigner (1932) [19], il propose d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique. Il est en effet important de calculer le plus précisément l'énergie cinétique T , puisque celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système, toute approximation de T a des répercussions dramatiques sur l'énergie totale. Si elle autorise la liaison chimique, cette nouvelle fonctionnelle de Von Weisacker, présente pourtant encore de grosses carences parmi lesquelles, l'impossibilité d'avoir des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation [14]. Un peu plus tard (1951), Slater introduit la méthode X_a , faisant intervenir les équations

obtenues à l'époque par approximation des équations de Hartree-Fock dans lesquelles le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité identique à un scalaire près à celui donné précédemment par Dirac [20].

3.1 Les bases modernes de DFT

En 1964, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie d'un système ne dépend que de sa densité électronique [21]. Ce premier théorème établit la correspondance univoque entre le potentiel externe $v(r)$ de l'équation (22) et la densité $r(r)$. Puisque la densité électronique $r(r)$ détermine n au travers l'équation (7), elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^0 et les propriétés électroniques associées. Ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr = F^{HK}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (25)$$

où F^{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, définie indépendamment du potentiel externe $v(r)$, c'est-à-dire pour n'importe quel type de champ externe (pas nécessairement coulombien).

Le second théorème proposé par Hohenberg et Kohn justifie l'utilisation du principe variationnel dans l'espace des densités électroniques $r(r)$ [22], il s'écrit de la même manière que celui de l'équation (2) qui opère dans l'espace des fonctions d'onde :

$$E^0 = E_v[\rho^0] = \min_{\rho} E_v[\rho] = \min_{\rho} F^{HK}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (26)$$

L'indice v dans E_v est là pour souligner que le principe variationnel exprimé dans l'équation (26) s'applique exclusivement à des densités v -représentables, c'est-à-dire à des densités qui correspondent bien à un potentiel externe $v(r)$ au travers du premier théorème de Hohenberg et Kohn. Malheureusement, les conditions pour qu'une densité soit v -représentable sont inconnues [14].

Par conséquent, l'utilisation telle quelle du principe de minimisation de l'équation (26) est impossible, puisqu'il peut conduire sans contrainte de v -représentabilité à des densités qui ne sont plus v -représentables, c'est à dire dépourvues de sens physique.

La difficulté peut être contournée si la densité r^0 est seulement n -représentable, c'est-à-dire positive ou nulle en tout point de l'espace et obtenue à partir d'une fonction d'onde antisymétrique Ψ^0 [14],[22].

Levy [23] a montré en 1979 que parmi l'infinité de fonctions d'onde Y qui s'intègrent en r^0 , la fonction d'onde Ψ^0 de l'état fondamental est celle qui minimise la quantité

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \text{ telle que:}$$

$$F[\rho^0] = F^{HK}[\rho^0] = \langle \Psi^0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (27)$$

où le potentiel externe n'intervient pas. L'équation de minimisation de l'énergie (27) peut alors se réécrire en faisant disparaître la contrainte de v-représentabilité au profit de la seule contrainte de n-représentabilité de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E^0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum v(r_i) | \Psi \rangle = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum v(r_i) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum v(r_i) | \Psi \rangle + \int v(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min_{\rho} E[\rho] \end{aligned} \quad (28)$$

Dans le même esprit que pour le modèle HF (voir équation (12)), l'état fondamental du système doit satisfaire le principe stationnaire :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - n \right] \right\} = 0 \quad (29)$$

Conduisant aux équations d'Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

où μ est multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de n-représentabilité

($\int \rho(r) dr - n = 0$). Cependant, les fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ contenues dans $F[\rho]$ n'étant pas connues explicitement, l'énergie F ne peut être calculée de façon exacte.

3.2 La méthode de Kohn-Sham

Si la densité électronique d'un système est définie à partir de spin-orbitales f_i d'occupation n_i ($0 \leq n_i \leq 1$), elle s'exprime de la façon suivante :

$$\rho(r) = \sum_i n_i \sum_s |\phi_i(r, s)|^2 \quad (0 \leq n_i \leq 1) \quad (31)$$

Les spin-orbitales f_i sont les fonctions propres de l'hamiltonien contenant le terme V_{ee} défini dans l'équation (3). Dans ce cas, l'énergie cinétique du système est :

$$T = \sum_i n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \phi_i \right\rangle \quad (0 \leq n_i \leq 1) \quad (32)$$

En 1965, Kohn et Sham [24] proposent de calculer l'énergie cinétique T à partir de spin-orbitales f_i représentant un système d'électrons sans interaction, ayant la même densité ρ que le système étudié telle que :

$$\rho(r) = \sum_i \sum_s |\phi_i(r,s)|^2 \quad n_i = 0, 1 \quad (33)$$

Pour un tel système dont l'hamiltonien \hat{h}_s ne contient plus de terme V_{ee} ,

$$\hat{h}_s = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_i v_s(r_i) \right] \quad (34)$$

La fonction d'onde Y^s de l'état fondamental est alors un simple déterminant de Slater du même type que celui de l'équation (10). Les spins-orbitales f_i sont les n plus basses orbitales de l'hamiltonien monoélectronique \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \phi_i = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_i v_s(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (35)$$

Pour un tel système, l'énergie cinétique T_s est de la forme :

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (36)$$

Cette définition de l'énergie cinétique T_s fait malheureusement réapparaître la contrainte de n v -représentabilité de la densité puisque celle-ci s'appuie sur les spin-orbitales f_i obtenues à partir de l'équation (34), dans laquelle figure le potentiel externe $v(r)$. la contrainte de v -représentabilité de la densité peut être supprimée de façon analogue à celle développée par Levy dans le cadre de l'approximation de Hohenberg et Kohn.

Selon le modèle de Kohn et Sham, la fonctionnelle énergie du système s'écrit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (37)$$

L'énergie cinétique T_s ne s'identifiant pas à la véritable énergie cinétique T du système (les équations (21) et (37) sont différentes), la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (38)$$

Les équations d'Euler-Lagrange précédemment établies pour le cas général dans l'équation (32), peuvent maintenant s'écrire :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (39)$$

où v_{eff} , potentiel effectif de Kohn-Sham, est égal à :

$$v_{eff} = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r) \quad (40)$$

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

$$\hat{h}^{eff} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (41)$$

par une méthode autocohérente, en pratique, on procède comme pour le modèle HF en partant de spin-orbitales d'essai $\tilde{\phi}_i$. L'écriture du principe variationnel sous la contrainte d'orthogonalité des $\tilde{\phi}_i$ conduit aux équations couplées de Kohn-Sham :

$$\hat{h}^{eff} |\tilde{\phi}_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij} |\tilde{\phi}_j\rangle \quad (42)$$

La diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) par une transformation unitaire assure le passage entre fonctions d'essai non orthogonales $\tilde{\phi}_i$ aux fonctions orthogonales $\tilde{\phi}_i$. Ces équations sont résolues par technique SCF (voir Annexe A) conduisant à des spin-orbitales f_i qui sont les spin-orbitales canoniques de Kohn-Sham définies dans l'équation (41).

Du fait que le modèle de Kohn-Sham ne soit pas un modèle à électrons indépendants à l'instar du modèle HF, l'énergie électronique totale du système E^{KS} n'est pas la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales $\tilde{\phi}_i$ occupées. En fait :

$$\begin{aligned} E^{KS}[\rho] &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}^{eff} | \phi_i \rangle - J[\rho] + E_{xc} - \int v_{xc}(r) \rho(r) dr \\ &= T_s[\rho] + T_s[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc} \end{aligned} \quad (43)$$

Même si les équations de Kohn-Sham (42) ont la même forme que les équations HF (16), en ce sens qu'elles mettent en jeu des opérateurs monoélectroniques dont les fonctions propres sont des spin-orbitales, elles sont en réalité sans véritable point commun ; En effet, la théorie KS est par principe exacte puisque l'échange et la corrélation sont intégralement pris en compte au travers du potentiel v_{xc} , tandis que la corrélation est absente de la théorie HF.

Cependant, le véritable défi dans l'utilisation de la méthode KS (ou des méthodes DFT en général) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle E_{xc} qui, bien qu'universelle, est inconnue ; On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange corrélation» $r_{xc}(r_1, r_2)$.

3.3 Trou d'échange-corrélation

Dans le modèle KS, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit incorporer tous les effets non classiques des interactions électron-électron et la partie non classique de l'énergie cinétique $T[r]$, c'est-à-dire la partie corrélation contenue dans $T[r]$.

Une approche possible consiste à définir et à calculer l'échange et la corrélation électronique à partir de l'interaction d'électron de référence avec son trou d'échange et de

corrélation $r_{cx}(r_1, r_2)$. Ce dernier qui est homogène à une densité électronique, n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron pour les électrons de même spin (échange électronique) et de la répulsion pour les électrons de spin opposé (corrélation électronique) qui empêchent deux électrons de se trouver au même endroit[25].

Introduisant les matrices densité réduites d'ordre un (r_1) et d'ordre deux (r_2) [14] :

$$\begin{aligned} \rho_1(r_1', r_1) &= n \int \dots \int \Psi(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' ds_2 \dots dx_n \\ \rho_2(r_1' r_2', r_1 r_2) &= \\ \frac{n(n-1)}{2} \int \dots \int \Psi(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' ds_2 \dots dx \end{aligned} \quad (44)$$

avec comme notation des termes diagonaux :

$$\rho_1(r_1, r_2) = \rho_1(r_1 r_2, r_1 r_2), \quad r_1(r_1) = \rho_1(r_1', r_1), \rho_1(r_1, r_1) \quad (45)$$

A partir de ces matrices densité, l'interaction électronique totale $V_{ee}[r]$ s'exprime de la façon suivante :

$$V_{ee}[r] = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (46)$$

La répulsion coulombienne classique $J[r]$ s'écrit alors simplement :

$$J[r] = 1/2 \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_1(r_2) dr_1 dr_2 \quad (47)$$

Si l'on écrit :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_1(r_1) [\rho_2(r_1) + \rho_{xc}(r_1, r_2)] \quad (48)$$

il vient pour l'expression de V_{ee}

$$V_{ee} = J[r] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (49)$$

C'est-à-dire une somme dont le premier terme traite exclusivement de la répulsion électron-électron classique et dont le second contient tous les effets non classiques. La densité $\rho_2(r_1, r_2)$ représente la probabilité de trouver les électrons 1 et 2 respectivement en r_1 et r_2 . Il est intéressant de remarquer qu'elle s'écrit dans l'équation (48) comme la probabilité inconditionnelle ($\rho_1(r_1) \rho_1(r_2)$) de trouver l'électron 1 en r_1 quand l'électron 2 est en r_2 quels que soient r_1 et r_2 , corrigée par une probabilité conditionnelle $\rho_1(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2)$ qui dépend explicitement des positions des électrons 1 et 2. Il s'en suit d'après l'équation (49) que la probabilité conditionnelle est un terme correctif toujours négatif, c'est-à-dire que le trou d'échange-corrélation est homogène à une densité de charge de signe opposée à la densité électronique. On peut montrer que son intégration sur tout l'espace est:

$$\int \rho_x(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (50)$$

C'est-à-dire que le trou d'échange et de corrélation contient une charge de signe opposée à celle de l'électron. Il est souvent exprimé comme la somme de deux trous distincts : le trou d'échange (dit trou de Fermi) E_x et le trou de corrélation (dit trou de Coulomb) E_c , qui s'intègrent respectivement en -1 et 0. En d'autres termes, si l'on décompose la fonctionnelle d'échange-corrélation comme une somme d'une fonctionnelle d'échange E_x et d'une fonctionnelle de corrélation E_c , on peut écrire :

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_x(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ E_c[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_c(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (51)$$

Les énergies d'échange et de corrélation sont donc respectivement décrites par des interactions électrostatiques classiques entre la distribution de charge r_1 du système, et les distributions de charges r_x et r_c .

L'équation (51) montre que l'énergie d'échange est directement liée à la topologie du trou de Fermi; Plus la densité r_x est localisée autour de l'électron situé en r_1 , plus l'interaction coulombienne ($\rho_1(r_1) \rho_x(r_1, r_2) dr/r_{12}$) devient forte. Dans l'approximation HF, le trou de Fermi est trop diffus et trop délocalisée, tandis que dans l'approximation locale LDA (*Local Density Approximation*) de la DFT, il est au contraire trop localisé et trop compact [26], [27]. Cette surestimation dans le modèle LDA et cette sous-estimation dans le modèle HF expliquent pourquoi ces deux méthodes surestiment et sous-estiment respectivement les énergies d'échange et par voie de conséquence l'énergie électronique totale.

A titre d'exemple, les trous d'échange, de corrélation et total (échange + corrélation) de l'hydrogène calculés dans le cadre HF, pour un électron de référence 1 placé au voisinage d'un des deux noyaux [11]. Les deux électrons 1 et 2 étant de spin opposé, les interactions d'échange ne favorisent aucune localisation particulière de l'électron 2. Le trou de Fermi est par conséquent équitablement réparti sur les deux noyaux. Ceci n'est pas physiquement acceptable puisque l'électron 1 étant au voisinage d'un des noyaux, l'électron 2 devrait se trouver au voisinage de l'autre noyau, et explique pourquoi le modèle HF n'est pas satisfaisant pour décrire les phénomènes de dissociation. La corrélation prend en compte des interactions entre électrons de spin opposé et permet de corriger ce défaut en introduisant une corrélation, qui est

parfaitement mise en évidence par la dissymétrie de la densité E_c obtenue ici par un calcul CI. La somme E_{xc} est donc très majoritairement localisée autour du noyau où est placé l'électron 1.

En pratique, les trous de Fermi et de Coulomb sont rarement utilisés tels quels. On leur préfère leur moyenne sphérique (notée $\bar{\rho}_{xc}$) qui est souvent plus simple à manipuler et qui s'accorde davantage aux trous vrais [14], [26]. La fonctionnelle E_{xc} prend alors la forme d'une somme:

$$E_{xc}[r] = -\frac{4\pi}{2} \iint \frac{\rho(r_1)}{|r_1 - r_2|} \bar{\rho}_{xc}(r_1|r_1 - r_2|) dr_1 (|r_1 - r_2|)^2 d(|r_1 - r_2|) \quad (52)$$

Pour laquelle il reste à déterminer la meilleure approximation possible de la densité $\bar{\rho}_{xc}$.

Références

- [1] Voir par exemple : (a) N. C. Handy, dans *Lectures Notes in Quantum Chemistry II, European Summer School in Quantum Chemistry* ; O. B. Roos., éd., Springer-Verlag : Berlin, p 91(1994) (b) W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr. *J. Chem. Phys.* 100 (1996) 12974. (c) E. J. Baerends, O. V. Gritsenko. *J. Chem. Phys.* A101 (1997) 5384.
- [2] E. Shrödinger. *Ann. Physik*, 79 (1926) 361 ; 79 (1926) 489.
- [3] T. Epstein. *The variation method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, 1974.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 (1927) 457.
- [5] J. L. Rivail. *Eléments de chimie quantiques à l'usage des chimistes* ; Inter Editions /Editions du CNRS : Paris 1989.
- [6] R. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.
- [7] J. C. Slater. *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293.
- [8] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24(1928) 89. (b) V. Z. Fock. *Physik.* 24 (1930) 89.
- [9] M. B. Einhorn, R. Blankenbecler. *Ann. Physik*, 67 (1971) 480.
- [10] M. A. Buisje. *Thèse*, Université Libre d'Amsterdam. 1991.
- [11] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner. *Three Approaches to Electron Correlation in Atoms*; New Haven, Conn; Yale-University Press 1970.
- [12] H. J. Werner, P. Knowles. *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1264.
- [13] R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and Molecules* ; Oxford University Press : Oxford, 1982.
- [14] (a) E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, 6 (1927) 602. (b) L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542. (c) N. H. March. *Self-Consistent Field in Atoms* ; Pergamon : Oxford, 1975.
- [15] P. A. M. Dirac. . *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [16] E. H. Lieb. *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 603.
- [17] C. F. Z. von Weisacker. 96(1935) 431.
- [18] E. Wigner. *Phys. Rev.* 40 (1932) 749.
- [19] (a) J. C. Slater. *Phys. Rev.* 81(1951) 385. (b) J. C. Slater. *Quantum Theory of atoms and Molecules; McGraw-Hill: New-York.* Vol 4 (1974). (c) H. Chermette. *New. J. Chem.* 16 (1992) 1081.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.

- [21] (a) T. L. Gilbert. *Phys. Rev.* 12 (1975) B2111. (b) E. H. Lieb. *J. Quantum. Chem.* 24 (1983) 243.
- [22] (a) M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 12 (1975) B2111 (b) M. Levy. *Phys. Rev.* A26(1982) 625. (c) M. Levy. dans *Density Functional Theory, Lectures Notes in Physics*, J. Keller, J. L. Gasquez. éd. Springer-Verlag: Berlin, vol 187 (1983) p.9.
- [23] W. Kohn, L. Sham. *J. Phys. Rev.* 140 (1965) A1113.
- [24] Voir par exemple : (a) H. Chermette. *L'Actualité Chim.* 7 (1996) 10. (b) M. A. Buisje, E. J. Baerends, *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, (1991) p1.
- [25] T. Ziegler. *Chem. Rev.* 91(1991) 651.
- [26] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200.

Chapitre I

Partie B

Décompte électronique dans les complexes

Introduction

La chimie organométallique [1] concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. [2] Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale.

C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants.

Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

I- Règle des dix-huit électrons :

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition :

La **règle de l'octet** signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique [3] . Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour $ns\ np^6$.

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la **règle dite des 18 électrons** car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1)d^{10}\ ns\ np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordination.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

II- Décompte du nombre d'électrons

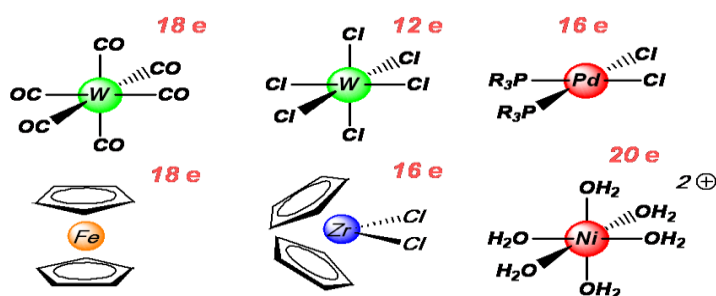


Schéma 1

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **Les électrons du métal de transition:** on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte $(n-1)d^x ns^y$, et par extension on note $d^{(x+y)}$.
Configuration du Fe: $3d^6 4s^2$
Noté $d^8 \implies$ 8 électrons de valence (EV, couche externe)
- **Les électrons des ligands :** dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X^- des ligands neutres de type L :
 - **Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés ($-$) Halogénures, CH_3^- , H^- , RO^- , RS^- , R_2N^- , R_2P^- ...
 - **Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO, PR_3 , NR_3 , ROR, RSR, oléfines...

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition [4] par le système π (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'*haptacité*, notée η^x , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique [5].

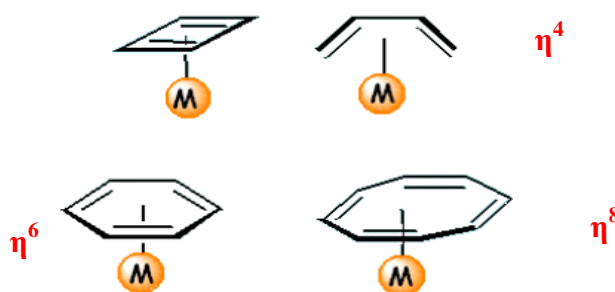


Schéma 2

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM** :

- **NTE (Nombre Total d'Electrons)** : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et les électrons de valence du métal.
- **EVM (nombre d'Electrons de Valence du Métal)** : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

III- Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition, [6] il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :

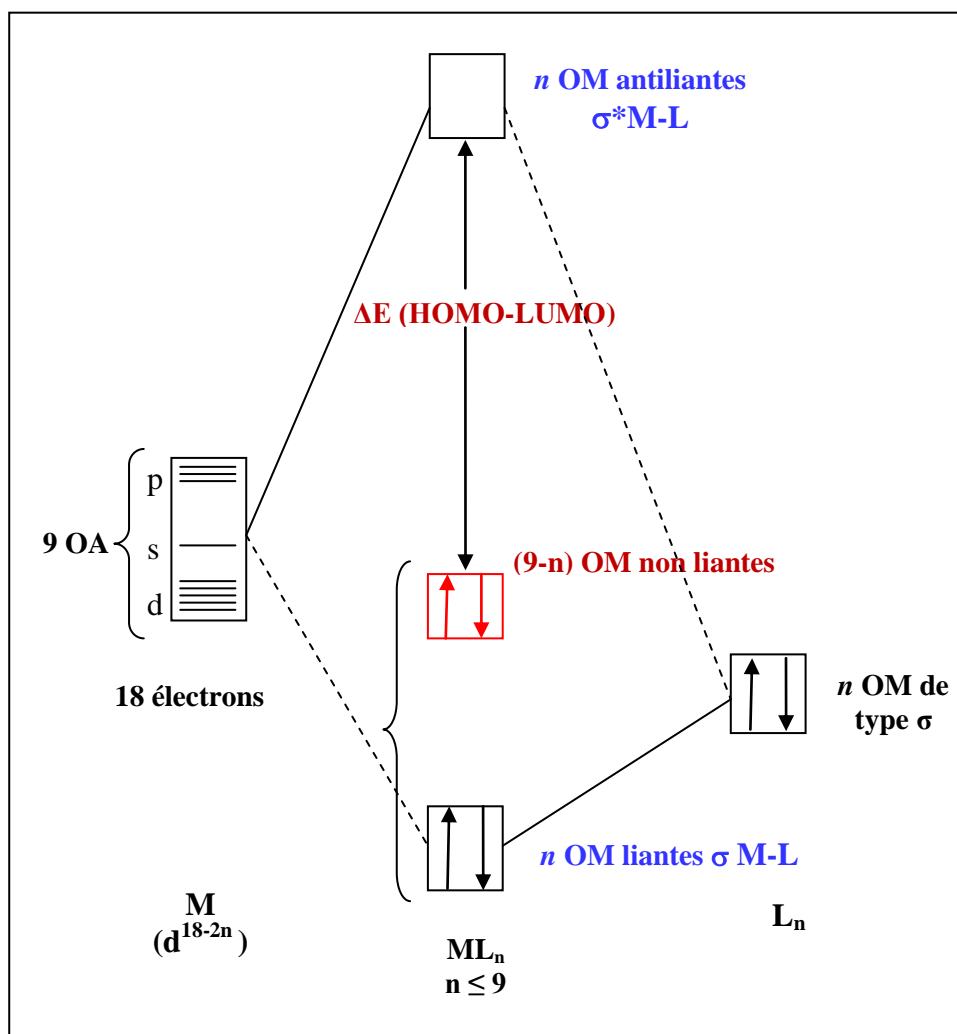


Figure1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets σ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique).

On distinguera alors deux types de ligands [7] :

- Les ligands π -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands π -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

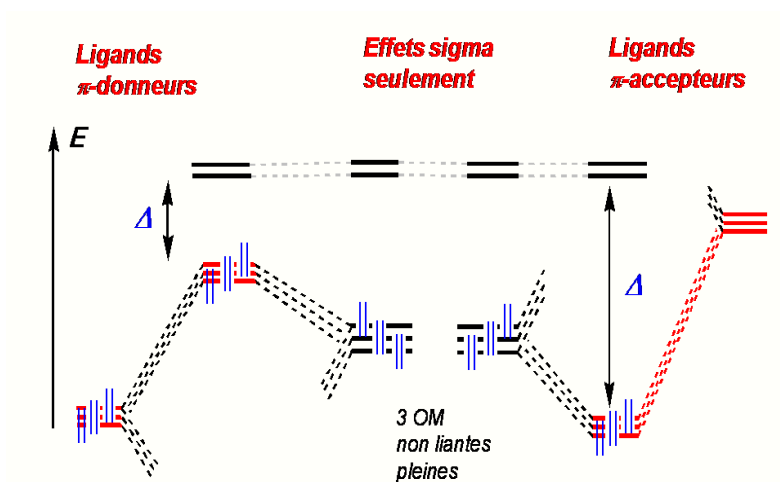


Figure 2: Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Remarque : Δ est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus Δ est fort (plus grande est la déstabilisation).

Références

- [1] N. V. Sidwick, *the Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, (1927).
- [2] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, (1985).
- [3] Y. Jean, *Les Orbitales moléculaires dans les complexes*. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, (2003).
- [4] D. Astruc, Chem. Rev. 88 (1988) 1189
- [5] Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin.
- [6] Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) (2008- 2009).
- [7] Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin.

Chapitre II

Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes bi-nucléaires du molybdène et du manganèse coordonné au ligand phenazine.

Chapitre II

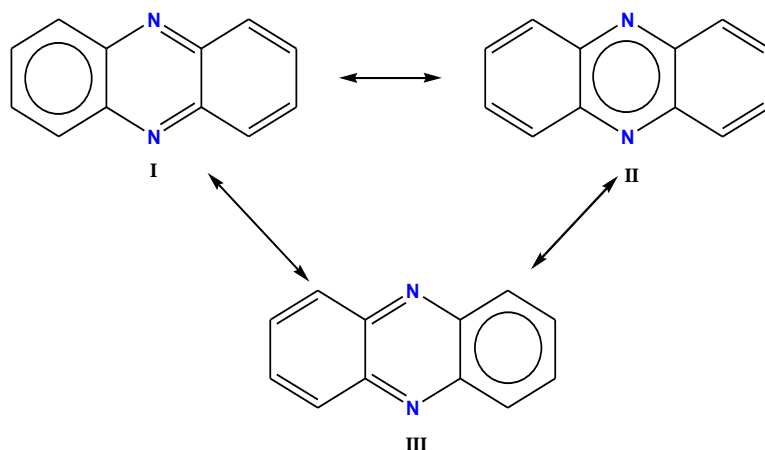
1- Introduction

Les complexes bi-nucléaires de métaux de transition sont d'un intérêt considérable, particulièrement grâce à leur capacité d'activation des molécules inorganiques et organiques [1-3]. Une catégorie intéressante de ces complexes bi-nucléaires de métaux de transition concerne les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), où la nature de la liaison chimique entre les métaux et entre le métal et le ligand a fait l'objet de nombreux travaux de recherche tant sur le plan expérimental que théorique [4-8], cependant, leurs analogues N-hétéro-polycycliques sont moins étudiées. Durant ces dernières années, nous avons développé un axe de recherche consacré à l'étude des complexes hétéro-polycycliques monométalliques dans lesquels un cycle est lié d'une manière π au fragment L_3M ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) [9-11]. Selon des études antérieures, les systèmes bi-nucléaires se sont avérés être des catalyseurs très sélectifs comparativement aux espèces mononucléaires [12-16]. De ce fait, nous avons étendu notre étude théorique aux complexes de métaux de transition bi-nucléaires avec des ligands hétéro-polycycliques aromatiques azotés.

Une caractéristique commune aux complexes bimétalliques, est la présence de liaisons directes métal-métal, où la communication électronique entre deux centres métalliques peut varier les propriétés chimiques et physiques particulières de complexes métalliques. Comme il est connu, cette communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques [17-19]. Les propriétés magnétiques, optiques et d'oxydo-réduction de ce type de complexes dépendent de la force des interactions électroniques entre les centres métalliques [20-21].

2- La molécule de phénazine libre:

La molécule du phénazine est un système aromatique (à 14 électrons π), ses formules de Lewis sont données sur le Schéma 1. En supposant que la complexation bi-nucléaire se produit soit sur les deux cycles C_6 ou sur les cycles C_6 et C_4N_2 , il ressort du Schéma 1, que la phénazine ne peut fournir qu'un maximum de $4 + 6 = 10$ électrons π aux deux centres métalliques, ce qui est valable pour toutes les formules de Lewis (Schéma 1).



La structure de la phénazine libre a été optimisée dans sa géométrie plane de symétrie D_{2h} , où les longueurs de liaison sont données sur la Figure 1. Les distances de liaison C-C des cycles C_6 se situent dans l'intervalle variant de 1,374 à 1,451 Å (une valeur en accord avec un système délocalisé dont l'ordre de liaison est de 1,5). Les distances des liaisons C-N du cycle C_4N_2 central sont équivalentes et égales à 1,347 Å, conforme avec un schéma délocalisé. Ces longueurs de liaisons calculées sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement par Herbstein et Schmidt [42].

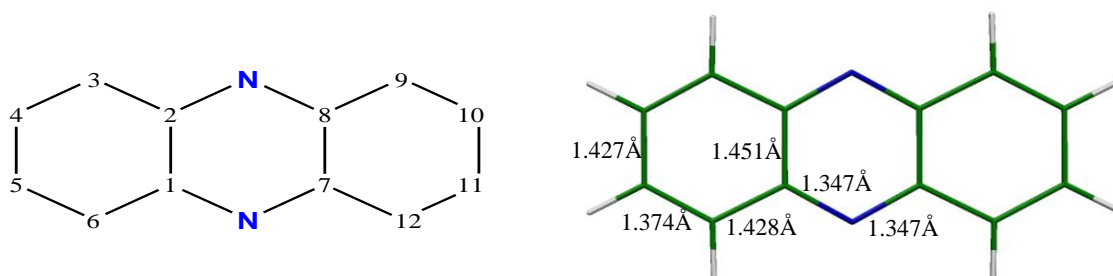


Figure 1 : La géométrie optimisée de la phénazine libre en symétrie (D_{2h})

Le diagramme des OM π calculé au niveau BP86 (Figure 2) présente un écart énergétique important entre la HOMO et la LUMO qui est de 2,37 eV. La HOMO est principalement localisée sur les deux cycles C_6 , mais elle s'étend aussi dans une certaine mesure au cycle central C_4N_2 . Cependant, la LUMO est principalement localisée sur le cycle C_4N_2 impliquant une contribution importante des atomes d'azote, mais présentant une contribution non négligeable des cycles C_6 (Figure 2), en effet, cette situation rend les cycles C_6 en tant que donneur π et le C_4N_2 comme accepteur π .

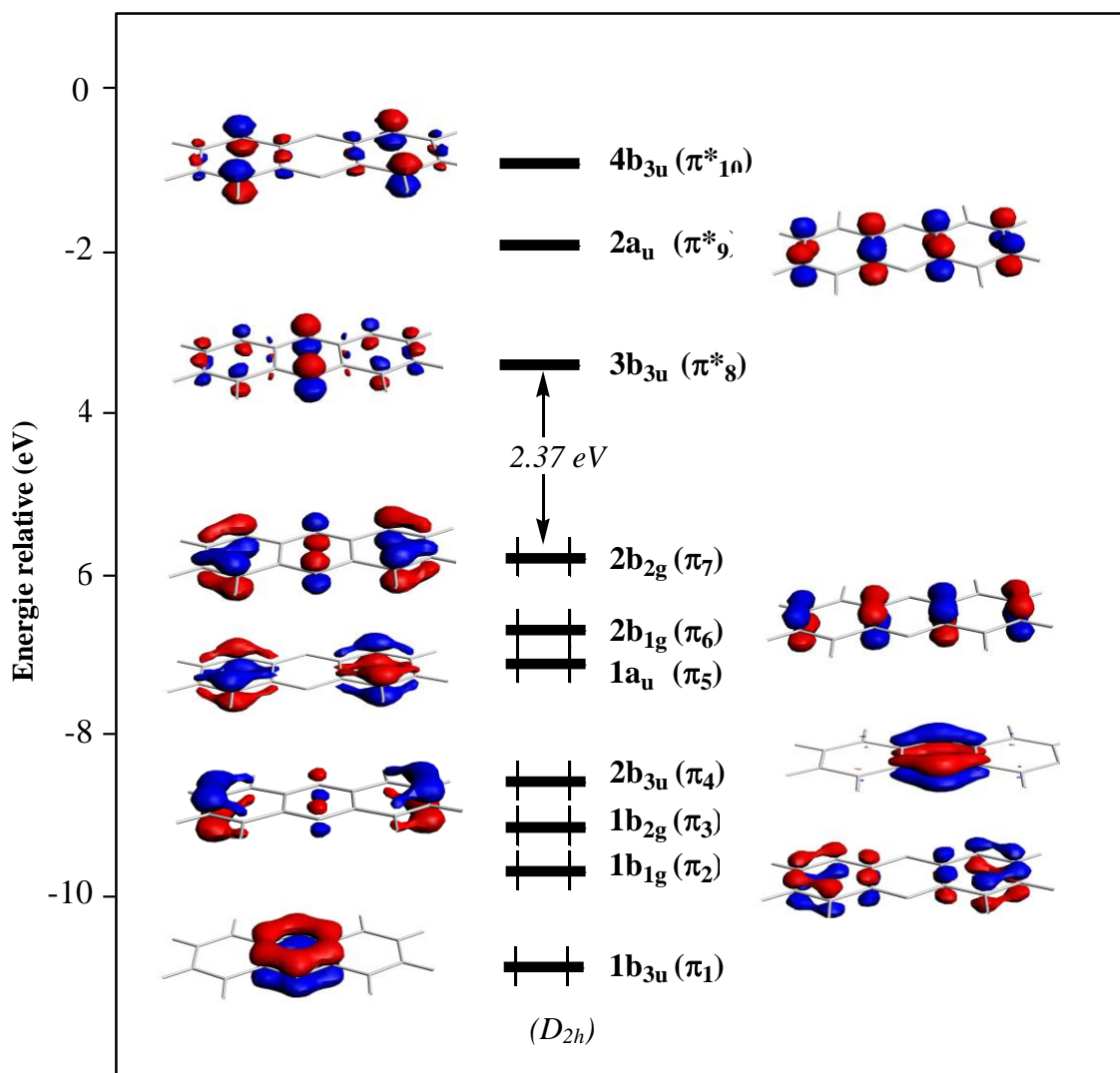
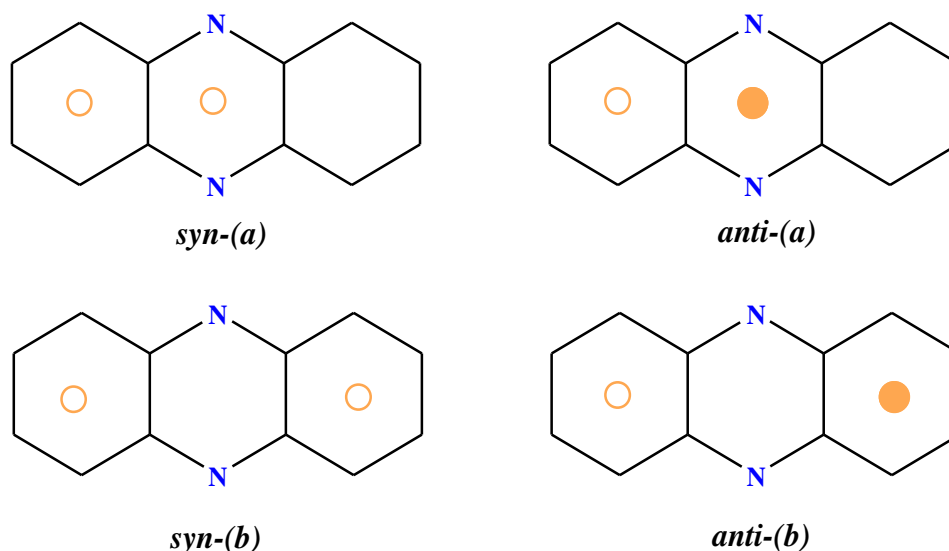


Figure 2 : diagramme des OMs π du ligand phénazine en symétrie (D_{2h})

3- Structures moléculaires

En fonction des positions des unités de coordination du ligand phénazine L_3M , deux configurations de types *syn* et *anti* sont possibles pour les complexes de formule générale $(L_3M)_2(Phz)$ ($L_3 = (CO)_3, (PH_3)_3, Cp^-$) (Schéma 2). Lorsque les deux cycles du ligand phénazine sont complexés, les deux fragments métalliques peuvent se trouver sur le même côté du ligand (*syn*) ou sur les côtés opposés (*anti*). Chaque configuration offre deux possibilités de complexation ; la complexation des cycles C_6 et C_4N_2 adjacents (les structures *syn*-(a) et *anti*-(a)) ou les deux cycles externes C_6 (des structures *syn*-(b) et *anti*-(b)). La configuration *syn*-(a) est stériquement plus encombrée, mais offre la possibilité d'une liaison directe métal-métal. Les

géométries des complexes $[(L_3M)_2(Phz)]$ ont été optimisées dans leurs états les plus bas en énergies. Les données calculées sont rassemblées dans les Tableaux 1-3 et les structures moléculaires sélectionnées optimisées sont présentées sur les Figures 3, 6 et 7.



- Le fragment L_nM au-dessous du plan de la phénazine.
- Le fragment L_nM au-dessus du plan de la phénazine.

Schéma 2 : Projections des configurations de types *syn-(a)* et *anti-(b)* des espèces $(L_3M)_2(Phz)$.

4-Complexes $[L_3(Mo)_2(Phz)]$

4.1 Les complexes $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$

Les structures *syn* et *anti* du complexe $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ avec une entité $(CO)_3Mo$ liée au cycle C_6 et la deuxième est liée soit au cycle central C_4N_2 ou soit à l'autre cycle terminal C_6 sur le même côté ou sur le côté opposé ont été étudiés. Six structures optimisées $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ (quatre états singulets et deux états triplets) ont été trouvées comme des minimums de l'énergie. La valeur d'énergie la plus faible pour ces structures est obtenue pour la structure singulet *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ (*syn-(1a-S)*) avec une symétrie C_s , qui permet un mélange important, où l'un des deux métaux est hexacoordonné au cycle C_6 , et l'autre est tétracoordonné au cycle C_4N_2 (Figure 3). Pour ce mode de coordination, le ligand phénazine peut être décrit par la structure de Lewis II du Schéma 1. Le ligand phénazine est donneur

de 6 électrons π à l'atome métallique coordonné au cycle C_6 et 4 autres électrons π au cycle C_4N_2 . En effet, le métal lié au cycle C_4N_2 est formellement un centre tétracoordonné à 16 électrons et considéré comme un fragment ML_5 , qui présente une orbitale hybride vacante, de basse énergie de type σ appropriée pour accepter des électrons à partir de l'orbitale d (mélange $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}) occupée du centre métallique hexacoordonné à 18 électrons considéré comme étant un fragment ML_6 . Cette déficience en électrons est associée à une combinaison d'OA vacante du métal qui est non liante située à haute énergie en raison de son caractère s et p dominant, comme le montre le diagramme qualitatif des OM (Figure 2).

L'existence de cette combinaison hybride non liante située à haute énergie est due au fait de l'existence de six combinaisons métalliques hybrides acceptrices, par contre, seulement cinq orbitales donneuses de type π du ligand conjugué parmi sept sont impliquées dans les interactions, où les orbitales π_2 et π_5 avec des symétries a' et a'' , respectivement, sont principalement localisées sur les cycles externes C_6 (Figure 2), restent non liantes comme montré sur la Figure 4. Cette situation donne lieu à une faible liaison dative entre les orbitales métalliques (Mo-Mo) de 3,298 Å, compatible relativement avec une longueur de liaison localisée sur les deux atomes de Molybdène (Mo (1) (36%) et Mo (2) (31%)).

Il est important de mentionner que le renforcement des liaisons C-N par l'interaction M-M est mis en évidence par la forte interaction entre l'orbitale π_4 (a') (Figure 2) de la phénazine et le niveau σ (M-M). Nous avons montré que le nombre particulier d'électrons de 34 EVM est le meilleur pour fournir une stabilité à couche fermée des complexes bi-nucléaires [43]. En effet, cette espèce présente un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1,60 eV, même s'il est formellement déficient en électrons par rapport à la règle des 18 électrons, mais cette déficience est compensée par la liaison métal-métal en dépit de sa faiblesse. Il semble opportun de mentionner le faible glissement de l'atome du molybdène lié au cycle C_6 en accord avec une hapticité idéale η^6 ($\delta = 8\%$). Cette légère distorsion provient du glissement de l'atome métallique vers les atomes externes C(3), C(4), C(5) et C(6) (longueur de liaison M-C moyenne de 2,388 Å) qui sont plus courtes que les distances de liaison du métal avec les carbone C(1) et C(2) (M-C = 2,591 Å).

Toutefois, le glissement est beaucoup plus prononcé pour l'atome Mo(2) lié au cycle C_4N_2 en direction des atomes C(7) et C(8) (les longueurs de liaisons M-C et M-N sont de 2,397 et 2,431 Å, respectivement) qui sont beaucoup plus courtes que les distances entre le métal et les atomes de carbone C(1) et C(2) (M-C = 2,717 Å), donc un mode de coordination

η^4 parfait se révèle plutôt que η^6 , compatible avec un glissement de $\delta = 14^\circ$ et d'un angle de pliage θ de 18° , ce qui suggère que le glissement de l'atome Mo(2) vers les atomes C(7) et C(8) du cycle C_4N_2 est induit électroniquement plutôt que par des raisons stériques. Pour obtenir des détails sur les distances des liaisons M-M, les calculs effectués sur les espèces iso-structurales et isoélectroniques suivants : *syn*-[(CO)₃Mo]₂(anthracène), *syn*-[(CO)₃Mo]₂(acridine), *syn*-[(CO)₃Mo]₂(C₁₁N₃H₇) et *syn*-[(CO)₃Mo]₂(C₁₀N₄H₆) ont montré une influence importante du nombre d'atomes d'azote incorporés dans les cycles coordonnés. Certainement, il a été observé que l'augmentation du nombre des atomes N induit un raccourcissement de la longueur de la liaison Mo-Mo, comme montré sur la Figure 3, où le complexe de l'anthracène affiche une distance Mo-Mo plus longue (3,468 Å).

Il est également intéressant de noter que l'augmentation des atomes d'azote dans les cycles coordonnés favorise davantage la configuration *syn*, et la différence d'énergie entre les deux configurations augmente progressivement avec l'augmentation du nombre d'atomes d'azote ($\Delta E = 2,1$ kcal/mol pour l'anthracène et $\Delta E = 9,6$ kcal/mol pour la tétrazaphénazine) (voir Figure 3). Ceci nous amène à conclure que les interactions Mo-Mo sont sensiblement renforcées par la présence de liaisons C-N, avec des populations de recouvrements positives calculées pour les liaisons Mo-N. Ainsi, la communication métal-métal est favorisée par l'augmentation des atomes d'azote dans les différents cycles coordonnés.

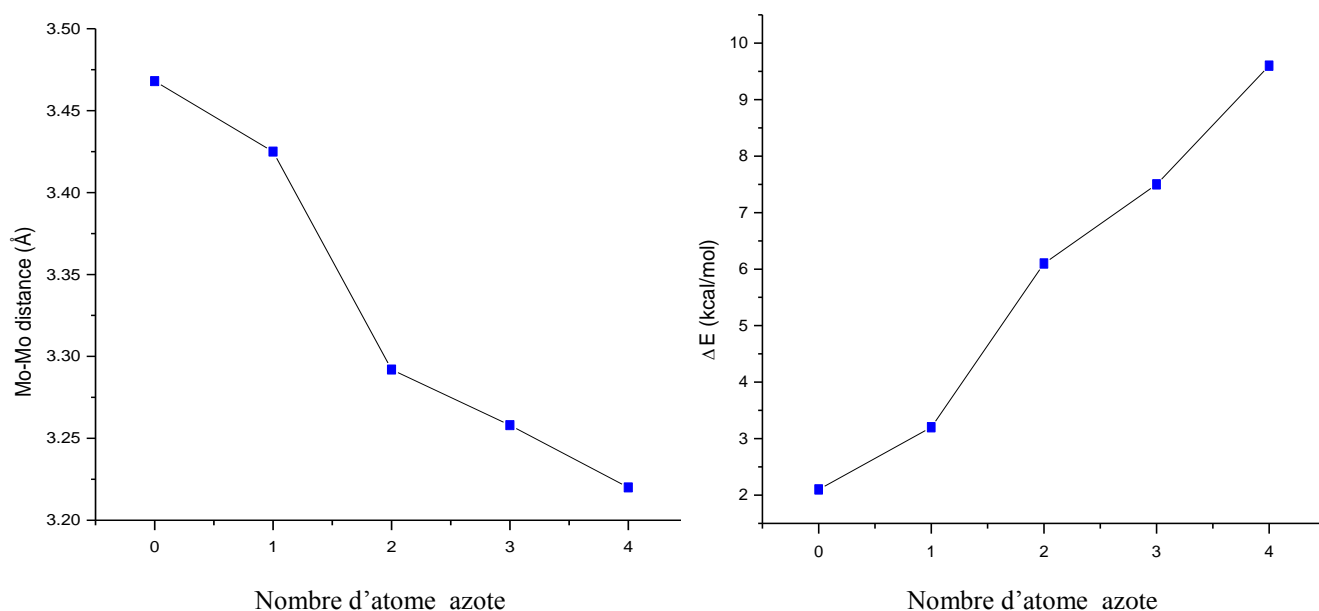


Figure 3: Les variations de la distance Mo-Mo (a) et la différence d'énergie entre les deux configurations *syn* et *anti* (b) en fonction du nombre d'atome azote.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la préférence pour la configuration *syn* est due à la présence d'une faible interaction attractive ($L_3M \cdots ML_3$) résultant du mélange $s + p$ de la combinaison hybride vacante (Figure 4) dans une partie des combinaisons occupées non liantes/antiliantes M-M faibles « t_{2g} », ainsi, l'isomère *syn*-(**1a-S**) est le plus stable que les isomères *anti*-(**1a-S**), *syn*-(**1b-S**) et *anti*-(**1b-S**) par 6,1, 16,8 et 15,1 kcal/mol, respectivement. De même, il est important de souligner que les structures *syn* présentent des grands écarts énergétiques HOMO/LUMO par rapport aux structures *anti* tel que prévu par le diagramme qualitatif des OM représenté sur la Figure 4.

Il est intéressant de mentionner que seulement deux états triplets des structures *syn*-(**1b-T**) et *anti*-(**1b-T**) ont été caractérisés en tant que minimums de l'énergie, qui sont moins stables que leurs états singulets correspondants (Tableau 1). L'instabilité relative des isomères à l'état triplet est attribuée essentiellement à l'occupation de l'OM antiliante métal-cycle, induisant un certain allongement des longueurs de liaisons Mo-C et Mo-N (Tableau 1).

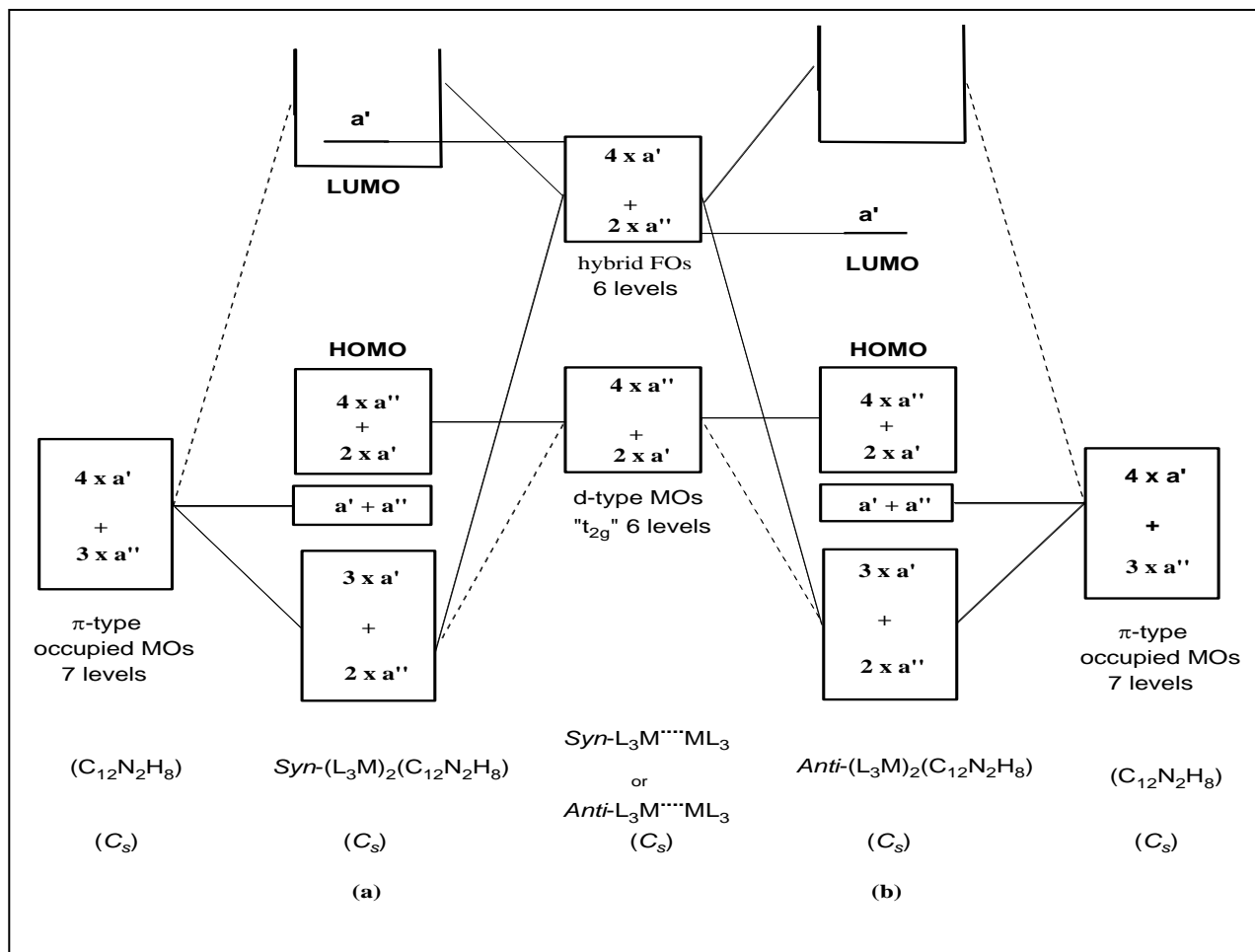


Figure 4 : Diagramme qualitatif d'OM des configurations syn-(a) (**gauche**) et anti-(b) (**droite**) des complexes $[(L_3M)_2(Phz)]$.

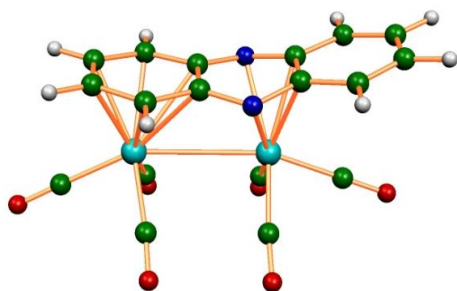
Comme on peut le constater, la structure *anti*-(**1a-S**) est le second isomère le plus stable caractérisé par un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1,42 eV, indiquant une bonne stabilité de ce complexe. Il est intéressant de noter le faible glissement (ne dépasse pas $\delta = 3\%$) vers les liaisons C(4)-C(5) et C(7)-C(8) des atomes Mo(1) et Mo(2), respectivement, est synonyme d'un mode de coordination de type η^6 parfait des cycles C_6 et C_4N_2 . Pour la structure *anti*, les cycles C_6 et C_4N_2 sont liés au groupe $(CO)_3Mo$ d'une manière η^6 avec des longueurs de liaisons moyennes M-C de 2,451 et 2,477 Å, respectivement, tandis que la longueur de liaison M-N est de 2,425 Å.

Cette structure est déficiente de deux électrons. Cette déficience électronique est délocalisée équitablement sur les deux atomes métalliques considérés comme des centres à 18-/16-EVM, comme illustré par les formules de Lewis données sur le Schéma 1. Le diagramme qualitatif des OM de l'*anti*- $[(L_3M)_2(Phz)]$ présente des similitudes avec son homologue *syn* (Figure 4). Inversement, certaines différences sont perceptibles à partir des résultats des calculs. En effet, la LUMO (a') de l'isomère *syn*-(**1a-S**) (Figure 4), avec un caractère antilient $\sigma^*(Mo-Mo)$ est plus haute en énergie (-0,31 eV) par rapport à la LUMO de l'isomère *anti* (a'') qui est située relativement à basse énergie (-2,1 eV).

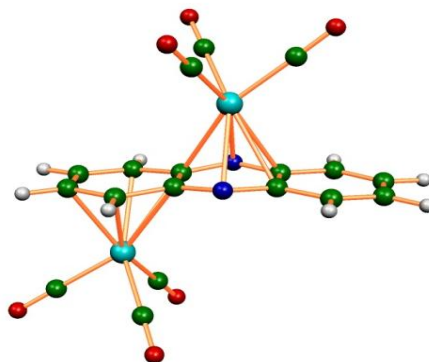
On peut observer des modifications de paramètres géométriques subits par la structure *anti* comparée à celle adoptée par la structure *syn*. En effet, les distorsions structurales de l'isomère *syn* sont nettement plus marquées que celles de son analogue *anti*. La valeur de l'angle de pliage évolue de 0 à 20° et le glissement de 3 à 14%, qui sont en accord avec le déplacement important du Mo(2) vers un mode de coordination η^4 pour la structure *syn* et la planéité de la structure *anti*.

Tableau 1 : Principales données calculées pour le complexe $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phz})$.

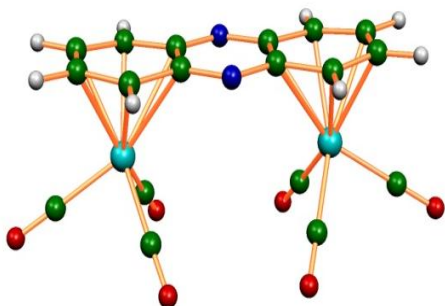
L'isomère et Symétrie Spin	$[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$					
	<i>syn</i> -(1a-S) (C_s) S = 0	<i>anti</i> -(1a-S) (C_s) S = 0	<i>syn</i> -(1b-S) (C_{2v}) S = 0	<i>syn</i> -(1b-T) (C_{2v}) S = 1	<i>anti</i> -(1b-S) (C_{2h}) S = 0	<i>anti</i> -(1b-T) (C_{2h}) S = 1
Mode de Coordination	η^6, η^4	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	1.60	1.25	1.45	-	1.15	-
Energie relative entre les isomères (kcal/mol)	0.0	6.1	16.8	37.7	15.1	35.2
M(1)-C(1) (Å)	2.591	2.555	2.662	2.667	2.645	2.671
M(1)-C(2) (Å)	2.591	2.555	2.662	2.667	2.645	2.671
M(1)-C(3) (Å)	2.420	2.415	2.454	2.495	2.455	2.493
M(1)-C(4) (Å)	2.365	2.384	2.405	2.422	2.404	2.421
M(1)-C(5) (Å)	2.365	2.384	2.405	2.422	2.404	2.421
M(1)-C(6) (Å)	2.420	2.415	2.454	2.495	2.455	2.493
M(2)-C(1) (Å)	2.717	2.513	-	-	-	-
M(2)-C(2) (Å)	2.717	2.513	-	-	-	-
M(2)-N(1) (Å)	2.431	2.425	-	-	-	-
M(2)-N(2) (Å)	2.431	2.425	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.397	2.441	2.662	2.667	2.645	2.671
M(2)-C(8) (Å)	2.397	2.441	2.662	2.667	2.645	2.671
M(2)-C(9) (Å)	-	-	2.454	2.495	2.455	2.493
M(2)-C(10) (Å)	-	-	2.405	2.422	2.404	2.421
M(2)-C(11) (Å)	-	-	2.405	2.422	2.404	2.421
M(2)-C(12) (Å)	-	-	2.454	2.495	2.455	2.493
M-M (Å)	3.332	-	-	-	-	-
δ_1 %	8	6	10	-	-	-
δ_2 %	14	3	-	-	-	-
θ°	18	10	0	-	-	-
M1	+ 0.300	+ 0.491	-	-	-	-
M2	+ 0.513	+ 0.572	-	-	-	-



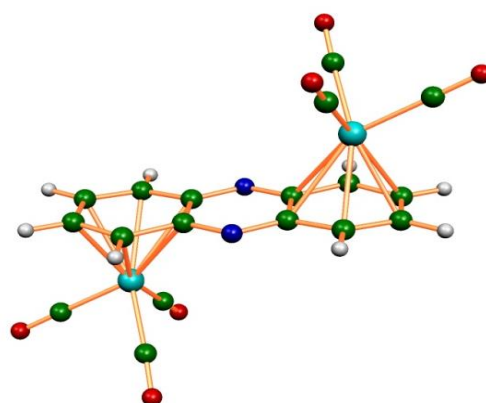
syn-(**1a-S**)
 $\Delta E = 0.0$



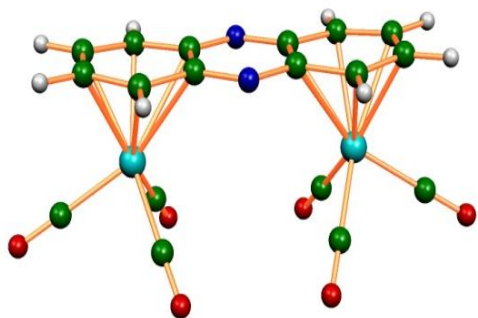
anti-(**1a-S**)
 $\Delta E = 6.1$



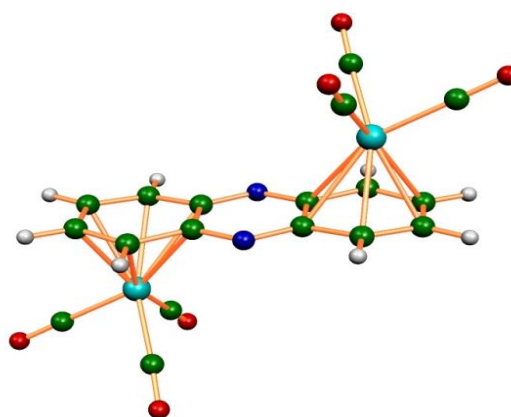
syn-(**1b-S**)
 $\Delta E = 16.8$



anti-(**1b-S**)
 $\Delta E = 15.1$



syn-(**1b-T**)
 $\Delta E = 37.7$



anti-(**1b-T**)
 $\Delta E = 35.2$

Figure 5: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.2- Les complexes [(PH₃)₃Mo]₂(Phz)]

Pour le complexe isoélectronique [(PH₃)₃Mo]₂(Phz)], seulement quatre isomères à l'état singulet ont été identifiés en tant que minimums de l'énergie, comme montré sur la Figure 6 et le Tableau 2. Malgré que cette interaction soit généralement dominée par des répulsions stériques pour la configuration *syn*, il a été montré qu'elle est légèrement plus stable que les autres structures *anti*. L'isomère *syn*-[(PH₃)₃Mo]₂(Phz) (*syn*-(**2a-S**)) le plus stable n'est pas comparable structurellement au complexe bi-nucléaire caractérisé expérimentalement [(PMe₃)₃Mo]₂(Phz)] adoptant une configuration *anti*, où chaque (PMe₃)₃Mo est liée au cycle C₆ d'une manière η⁶ [44], dans laquelle la stabilité de l'isomère *syn* est défavorisée par l'effet stérique qui résulte des répulsions produites entre les ligands (PMe₃). Les paramètres géométriques sont légèrement modifiés lorsque les ligands (PMe₃) sont remplacés par des ligands (PH₃) dans les structures *anti*. En effet, les distances M-C calculées pour la structure *anti*-(**2a-S**) allant de 2,285 à 2,406 Å sont comparables aux valeurs expérimentales pour l'*anti*-[(PMe₃)₃Mo]₂(Phz)] qui varient de 2,275 à 2,409 Å (δ = 9%), (Tableau 2).

Les paramètres géométriques calculés pour l'*anti*-(**2b-S**) avec un mode de coordination régulier η⁶, η⁶ présentant un glissement faible (δ = 7%), sont comparables à celles observées expérimentalement, par conséquent, les écarts entre les longueurs de liaisons sont moins de 2%. Pour l'isomère *syn*-(**2a-S**) le plus stable présentant un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1,63 eV, la longue de liaison Mo-Mo de 3,640 Å ne prévoit pas une liaison métal-métal directe, mais seulement des interactions positives de stabilisation, ce qui suggère que le glissement de l'atome Mo(2) vers les atomes C(7) et C(8) du cycle C₄N₂ résulte justement par des raisons stériques et électroniques. Ainsi, la structure *syn* est légèrement plus stable que l'*anti*-(**2a-S**) et l'*anti*-(**2b-S**) de 3,1 et 12,2 kcal/mol et le *syn*-(**2b-S**) de 15,0 kcal/mol, respectivement.

La distorsion de l'arrangement *syn* résulte d'un glissement de l'atome métallique vers les atomes externes C(3), C(4), C(5) et C(6) (longueur moyenne de liaison M-C de 2,326 Å) qui sont plus courtes que les longueurs de liaisons entre le métal et les atomes de carbone centraux C(1) et C(2) (M-C = 2,517 Å). Toutefois, ce décalage est beaucoup plus prononcé pour l'atome Mo(2) lié au cycle C₄N₂ en direction des atomes C(7) et C(8) (longueurs de liaisons M-C et M-N de 2,319 et 2,339 Å, respectivement) qui sont beaucoup plus courtes que les distances entre le métal et les atomes de carbone C(1) et C(2) (M-C = 2,755 Å), donc

un mode de coordination parfait η^4 se révèle plutôt qu'un mode η^6 , compatible avec le glissement $\delta = 17^\circ$ et l'angle de pliage de 28° , ce qui suggère que le glissement de Mo(2) vers les atomes C(7) et C(8) du cycle C_4N_2 est provoqué par des raisons stériques et électroniques. Les structures à l'état triplet n'ont pas été caractérisées comme étant des minimums de l'énergie présentant des fréquences imaginaires très importantes synonyme d'une instabilité.

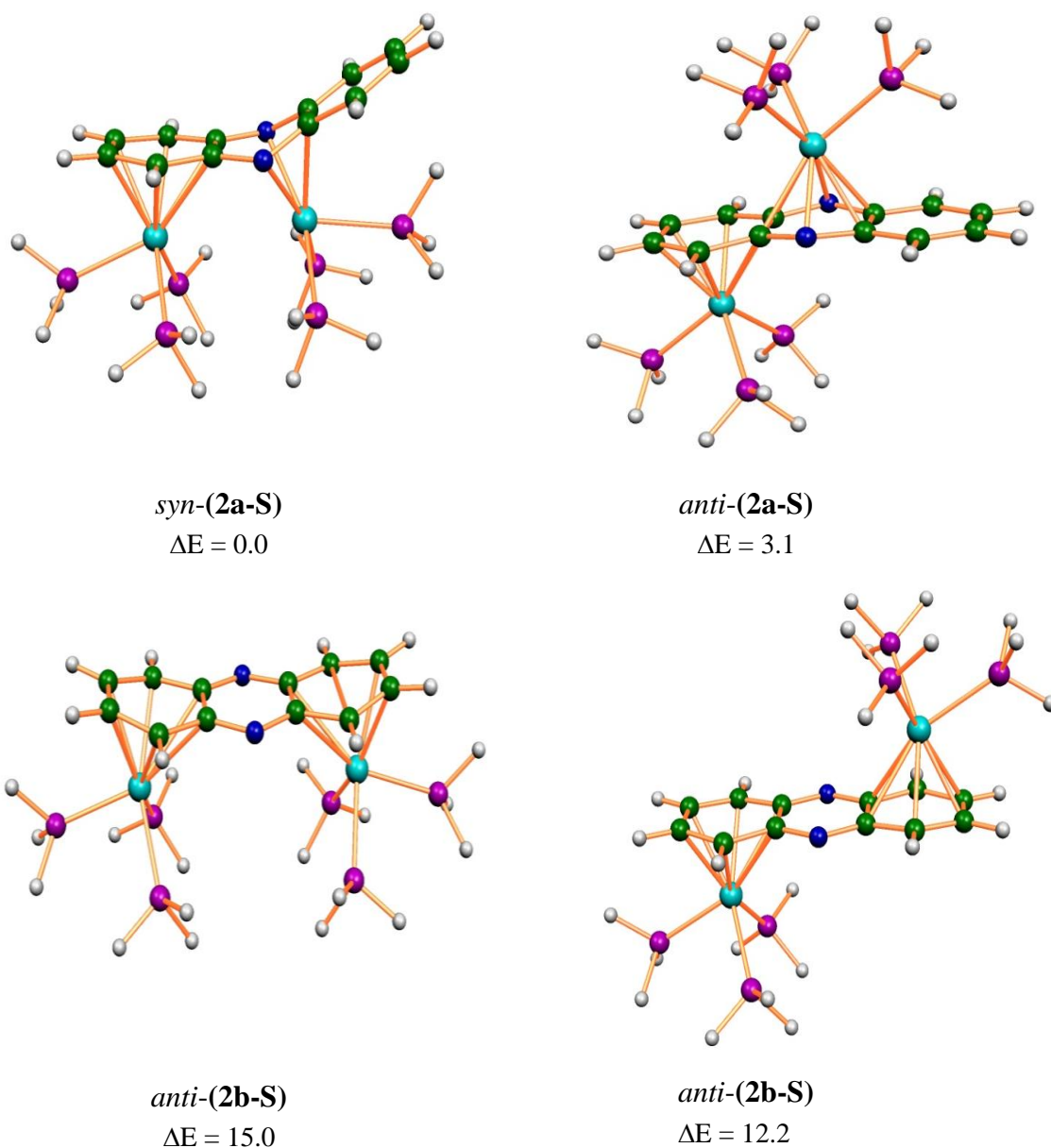


Figure 6: Géométries optimisées pour les complexes $[(PH_3)_3Mo]_2(Phz)$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 2 : Principales données calculées pour le complexe $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

L'isomère et Symétrie Spin	$[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$			
	<i>syn</i> -(2a-S) (C_s) S = 0	<i>anti</i> -(2a-S) (C_s) S = 0	<i>syn</i> -(2b-S) (C_{2v}) S = 0	<i>anti</i> -(2b-S) (C_{2h}) S = 0
Mode de Coordination	η^6, η^4	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	1.63	1.67	1.00	1.09
Energie relative entre les isomères (kcal/mol)	0.0	3.1	15.0	12.2
M(1)-C(1) (Å)	2.517	2.438	2.593	2.406(2.403) ^a
M(1)-C(2) (Å)	2.517	2.438	2.593	2.406(2.409) ^a
M(1)-C(3) (Å)	2.360	2.307	2.351	2.291(2.309) ^a
M(1)-C(4) (Å)	2.293	2.307	2.320	2.285(2.284) ^a
M(1)-C(5) (Å)	2.293	2.307	2.320	2.285(2.295) ^a
M(1)-C(6) (Å)	2.360	2.307	2.351	2.291(2.275) ^a
M(2)-C(1) (Å)	2.755	2.412	-	-
M(2)-C(2) (Å)	2.755	2.412	-	-
M(2)-N(1) (Å)	2.339	2.305	-	-
M(2)-N(2) (Å)	2.339	2.305	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.319	2.334	2.593	2.406(2.403) ^a
M(2)-C(8) (Å)	2.319	2.334	2.593	2.406(2.409) ^a
M(2)-C(9) (Å)	-	-	2.351	2.291(2.309) ^a
M(2)-C(10) (Å)	-	-	2.320	2.285(2.284) ^a
M(2)-C(11) (Å)	-	-	2.320	2.285(2.295) ^a
M(2)-C(12) (Å)	-	-	2.351	2.291(2.275) ^a
M-M (Å)	3.640	-	-	-
δ_1 %	8	5	11	9
δ_1 %	17	3	11	9
θ°	28	14	40	0
M1	-0.228	-	-	- 0.403
M2	-0.065	-	-	- 0.403

a référence [43]

.3- Les complexes [CpMn]₂(Phz)]

Sept géométries optimisées ayant des minimums de l'énergie ont été obtenues pour les structures [(MnCp)₂(Phz)] comme montré sur la Figure 7 et le Tableau 3. Inversement aux structures [(CO)₃Mo]₂(Phz)] et [(PH₃)₃Mo]₂(Phz)], les isomères *anti* sont plus stables que leurs homologues *syn*. En effet, l'isomère *anti*-(MnCp)₂(η⁶,η⁶-Phz) (*anti*-(**3b-S**)) est calculé comme étant le minimum global, pour lequel les deux cycles sont liés aux unités CpMn en tant que ligand hexacoordonné présentant un faible écart énergétique HOMO/LUMO de 0,48 eV, relativement à cela, il y a un état triplet de basse énergie : l'*anti*-(**3b-T**), qui se trouve seulement à 1,7 kcal/mol au-dessus du minimum global. En effet, l'isomère *anti*-(**3b-S**) de symétrie C_{2h}, présente des longueurs de liaisons M-C relativement courtes (allant de 2,065 à 2,195 Å), dans lequel les deux atomes métalliques ont un mode de coordination de type η⁶,η⁶, plutôt que η⁶,η⁴ ce qui est entièrement compatible avec le faible glissement des centres métalliques Mn(1) et Mn(2) vers les liaisons C(4)-C(5) et C(10)-C(11) externes, respectivement, ce qui traduit un partage équitable des dix électrons π du ligand phénazine sur les deux centres métalliques. Cette déficience électronique délocalisée équitablement sur les deux atomes métalliques considérés comme des centres à (18-/16) EVM plutôt que (17-/17-), est en plein accord avec la valeur calculée (δ = 5%), comme illustré par les formules de Lewis représentée sur le Schéma **3b**. Cependant, les distances des liaisons qui correspondent à l'état triplet subissent un certain allongement.

Evidemment, le passage de l'état fondamental singulet à l'état triplet induit des modifications géométriques. En effet, le dépeuplement de la HOMO et le peuplement de la LUMO par un électron va affecter les paramètres géométriques de cette structure. Ceci peut être illustré par l'élongation des longueurs de liaisons M-C et M-N. Il est à noter également que le *syn*-(**3b-S**) montre un petit écart énergétique HOMO/LUMO de 0,45 eV se trouve seulement à 2,1 kcal/mol au-dessus du minimum global, comparable avec des longueurs de liaison M-C, ce qui suggère un système très flexible.

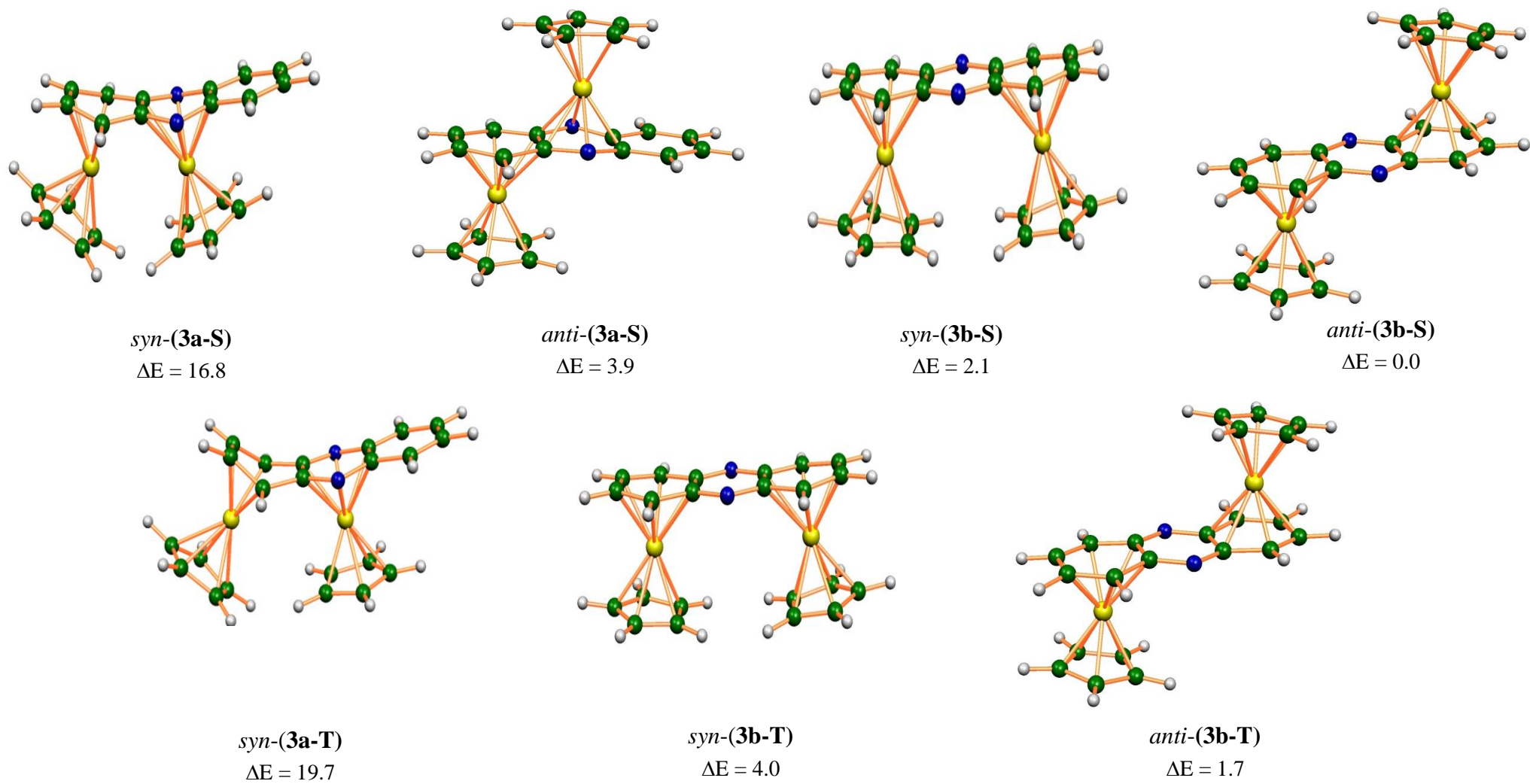


Figure 7: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{CpMn})_2(\text{Phz})]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes [CpMn]₂(Phz).

L'isomère et Symétrie Spin	[CpMn] ₂ (Phz)						
	<i>syn</i> -(3a-S) (C _s) S = 0	<i>syn</i> (3a-T) (C _s) S = 1	<i>anti</i> -(3a-S) (C _s) S = 0	<i>syn</i> -(3b-S) (C _{2v}) S = 0	<i>syn</i> -(3b-T) (C _{2v}) S = 1	<i>anti</i> -(3b-S) (C _{2h}) S = 0	<i>anti</i> -(3b-T) (C _{2h}) S = 1
Mode de Coordination	η ⁴ ,η ⁶	η ⁴ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁴	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	1.04	-	1.12	0.45	-	0.48	-
Energie relative entre les isomères (kcal/mol)	16.8	19.7	3.9	2.1	4.0	0.0	1.7
M-C(1) (Å)	2.524	2.908	2.156	2.255	2.285	2.195	2.255
M-C(2) (Å)	2.524	2.908	2.156	2.255	2.285	2.195	2.255
M-C(3) (Å)	2.146	2.152	2.107	2.127	2.144	2.083	2.144
M-C(4) (Å)	2.081	2.086	2.123	2.117	2.140	2.065	2.145
M-C(5) (Å)	2.081	2.086	2.123	2.117	2.140	2.065	2.145
M-C(6) (Å)	2.146	2.052	2.107	2.127	2.144	2.083	2.144
M(2)-C(1) (Å)	2.301	2.129	2.161	-	-	-	-
M(2)-C(2) (Å)	2.301	2.129	2.161	-	-	-	-
M(2)-N(1) (Å)	2.121	2.115	2.088	-	-	-	-
M(2)-N(2) (Å)	2.121	2.115	2.088	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.114	2.128	2.141	2.255	2.285	2.195	2.255
M(2)-C(8) (Å)	2.114	2.128	2.141	2.255	2.285	2.195	2.255
M(2)-C(9) (Å)	-	-	-	2.127	2.144	2.083	2.144
M(2)-C(10) (Å)	-	-	-	2.117	2.140	2.065	2.145
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	2.117	2.140	2.065	2.145
M(2)-C(12) (Å)	-	-	-	2.127	2.144	2.083	2.144
M-M (Å)	3.420	3.953	-	-	-	-	-
δ ₁	17	39	2	0	6	5	5
δ ₁	9	0	0	0	2	5	5
θ	2	-	-	0	-	0	0
M1	- 0.026	-	-	-0.115	-	-	-
M2	+ 0.033	-	-	-0.115	-	-	-

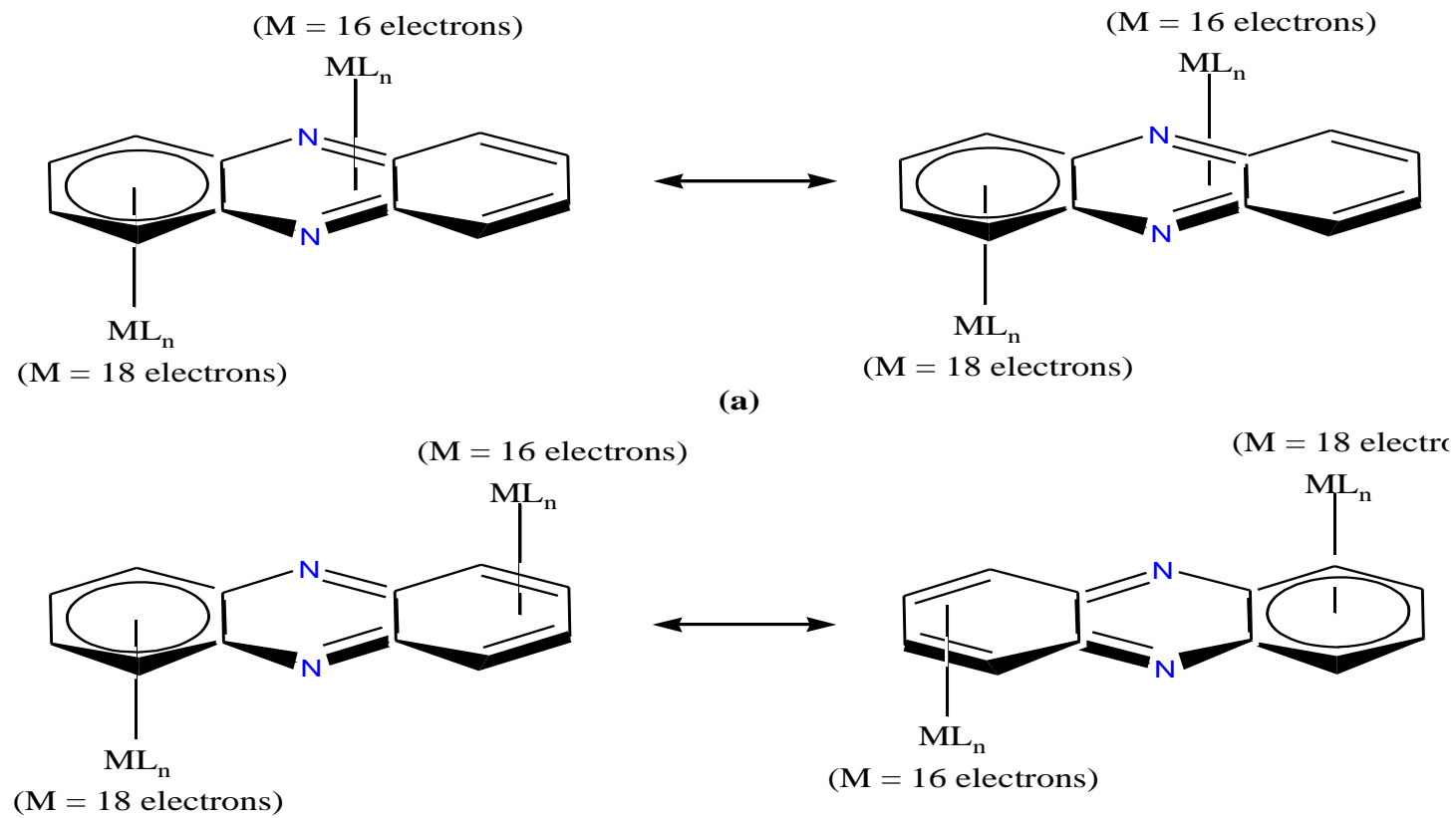


Schéma 3: Les formules de Lewis pour les structures [anti-(LnM)₂(Phz)] (a) et (b).

Cette propriété favorise la possibilité d'existence de plusieurs isomères ayant des énergies comparables ce qui permet des interconversions en solution, en particulier par le biais des changements haptotropiques. Toutefois, le *syn*-[CpMn]₂(η⁴,η⁶-Phz) (*syn*-**(3a-S)**) possédant un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,04 eV a été trouvé moins stable que l'*anti*-**(3a-S)** et l'isomère *anti*-**(3b-S)** par 12,9 et 16,8 kcal/mol, respectivement, est associé à la rotation des ligands Cp, qui ne sont pas parallèles au ligand phénazine en raison des répulsions importantes entre les deux ligands Cp, évitant ainsi la géométrie de symétrie C_s. En outre, la répulsion due à l'encombrement stérique induit un déplacement important de l'atome Mn(1) vers la liaison C₄-C₅ (δ = 18%) mettant en évidence un mode de coordination η⁴ plutôt qu'un mode de coordination η⁶, contrairement à celui obtenu pour le groupe carbonyle et les complexes aux phosphines tel que discuté ci-dessus. Il en découle que la configuration *syn* avec une symétrie pseudo C_s est moins stable que la configuration *anti* en présence du ligand encombré Cp et ce malgré son grand écart énergétique HOMO/LUMO, comme prévu par le diagramme qualitatif des OM (Figure 4). Les résultats obtenus sont entièrement compatibles avec celles des structures apparentées [43] et [45-48].

Ces répulsions conduisent à des distorsions structurales importantes représentées par la longue distance Mn-Mn (3,415 Å) et l'angle de pliage significatif θ de 21°, montrant l'absence d'interactions métal-métal. Par conséquent, les répulsions stériques régissent principalement ces interactions malgré des raisons électroniques. Son état triplet correspondant se trouve à 2,9 kcal/mol au-dessus avec un même mode de coordination η⁴,η⁶ mais avec des longueurs de liaisons Mn(1)-C(1) et Mn(1)-C(2) (2,908 Å) plus longues affichant une distorsion très importante (δ = 39% et θ = 25°). De même, les deux électrons non appariés sont principalement localisés seulement sur l'atome du métal Mn(1) lui conférant une configuration couche ouverte à 18 électrons.

4.4- Analyse orbitalaire

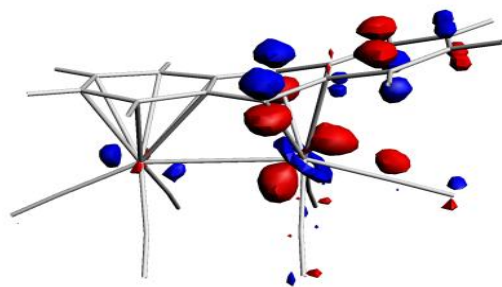
Dans cette section, nous nous sommes intéressés à une étude comparative du mode de liaison sous les effets des propriétés électroniques et stériques du ligand attaché à l'atome de métallique, afin de fournir une compréhension plus profonde basée sur les différentes interactions qui ont eu lieu entre les fragments L_3M et le ligand phénazine. De toute évidence, le calcul des distances des liaisons M-C et M-N dépend des propriétés de donation et de rétro-donation des fragments $(CO)_3Mo$, $(PH_3)_3Mo$ et $CpMn$. Les distances moyennes Mo-C (2,443 Å) et Mo-N (2,431 Å) calculées pour l'isomère *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ sont plus longues que celles obtenues pour le *syn*- $[(PH_3)_3Mo]_2(Phz)$: Mo-C (2,372 Å) et pour Mo-N (2,339 Å), qui sont conformes avec les caractères relativement faibles donneur σ et fort accepteur π pour le ligand carbonyle d'une part, et d'autre part avec le caractère fort donneur σ et de faible accepteur π pour le ligand phosphine. Les mêmes tendances sont observées pour les structures *anti* correspondantes.

En outre, on peut observer que les longueurs des liaisons C-C et C-N s'allongent ce qui met simultanément en évidence, un fort effet donneur d'électrons à partir des OM- π occupées de la phénazine vers les OM vacantes des fragments métalliques, et de l'effet rétro-donneur (back-donation) des OM occupées des fragments métalliques vers les OM- π^* inoccupées de la phénazine. En effet, les OM- π^* de la phénazine de $[(PH_3)_3Mo]_2(Phz)$ [π_8^* (0.43), π_9^* (0.27), π_{10}^* (0.13)] sont beaucoup plus peuplées que celles de $[CpMn]_2(Phz)$ [π_8^* (0.31), π_9^* (0.27), π_{10}^* (0.08)] et celles de $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ [π_8^* (0.23), π_9^* (0.21), π_{10}^* (0.05)], ce qui est conforme avec l'effet donneur d'électrons du groupement $(PH_3)_3Mo$. Toutefois, la donation à partir des OM- π occupées de la phénazine aux OM vacantes des fragments métalliques sont beaucoup plus forte dans le cas du $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ [π_4 (1.78), π_5 (2.0), π_6 (1.90), π_7 (1.63)] par rapport à celles de $[CpMn]_2(Phz)$ [π_4 (1,87), π_5 (2.0), π_6 (1,92), π_7 (1.85)] et de $[(PH_3)_3Mo]_2(Phz)$ [π_4 (1,89), π_5 (2.0), π_6 (1,96), π_7 (1.88)], ceci est en accord avec le puissant effet électro-attracteur de l'entité $(CO)_3Mo$. Par conséquent, l'effet donneur d'électrons de la phénazine au fragment métallique suit l'ordre suivant : $[(PH_3)_3Mo]_2(Phz) < [CpMn]_2(Phz) < [(CO)_3Mo]_2(Phz)$ qui est opposée à ce qu' est attendu pour la tendance de l'effet de rétro-donation (back-donation).

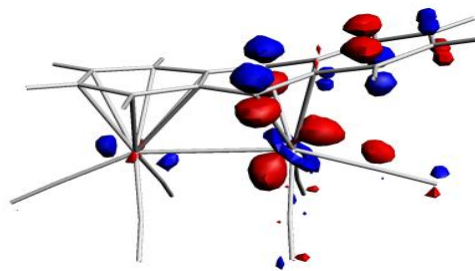
Comme on peut le constater sur le Schéma 4, les énergies des HOMO et des LUMO dépendent strictement de la contribution des fragments métalliques. En effet, la

HOMO du *syn* contient une contribution substantielle des deux atomes métalliques (59%) et les carbonyles (30%) avec un caractère π de la liaison Mo-CO, tandis que les HOMO du métal sont largement localisées (70%) et (80%), respectivement, sans la contribution de la phosphine et du cyclopentadiényle. Pour le complexe *syn*-[(CO)₃Mo]₂(Phz), la forte localisation de la HOMO sur le fragment métallique conduit à une stabilisation supplémentaire, donc, il se trouve à une énergie plus faible par rapport à celles des complexes [(PH₃)₃Mo]₂(Phz) et [CpMn]₂(Phz). Cette situation est en accord avec le fort l'effet π -accepteur du carbonyle et le fort effet σ -donneur de la phosphine et des ligands cyclopentadiényle. Par ailleurs, la LUMO du fragment *syn*-[(CO)₃Mo]₂ est située à basse énergie, ce qui défavorise une forte rétro-donation vers les OM- π^* vacantes du ligand phénazine, contrairement à celles de [(PH₃)₃Mo]₂ et [CpMn]₂ qui sont à haute énergie ce qui permet des transferts électroniques forts des fragments la CpMn et (PH₃)₃Mo dans les OM π^* vacante du ligand phénazine. La charge nette positive du ligand phénazine dans divers complexes augmente selon l'ordre suivant : (CO)₃Mo(Phz) < CpMn(Phz) < (PH₃)₃Mo(Phz) ce qui est conforme avec les propriétés électroniques du ligand attaché au métal, comme illustré dans le Tableau 2.

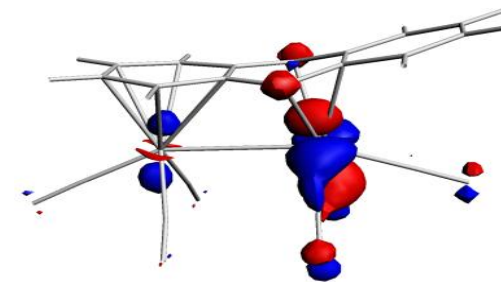
Enfin, afin d'obtenir plus d'informations sur la liaison M-M dans les isomères *syn*-**(1a.S)**, *syn*-**(2a.S)** et *syn*-**(3a.S)**. L'analyse NBO (*Natural Bond Orbitals*) a été effectuée à l'aide des ordres de liaisons de Mayer [49, 50] utilisant le programme ADF basée sur l'analyse des populations de Mulliken, et les indices de Wiberg [51]. La nature orbitale des liaisons a été analysée par NBO [52], ce qui conduit à des ordres de liaisons de 0,42, 0,34 et 0,30 pour les *syn*-**(1a.S)**, *syn*-**(2a.S)** et *syn*-**(3a.S)**, respectivement. Ces résultats confirment formellement la faible interaction Mo-Mo pour le *syn*-**(1a.S)**, seulement des interactions Mo-Mo positives dans le *syn*-**(2a.S)** et une longue distance interatomique Mn-Mn pour le *syn*-**(3a.S)**.



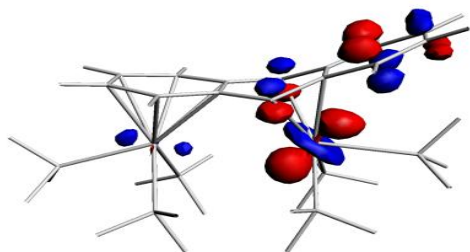
E=-3.68
LUMO



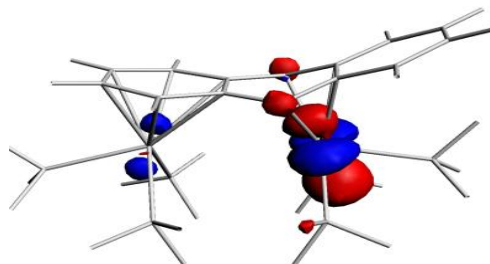
E=-5.43
HOMO



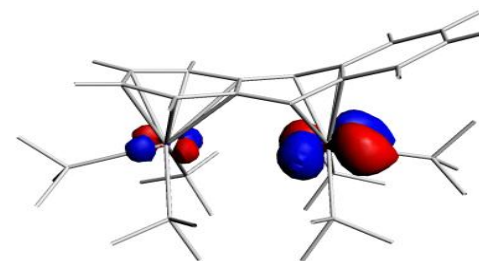
E=-5.60
HOMO-1



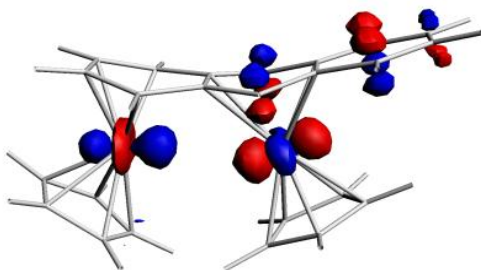
E=-2.23
LUMO



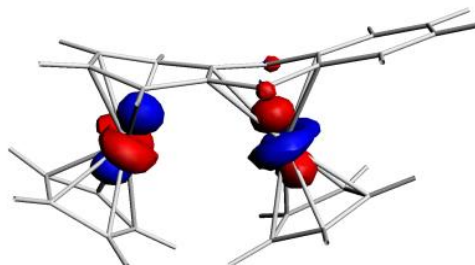
E=-3.90
HOMO



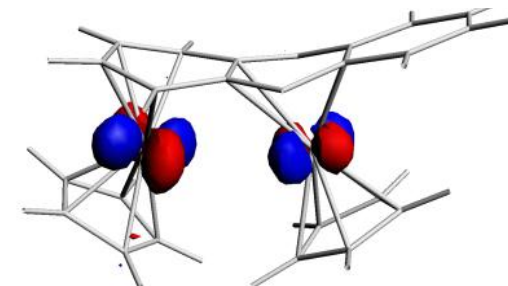
E=-3.91
HOMO-1



E=-2.62
LUMO



E=-3.65
HOMO



E=-3.72
HOMO-1

Schéma 4: Représentation des OM des complexes *syn*-(1a-S) (en haut), *syn*-(2a-S) (au milieu) et *syn*-(3a-S) (en bas). Les énergies des orbitales sont données en (eV).

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes $(L_3M)_2(Phz)$ pour les atomes métalliques du molybdène et du manganèse coordonnés au ligand phénazine dans leur configurations *syn* et *anti*.

Pour les espèces étudiées, le compte électronique de configuration à couche fermée le plus favorisé est de 34 EVM. Les modèles de configuration à couche ouverte à 34-EVM sont caractérisés par un minimum de l'énergie, mais sont moins stables que leurs correspondants de l'état singulet.

La configuration *syn* offre la possibilité d'une interaction directe métal-métal, diminuée par les effets stériques, où un ligand plus encombré favorise plus la configuration *anti*. Nous avons montré que la communication électronique entre les centres métalliques dépend de leur état d'oxydation et des ligands auxiliaires attachés aux métaux.

Les distances des liaisons C-C et C-N du cycle coordonnées sont plus longues, ce qui indique une donation π des OM de type π occupées des fragments $(CO)_3Mo$, $(PH_3)_3Mo$ et CpMn vers les OM π^* de la phénazine, induisant la perte de son aromaticité. Ainsi, la coordination altère la planéité du ligand phénazine, en particulier, pour les ligands auxiliaires encombrés, ce qui conduit à des structures distordues.

Nous Avons montré que la plupart des composés étudiés devraient être assez «stables» pour être isolés, en exhortant plus d'investigations théoriques et expérimentales des complexes bi-métalliques à coordination π . Ces résultats montrent la capacité du ligand phénazine de s'adapter à la demande électronique des métaux, ceci est en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et ceci démontre que cette étude théorique peut être appliquée à un grand nombre de systèmes fusionné de type π .

Références

- [1] R. Rousseau, D. W. Stephane. *Organometallics*, 10 (1991) 3399-3403.
- [2] W.A. Schenk, G. H. Hilpert. *Chem. Ber*, 124 (1991) 433-437.
- [3] J.H., Jr. Davis, M. Benvenuto, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1765-1779.
- [4] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6182-6193.
- [5] P. Roussel, M.J. Drewitt, D.R. Cary, C.G. Webster, D. O'Hare, *J. Chem., Commun.* (1998) 2205-2206.
- [6] A. Ceccon, A. Bisello, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 600 (2000) 94-111.
- [7] M.T. Garland, J.Y. Saillard, I. Chávez, B. Oëlckers, J.M. Manriquez, *Theochem.* 390 (1997) 199-208.
- [8] S. Santi, A. Ceccon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics*. 21 (2002) 2679-2686.
- [9] S. Farah, S. Ababsa, N. Bouchakri, B. Zouchoune, *Polyhedron*. 29 (2010) 2722-2730.
- [10] N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Polyhedron*. 30 (2011) 2644-2653.
- [11] A. Benmachiche, N. Bouchakri, M-S. Zendaoui, S.E Bouaoud, B. Zouchoune, *Intern. J. Quant. Chem. (Online 2012, DOI: 10:1002/qua;24071)*.
- [12] R. Giordano, E. Sappa, S.A.R. Knox, *J. Cluster Sci.* 7 (1996) 179-190.
- [13] C.R.K. Rao, P.S. Zacharias, *Polyhedron*. 16 (1997) 1201-1209.
- [14] Z.Z. Zhang, H.P. Xi, W.J. Zhao, K.Y. Jiang, R.J. Wang, H.G. Wang, and Y. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 221-228.
- [15] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Hen- ling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1319-1327.
- [16] B.D. Steffey, J.C. Vites, A.R. Cutler, *Organometallics*, 10 (1991) 3432-3435.
- [17] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004).
- [18] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6182-6193.
- [19] E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J.M. Manriquez, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3011-3017.
- [20] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* 97 (1997) 637-670.
- [21] J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 84-851.
- [22] G. Zhu, J. M. Tanski, D. G. Churchill, K. E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13658-13659.
- [23] G. Zhu, J. M. Tanski, G. Parkin, *Polyhedron*. 22 (2003) 199-203.

- [24] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1564-1565.
- [25] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta.* 361 (2008) 3221-3229.
- [26] ADF2010.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [27] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41-51.
- [28] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84-98.
- [29] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acc.* 99 (1998) 391-403.
- [30] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1-86.
- [31] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931-967.
- [32] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200-1211.
- [33] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524-4529.
- [34] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098-3100.
- [35] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822-8824.
- [36] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 7406-7406.
- [37] E. van Lenthe, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943-8953.
- [38] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322-329.
- [39] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005-9012
- [40] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937-6941.
- [41] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32
Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000-2001.
<http://www.cscs.ch/molekel/>.
- [42] F.H. Herbstein, G.M.J. Schmidt, *Acta Cryst.* 8 (1955) 399-405.
- [43] H. Korichi, F. Zouchoune, S-M. Zendaoui, B. Zouchoune, J-Y. Saillard, *Organometallics.* 29 (2010) 1693-1706.
- [44] A. Sattler, G. Zhu, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2008) 3221-3229.
- [45] F. Edelman, S. Tofke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27-34.
- [46] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1545-1552.
- [47] F. A. Cotton, P. Lahuerta, B. R. Stults, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1866-1871.
- [48] F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2806-2809.
- [49] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* 29 (1986) 73-84.
- [50] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* 29 (1986) 477-483.
- [51] K.A. Wiberg, *Tetrahedron.* 24 (1968) 1083-1096.
- [52] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899-926.

Chapitre III

Etude des complexes sandwichs de métaux de transition du ligand indenyle ; Structure électronique et modes de coordination

Chapitre III

1- Introduction

L'anion indényle de formule $C_9H_7^-$ est un composé aromatique stable donneur potentiel de 10 électrons π . Les différentes formules de Lewis mésomères de ce dernier sont représentées sur le Schéma 1. Il est isoélectronique avec le dianion du pentalène, du naphthalène et de l'azulène, ainsi il est généralement proche de l'anion cyclopentadiényle. Le ligand indényle a suscité beaucoup d'attention, principalement dû à l'effet de l'indényle. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude comparative du comportement des deux anions ($Cp^- = C_5H_5^-$) et ($Ind^- = C_9H_7^-$) [1]. En effet, les études présentées par Basolo et autres [2], ont montré que le remplacement du cyclopentadiényle par l'indényle accélère fortement les réactions.

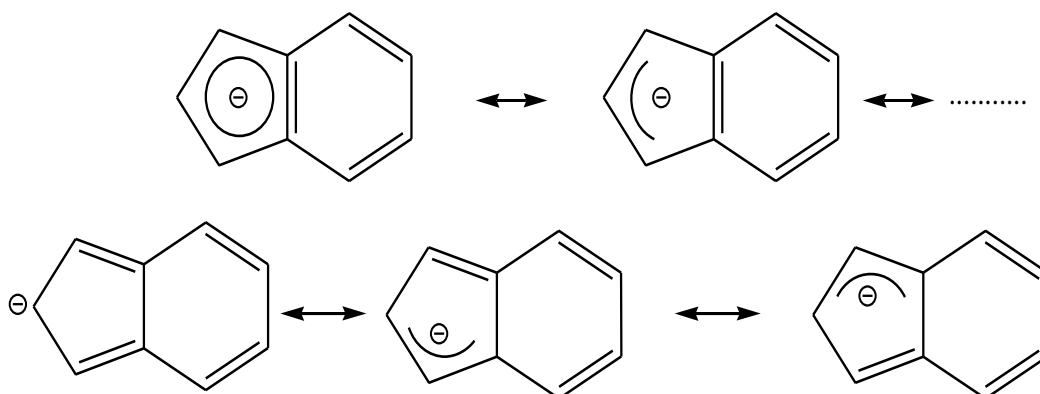


Schéma 1 : Les formes mésomères de Lewis pour le ligand indényle.

Notons qu'aucune investigation théorique complète et systématique n'a été entreprise sur la chimie de coordination des espèces bimétalliques de l'indényle. Nous avons donc, voulu pallier à ce manque en réalisant une étude détaillée sur une série de complexes dinucléaires réelles et hypothétiques à l'aide de la méthode DFT. Ces complexes dinucléaires ont comme formule générale: $[M_2(Ind)_2]$ ($M = V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni$ et Pd) qui peuvent se présenter sous la forme de deux confirmation (**a**) et (**b**) de symétries (C_{2v}) et (C_{2h}), respectivement. Des études théoriques sur les complexes mononucléaires ont permis de mieux comprendre le mode de coordination de l'indényle variant de η^2 à η^9 . La chimie des complexes dinucléaires quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques selon le nombre total d'électrons (*NTE*) ($NTE = 34$, $NTE < 34$ et $NTE > 34$) avec (ou sans) liaisons métal-métal avec des propriétés magnétiques éventuelles. Les calculs ont été effectués à l'aide

du programme ADF en méthode DFT avec la fonctionnelle non local BP86 et la fonction hybride B3LYP, comme décrit dans l'annexe de ce mémoire. La plupart des géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

2- Le ligand indényle

La structure moléculaire et électronique de l'indényle est très connue [3,4]. Afin de pouvoir la comparer aux distances optimisées sur les complexes, nous avons reporté sur le Schéma 1 les longueurs et angles de liaisons optimisées, qui sont très comparables aux valeurs expérimentales. La Figure 1, représente le diagramme des OM obtenu pour l'indényle qui présente cinq OM liantes occupées et quatre OM antiliantes vacantes : l'écart énergétique HOMO-LUMO est de 2,88 eV, ce qui confère une bonne stabilité au composé. La géométrie optimisée en symétrie C_{2v} a été caractérisée par un calcul de fréquence des modes normaux de vibration comme étant un minimum de hypersurface d'énergie potentielle. On remarque que la HOMO π_5 de symétrie $2a_2$ est localisée essentiellement sur tous les atomes à l'exception de l'atome C(2), ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordonner fortement à un atome métallique.

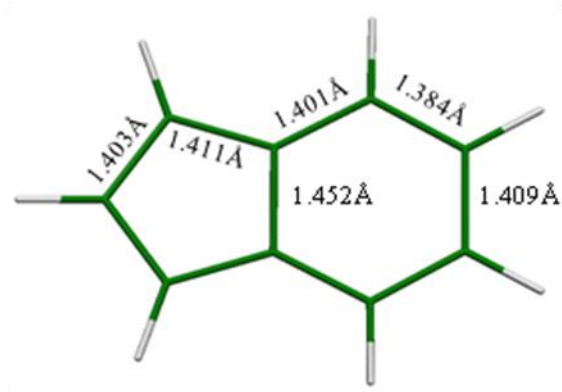
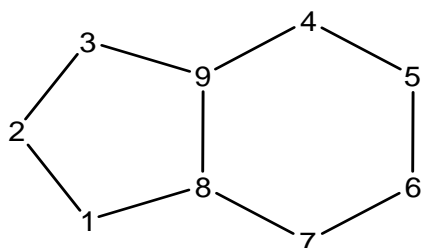


Schéma 2 : Les distances optimisées de l'anion indényle obtenues en symétrie C_{2v} et la numérotation des atomes adoptée le long du chapitre.

3- Le formalisme du comptage des électrons :

Comme il a été déjà mentionné, le ligand indényle est donneur potentiel de 10 électrons π . Cependant, le nombre d'électron donné au métal dépend de l'haptacité de l'indényle, il est généralement inférieur à 10. On peut souvent rencontrer cette situation avec le mono anion cyclopentadiényle donneur potentiel de 6 électrons, alors on va définir deux comptages d'électrons différents pour les composés étudiés.

3.1- Le nombre total d'électron (NTE) :

Le nombre total d'électrons est la somme de tous les électrons π qui peuvent être potentiellement donnés par l'indényle et l'anion cyclopentadiényle, les électrons de valence du métal et les électrons des ligands terminaux. On illustre cela à l'aide d'un exemple du modèle; $[(CpM)_2(Ind)]$. Son $NTE = 10 + n' + 6$ ou (n') est le nombre d'électron de valence du métal M. De même façon pour les complexes de formule $[(CO_3)M_2(Ind)]$ le $NTE = 10 + n + 2 \times 3$, ou 10 est le nombre total d'électrons π de l'anion indényle et n est le nombre d'électron de valence du métal M et pour les complexes de formule $[(M_2(Ind)_2)]$, $NTE = 10 + n' + 10$ ou n' est le nombre d'électron de valence de M.

3.2- Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM) :

Le nombre d'électrons de valence du métal correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique ; c'est à dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité des ligands indényle et cyclopentadiényle. Il est souvent égal ou proche de 18 mais toujours inférieur ou égal au NTE.

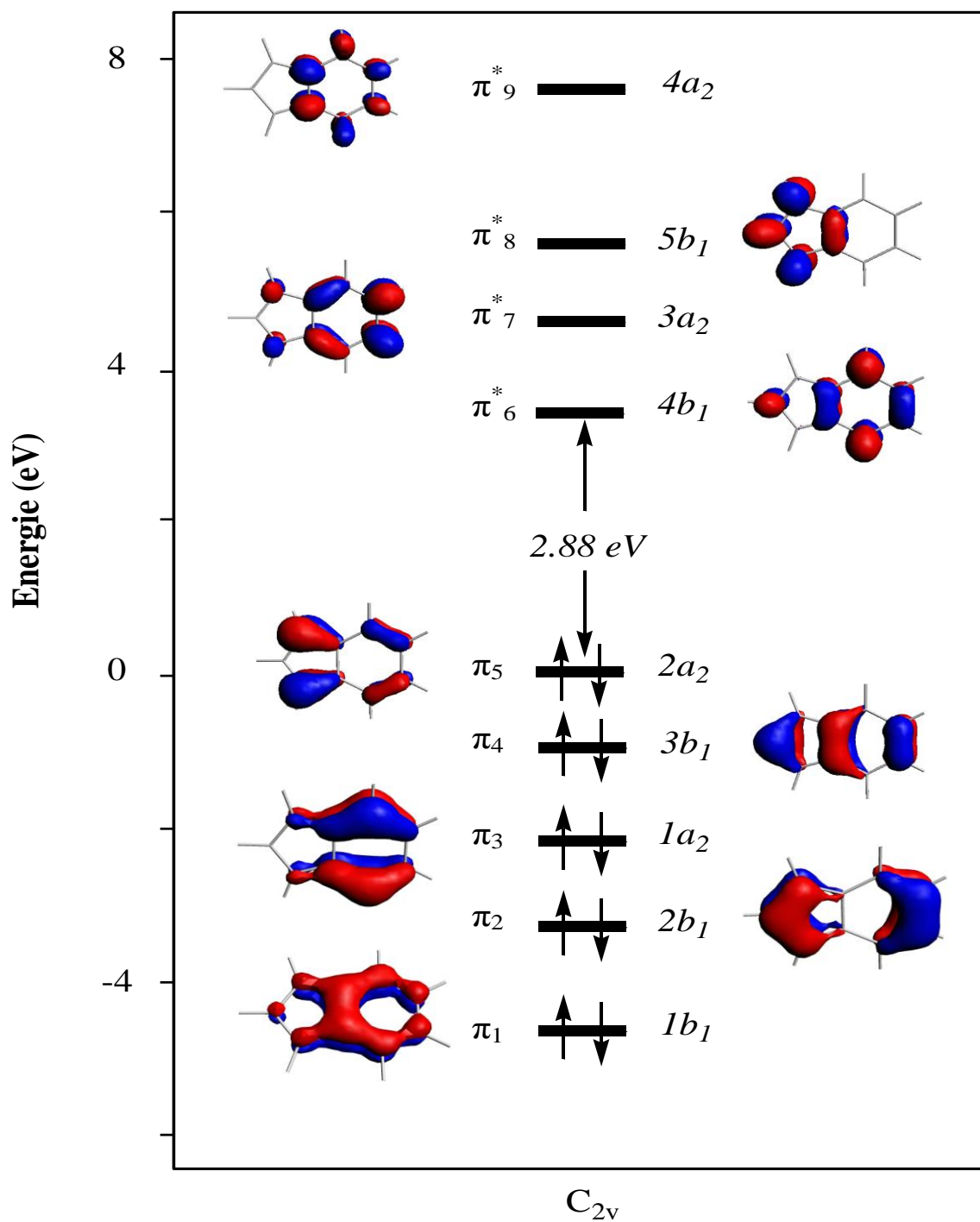


Figure 1 : Diagramme des OM de type π de l'anion indényle libre de symétrie (C_{2v}).

4- Complexes $M_2(\text{Indényle})_2$

Il existe plus d'exemples de complexes monométalliques structuralement caractérisés de l'indényle que de complexes bimétalliques [5-7]. Lorsque les deux cycles de l'indényle sont complexés par deux atomes métalliques, où les deux ligands indényles s'arrangent de deux façons différentes montré sur le Schéma 3 : les deux cycles de l'indényle peuvent être orientés dans le même sens (configuration **(a)**) ou bien dans le sens inverse qui correspond à une orientation de 180° de l'un par rapport à l'autre (conformation **(b)**). Nous commençons notre analyse par l'étude des complexes à 34 électrons, qui vont nous servir de référence pour les autres comptes électroniques.

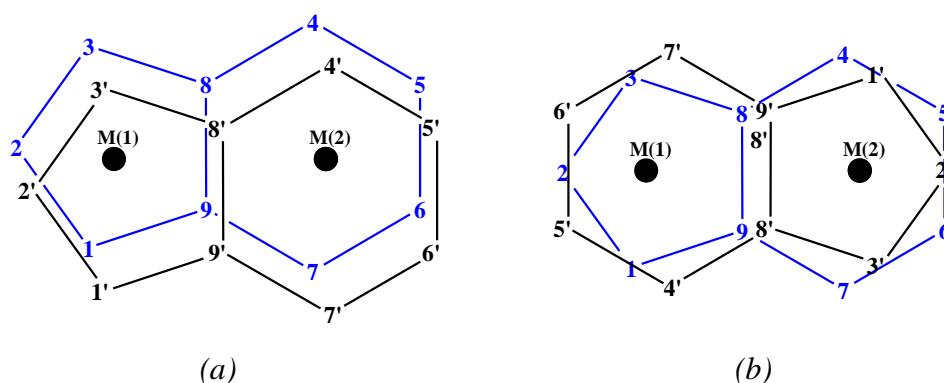


Schéma 3 : Projection des structures des complexes $[M_2(\text{Ind})_2]$ de symétries

C_{2v} **(a)** et C_{2h} **(b)**.

4.1 Complexes au NTE= 34

Nous nous sommes alors contentés d'étudier des exemples de complexes hypothétiques ayant un NTE égal à 34, qui sont en l'occurrence $\text{Fe}_2(\text{Ind})_2$ et $\text{Ru}_2(\text{Ind})_2$ dans leurs conformations **(a)** et **(b)** de symétrie (C_{2v}) et (C_{2h}), respectivement. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 1. Les structures optimisées des modèles $\text{Fe}_2(\text{Ind})_2$ et $\text{Ru}_2(\text{Ind})_2$ sont représentées sur la Figure 1.

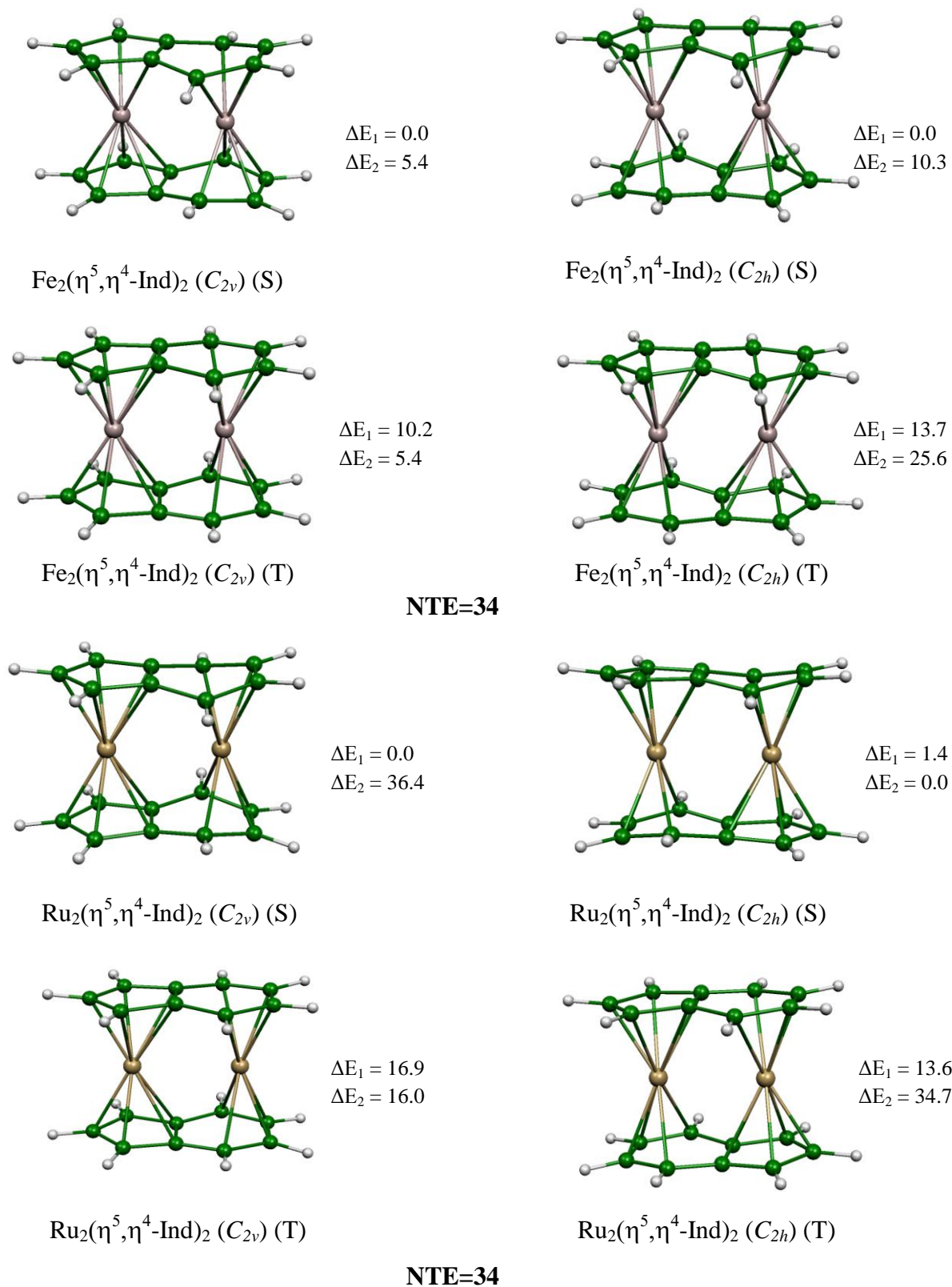


Figure 1 : Géométries optimisées des complexes $\text{Fe}_2(\eta^5, \eta^4\text{-Ind})_2$ et $\text{Ru}_2(\eta^5, \eta^4\text{-Ind})_2$, dans les conformations (a) et (b). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

Tableau 1 : Principales données calculées pour les isomères de conformations **(a)** et **(b)** de Fe₂(Ind)₂ et Ru₂(Ind)₂.

	Fe ₂ (Ind) ₂ TNE=34				Ru ₂ (Ind) ₂ TNE=34			
	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=1)
hapticité et symétrie moléculaire								
Ecart HOMO/LUMO (eV)	1.11	-	1.18	-	1.79	-	1.08	-
ΔE₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	10.2	0.0	13.7	0.0	16.9	1.4	13.6
ΔE₂ (kcal/mol) (B3LYP)	0.0	5.4	10.3	25.6	36.2	16.0	0.0	34.7
M₁-M₂ (Å)	2.674	2.646	2.650	2.634	2.812	2.774	2.791	2.760
M₁-C (cycle C₅)(Å)								
Moyenne	2.119	2.170	2.133	2.176	2.263	2.317	2.263	2.316
Intervalle	2.071-2.156	2.066-2.267	2.067-2.185	2.068-2.259	2.220-2.305	2.207-2.414	2.232-2.291	2.221-2.397
M₂-C(cycle C₆)(Å)								
Moyenne	2.237	2.307	-	-	2.374	2.453	-	-
Intervalle	2.079-2.501	2.119-2.520	-	-	2.224-2.654	2.242-2.695	-	-
M₁-C (cycle C₆)(Å)								
Moyenne	-	-	2.233	2.303	-	-	2.339	2.469
Intervalle	-	-	2.061-2.498	2.112-2.537	-	-	2.209-2.695	2.240-2.740
Population de recouvrement M-M								
	0.060	0.025	0.057	0.029	-0.045	-0.034	-0.078	-0.062

Avant d'entamer la discussion concernant l'étude de la structure électronique et le mode de coordination qui régit cette catégorie de complexes à 34-NTE, il nous a semblé approprié de construire le diagramme qualitatif des OM des isomères de types **(a)** et **(b)** de formule $[M(\text{Ind})]_2$ de symétries (C_{2v}) et (C_{2h}), respectivement, à partir d'un raisonnement basé sur la symétrie. Le diagramme des OM correspondant à la symétrie (C_{2v}) est représenté sur la Figure 2, sur lequel on peut voir que les 10 combinaisons des OF π occupées des deux dianions de l'indényle correspondent aux représentations irréductibles suivantes : (a) $3x a_1 + 2x a_2 + 3x b_1 + 2x b_2$.

Les 10 combinaisons des OA d métalliques correspondent aux représentations irréductibles suivantes : $4xa_1 + 2xa_2 + 2xb_1 + 2xb_2$, alors que, les OA s et p métalliques donnent les 8 combinaisons suivantes : $4xa_1 + 2xb_1 + 2xb_2$. Sachant que les OA métalliques de type s et p interagissent prioritairement avec les ligands, l'interaction entre les 10 OF occupées du fragment $(C_9H_7)_2^{2-}$ et les 18 OF du fragment bimétallique conduit à la formation de 10 combinaisons liantes et à 10 combinaisons antiliantes de même symétrie. Il en résulte que les 8 combinaisons bimétalliques restantes sont nonliantes ; qui correspondent à l'orbitale une hybride sp de symétrie a_1 et sept orbitales métalliques de type d : $4xa_1 + b_1 + 2x b_2$. Si ces 7 combinaisons ont essentiellement un caractère non-liant (ou faiblement liant ou antiliante) métal-indényle, elles se différencient par rapport à l'interaction métal-métal, comme montré sur le Schéma 4.

Quatre parmi ces sept orbitales métalliques présentent des relations de signe qui correspondent à un caractère antiliant métal-métal $b_1(\pi_{//}^*)$, $b_2(\pi_{\perp}^*)$, $a_1(\sigma^*)$ et $a_1(\delta^*)$, ces deux dernières pouvant être formées de combinaisons linéaires. On doit bien entendu garder à l'esprit que l'importance du caractère antiliant de ces OM dépend de la distance métal-métal et qu'il peut être négligeable si le recouvrement est faible, ce qui devrait être en principe toujours le cas pour la combinaison (δ^*). Seulement trois de ces combinaisons antiliantes, $b_1(\pi_{\perp}^*)$, $a_1(\sigma^*)$ et $a_1(\delta^*)$ leur contrepartie liante au sein du bloc des 7 combinaisons d, soit respectivement $b_1(\pi_{\perp})$, $a_1(\sigma)$ et $a_1(\delta)$.

En effet, la contrepartie liante de l'OM $b_1(\pi_{//}^*)$ est impliquée dans les liaisons métal-ligand et n'est donc pas présente dans ce groupe des 7 orbitales. Si la distance intermétallique est suffisamment grande, les interactions M-M sont négligeables et les 7 OM du bloc d sont globalement non liantes occupées.

Comme pour le cas de la conformation **(b)** de symétrie (C_{2h}), il est possible de décrire qualitativement les principales interactions liantes, qui mettent en jeu les OF occupées de type π du dianion de l'indényle et les OF acceptrices vacantes des fragments métalliques (Figure 3). Les 10 OF π occupées des deux dianions de l'indényle correspondent aux représentations irréductibles suivantes : $(b) 3x b_u + 2x b_g + 2x a_u + 3x a_g$. Les 8 OA s et p métalliques donnent correspondent $3x b_u + b_g + a_u + 3x a_g$. L'interaction entre 10 OF π occupées de $(C_9H_7)_2^{2-}$ avec les huit OF des 18 combinaisons bimétalliques non liantes du fragment (M-M) conduit à la formation de 10 combinaisons liantes de symétrie $3 x b_u + 2 x b_g + 2 x a_u + 3 x a_g$ de 10 combinaisons antiliantes de même symétrie et à une orbitale métallique non liante de symétrie b_u .

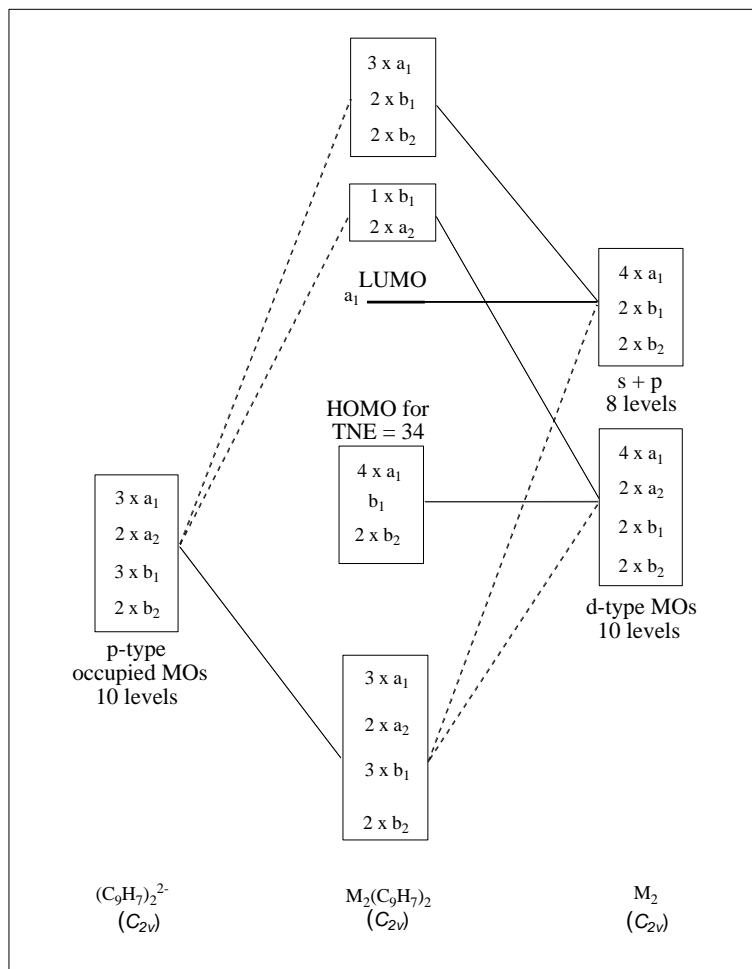


Figure 2 : Diagramme qualitatif des OM de complexes $M_2(Ind)_2$ à NTE = 34 ($M=d^8$) obtenu pour la conformation (a) de symétrie (C_{2v}).

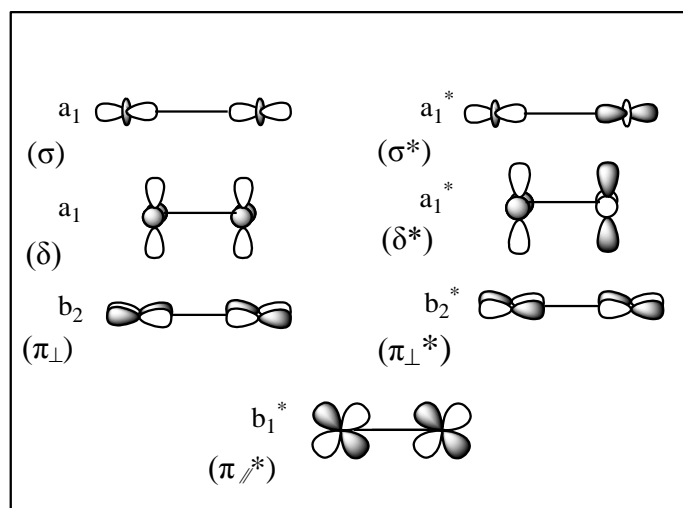


Schéma 4 : Groupe des sept orbitales métalliques en symétries C_{2v}

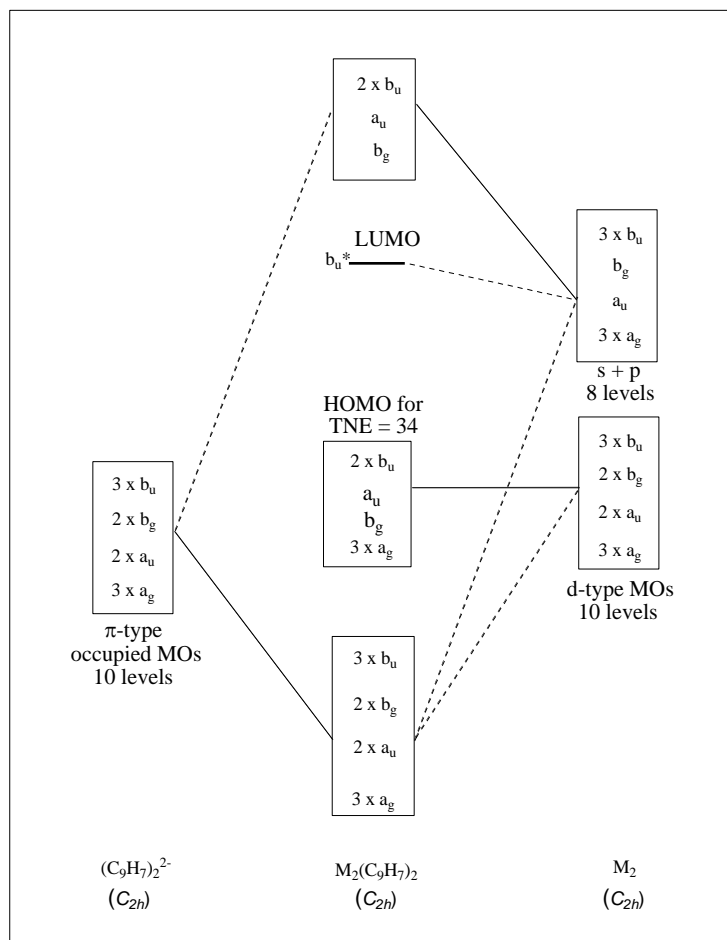


Figure 3 : Diagramme d'OM qualitatif d'un complexe à 34 électrons $M_2(\text{Ind})_2$ ($M=d^8$) obtenu pour la conformation de symétrie (C_{2h}).

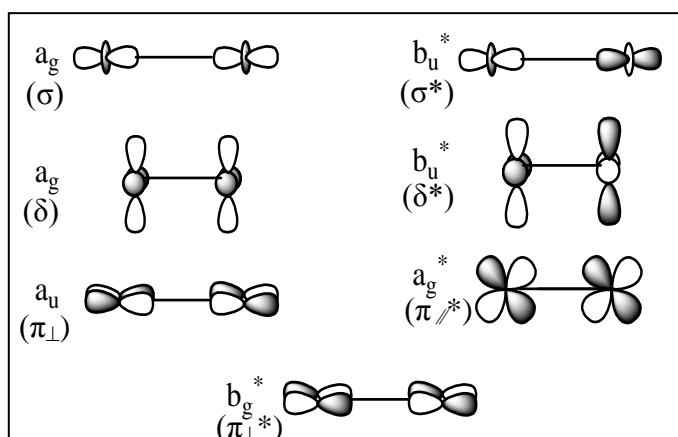


Schéma 5 : Groupe des sept orbitales métalliques en symétrie C_{2h}

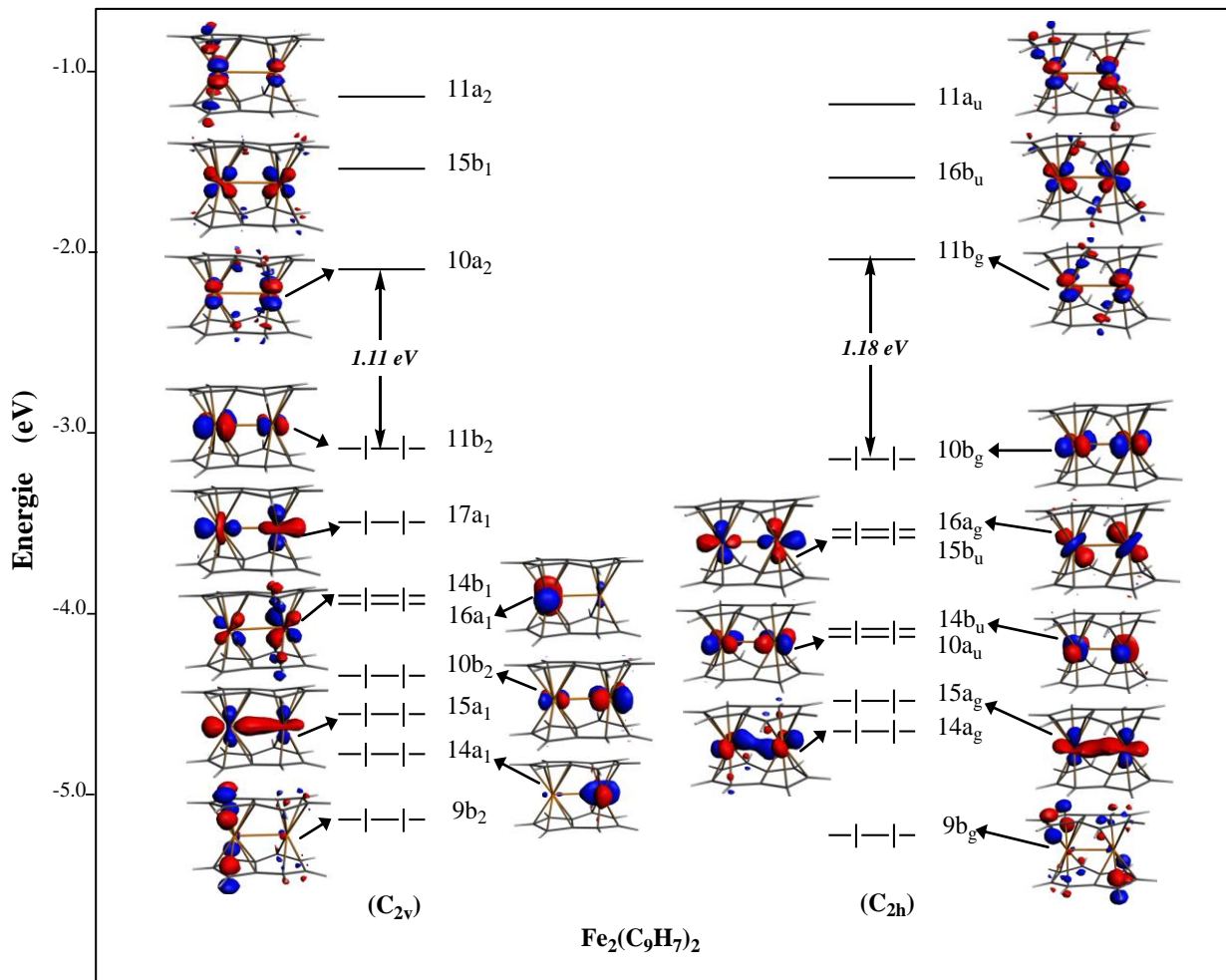
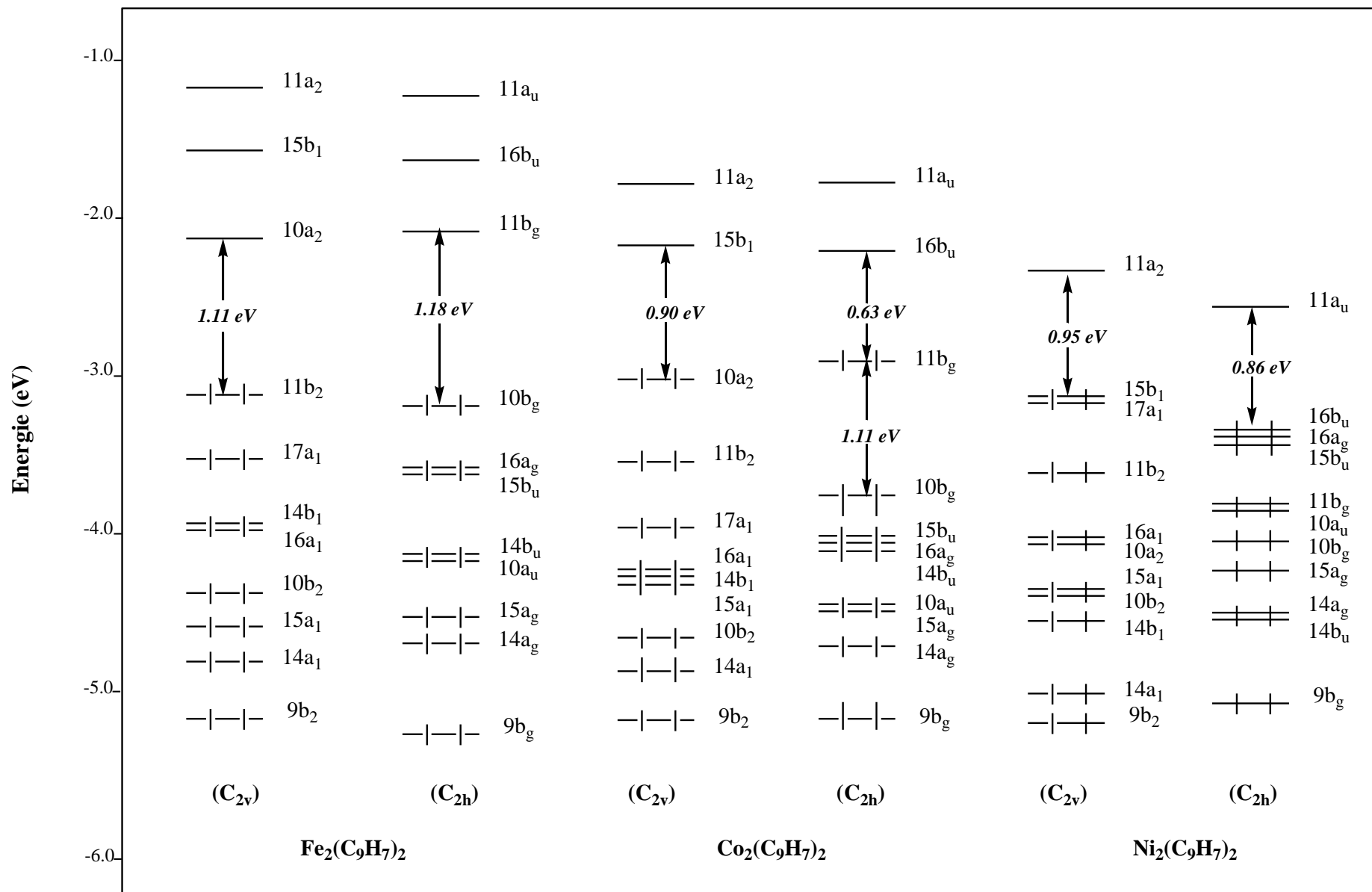


Figure 4 : Diagramme des OM de Fe₂(Ind)₂ en symétrie (C_{2v}) et (C_{2h}).

Figure 5 : Diagrammes des OM de $[M(\text{Ind})]_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni) de symétrie (C_{2v}) et (C_{2h}) .



Dans le cas de $M = \text{Fe}$ et Ru l'optimisation des deux modèles $\text{Fe}_2(\text{Ind})_2$ et $\text{Ru}_2(\text{Ind})_2$ (Tableau 1 et la Figure 1) conduit à l'état singulet comme état fondamental avec l'OM ($11b_2$) et ($19b_2$), comme HOMO pour les deux modèles respectivement. L'état triplet est calculé moins stable que l'état fondamental de 10.2 et 16.9 kcal/mol, pour Fe et Ru, respectivement. Par contre, les deux modèles obtenus pour $M = \text{Fe}$, Ru de symétrie (C_{2h}) se trouvent approximativement à des énergies comparables à celles des leurs homologues de symétrie (C_{2v}), ont est en présence d'une espèce diamagnétique à 34 électrons correspondant à la situation générale schématisée sur la Figure 4. La configuration électronique associée à l'interaction métal-métal (bloc d) est donnée $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^0(\sigma^*)^2(\pi_{\perp}^*)^2(\delta^*)^0(\pi_{//}^*)^0$, il n'y a donc pas formellement de liaison, les distances intermétalliques de 2.674 et 2.812 Å pour Fe et Ru, respectivement, s'avèrent légèrement plus longues que les valeurs des liaisons Fe-Fe et Ru-Ru. C'est la conséquence d'un effet de contrainte géométrique et de présence d'une stabilisation significative à travers la liaison semblable à l'interaction existant dans les complexes de NTE = 34. La supervision des populations de recouvrement de la liaison Fe-Fe ayant des valeurs positives prévoient des liaisons faibles pour les deux conformations **(a)** et **(b)** quelque soit l'état de spin. Cependant, les populations de recouvrement obtenues pour le cas des complexes du Ru, elles sont négatives ne prévoyant aucun ordre de liaison en conformité avec le raisonnement développé ci-dessus.

4.2 Complexes aux NTEs > 34 (36 et 38)

Le compte de 38 électrons semble donc être le maximum possible pour les complexes de type $[\text{M}(\text{Ind})]_2$. On peut s'attendre à ce que des électrons supplémentaires au-delà de 34 électrons provoquent une décoordination partielle de l'indényle et donc un excentrage des atomes métalliques en direction des carbone extérieurs C(1), C(2), C(3), C(5) et C(6). Par contre, des comptes électroniques inférieurs à 34 électrons sont possibles dans la mesure où ils correspondent au dépeuplement d'OM antiliantes métal-métal et donc formation d'une liaison simple ou liaisons multiples M-M.

Les principales données calculées pour la série $[\text{M}(\text{Ind})]_2$ ($M = \text{Co}$, Rh , Ni et Pd) sont regroupées dans les Tableaux 2, 3 et la Figure 4. On peut remarquer un assez bon accord entre les données structurales calculées pour le complexe $[\text{Co}(\text{Ind})]_2$ de configuration **(b)** de symétrie (C_{2h}) et celles obtenus expérimentalement obtenues [8-10], seul composé de la série riche en électrons qui a été caractérisé structuralement.

Passer de $M = \text{Fe}$ à $M = \text{Co}$ et $M = \text{Rh}$ cela revient à occuper les LUMOs ($10a_2$) et ($11b_g$) obtenues pour le compte de 36 électrons pour les conformations **(a)** et **(b)**, respectivement. L'optimisation de géométries du modèle $[\text{Co}(\text{Ind})]_2$ en symétries C_{2v} et C_{2h} montre un mode de coordination de type (η^5, η^4) dans les deux cas, où le cycle C_5 est coordonné de manière η^5 , alors que le cycle C_6 quant à lui est coordonné de façon η^4 comme illustré sur la Figure 6. Les résultats obtenus (Tableau 2) montrent que les deux conformations ont des énergies comparable, où la différence n'excède pas 2.0 kcal/mol. Les écarts énergétiques HOMO/LUMO calculés de 0.90 et 0.63 eV sont modérés mais synonymes d'une bonne stabilité thermodynamique conférant une configuration 18-/18- EVM. L'état singulet est calculé plus stable que l'état triplet de 4.0 et 4.8 kcal/mol pour les conformations **(a)** et **(b)**, respectivement, alors que l'état de haut spin correspondant au quintuplet est défavorisé, où les deux isomères y afférents se trouvent à très hautes énergies.

Les distances M-M optimisées de 2.813 et 2.836 Å indiquent l'absence de liaison pour les deux conformations. Pour le complexe $\text{Co}_2(\text{Ind})_2$, les calculs en BP86 montrent que les deux conformations **(a)** et **(b)** ont des énergies comparables où la différence n'excède pas 2.0 kcal/mol en faveur de l'état singulet de la conformation **(a)**, alors que les calculs en B3LYP gardent la même tendance, mais avec une plus grande différence. Tout comme les populations de recouvrement correspondantes qui sont de (0.042) mettant en évidence des interactions attractives entre les deux métaux malgré leur éloignement. La distance M--M calculée de 2.836 Å s'écarte légèrement de celle obtenue expérimentalement avec une valeur de 2.690 Å.

Avec deux autres électrons de plus, les composés hypothétiques $[\text{M}(\text{Ind})]_2$ ($M = \text{Ni}$ et Pd) sont obtenus avec un NTE = 38. Les deux exemples ont été modélisés dans les deux conformations **(a)** et **(b)**. Les isomères de conformation **(a)** ont été calculés plus stables que ceux de la conformation **(b)** de 3.0 et 3.8 kcal/mol pour $[\text{Ni}(\text{Ind})]_2$ et $[\text{Pd}(\text{Ind})]_2$, respectivement, ceci a conduit à un mode de coordination (η^3, η^2) pour lequel l'état fondamental calculé est un singulet avec des écarts énergétiques HOMO/LUMO de 0.95 et 1.41 eV pour $[\text{Ni}(\text{Ind})]_2$ et $[\text{Pd}(\text{Ind})]_2$, respectivement. Dans les deux cas ($M = \text{Ni}$ et Pd), les valeurs de la distance M--M optimisées de 3.770 et 3.905 Å, indiquent l'absence d'une liaison métal-métal dans le cas de l'isomère **(a)**, tout comme les valeurs de populations de recouvrement correspondantes, calculées de (0.015) et (-0.016), mais ces valeurs ne sont pas du tout significatives.

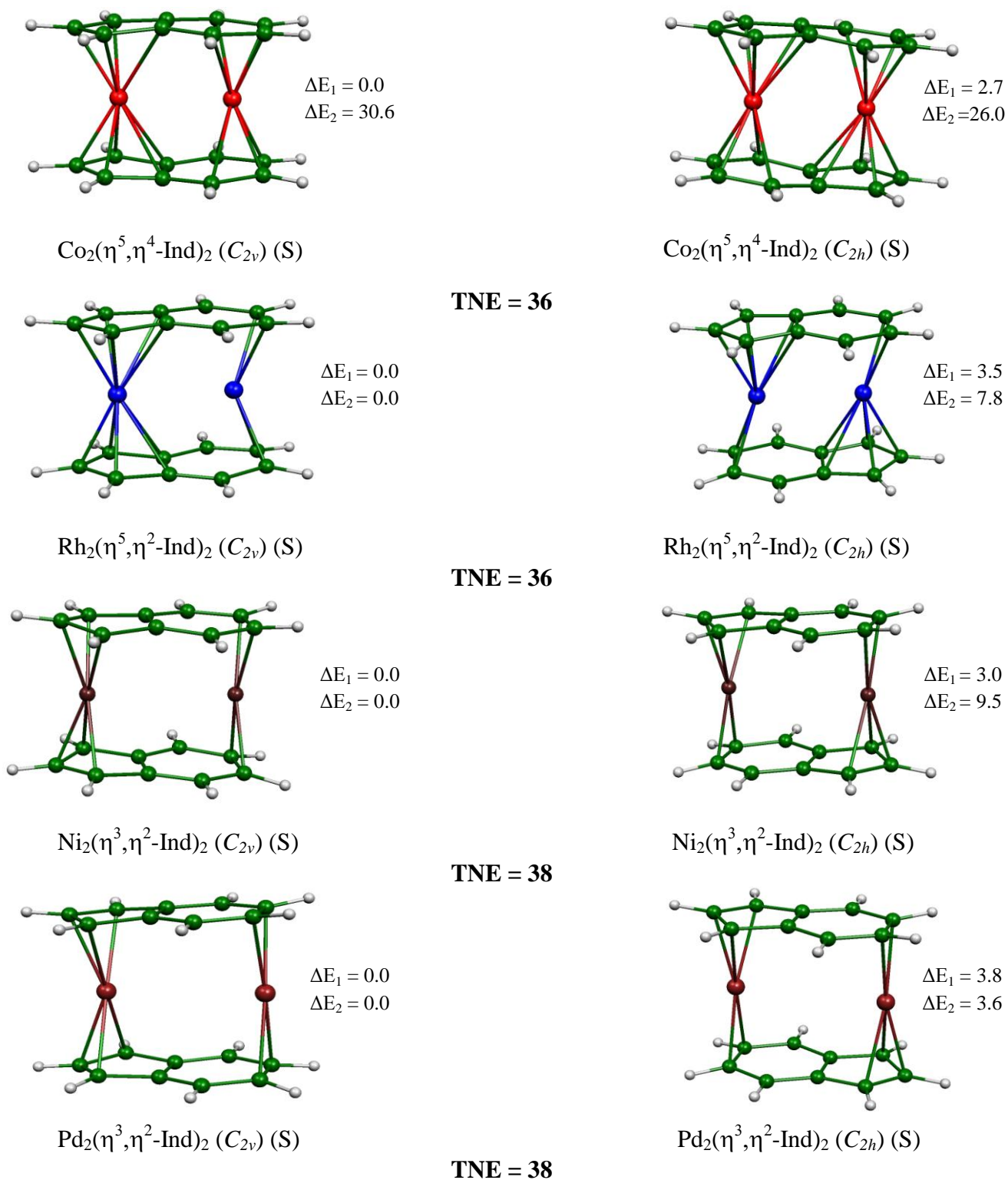


Figure 6 : Géométries optimisées des complexes Co₂(Ind)₂, Rh₂(Ind)₂, Ni₂(Ind)₂ et Pd₂(Ind)₂ dans les conformations (a) et (b). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

Tableau 2 : Principales données calculées pour les isomères de conformations **(a)** et **(b)** de $\text{Co}_2(\text{Ind})_2$ et $\text{Rh}_2(\text{Ind})_2$.

haptacité et symétrie moléculaire	$\text{Co}_2(\text{Ind})_2$ TNE=36						$\text{Rh}_2(\text{Ind})_2$ TNE=36			
	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2v}) (a) S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2v}) (a) S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2v}) (a) S=2)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2h}) (b) S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2h}) (a) S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2h}) (b) S=2)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2v}) (a) S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2v}) (a) S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2h}) (b) S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C_{2h}) (b) S=1)
Ecart HO/LU (eV)	0.90	-	-	0.63	-	-	1.06	-	1.35	-
ΔE_1 (kcal/mol) (BP86)	0.0	4.0	18.9	2.7	4.8	19.6	0.0	14.3	3.5	14.3
ΔE_2 (kcal/mol) (B3LYP)	30.6	25.1	46.5	26.0	0.0	19.5	0.0	31.5	7.8	207
M_1 - M_2 (Å)	2.813	2.773	2.661	2.836 [2.690] ^a	2.833	2.688	2.943	2.940	2.910	2.949
M_1 -C (cycle C_5)(Å)										
Moyenne	2.103	2.187	2.291	2.181	2.236	2.293	2.343	2.363	2.318	2.403
Intervalle	1.988-2.227	2.089-2.303	2.192-2.372	2.037-2.304 [2.075-2.219] ^a	2.092-2.366	2.163-2.398	2.194-2.483	2.251-2.496	2.223-2.433	2.237-2.586
M_2 -C(cycle C_6)(Å)										
Moyenne	2.254	2.341	2.336	-	-	-	2.439	2.518	-	-
Intervalle	1.985-2.530	2.154-2.573	2.221-2.599	-	-	-	2.189-2.783	2.302-2.781	-	-
M_1 -C (cycle C_6)(Å)										
Moyenne	-	-	-	2.335	2.318	2.406	-	-	2.438	2.461
Intervalle	-	-	-	2.039-2.621 [2.061-2.275] ^a	2.113-2.575	2.253-2.578	-	-	2.176-3.030	2.293-2.706
Population de recouvrement M-M										
	0.042	0.040	0.044	0.050	0.040	0.042	-0.151	-0.043	-0.129	-0.043

^a Référence [8-10].

Tableau 3 : Principales données calculées pour les isomères de conformations **(a)** et **(b)** de Ni₂(Ind)₂ et Pd₂(Ind)₂.

Haptacité et symétrie moléculaire	Ni ₂ (Ind) ₂ TNE=38				Pd ₂ (Ind) ₂ TNE=38	
	(η^3, η^2) ₂ (C _{2v}) (a) (S=0)	(η^3, η^2) ₂ (C _{2v}) (a) (S=1)	(η^3, η^2) ₂ (C _{2h}) (b) (S=0)	(η^3, η^2) ₂ (C _{2h}) (b) (S=1)	(η^3, η^2) ₂ (C _{2v}) (a) (S=0)	(η^3, η^2) ₂ (C _{2h}) (b) (S=0)
Ecart HOMO/LUMO (eV)	0.95	-	0.86	-	1.41	1.13
ΔE_1 (kcal/mol) (BP86)	0.0	12.0	3.0	12.7	0.0	3.8
ΔE_2 (kcal/mol) (B3LYP)	0.0	13.5	9.5	24.9	0.0	3.6
M ₁ -M ₂ (Å)	3.770	3.152	2.673	3.914	3.905	4.079
M ₁ -C (cycle C ₅)(Å)						
Moyenne	2.294	2.303	2.217	2.264	2.463	2.523
Intervalle	2.046-2.554	2.139-2.439	2.015-2.337	2.158-2.347	2.26-2.698	2.244-2.801
M ₂ -C(cycle C ₆)(Å)						
Moyenne	2.579	2.433	-	-	2.832	-
Intervalle	2.077-3.063	2.112-2.855	-	-	2.300-3.387	-
M ₁ -C (cycle C ₆)(Å)						
Moyenne	-	-	2.567	2.536	-	2.853
Intervalle	-	-	2.085-3.092	2.099-3.004	-	2.287-3.384
Population de recouvrement M-M						
	0.015	0.017	0.020	0.006	-0.016	0.004

Les mêmes tendances sont observées pour les complexes $[\text{Rh}(\text{Ind})_2]_2$, mais avec des écarts énergétiques plus importants et des populations de recouvrement négatives en accord avec les longues distances Rh--Rh de 2.940 et 2.910 Å pour les conformations **(a)** et **(b)**, respectivement.

4.3 Complexes aux NTEs < 34 (28, 30 et 32)

Afin d'explorer la possibilité de formation de liaison(s) M-M (simple ou multiples) des espèces pauvres en électrons, on est parti d'un complexe de conformation **(a)** de symétrie (C_{2v}) à NTE = 34 (Tableau 1). Par dépeuplement d'OM métalliques du groupe « t_{2g} », on peut envisager la création d'interactions liantes M-M. A ce jour et à notre connaissance le seul exemple type de ces composés pauvres en électrons structuralement isolé et exploité sur le plan théorique est l'isomère à 28 électrons, en l'occurrence $[\text{V}_2(\text{Ind})_2]$ de symétrie C_{2v} [11-13].

Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué des calculs DFT sur les deux conformations **(a)** et **(b)** des structures $[\text{M}_2(\text{Ind})_2]$ (M= Mn, Mo, Cr et V) dont les NTE sont de 32, 30 et 28. Leurs structures optimisées de symétries C_{2v} et C_{2h} sont représentées sur la Figure 7, ainsi que les principales données calculées sont regroupées dans les Tableaux 4 et 5. En partant d'un diagramme d'OM qualitatif d'un composé de conformation **(a)** à 34 électrons (Figure 2), diminuer le compte électronique, correspond à un dépeuplement de quelques unes des OM du bloc d. Ces dernières sont composées de combinaisons liantes et antiliantes des orbitales du groupe « t_{2g} » des unités métalliques (M-M), qui possèdent les caractères approximatifs suivants : σ , π_{\perp} , δ , $\pi_{//}^*$, σ^* , π_{\perp}^* , δ^* . Ces sept combinaisons sont montrées sur le Schéma 4. Cependant, l'état singulet de symétrie (C_{2v}) du complexe $\text{Mn}_2(\eta^5, \eta^4\text{-Ind})_2$, correspond au dépeuplement de l'orbitale antiliante de type π ($11b_2$), cette dépopulation induit un raccourcissement de la liaison Mn-Mn qui de 2.463Å comparativement à celle calculée pour l'état triplet d'une longueur de liaison de 2.662Å, où un électron célibataire occupe l'OM antiliante ($11b_2$).

En effet, passer de M = Fe à M = Mn, revient à enlever deux électrons. Ceci-ci revient à enlever deux électrons d'une orbitale moléculaire de caractère antiliant de l'état singulet. La structure $[\text{Mn}(\text{Ind})]_2$ qui correspond au triplet est calculée plus stable que l'état singulet de 12.7 kcal/mol. Les orbitales moléculaires mono-occupées sont de symétries $11b_2$ (π_{\perp}^*) et $17a_1$ (σ^*). La configuration du bloc d est donc $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\sigma^*)^1(\pi_{\perp}^*)^1(\delta)^0(\delta^*)^0(\pi_{//}^*)^0$ formellement une liaison d'ordre 1 (2 demi-liaisons) est mise en évidence. La distance de la

liaison Mn-Mn est de 2.666 Å, en accord avec l'ordre de la liaison. Cette valeur, ainsi que le fait que ce complexe soit à couche ouverte à l'état fondamental indique que la liaison Mn-Mn est relativement faible, conférant de cette façon une configuration électronique 19-/17- EVM aux deux atomes métalliques.

Avec deux électrons de moins, la configuration électronique à couche fermée associée au groupe d métallique peut s'écrire $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\sigma^*)^0 (\pi_{\perp}^*)^0 (\pi_{//}^*)^0$ donnant lieu à un ordre de liaison égal à 2. Cette configuration déterminée pour le composé $\text{Mo}_2(\eta^5, \eta^4\text{-Ind})_2$ de symétrie (C_{2v}) présente un mode de coordination η^5 du cycle C_5 et η^4 du cycle C_6 , ainsi qu'un écart énergétique HOMO/LUMO modéré de 0.69 eV indique que l'état fondamental est un singulet, même s'il est calculé plus stable que le triplet de 10.7 kcal/mol. Ceci conforte le fait que la conformation **(a)** est plus stable que celle déterminée pour la conformation **(b)** de 37.2 kcal/mol. Cette configuration et assez courte distance Mo-Mo obtenue de 2.661 Å, indique l'existence d'une liaison du type π faible (Tableau 5).

Pour passer de $M = \text{Mn}$ à $M = \text{Cr}$, on enlève deux électrons de l'OM de symétrie (a_g) ayant un caractère antiliant de type π ($\pi_{//}^*$) soit (xy). La structure de conformation **(b)** de symétrie C_{2h} est calculé en tant que minimum global dont la configuration électronique s'écrit donc $(\sigma)^2 (\delta)^2 (\pi_{\perp})^2 (\sigma^*)^2 (\pi_{//}^*)^0 (\pi_{\perp}^*)^0 (\delta^*)^0$. L'ordre de liaison calculé est de 2, ainsi que l'écart énergétique HOMO/LUMO assez important de 0.61 eV indique que l'état fondamental est un singulet, même s'il a été calculé plus stable que le triplet que de 0.7 kcal/mol. Une valeur qui n'est pas du tout significative. Ceci conforte le fait que la conformation **(b)** de symétrie (C_{2h}) est plus stable que la conformation **(a)** de 18.6 kcal/mol. La distance Cr-Cr optimisée à l'état singulet est de 2.224 Å suggérant la possibilité d'une liaison multiple.

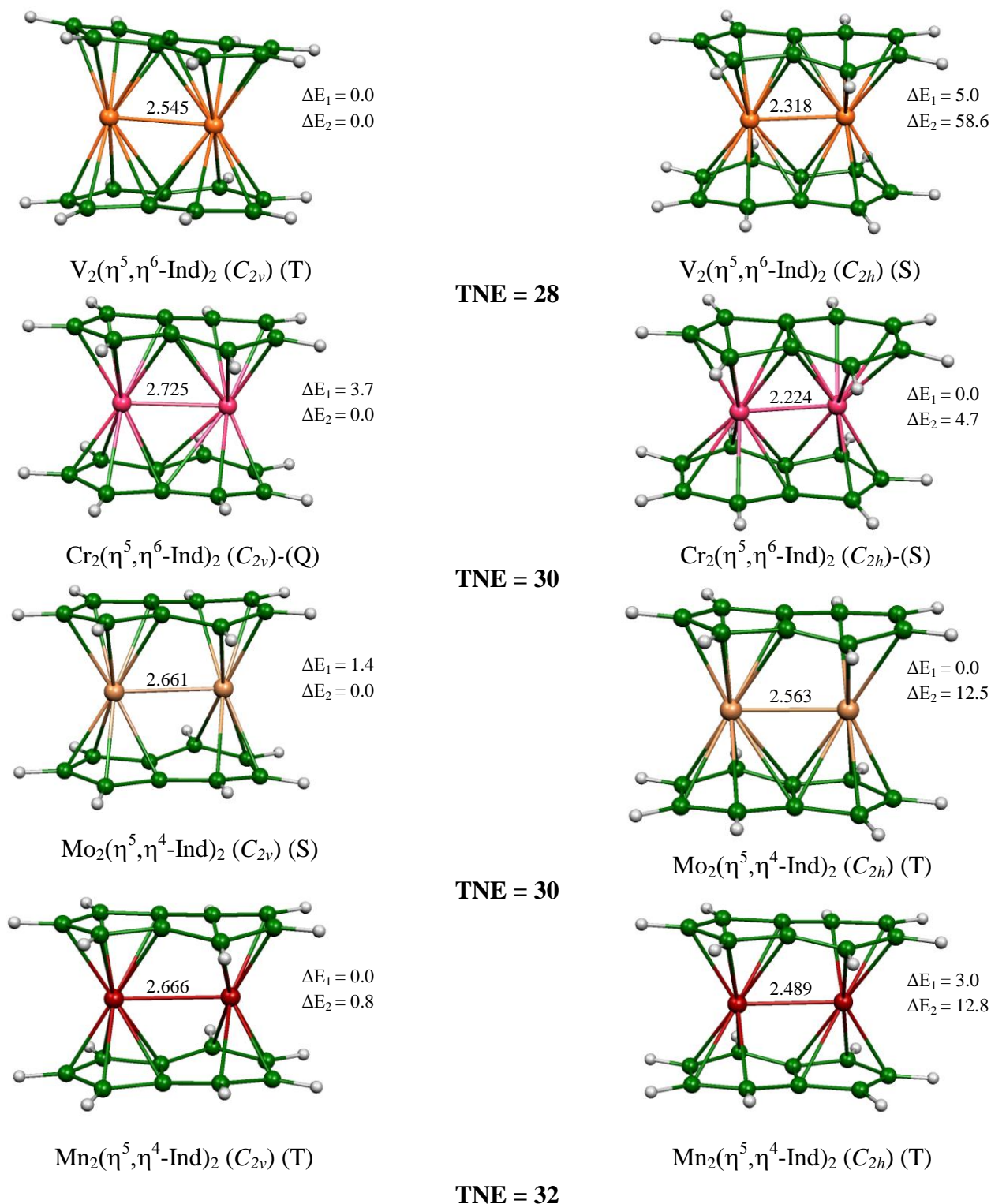


Figure 7 : Géométries optimisées des complexes $V_2(\eta^5, \eta^6\text{-Ind})_2$, $Cr_2(\eta^5, \eta^6\text{-Ind})_2$, $Mo_2(\eta^5, \eta^4\text{-Ind})_2$ et $Mn_2(\eta^5, \eta^4\text{-Ind})_2$ avec les conformations (a) et (b). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

Tableau 4 : Principales données calculées pour les isomères de conformations **(a)** et **(b)** de V₂(Ind)₂ et Cr₂(Ind)₂.

hapticité et symétrie moléculaire	V ₂ (Ind) ₂ TNE=28						Cr ₂ (Ind) ₂ TNE=30					
	(η^5, η^6) ₂ (C _{2v}) (a) (S=0)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2v}) (a) (S=1)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2v}) (a) (S=2)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2h}) (b) (S=0)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2h}) (b) (S=1)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2h}) (b) (S=2)	(η^5, η^4) ₂ (C _{2v}) (a) (S=0)	(η^5, η^4) ₂ (C _{2v}) (a) (S=1)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2v}) (a) (S=2)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2h}) (b) (S=0)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2h}) (b) (S=1)	(η^5, η^6) ₂ (C _{2h}) (b) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.26	-	-	0.99	-	-	0.19	-	-	0.61	-	-
ΔE₁ (kcal/mol) (BP86)	0.3	0.0	2.8	5.0	13.6	25.9	18.6	8.7	3.7	0.0	0.7	5.7
ΔE₂ (kcal/mol) (B3LYP)	18.3	0.0	14.2	58.6	25.9	50.9	44.7	16.1	0.0	4.7	20.9	4.1
M₁-M₂ (Å)	2.330	2.545	2.564	2.318 [2.351] ^b	2.367	2.507	2.463	2.424	2.657	2.224	2.407	2.639
M₁-C (cycle C₅) (Å)												
Moyenne	2.248	2.333	2.332	2.266	2.310	2.315	2.038	2.183	2.339	2.132	2.233	2.274
Intervalle	2.213-2.236	2.305-2.373	2.306-2.369	2.246-2.301	2.271-2.359	2.269-2.374	2.074-2.140	2.158-2.223	2.277-2.432	2.143-2.255	2.184-2.296	2.187-2.377
M₂-C(cycle C₆) (Å)												
Moyenne	2.294	2.318	2.318	-	-	-	2.314	2.331	2.233	-	-	-
Intervalle	2.259-2.357	2.263-2.410	2.255-2.414	-	-	-	2.194-2.457	2.231-2.503	2.156-2.336	-	-	-
M₁-C (cycle C₆) (Å)												
Moyenne	-	-	-	2.261	2.275	2.344	-	-	-	2.164	2.251	2.237
Intervalle	-	-	-	2.197-2.301	2.237-2.306	2.297-2.398	-	-	-	2.115-2.194	2.198-2.332	2.199-2.305
Population de recouvrement M-M												
	0.213	0.060	0.032	0.224	0.081	0.029	0.133	0.023	0.008	0.166	0.024	-0.001

^b Ref. [11-13]

Remarque : Dans le cas de la symétrie C_{2h} les distances M₁-C (Cycles C₅) sont équivalentes à celle de M₂---C (Cycles C₅), aussi que les distances M₁-C (Cycles C₆) sont équivalentes à celle de M₂-C (Cycles C₆).

Tableau 5 : Principales données calculées pour les isomères de conformations **(a)** et **(b)** de Mo₂(Ind)₂ et Mn₂(Ind)₂.

	Mo ₂ (Ind) ₂ TNE=30						Mn ₂ (Ind) ₂ TNE=32					
	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=2)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=2)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2v}) (a) (S=2)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=0)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=1)	$(\eta^5, \eta^4)_2$ (C _{2h}) (b) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.69	-	-	0.21	-	-	0.22	-	-	0.13	-	-
ΔE₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	10.7	17.9	37.2	10.5	19.0	12.7	0.0	10.4	14.4	3.0	13.9
ΔE₂ (kcal/mol) (B3LYP)	0.0	6.6	27.5	1.8	12.5	24.3	4.7	0.0	0.0	6.1	12.8	14.9
M₁-M₂ (Å)	2.661	2.660	2.699	2.662	2.563	2.751	2.463	2.666	2.514	2.454	2.489	2.554
M₁-C (cycle C₅) (Å)												
Moyenne	2.315	2.350	2.413	2.360	2.368	2.364	2.130	2.150	2.291	2.153	2.175	2.237
Intervalle	2.312-2.343	2.320-2.377	2.376-2.468	2.228-2.452	2.303-2.416	2.352-2.380	2.096-2.139	2.100-2.179	2.106-2.190	2.080-2.218	2.151-2.224	2.181-2.289
M₂-C (cycle C₆) (Å)												
Moyenne	2.456	2.477	2.399	-	-	-	2.133	2.271	2.423	-	-	-
Intervalle	2.293-2.709	2.326-2.720	2.300-2.549	-	-	-	2.139-2.205	2.118-2.516	2.316-2.554	-	-	-
M₁-C (cycle C₆) (Å)												
Moyenne	-	-	-	2.465	2.405	2.438	-	-	-	2.278	2.237	2.228
Intervalle	-	-	-	2.357-2.630	2.337-2.525	2.352-2.744	-	-	-	2.161-2.451	2.154-2.374	2.184-2.462
Population de recouvrement M-M												
	-0.996	-0.599	-0.690	-1.175	-1.008	-0.545	0.099	0.018	0.019	0.098	0.014	0.020

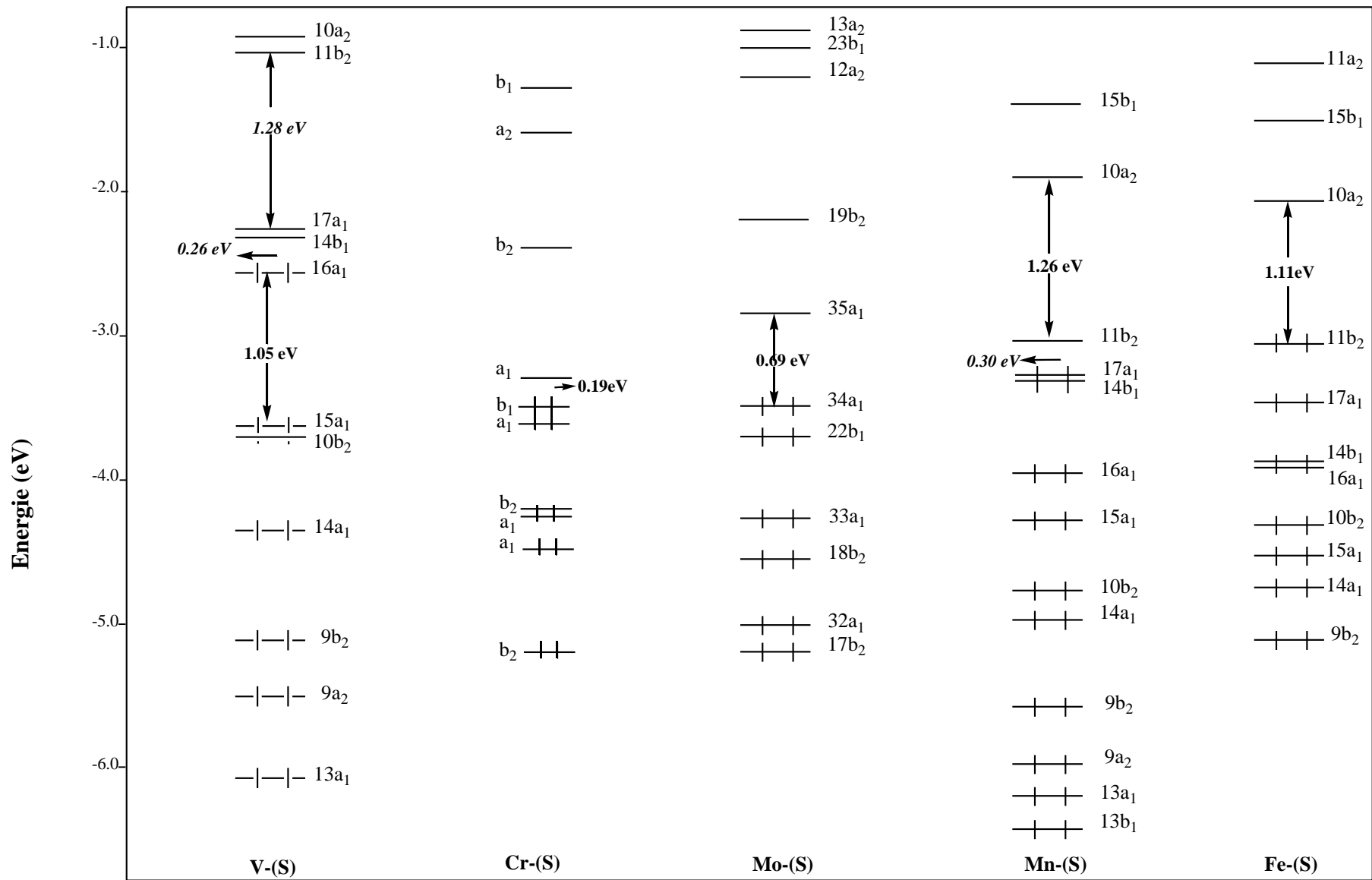


Figure 7 : Diagramme d'OM de [M(Ind)]₂; M = V, Cr, Mo, Mn et Fe en symétrie (C_{2v}).

Le modèle ayant le plus faible nombre total d'électrons (NTE = 28) qui a été étudié correspond au complexe $[V(\text{Ind})]_2$ optimisé avec les deux arrangements possibles de symétries C_{2v} et C_{2h} et avec des états de spin correspondant aux singulet, triplet et quintuplet. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5, ainsi que les structures optimisées sont données sur la Figure 7. Les différents isomères obtenus sont identifiés comme étant des minimums de l'énergie par l'intermédiaire de calculs de fréquences des modes normaux de vibration. L'isomère ayant un état de spin correspondant à un triplet de symétrie (C_{2v}) est calculé plus stable de 0.5 et de 2.8 kcal/mol que les isomères singulet et quintuplet de même symétrie, respectivement et de 50.13 et 25.9 kcal/mol. Dans le cas de $V_2(\eta^5, \eta^6\text{-Ind})_2$ [11-13], le métal est coordonné d'une façon (η^5, η^6) au ligand indényle et il présente un peu long distance V-V optimisée à l'état triplet de (2.545 Å), même si l'ordre de liaison calculé à partir de la configuration électronique de l'état triplet $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\sigma^*)^1(\pi_{//})^1(\pi_{\perp}^*)^0(\delta)^0(\delta^*)^0$ est de 1. Ainsi que l'écart énergétique HOMO/LUMO est faible (0.26 eV). Il en résulte que l'état triplet est plus stable que l'état singulet. On notera que l'isomère **(b)** dans son état fondamental singulet a un écart énergétique HOMO/LUMO important de 0.99 eV est calculé plus stable que l'état triplet et quintuplet de 8.6 et 21.9 kcal/mol pour la même conformation respectant, mais moins stable que son homologue de la conformation **(a)** de 5.0 kcal/mol. Les calculs montrent la présence d'une courte distance V-V de 2.318 Å comparable à celle obtenue expérimentalement de 2.351 Å alors que cette distance s'allonge pour triplet (2.367 Å) et quintuplet (2.507 Å) de symétrie (C_{2h}), respectivement. Pour l'isomère le plus stable de la conformation **(b)** les atomes métalliques V(I) sont coordonnés de la même façon aux deux ligands indényles, avec un mode de coordination η^5 avec le cycle C_5 et η^6 avec le cycle C_6 , de façon de considérer que les 20 électrons des deux anions indényle sont partagés équitablement sur les deux cations métalliques V(I).

Conclusion

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, Les données de la littérature disponibles à ce jour montrent que la chimie structurale des complexes de l'indényle n'est pas aussi riche que celle des complexes isoélectronique du dianion du pentalène et de l'azulène. Notre étude théorique a particulièrement montré que le mode de coordination des complexes sandwichs bimétalliques de l'indényle est riche en électrons et coordonnés aux deux métaux selon un mode de coordination π grâce à la participation des orbitales frontières. Dans les espèces dinucléaires, les deux centres métalliques se trouvent dans un environnement différent à cause de la dissymétrie de l'indényle (parfois des états d'oxydation différents) devrait conférer des propriétés différentes de celles de ses analogues de l'azulène, du pentalène ou de l'indacence. La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature des liaisons M-L et M-M. La chimie des complexes binucléaires, autorise un grand nombre de comptes électroniques (NTE = nombre total d'électrons) (NTE < 34, NTE > 34 et NTE = 34) avec ou sans liaison métal-métal auquel des propriétés magnétiques sont souvent attendues. Les espèces riches en électrons ayant des NTE > 34 conduisent à une coordination des ligands indényles et un excentrage vers les atomes externes. Pour les espèces à NTE = 34, malgré leur déficience en électrons ils ne présentent pas de liaison métal-métal, en accord avec des configurations électroniques 18-/16- et 17-/17-EVM pour des couches fermées et couches ouvertes, respectivement. Concernant les espèces à NTE < 34, la déficience en électrons est compensée par des liaisons multiples métal-métal, par dépopulations consécutives d'on à caractère métallique.

Références

- [1](a) M. E. Rerek and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 106(1984)5908. (b) J. M. O'Connor and C. P. Casey, *Chem. Rev.* (1987) 307. (c) H. Sitzmann, *Coord. Chem. Rev.* 214 (2001)287. (d) F. G. N. Cloke, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 233. (e) O. T. Summerscales and F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1122. (f) M. J. Calhorda, V. Felix and L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 49. (g) D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 157. (h) R. B. King, *Appl. Organomet. Chem.* 7(2003) 393. (i) M. Stradiotto and M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.* 219 (2004) 311. (j) A. Ceccon, S. Santi, L. Orian and A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004)683. (k) P. J. Chirik, *Organometallics*, 29 (2010) 1500.
- [2] M.E. Rerek, L. N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1208.
- [3] (a) L.-N. Ji, M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics*. 3 (1984) 740.
- [4] (a) A. Decken, J.F. Britten, M.J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7275.
- [5] (a) H. Butenschön, *Angew. Chem. Int. Ed. ngl.* 36 (1997) 1695-1697. (b) F.G.N.Cloke, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 233-238.
- [6] (a) E.E. Bunel, L. Valle, N.L. Jones, P.J. Carrol, C. Barra, M. González, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J.M. Manriquez, *J. Chem. Soc. Chem.* 410 (1988) 6596-6588. (b) B. Oelckers, I. Chavez, J. M. Manriquez, E. Romàn. *Organometallics*. 12 (1993) 3396-3397. (c) J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Rieff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carrol, E.E. Bunel, J.S. Miller. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6182-6193.
- [7] S.C. Jones, T. Hascall, S. Barlow, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002)11610-11611.
- [8] J. Rong , C. Xiaohong, .D. Quan, H. Feng, X. Yaoming , R. Bruce King, H.F. Schaefer .*Organometallics*. 31(2012) 5005–5017.
- [9] G.G. Sumner, H.P. Klug, L.E. Alexander, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 732.
- [10] (a) V.A. Uchtmann, L.F. Dahl. *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3763. (b) J.L. Kersten, A.L. Rheingold, K.H. Theopold, C.P. Casey, R.A. Hop. *C.E.C.A, Angew. Chem.Int.Ed.Engl.* 31 (1992)1341. (c) C.P. Casey, R.A. Widenhoefer, R.K. Hayashi. *Inorg.Chim.Acta.* 212 (1993)81 (d)C.P. Casey, R.A. Widenhoefer, S.L. Hallenbeck, R.K. Hayashi, J.A. Gavney. *Organometallics*. 13(1995) 4720; (e) H. Wadepohl, K. Buchner, M. Hermann, A. Metz, J.H. Pritzkow, *Organomet. Chem.* 571 (1998) 267.
- [11] J.K. Burdett, E. Canadell, *Organometallics*. 4 (1985) 805.
- [12] K. Jonas, W. Riisseler, C. Kriiger, E. Raabe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25(1986).
- [13] C. Pombga, D. Chantal, M. Benard. *J. Am. Chem. SOC.*, 4(199)1113.

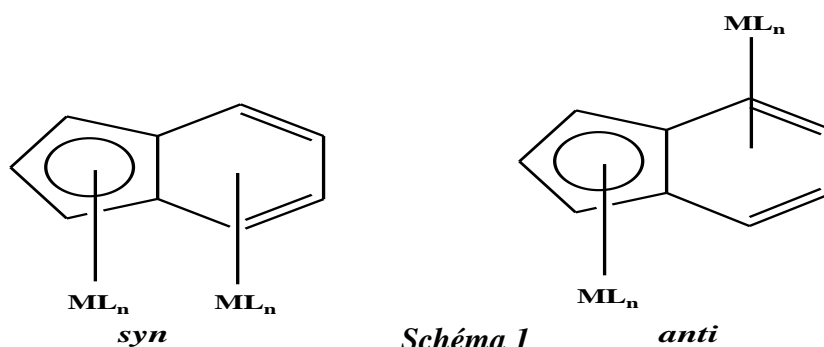
Chapitre IV

**Chimie de coordination du ligand indenyle dans les
complexes hétéro-binucléaires de métaux de
transition.**

Chapitre IV

1-Introduction

Il existe plus d'exemple de complexes monométalliques de l'indényle synthétisés et structuralement caractérisés par diffraction des rayons X, que les complexes bimétalliques où les deux cycles du l'indenyle sont complexés. Dans le cas où les greffons métalliques sont des unités (ML_n), seule la conformation (*anti*) (*schéma 1*) est observée lorsqu'il n'y a pas de liaison métal-métal, probablement en raison de l'encombrement stérique du ligand auxiliaire L_n . La conformation (*syn*) est stériquement plus encombrée, mais donne la possibilité d'une liaison métal-métal. Dans le cas de composé à ligands cyclopentadiényles, les deux fragments métalliques s'éloignent l'un de l'autre de façon à ce qu'ils ne deviennent plus parallèles au ligand indenyle. Nous commençons notre analyse par l'étude des complexes à 34 électrons, qui vont nous servir comme référence pour les autres comptes électroniques.



2- Les Complexes hétéro-bimétalliques $[(MCO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ et $[M(Cp)][M'(Cp)](Ind)$

2.1-Complexes au NTE= 34 électrons

Structuralement les complexes dinucléaires ont des comptes aux NTE variant de 34 à 40 électrons [1,2]. Les composés connus à 34-NTE adoptent des structures de conformations *syn* et *anti* (espèces hétéronucléaires), à titre d'exemples les structures *syn*- $[Ir(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$, *anti*- $[Rh(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ [3,4] et *anti*- $[Ir(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ [5,6]. Dans ces complexes la distance M-M suggère l'existence d'une faible liaison métal-métal. Un des deux métaux est pentacoordonné ou tricoordonné au cycle C_5 et l'autre est tétracoordonné au cycle C_6 . Dans un tel mode de coordination, le ligand indenyle donne 6 électrons π à l'atome métallique coordonné au cycle C_5 et 4 électrons pour celui coordonné au le

cycle C₆. Ainsi, le compte global d'EVM est de 34. Nous avons montré que ce compte électronique particulier est le meilleur compte pour fournir une stabilité à couche-fermée pour les complexes dinucléaires relatifs aux exemples typiques du pentalène [7] qui sont *anti*-(Cp*Fe)₂(η⁵,η⁵-C₈H₆) [8] et *syn*- et *anti*-(CO)₃M₂(η⁵, η⁵-C₈H₆) (M=Re,Mn)[9] et de l'azulène [M(CO)₃]₂Az (M = Cr, Mo,W) [10-14].

Le diagramme qualitatif décrivant les interactions orbitales entre le fragment (C₉H₇⁻) et le fragment bimétallique [L₃M-M'L₃] donné sur la Figure 1, montre que le bloc métallique d constitué de six niveaux reste non liant, alors que les cinq orbitales hybrides de type sp métalliques acceptrices interagissent avec leurs homologues de type π de (C₉H₇⁻), afin de donner cinq niveaux liants et autant de niveaux antiliants, par contre la sixième hybride métallique n'a pas de correspondant, et par conséquent reste nonliante à haute énergie.

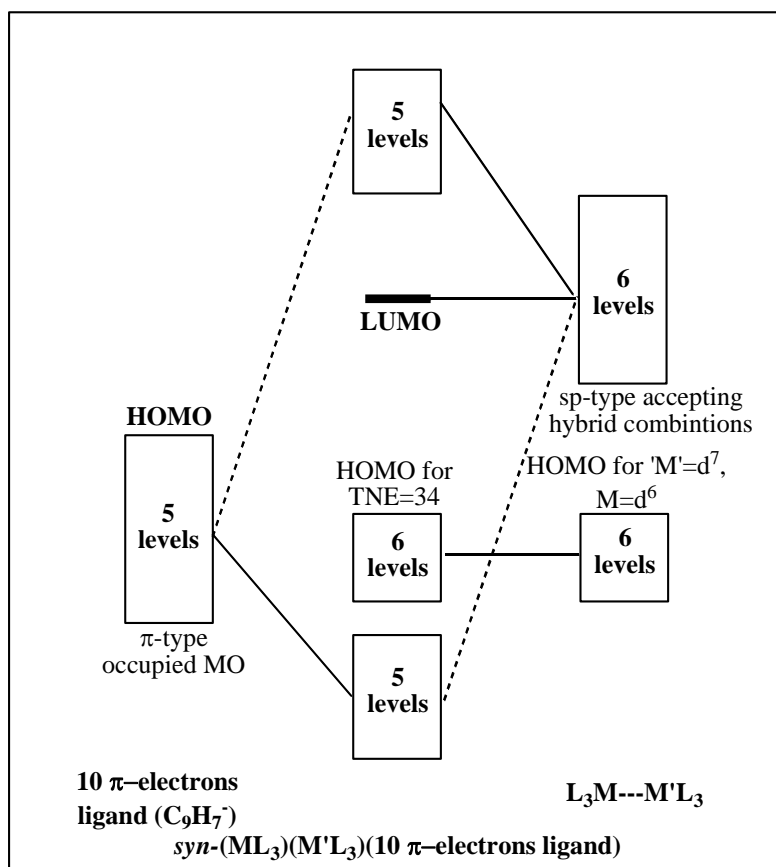


Figure 1. Diagramme simplifié des OM pour les complexes [(ML₃)(M'L₃)] (10 électrons π) à NTE = 34 où le métal (M= d⁶) et (M'= d⁷).

Cette situation est représentée sur la Figure 1. Ainsi, le compte 34-NTE/34-EVM n'exige pas une liaison formelle métal-métal pour satisfaire le compte de la couche fermée. Les structures moléculaires optimisées, toutes à NTE = 34 de symétrie (C_s) étudiées sont représentées sur les Figures 2,3. Les principales données structurales correspondantes, sont reportées dans les Tableaux 1,2. Les structures hétéronucléaires *syn* et *anti* montrent des modes de coordination variés (η^5, η^4), (η^3, η^2), (η^3, η^4), (η^5, η^4) et (η^5, η^6).

Une certaine déviation de la symétrie idéale (C_s) est obtenue lorsqu'il s'agit des structures *syn* et *anti*, $[M(CO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ et $[(MCp)][(M'Cp)](Ind)$ qui est associée aux rotations des ligands $(CO)_3$, $(CO)_2$ et (Cp) , respectivement. Les données géométriques calculées, en particulier la distance M-M est en accord avec les données rapportées par les structures obtenues par diffraction des rayons X (Tableau 1) [3,5].

Le composé $[Cr(CO)_3][Mn(CO)_3](Ind)$ (Figure 2), dans ces deux conformations *syn* et *anti*, est électroniquement apparenté son homologue *syn* et *anti*- $[(MCp)][(M'Cp)](Ind)$ (M= Rh, Ir et Cr). Il existe cependant quelques différences. En effet, les unités $[M(CO)_3]$ sont moins encombrantes et plus flexibles que les ligands Cp. Dans la conformation *syn*, les ligands Cp tourne autour de l'axe ternaire vertical de telle façon à ce qu'ils ne se touchent pas mutuellement, cela permet de réduire considérablement les répulsions stériques. En conséquence, la différence d'énergie entre les deux conformations est importante dans le cas des ligands Cp (Tableau1). La conformation *syn* est plus stable de 3.9 kcal/mol que la conformation *anti* pour le composé lié aux unités $[M(CO)_3]$. La distance Cr-Mn =3.249 Å, indique la présence d'une liaison métal-métal faible dans le cas de l'isomère *syn*, en accord avec la valeur calculée de la population de recouvrement qui est de 0.027, est une valeur qui n'est pas du tout significative, et en accord aussi avec l'énergie relative ΔE (3.9kcal/mol), les mêmes tendances sont obtenues par les calculs en B3LYP, en accord avec le caractère liant de type σ occupé, et le caractère de son homologue antiliante vacante ce qui confirme la présence d'une liaison métal-métal comme montre sur le Schéma 2.



Schéma 2: Représentation de OM du complexe *syn*-[Cr(CO)₃][Mn(CO)₃](Ind).

Deux espèces hétéro-binucléaires à NTE = 34, à savoir le *syn* et *anti* [M(CO)₂][M'(CO)₃](Ind): (M = Cr, Rh, Ir et M' = Mn, Cr). sont isoélectroniques avec les complexes [Cr(CO)₃][Mn(CO)₃](Ind), [Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) et [Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind). Le complexe hétéro-bimétallique au rhodium et au chrome a été isolé dans la conformation *syn*-[Rh(CO)₂][Cr(CO)₃](Ind) [3], alors que le complexe au iridium et au chrome a été isolé dans les deux conformations *syn*- et *anti*-[Ir(CO)₂][Cr(CO)₃](Ind) [5]. Dans sa conformation (*syn*), l'écart énergétique HOMO/LUMO est assez important de 1.82 eV, ainsi il est plus stable que la conformation (*anti*) de 3.6 kcal/mol, tandis que l'isomère adopte un mode de coordination de type (η^3, η^2) (contrairement à la structure expérimentale montrant un mode de coordination de type (η^3, η^4)). Le complexe au Rh-Cr ne présente pas de liaison métal-métal (la distance expérimentale (Rh-Cr = 3.077Å) [3], en accord avec la faible population de recouvrement qui est de 0.012. Le composé a été structuralement caractérisé dans les deux conformations *syn* et *anti* [3]. L'isomère *syn* a été calculé plus stable que l'*anti* de 5.5 kcal/mol. L'optimisation de géométrie de la structure *syn*-[Ir(CO)₂][Cr(CO)₃](Ind) montre un mode de coordination de type (η^3, η^2), par contre la structure synthétisée ; montre un mode de coordination (η^3, η^5) [5], l'écart énergétique HOMO/LUMO est très grand de 2.06 eV. La distance Ir-Cr est en accord avec les données rapportées par la structure obtenue par diffraction des Rayon X (Tableau 1).

Les deux complexes *anti*-[Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) et *anti*-[Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind) dans son état fondamental triplet sont plus stables de 4.2, 7.3 et 16.0 kcal/mol que la configuration *syn* dans ses états singulet, triplet et quintuplet, respectivement. Pour la même conformation *anti* l'état fondamental triplet est calculé plus stable que l'état singulet et l'état quintuplet de 7.6 et 9.9 kcal/mol pour les deux modèles qui sont en accords avec des écarts énergétiques elle est formellement déficiente en électrons par rapport à la règle des 18-électrons où une configuration à couche ouverte à 17-/17- EVM est établie. Le déficit en électrons est associé

avec les combinaisons vacantes des OA du métal qui sont nonliantes en respectant ce qui concerne les interactions métal-ligand qui sont fortement liées à un grand caractère s et p.

Pour toutes les structures ayant un nombre totale d'électron égal à 34. La permutation entre les deux métaux conduit à des isomères moins stables, comme montré sur la figure 3. A titre d'exemple ; la conformation *syn*-[Cr(Cp)][Rh(Cp)](Ind) où le chrome est coordonné au cycle C₆ en η^4 et le rhodium coordonné au cycle C₅ d'une manière η^3 est moins stable que la conformation *syn* correspondant à la coordination de iridium au cycle C₅ en η^5 et chrome en coordonné au cycle C₆ en η^4 de 18.9 kcal/mol. De même pour la structure *syn*-[Cr(Cp)][Rh(Cp)](Ind) qui perd 10.8 kcal/mol à l'issue d'une permutation entre les deux fragments Cr(Cp) et Rh(Cp). La même tendance est observée pour la structure *syn*-[Cr(Cp)][Ir(Cp)](Ind) qui est défavorisée de 19.9 kcal/mol après la permutation entre les deux fragments Cr(Cp) et Ir(Cp). Alors que la permutation entre le fragment coordonnant le cycle C₅ et celui coordonnant le cycle C₆ pour les structures [M(CO)₂][M'(CO)₃](Ind) ne donnent pas des états stationnaires, où des fréquences imaginaires sont obtenues. Sur le principe de l'électronégativité, on devrait s'attendre à ce que le métal le moins électronégatif se lie au cycle le plus riche en électrons, et le métal le plus électronégatif se lie quant à lui au cycle le plus pauvre en électrons, or on assiste à une situation contradictoire s'agissant des métaux Rh et Ir d'une part et du chrome de l'autre part.

Tableau 1 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à 34-NTE. Les Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

hapticité et symétrie moléculaire	[Cr(CO) ₃][Mn(CO) ₃](Ind) NTE=34		[Rh(CO) ₂][Cr(CO) ₃](Ind) NTE=34		[Ir(CO) ₂][Cr(CO) ₃](Ind) NTE=34	
	<i>syn</i> (η^5, η^4) (C _s) (S=0)	<i>anti</i> (η^5, η^4) (C _s) (S=0)	<i>syn</i> (η^3, η^4) (C _s) (S=0)	<i>anti</i> (η^3, η^4) (C _s) (S=0)	<i>syn</i> (η^3, η^4) (C _s) (S=0)	<i>anti</i> (η^3, η^4) (C _s) (S=0)
Ecart HO/LU (eV)	1.67	1.45	1.82	2.16	2.06	2.20
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	0.0	3.9	0.0	3.6	0.0	5.5
ΔE_2 (Kcal/mol) (B3LYP)	0.0	2.2	0.0	2.0	0.0	2.4
M-M' (Å)	3.249	-	3.184(3.077) ^a	-	3.123(3.068) ^b	-
M-C (cycle C₅)(Å)						
Moyenne	2.266	2.274	2.411(2.351) ^a	2.379	2.427(2.378) ^b	2.418(2.292) ^b
Intervalle	2.201-2.305	2.237-2.284	2.242-2.620 (2.189-2.576) ^a	2.283-2.53	2.285-2.611 (2.232-2.590) ^b	2.323-2.559 (2.242-2.340) ^b
M'-C (cycle C₆)(Å)						
Moyenne	2.439	2.360	2.328 (2.270) ^a	2.290	2.323(2.266) ^b	2.271(2.263) ^b
Intervalle	2.179-2.811	2.179-2.595	2.227-2.476 (2.181-2.401) ^a	2.243-2.356	2.224-2.462 (2.217-2.420) ^b	2.235-2.329 (2.190-2.410) ^b
Population de recouvrement M---M						
	0.027	-	0.012	-	0.028	-

^a Référence [3]

^b Référence [5]

Tableau 2 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à 34-NTE.

hapticité et symétrie moléculaire	[Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) NTE=34						[Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind) NTE=34					
	<i>syn</i>			<i>anti</i>			<i>syn</i>			<i>anti</i>		
	(η^3, η^6) (C _s) (S=0)	(η^3, η^6) (C _s) (S=1)	(η^3, η^6) (C _s) (S=2)	(η^3, η^6) (C _s) (S=0)	(η^3, η^6) (C _s) (S=1)	(η^3, η^6) (C _s) (S=2)	(η^3, η^6) (C _s) (S=0)	(η^3, η^4) (C _s) (S=1)	(η^3, η^2) (C _s) (S=2)	(η^3, η^6) (C _s) (S=0)	(η^3, η^4) (C _s) (S=1)	(η^3, η^2) (C _s) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.77	-	-	0.18	-	-	0.76	-	-	0.20	-	-
ΔE₁ (Kcal/mol) (BP86)	4.2	7.3	16.0	7.6	0.0	9.9	11.5	13.4	17.2	6.0	0.0	9.0
ΔE₂ (Kcal/mol) (B3LYP)	19.0	35.3	50.0	24.5	0.0	3.7	30.3	51.7	74.3	30.6	22.5	0.0
M-M' (Å)	3.209	3.660	4.093	-	-	-	3.190	3.830	4.010	-	-	-
M-C (cycle C₅)(Å)												
Moyenne	2.441	2.458	2.365	2.311	2.366	2.346	2.385	2.295	2.304	2.307	2.303	2.305
Intervalle	2.100-2.809	2.089-2.854	2.126-2.605	2.191-2.458	2.134-2.614	2.128-2.558	2.148-2.671	2.183-2.412	2.195-2.421	2.230-2.417	2.184-2.431	2.184-2.429
M'-C(cycle C₆)(Å)												
Moyenne	2.209	2.222	2.647	2.140	2.209	2.209	2.214	2.388	2.664	2.139	2.271	2.600
Intervalle	2.152-2.269	2.117-2.327	2.221-3.113	2.126-2.161	2.134-2.299	2.152-2.269	2.138-2.287	2.074-2.841	2.221-3.162	2.152-2.135	2.128-2.480	2.240-3.025
	Population de recouvrement M---M											
	0.021	-0.040	-0.024	-	-	-	0.021	-0.085	-0.040	-	-	-

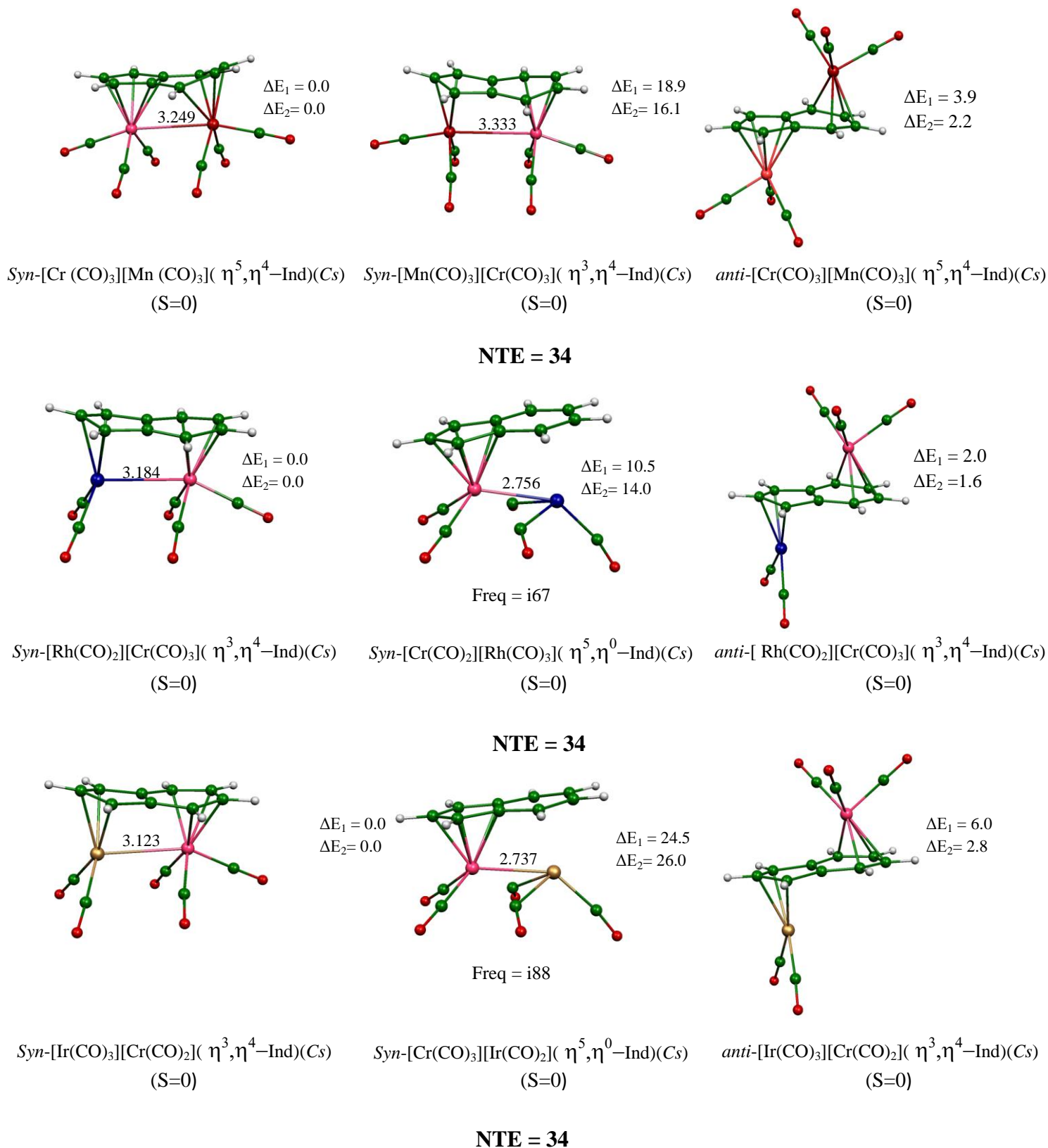


Figure 2 : Géométries optimisées des complexes hétéronucléaires à 34-NTE, [Cr(CO)₃][Mn(CO)₃](Ind) [Rh(CO)₂][Cr(CO)₃](Ind) et [Ir(CO)₂][Cr(CO)₃](Ind) avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

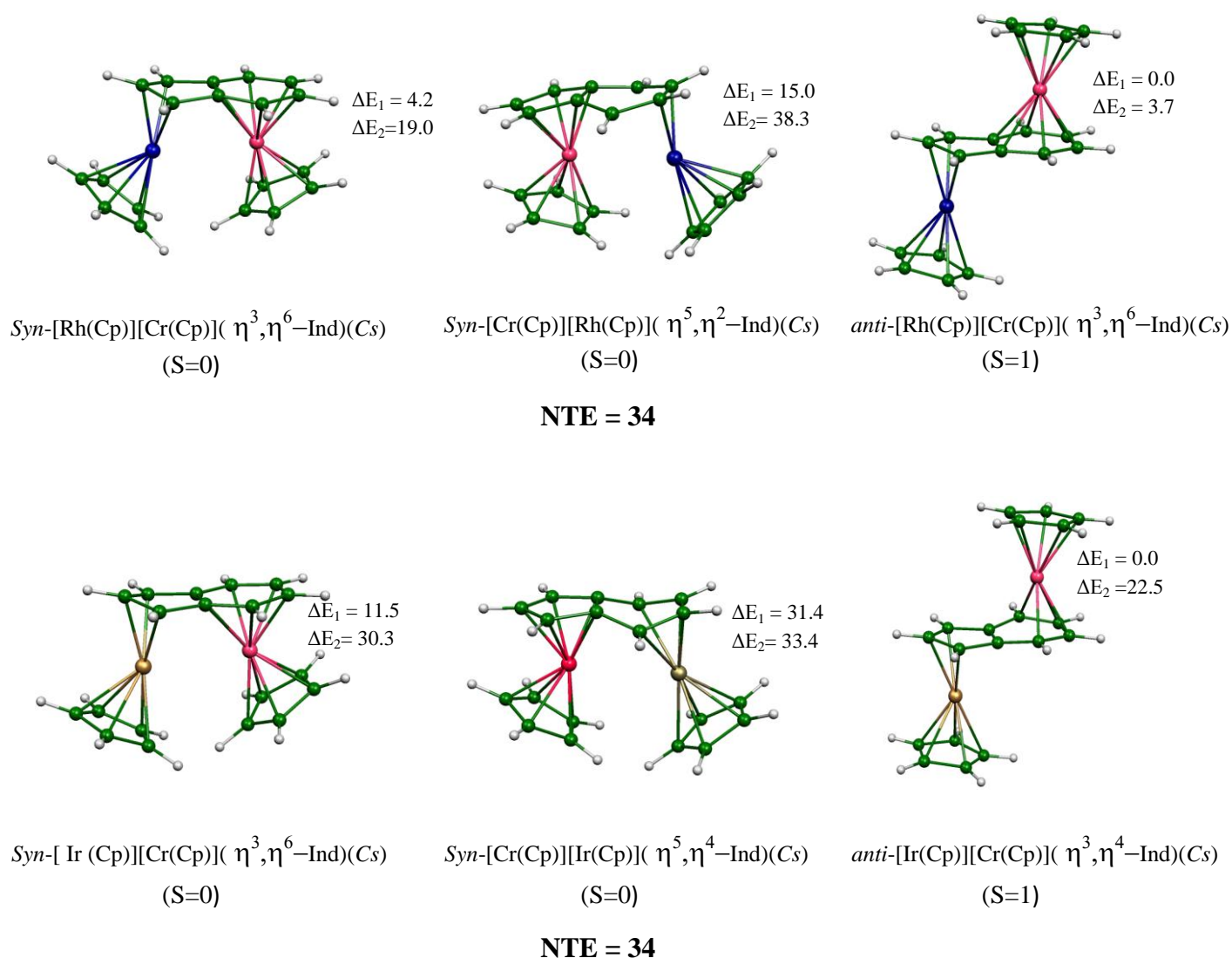


Figure 3 : Géométries optimisées des complexes hétéronucléaires à 34-NTE, [Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) et [Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind) avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

2.2- Complexes aux NTEs > 34 (36 et 38)

Aucun complexe du type $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[M(\text{Cp})][M'(\text{Cp})](\text{Ind})$ n'est connu jusqu'ici. Nous avons alors voulu pallier à ce manque en réalisant des calculs à l'aide de la méthode DFT en utilisant les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP sur ces complexes hypothétiques. Les principaux résultats obtenus sont donnés sur les Figures 4,5 et dans les Tableaux 3 et 4. Nous commençons notre analyse par les composés à $\text{NTE} = 36$.

NTE = 36 :

Les optimisations de géométries ont été effectuées sur les complexes de type $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[M(\text{Cp})][M'(\text{Cp})](\text{Ind})$ correspondant à ($M = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Fe}$ et $M' = \text{Co}, \text{Cr}$) qui sont isoélectroniques. Le complexe de type $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_3](\text{Ind})$ avec les métaux de transitions ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$ et $M' = \text{Cr}$), ayant un $\text{NTE} = 36$, les composés ont été modélisés dans les conformations *syn* et *anti*. Les structures *syn*- $[\text{Rh}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et *syn*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, les optimisations de géométries ont montré que ces derniers ne correspondent pas états stationnaires, où des fréquences imaginaires ont été calculées ayant des valeurs de $i155$ et $i106 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. La visualisation de ces fréquences, montre la décoordination de l'un des deux fragments. Alors les structures *anti* correspondantes ont été identifiées en tant que des minimums de l'énergie. Pour la structures *anti*- $[\text{Rh}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, les calculs ont montré que le diagramme des OM présente un écart énergétique important de 1.28 eV , alors que les distances de liaisons calculées donnent lieu à un mode de coordination de type η^3 du cycle C_5 ($\text{Rh-C} = 2.289\text{-}2.929 \text{ \AA}$) alors que le cycle C_6 présente un mode de coordination η^6 ($\text{Cr-C} = 2.250\text{-}2.301 \text{ \AA}$). Les mêmes tendances sont observées pour la structure *anti*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ dont le diagramme des OM présente un grand écart énergétique de 1.31 eV , avec des modes de coordination η^3 et η^6 des cycles C_5 et C_6 , respectivement, où les distances de liaison Ir-Cr se trouvent dans l'intervalle $2.335\text{-}2.890 \text{ \AA}$ et les distances de liaisons Cr-C s'étalent de 2.241 à 2.305 \AA . L'isomère *anti* s'est révélé plus stable que le *syn* de 3.9 et 0.5 kcal/mol . Cependant, les écarts énergétiques HOMO-LUMO calculés sont importants de 1.28 et 1.37 eV , respectivement. Ainsi, les modes de coordination de ces complexes à 36-NTE sont très sensibles à la nature des fragments ML_n .

Dans le cas du complexe hétéro-bimétallique $[\text{Fe}(\text{Cp})][\text{Co}(\text{Cp})](\text{Ind})$, tous les électrons π de l'indényle sont partagés entre les métaux de telle sorte que chacun d'entre eux ait un compte de 18-EVM et n'a plus besoin d'une liaison métal-métal. Puisque le cycle C_5 met 6 électrons à la disposition de l'atome de Fe et le cycle C_6 donne 4 électrons à l'atome Co , les états d'oxydation formels des métaux sont $(+2)$ pour (Fe) et $(+1)$ pour le Co .

Contrairement aux complexes isoélectroniques aux carbonyles étudiées précédemment l'isomère *syn* est identifiée tant que minimum de l'énergie. La permutation entre les fragments Fe(Cp) et Co(Cp) conduit à l'isomère *syn*-[Co(Cp)][Fe(Cp)](Ind) moins stable de 15.0 kcal/mol, où Co(Cp) est coordonné de façon η^3 au cycle C5 et Fe(Cp) est coordonné d'une manière η^4 au cycle C6. L'isomère *anti* est plus stable que l'isomère *syn* de 4.5 kcal/mol, respectivement. Ainsi, les atomes métalliques sont été coordonnés de façon (η^5 , η^4) au ligand indényle dans ce complexe vérifiant la règle des dix-huit électrons.

NTE=38:

Avec deux électrons de plus, les deux modèles [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind) et [Co(Cp)][Ni(Cp)](Ind) sont obtenus. Les différentes structures ont été modélisées dans les conformations *syn* et *anti*. Pour le complexe [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind), l'isomère *anti* a été trouvé plus stable que le *syn* de 5.0 kcal/mol, car l'état fondamental est un singulet (l'écart énergétique HOMO/LUMO de 0.78 eV) calculé plus stable que ses homologues triplet *syn* et *anti* de 6.7 et 6.4 kcal/mol, respectivement. Alors que les isomères *syn* et *anti* de haut spin (quintuplet) se trouvent à 33.6 et 33.9 kcal/mol plus haut que l'état fondamental. Les calculs effectués en B3LYP suivent mêmes les tendances que celles observées en BP86. Le mode de coordination qui régit les différents isomères que ce soit *syn* ou *anti* est η^3 , η^2 , conférant une configuration à couche fermée 18-/18- EVM pour chaque métal. Il faut mentionner que la permutation entre les deux fragments Fe(CO)₃ et Co(CO)₃, conduit à un isomère moins stable que son homologue de même configuration. Une fois de plus, les résultats obtenus montrent la préférence de la coordination du métal le moins électronégatif au cycle C₅, alors le plus électronégatif se lie au cycle C₆. Cependant, l'état fondamental pour le complexe [Co(Cp)][Ni(Cp)](Ind) correspond à l'état triplet en conformité avec l'existence d'un autre minimum de l'énergie situé à 2.1 kcal/mol au dessus du minimum global. Les modes de coordination liaison similaires dans les configurations *syn* et *anti* (η^3 , η^2) attribuant une configuration à couche ouverte 19-/18- EVM pour Co et Ni, respectivement.

La permutation entre les deux fragments métallique induit une instabilité, où l'isomère *syn*-[Ni(Cp)][Co(Cp)](Ind) est moins stable que le *syn*-[Co(Cp)][Ni(Cp)](Ind) de 13.9 kcal/mol. Ceci confirme encore que le métal le moins électronégatif a tendance à se coordonner au cycle C₅ (riche en électrons) alors que le plus électronégatif se lie au cycle C₆ (moins riche en électrons).

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à NTE > 34.

	[Rh(CO) ₃][Cr(CO) ₃](Ind) NTE=36	[Ir(CO) ₃][Cr(CO) ₃](Ind) NTE=36	[Fe(Cp)][Co(Cp)](Ind) NTE=36	
haptacité et symmetrie moléculaire	<i>anti</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
	(η^3, η^6)	(η^3, η^6)	(η^5, η^4)	(η^5, η^4)
	(C _s)(S=0)	(C _s)(S=0)	(C _s)(S=0)	(C _s)(S=0)
Ecart HO/LU (eV)	1.28	1.31	1.04	1.13
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	0.0	0.0	4.5	0.0
ΔE_2 (Kcal/mol) (B3LYP)	2.2	0.0	5.3	0.0
M-M' (Å)	-	-	4.108	-
M-C (cycle C₅)(Å)				
Moyenne	2.601	2.593	2.069	2.097
Intervalle	2.289-2.929	2.335-2.890	2.051-2.136	2.056-2.130
M'-C(cycle C₆)(Å)				
Moyenne	2.276	2.275	2.349	2.327
Intervalle	2.250-2.301	2.247-2.305	1.983 -2.937	2.003-2.828
Population de recouvrement M---M				
	-	-	-0.023	-

Tableau 4 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à NTE > 34.

hapticité et symétrie moléculaire	[Fe(CO) ₃][Co(CO) ₃](Ind) NTE=38						[Co(Cp)] [Ni(Cp)](Ind) NTE=38					
	<i>syn</i>			<i>anti</i>			<i>syn</i>			<i>anti</i>		
	(η^3, η^2) (C _s) (S=0)	(η^3, η^2) (C _s) (S=1)	(η^3, η^2) (C _s) (S=2)	(η^3, η^2) (C _s) (S=0)	(η^3, η^2) (C _s) (S=1)	(η^3, η^2) (C _s) (S=2)	(η^5, η^2) (C _s) (S=0)	(η^5, η^2) (C _s) (S=1)	(η^5, η^2) (C _s) (S=2)	(η^5, η^2) (C _s) (S=0)	(η^5, η^2) (C _s) (S=1)	(η^5, η^2) (C _s) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.70	-	-	0.78	-	-	0.42	-	-	0.45	-	-
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	5.0	6.7	33.6	0.0	6.4	33.9	2.9	4.6	21.1	2.1	0.0	23.4
ΔE_2 (Kcal/mol) (B3LYP)	4.5	1.9	31.1	0.0	2.9	29.3	37.7	23.3	37.0	13.8	0.0	25.0
M-M' (Å)	4.713	4.764	4.353	-	-	-	4.338	4.303	4.209	-	-	-
M-C (cycle C ₃)(Å)												
Moyenne	2.285	2.357	2.667	2.275	2.345	2.714	2.166	2.197	2.445	2.164	2.180	2.322
Intervalle	2.067-2.519	2.114-2.629	2.257-2.987	2.086-2.477	2.120-2.593	2.271-3.054	2.000-2.349	2.033-2.389	2.073-2.408	2.006-2.329	2.049-2.329	2.150-2.454
M'-C(cycle C ₆)(Å)												
Moyenne	3.080	2.837	2.783	3.021	2.797	3.080	2.717	2.699	2.600	2.587	2.518	2.503
Intervalle	2.328-3.760	2.287-3.359	2.156-3.360	2.156-3.638	2.255-3.302	2.328-3.760	2.024-3.379	2.083-3.321	2.112-3.103	2.017-3.135	2.089-2.987	2.125-2.909
Population de recouvrement M---M												
	-0.007	0.005	0.008	-	-	-	-0.020	-0.008	-0.001	-	-	-

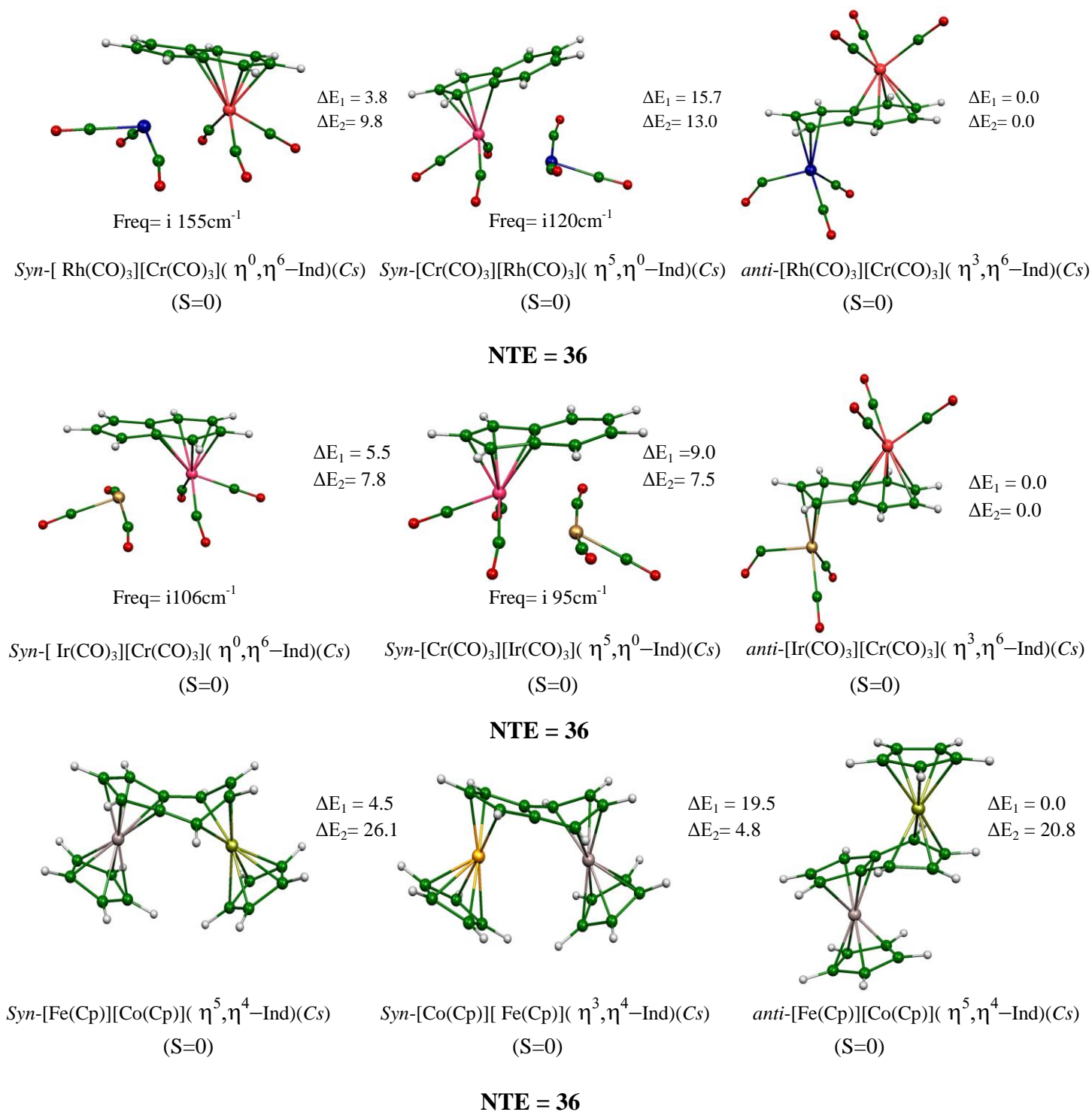
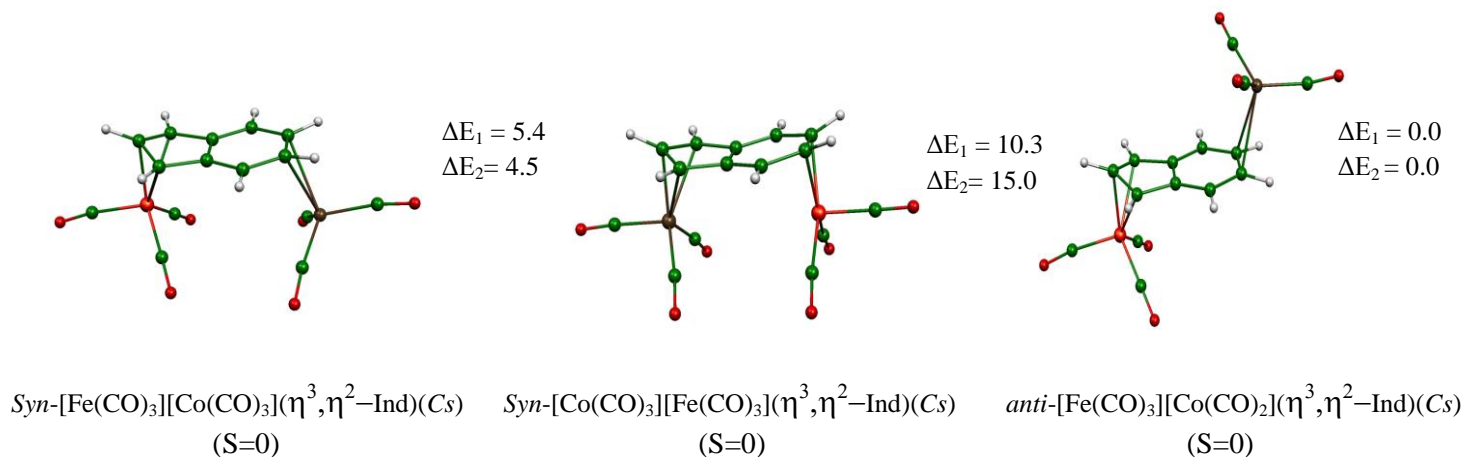
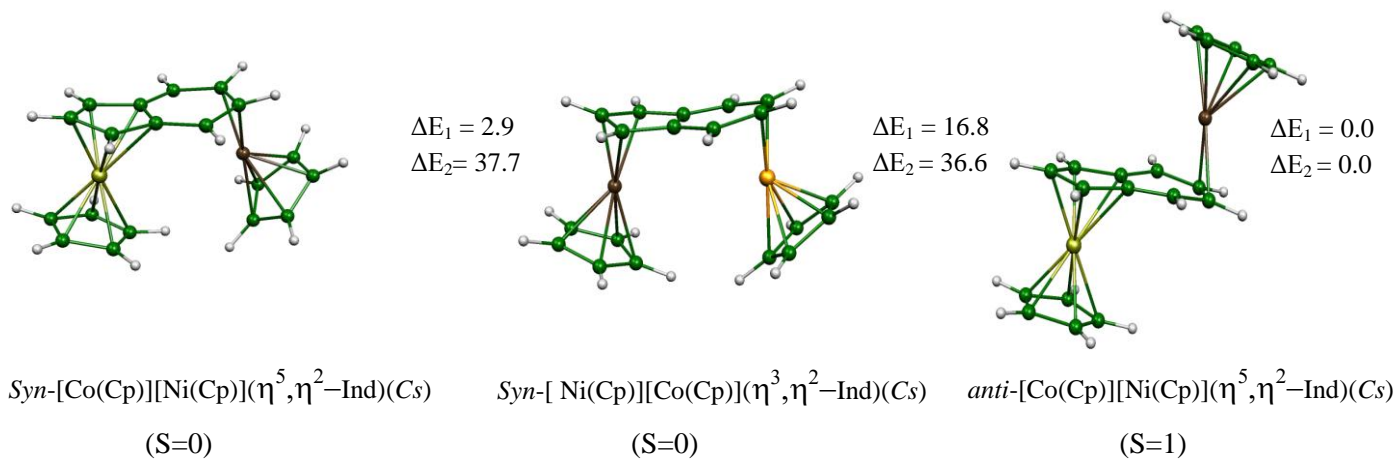


Figure 4 : Géométries optimisées des complexes hétéronucléaires à NTE>34, [Rh(CO)₃][Ir(CO)₃](Ind) [Ir(CO)₃][Cr(CO)₃](Ind) et [Fe(Cp)][Co(Cp)](Ind) avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.



NTE = 38



NTE = 38

Figure 5 : Géométries optimisées des complexes hétéronucléaires à NTE>34, [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind) et [Co(Cp)][Ni(Cp)](Ind) avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

2.3-Complexes aux NTEs < 34 (28, 30 et 32)

Les résultats décrits ci-dessous sont relatifs aux complexes ayant des NTE < 34. Le dépeuplement des OM de type d induit la formation de liaison métal-métal. On s'attend à ce que la situation demeure semblable dans le cas du NTE inférieur à 34. En effet, l'indényle est un donneur aromatique de 10 électrons π tel que l'azulène ou le naphthalène et le dianion du pentalène. Nous avons rassemblé sur les (Figures 6,7) les structures optimisées de symétrie (C_s) des structures aux NTEs de 32, 30 et 28 électrons.

NTE=28

On commence notre analyse par les composés les plus pauvres en électrons à savoir $[\text{Sc}(\text{CO})_3][\text{Ti}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Ti}(\text{Cp})][\text{V}(\text{Cp})](\text{Ind})$ au NTE=28, dans ces complexes, les atomes métalliques ($M = \text{Sc}, \text{Ti}$ et $M' = \text{Ti}, \text{V}$) adoptent le même mode de coordination (η^5, η^6), pour les deux configurations *syn* et *anti*. Une déficience en électrons a eu lieu, même dans le cas d'une hapticité totale du ligand, à moins qu'il soit compensé par la liaison M-M, ce qui favorise la conformation *syn*. Pour le complexe $[\text{Sc}(\text{CO})_3][\text{Ti}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, des isomères *syn* et *anti* avec différents états spin relatifs aux singulet, triplet et quintuplet ont été identifiés en tant que minimums de l'énergie. L'isomère *syn*- $[\text{Sc}(\text{CO})_3][\text{Ti}(\text{CO})_3](\eta^5, \eta^6\text{-Ind})$ a été calculé comme un minimum global plus stable que le singulet et le quintuplet de même configuration par 3.8 et 10.7 kcal/mol et plus stable que ceux de la conformation *anti* par 18.1 (singulet), 10.4 (triplet) et 12.9 (quintuplet) kcal/mol. Cependant, les calculs B3LYP inverse la tendance en faveur de l'état singulet de conformation *syn* donné plus stable de 11.6 kcal/mol que son homologue triplet. Les différences d'énergies entre les isomères *syn* et *anti*, ainsi que les distances des liaisons 2.858 Å pour le singulet et 2.916 Å pour le triplet suggèrent des liaisons multiples Sc-Ti, ceci est confortée par les populations de recouvrement positives (Tableau 5).

Concernant le complexe $[\text{Ti}(\text{Cp})][\text{V}(\text{Cp})](\text{Ind})$, l'isomère triplet de conformation *syn* est calculé le plus stable que tous les autres isomères, avec un mode de coordination η^5, η^6 engageant tous les électrons π du l'indényle. La différence d'énergie de 5.2 kcal/mol entre *syn* et *anti* de même état de spin suggère la présence de liaison métal-métal. La permutation entre Ti et V est défavorable de 6.5 kcal/mol, montrent la préférence de la coordination du scandium moins électronégatif que le titane au cycle C_5 , alors que Ti se coordine au cycle moins riche en électrons qui est le cycle C_6 .

NTE=30

L'optimisations de géométries des modèles $[\text{Ti}(\text{CO})_3][\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{V}(\text{Cp})][\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$ ont conduit à des modes de coordination similaires pour les deux configurations *syn* et *anti*. Généralement ces espèces présentent une déficience en électrons, même dans le cas d'une hapticité totale du ligand indényle, à moins qu'elle soit compensée par des liaisons multiples métal-métal, de ce fait favorisant la conformation *syn* que l'*anti* des deux complexes. L'état triplet est plus stable que l'état singulet de 3.1 et 8.1 kcal/mol, pour *syn*- $[\text{Ti}(\text{CO})_3][\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et *syn*- $[\text{V}(\text{Cp})][\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$, respectivement. Les calculs montrent la préférence de la conformation *syn* que l'*anti* quelque soit l'état de spin sauf pour le quintuplet, où la situation s'inverse en faveur de l'*anti*. Les distances Ti-V et V-Cr optimisées 2.915 et 2.813 Å sont plus longues pour l'état triplet que celle calculées pour l'état singulet qui sont respectivement de 2.720 et 2.662 Å en accord des liaisons multiples M-M en conformité avec valeurs des populations de recouvrement 0.076 et 0.083.

NTE=32

L'abaissement du NTE à 32 électrons crée une déficience électronique qui en principe devrait induire la formation de la liaison métal-métal. C'est ce que se produit dans les cas des modèles étudiées $[\text{V}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Cr}(\text{Cp})][\text{Mn}(\text{Cp})](\text{Ind})$. Dans les deux modèles les atomes de métallique sont coordonnés de façon (η^5, η^6) au ligand indényle. Cependant, les écarts énergétiques HOMO/LUMO calculés sont plus faibles ou relativement faibles et les plus basses OM inoccupées sont mieux décrites comme étant des orbitales métalliques non liants plutôt qu'antiliants. Leurs correspondants de conformation *anti*- sont moins stables que ceux de la conformation *syn*. Les distances V-Cr et Cr-Mn optimisées indiquent l'existence des liaisons faibles, tout comme les populations de recouvrement correspondantes qui sont de 0.038 et -0.002, respectivement. Pour le complexe $[\text{V}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, l'isomère de conformation *syn* est légèrement plus stable dans son état triplet que la conformation *anti* de même spin de 1.8 kcal/mol. Alors que le *syn*- $[\text{V}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ dans son état triplet en accord avec son faible écart énergétique HOMO/LUMO de 0.53eV.

Tableau 5 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à NTE < 34.

haptacité et symétrie moléculaire	[Sc(CO) ₃][Ti(CO) ₃] (Ind) NTE=28						[Ti(Cp)][V(Cp)] (Ind) NTE=28					
	<i>syn</i>			<i>anti</i>			<i>syn</i>			<i>anti</i>		
	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.53	-	-	0.13	-	-	0.35	-	-	0.24	-	-
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	3.8	0.0	10.7	18.1	10.4	12.9	4.7	0.0	5.7	19.8	5.2	5.7
ΔE_2 (Kcal/mol) (B3LYP)	0.0	11.6	17.1	12.3	22.6	11.5	16.6	16.8	29.1	46.1	40.0	0.0
M-M' (Å)	2.858	2.916	3.258	-	-	-	2.629	2.783	3.164	-	-	-
M-C (cycle C ₅)(Å)												
Moyenne	2.516	2.580	2.657	2.470	2.491	2.517	2.358	2.392	2.419	2.260	2.309	2.318
Intervalle	2.487-2.551	2.530-2.651	2.514-2.804	2.420-2.530	2.469-2.523	2.505-2.530	2.326-2.395	2.352-2.475	2.337-2.575	2.168-2.378	2.287-2.340	2.291-2.346
M'-C (cycle C ₆)(Å)												
Moyenne	2.451	2.467	2.470	2.412	2.418	2.429	2.273	2.242	2.359	2.212	2.306	2.344
Intervalle	2.400-2.548	2.414-2.535	2.392-2.584	2.381-2.458	2.364-2.510	2.376-2.529	2.215-2.323	2.209-2.291	2.247-2.573	2.169-2.298	2.240-2.400	2.249-2.409
Population de recouvrement M---M												
	0.077	0.076	0.041	-	-	-	0.258	0.129	0.079	-	-	-

Tableau 6 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à NTE < 34.

haptacité et symétrie moléculaire	[Ti(CO) ₃][V(CO) ₃] (Ind) NTE=30						[V(Cp)][Cr(Cp)] (Ind) NTE=30					
	<i>syn</i>			<i>anti</i>			<i>syn</i>			<i>anti</i>		
	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.44	-	-	0.20	-	-	0.42	-	-	0.12	-	-
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	3.1	0.0	11.8	15.8	9.4	9.6	8.1	0.0	6.8	26.8	3.1	5.5
ΔE_2 (Kcal/mol) (B3LYP)	0.0	6.0	22.7	16.8	11.8	18.1	27.2	23.6	35.0	45.5	15.1	0.0
M-M' (Å)	2.720	2.915	3.338	-	-	-	2.662	2.813	3.163	-	-	-
M-C (cycle C ₅)(Å)												
Moyenne	2.467	2.447	2.486	2.388	2.393	2.424	2.250	2.373	2.387	2.189	2.328	2.325
Intervalle	2.423-2.526	2.398-2.519	2.343-2.629	2.382-2.402	2.399-2.413	2.398-2.455	2.160-2.364	2.261-2.510	2.244-2.538	2.163-2.218	2.314-2.349	2.292-2.374
M'-C(cycle C ₆)(Å)												
Moyenne	2.367	2.362	2.408	2.364	2.355	2.342	2.209	2.225	2.247	2.156	2.208	2.176
Intervalle	2.331-2.422	2.307-2.458	2.298-2.596	2.286-2.437	2.311-2.439	2.263-2.458	2.451-2.457	2.445-2.555	2.476-2.784	2.163-2.151	2.145-2.269	2.131-2.55
Population de recouvrement M---M												
	0.098	0.076	0.029	-	-	-	0.139	0.083	0.021	-	-	-

Tableau 7 : Principales données calculées pour les complexes hétéronucléaires à NTE < 34.

hapticité et symétrie moléculaire	[V(CO) ₃][Cr(CO) ₃](Ind) NTE=32				[Cr(Cp)][Mn(Cp)](Ind) NTE=32					
	<i>syn</i>		<i>anti</i>		<i>syn</i>			<i>anti</i>		
	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^4) (C _s) (S=0)	(η^3, η^4) (C _s) (S=1)	(η^3, η^4) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^3, η^6) (C _s) (S=2)
Ecart HO/LU (eV)	0.53	-	0.68	-	0.41	-	-	0.29	-	-
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	1.2	0.0	1.8	1.0	18.0	0.0	10.6	22.1	2.1	3.2
ΔE_2 (Kcal/mol) (B3LYP)	0.0	11.2	2.4	6.8	30.1	16.7	37.0	35.4	0.0	6.4
M-M' (Å)	3.068	3.149	-	-	2.910	3.218	3.471	-	-	-
M-C (cycle C ₃)(Å)										
Moyenne	2.397	2.423	2.335	2.343	2.198	2.297	2.503	2.206	2.216	2.444
Intervalle	2.325-2.491	2.307-2.547	2.317-2.356	2.314-2.378	2.120-2.271	2.059-2.546	2.190-2.834	2.153-2.278	2.121-2.324	2.203-2.699
M'-C(cycle C ₆)(Å)										
Moyenne	2.328	2.340	2.316	2.307	2.324	2.202	2.164	2.145	2.137	2.144
Intervalle	2.225-2.486	2.220-2.517	2.237-2.433	2.236-2.415	2.105-2.600	2.093-2.355	2.097-2.259	2.119-2.181	2.110-2.191	2.110-2.192
Population de recouvrement M---M										
	0.047	0.038	-	-	0.048	-0.002	-0.028	-	-	-

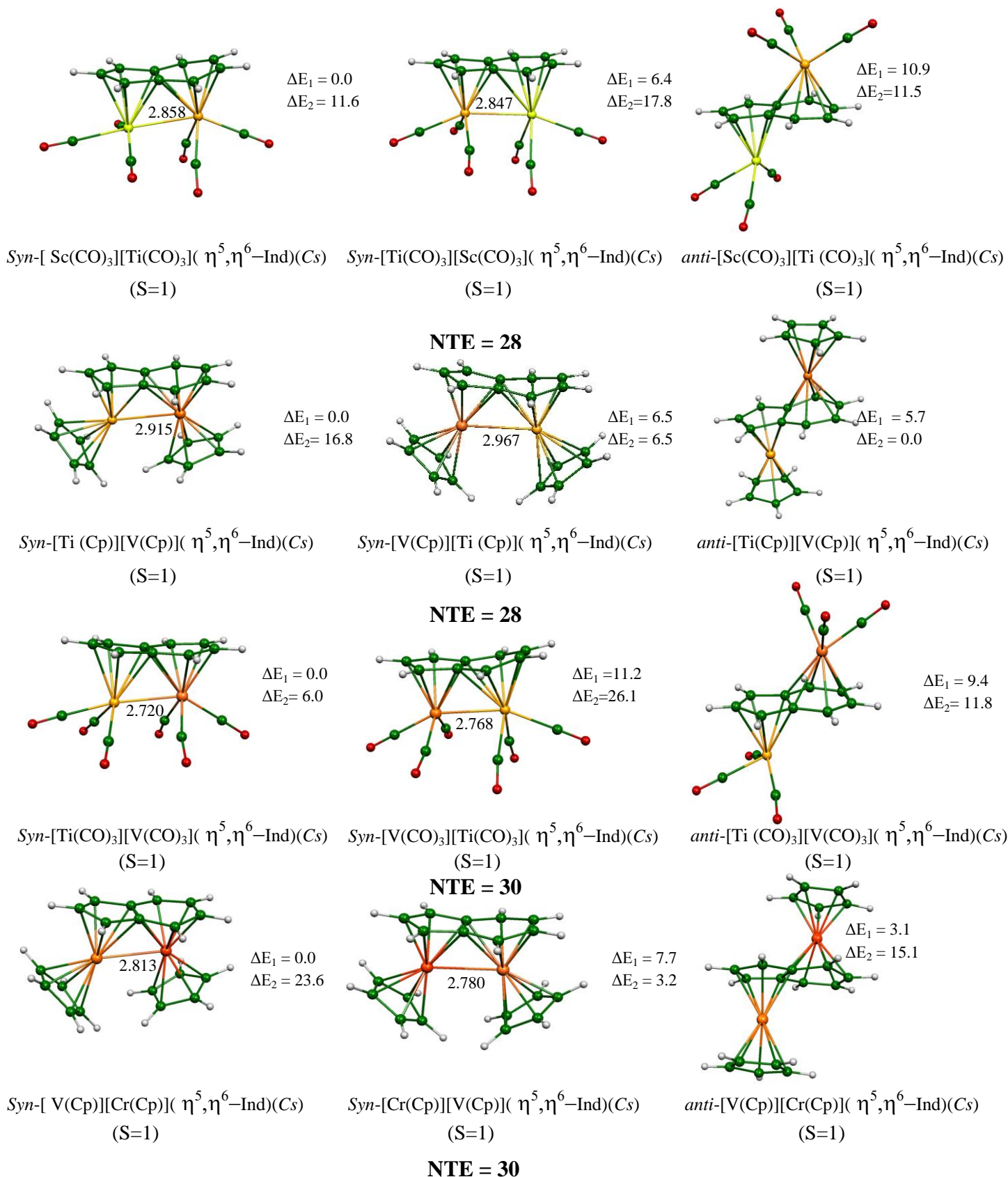


Figure 6 : Géométries optimisées des complexes hétéronucléaires à NTE<34, [Sc(CO)₃][Ti(CO)₃](Ind), [Ti(Cp)][V(Cp)](Ind), [V(CO)₃][Ti(CO)₃](Ind) et [V(Cp)][Cr(Cp)](Ind) avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

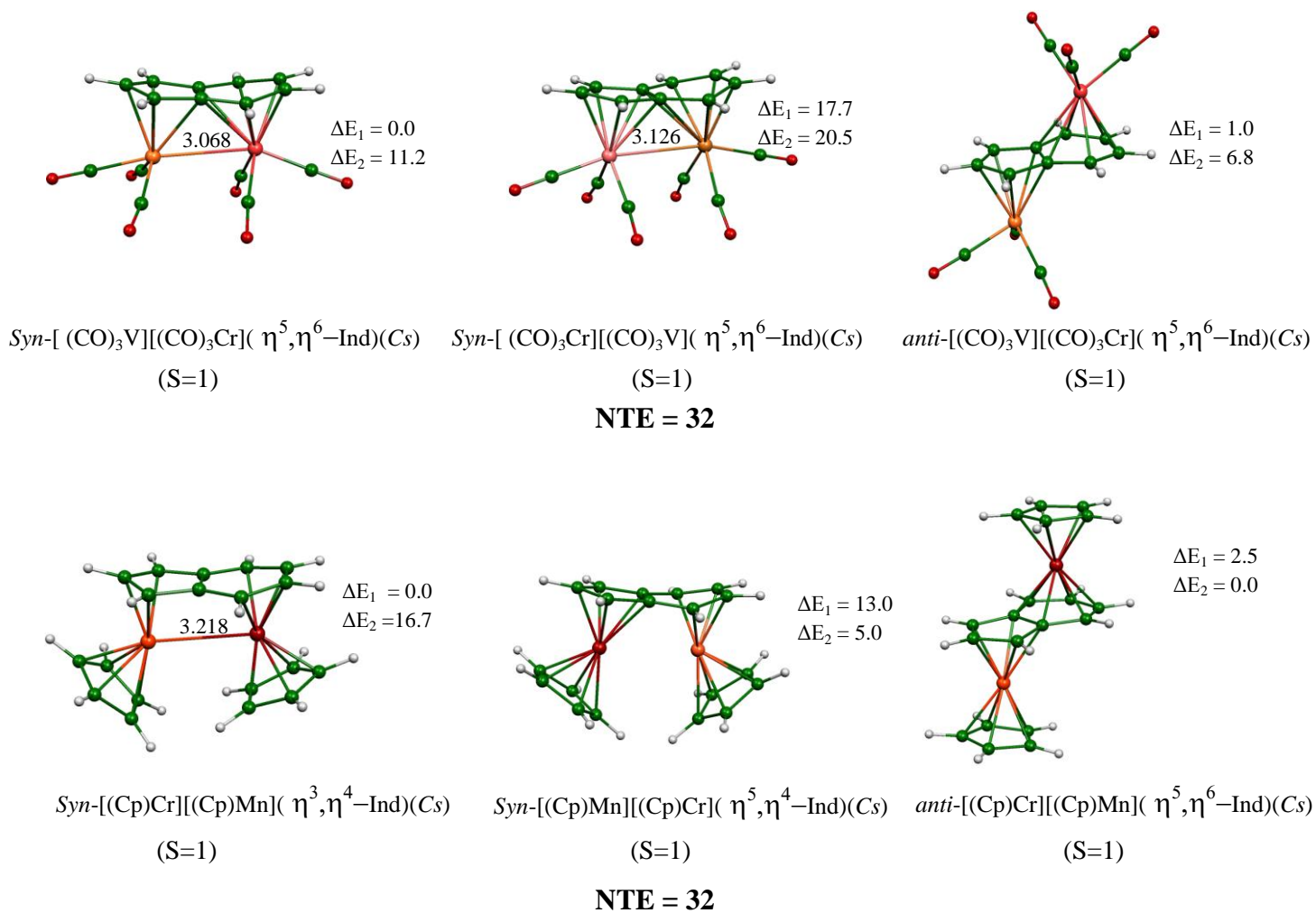


Figure 7 : Géométries optimisées des complexes hétéronucléaires à $NTE < 34$, $[V(CO)_3][Cr(CO)_3](Ind)$ et $[Cr(Cp)][Mn(Cp)](Ind)$ avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

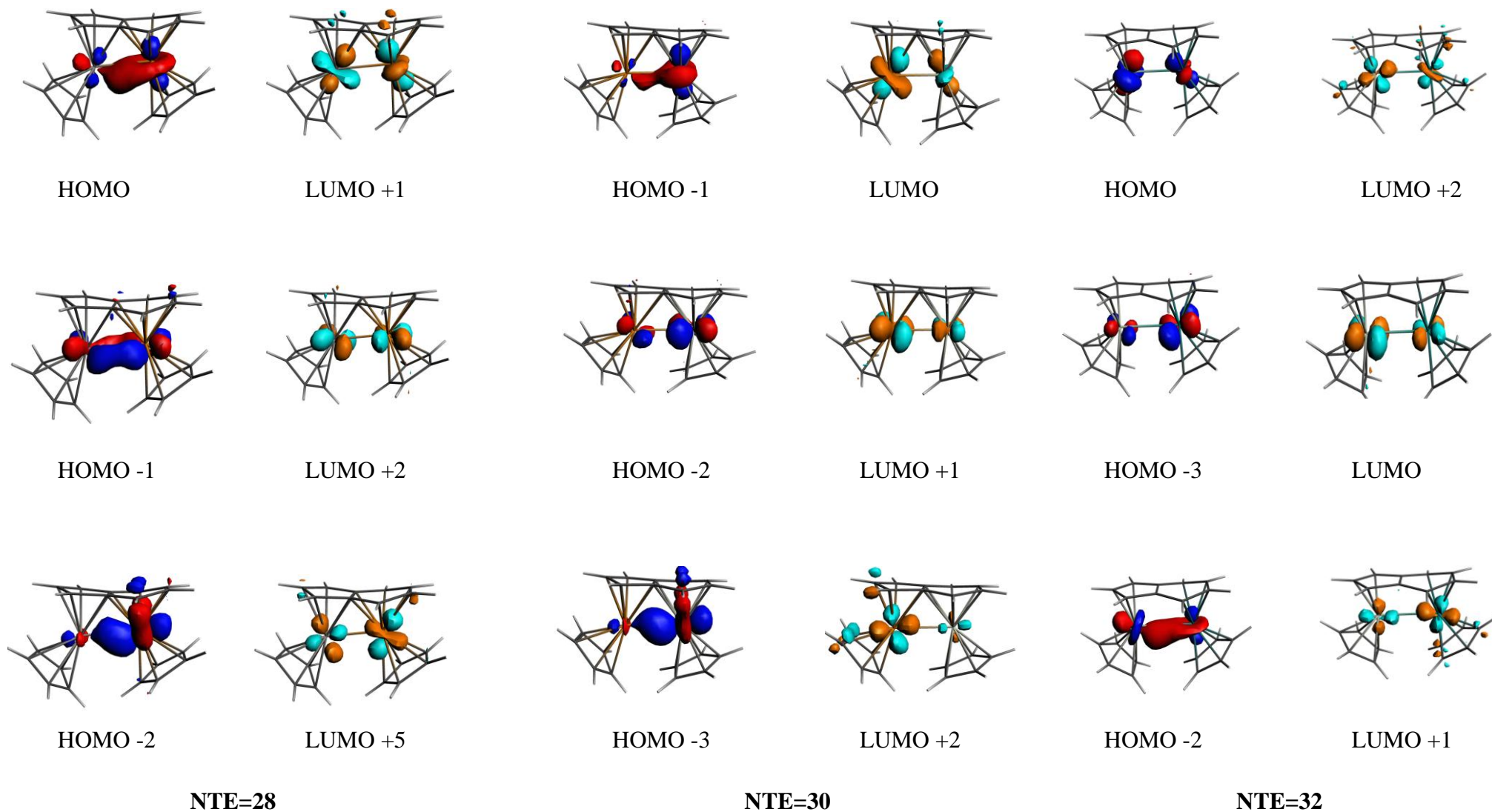


Schéma 3 : Représentation des OM du complexes syn-[Ti(Cp)][V(Cp)](Ind), syn-[V(Cp)][Cr(Cp)](Ind) et syn-[Cr(Cp)][Mn(Cp)](Ind).

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes hétéro-bimétalliques du type $[M(CO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ et $[(M(Cp))][M'(Cp)](Ind)$ pour les atomes métalliques $[M = Sc, Ti, V, Cr, Rh, Ir, Fe, Co]$ et $M' = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni]$ (coordonnés au ligand indényle dans leurs configurations *syn* et *anti*). Pour les espèces étudiées, le compte électronique de configuration à couche fermée le plus favorisée est de 34-EVM. Les modèles de configuration à couche ouverte ayant 34-EVM sont authentifiés entant que minimums de l'énergie, mais sont moins stables que leurs correspondants de l'état singulet sauf les deux complexes $[Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind)$ et $[Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind)$ où la situation est inversée en faveur du triplet. La configuration *syn* offre la possibilité d'une interaction directe métal-métal, diminuée par les effets stériques, où un ligand plus encombré favorise plus la configuration *anti*. Ces espèces hétéro-bimétalliques, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal. Des modes de coordination très variés ont été mis en évidence tels que (η^5, η^6) , (η^5, η^4) , (η^3, η^4) et (η^3, η^2) , la déficience en électrons pour les espèces ayant un NTE ≤ 34 est compensée par une liaison simple ou liaisons multiples métal-métal selon la nature du métal. Nos résultats théoriques ont montre que le métal le moins électronégatif se lie au cycle C_5 , alors que le métal le plus électronégatif se lie quant a lui au cycle C_6 .

Références

- [1] F. E delman, S. Tofke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 27 (1986) 308.
- [2] K. Matsubara, S. Mima, T.Oda, H. J. Nagashima, *Organomet. Chem.* 96 (2002) 650.
- [3] C. Bonifaci, A. Ceccon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, *Organometallics*.12(1993)4211-4214.
- [4] (a) A . Ceccon, A . Gambaro, F. Manoli, A. Venzo, D . Kuck,T. E . Bitterwolf, P. Ganis, G. Valle,. *J. Chem. Soc.,Perkin Tram.* 2 (1991) 233. (b) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Manoli, A. Venzo, D . Kuck, P. Ganis, G. J. Valle ., *Chem. SOC.P, erkin Trans.*2 (1992) 1111.
- [5] P. Cecchetto, A. Ceccon,* A. Gambaro, S. Santi, *Organometallics*. 17 (1998) 752-762.
- [6] (a) J. S. Merola, R. T. Kackmarcik , D.Van Engen,. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 329. (b) T. B. Marder, J. C. Calabrese, D. C. Roe,. *Organometallics*.6 (1987) 2012. (c) A. K.Kakkar, J S. F. Jones, N. J. Taylor, S. Collins, T. B. Marder,. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 1454.
- [7] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carrol, C. Barra, M. Gonz_alez, N.Mu_noz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez,. *J. Am. Chem. Soc.* 410(1988) 6596.
- [8] S. C. Jones, T. Hascall, S. Barlow, D. O'Hare,. *J. Am. Chem. Soc.*124(2002) 11610.
- [9] S. Tofke, U. Behrens,. *J. Organomet. Chem.* 338 (1988) 29.
- [10] F. Edelman, S. Tofke, U. Behrens,. *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27.
- [11] C M. R. hurchill, P. H. Bird,. *Inorg. Chem.*7 (1968) 1545.
- [12] F. A. Cotton, P. Lahuerta, B. R. Stults,. *Inorg. Chem.*15 (1976) 1866.
- [13] F. A. Cotton, B. E. Hanson,. *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2806.
- [14] (a) M. R. Churchill.; P. H. Bird,. *Chem. Comm.* (1967) 746. (b) M. R. Churchill,. *Inorg. Chem.* 6 (1967) 190.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les calculs théoriques basés sur la méthode DFT (*théorie de la fonctionnelle de la densité*) permettent une meilleure description quantitative et une meilleure compréhension des complexes pour différents de métaux de transition, à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile et important de consacrer le premier chapitre aux principes théoriques de cette méthode et au décompte électronique dans les complexes organométalliques.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des structures électroniques et moléculaires des complexes $(L_3M)_2(phz)$ pour les atomes métalliques du molybdène et du manganèse coordonnés au ligand phénazine dans leur configurations *syn* et *anti*. La série des complexes étudiés montre que le compte électronique de configuration à couche fermée le plus favorisée est de 34 EVM. Les modèles de configuration à couche ouverte avec un 34-EVM sont caractérisés par un minimum de l'énergie, mais sont moins stables que leurs correspondants de l'état singulet. La liaison métal-métal dépend de leur état d'oxydation et des propriétés des ligands auxiliaires attachés aux métaux. L'optimisation de la géométrie des complexes $(L_3M)_2(phz)$ a montré que les liaisons C-C et C-N des cycles coordonnés sont plus longues, ce qui indique que la rétro-donation des OM de type π occupées des fragments $(CO)_3Mo$, $(PH_3)_3Mo$ et $CpMn$ vers les OM- π^* de la phénazine, induit une perte l'aromaticité du ligand.

Le troisième chapitre a trait à l'étude des complexes sandwichs bimétalliques de l'indényle de type $[M(\text{indényle})]_2$ sous la forme de deux conformations (a) et (b) pour les atomes métalliques ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru$ et Rh). Les données de la littérature disponible à ce jour montrent que la chimie structurale des complexes de l'indényle n'est pas aussi riche que celle des complexes isoélectronique du dianion du pentalène et de l'azulène. L'étude théorique des complexes sandwichs bimétalliques de l'indényle montré que le mode de coordination aux deux atomes métalliques se fait selon un mode de coordination de type π grâce à la participation des orbitales frontières du ligand. La communication électronique entre les deux centres métalliques dans l'espèce dinucléaire où aucune liaison métal-métal n'est présente, est également à étudier. La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature des liaisons M-L et M-M.

Le quatrième chapitre de ce travail à concerne une étude détaillée des structures électroniques et moléculaires des complexes de types $[M(CO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ et $[M(Cp)][M'(Cp)](Ind)$ correspondant à une gamme très large de compte électroniques et une rationalisation complète de la liaison dans cette famille riche en composes hypothèques et synthétisés. Les calculs sur les différentes structures révèle des modes de coordination originaux pas encore observés expérimentalement. La configuration *syn* offre la possibilité d'une interaction directe métal-métal, diminuée par les effets stériques, où un ligand plus encombré favorise plus la configuration *anti*. Tandis que pour les complexes hétéro-bimétalliques, autorisant un grand nombre de compte électronique, avec ou sans liaison métal-métal. Nos calculs ont montre aussi que d'une manière générale, le métal le moins électronégatif se coordine de façon η^6 , η^4 ou η^2 au cycle C_6 . On note des exceptions à cette tendance d'électronégativité pour les cas de Rh, Ir et Mn en présence de Cr.

ANNEXE

I. Introduction :

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam a Baerends et ses collaborateurs [1], sa particularité est le calcul de l'énergie de liaison totale de la molécule. Une gamme séparée de programme est disponible pour l'étude des systèmes périodiques : cristaux, surfaces et polymères.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (*Density Functional Theory*) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham (voir chapitre I, partie A).

II. Détails des calculs :

La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais *Local Density Approximation*) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [2]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP) [3,4]. Les éléments des matrices de Fock \mathbf{F} et de recouvrement \mathbf{S} ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde et coll [5]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [6]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimums étant des de sur l'hyper surface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours du calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [4b]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse ont été effectués en utilisant la base TZP. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions

slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [7]. Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [8] ou par une méthode appropriée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [9]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 42$.

Tableau 1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT.

Elément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	TZP	-	1s ²	3	2p
C	TZP	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	TZP	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	TZP	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
P	TZP	1s ² 2s ²	3s ² 3p ⁵		-
Sc	TZP	...3p ⁶	3d ² 4s ¹ 4p ⁰		4d
Ti	TZP	...3p ⁶	3d ² 4s ² 4p ⁰		4d
V	TZP	...3p ⁶	3d ³ 4s ² 4p ⁰		4d
Cr	TZP	...3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		4d
Mn	TZP	...3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Fe	TZP	...3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Co	TZP	...3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Ni	TZP	...3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Mo	TZP (ZORA)	...4p ⁶	4d ⁴ 5s ² 5p ⁰	331	5d
Ru	TZP (ZORA)	...4p ⁶	4d ⁷ 5s ¹ 5p ⁰	331	5d
Rh	TZP (ZORA)	...4p ⁶	4d ⁸ 5s ¹ 4p ⁰	331	
Pd	TZP (ZORA)	...4p ⁶	4d ⁸ 5s ² 4p ⁰	331	
Re	TZP (ZORA)	...4p ⁶	5s ² 6s ² 5p ⁶ 5d ⁵ 4f ¹⁴ 6p ⁰	1233331	
Ir	TZP (ZORA)	...4p ⁶	5s ² 6s ² 5p ⁶ 5d ⁷ 4f ¹⁴ 6p ⁰	1233331	

^aDans le logiciel ADF; ^bune fonction de Slater par orbitale

TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation

Références :

- [1] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhapt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931 ; (b) G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5] (a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.*, 33 (1988) 87. (b) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 99 (1992) 84.
- [6] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 322.
- [7] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000-2001).
- [8] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [9] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 118 (1999) 119.

Résumé

(Anglais, Français et Arabe)

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'étude théorique des complexes organométalliques ayant des structures électroniques et moléculaires des complexes bimétalliques et hétéro-bimétalliques synthétisées et hypothétiques intéressantes, à l'étude des relations entre le compte électronique, le mode de coordination des complexes bimétalliques et hétéro-bimétalliques de l'indenyle est riches en électrons. Avec différentes niveaux de calculs théoriques à l'aide de logiciel ADF.

Le manuscrit est divisé en quatre parties. La première est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Les grandes lignes de cette méthode de chimie quantique sont décrites et comparées à celles des méthodes *ab initio* de type *Hartree-Fock*.

Nous avons abordé en deuxième lieu l'étude de la structure électronique du phénazine de formule générale $(L_3M)_2(C_{12}N_2H_8)$ ($M = Mo$ et Mn , $L_3 = (CO)_3$, $(PH_3)_3$ et Cp^- : $C_{12}N_2H_8 =$ ligand phénazine). Les structures ont été étudiés avec deux configurations *syn* et *anti*. La complexation bi-nucléaire du phénazine se produit soit sur les deux cycles C_6 ou sur les cycles C_6 et C_4N_2 , les modes de coordination (η^6, η^4) et (η^6, η^6) donnant lieu à des *syn* et *anti* structures, respectivement, en et accord avec le compte favorisée 34 d'électrons avec des configurations à couche fermée et à couche ouverte. Cette étude a montré que la communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques et leur état d'oxydation des ligands attachés.

La troisième et la quatrième partie aborde l'étude des complexes du ligand indenyle. Les systèmes de formule générale $[M(\text{Indenyle})]_2, [M(CO)_3][M'(CO)_3](\text{Ind})$, $[M(CO)_3][M'(CO)_2](\text{Ind})$ et $[(MCp)][(M'Cp)](\text{Ind})$ pour les métaux de transition, ont fait l'objet d'une analyse théorique. Il en résulte que la chimie structurale de cette famille est encore plus riche que ce que l'on constate au vu des données expérimentales, avec des modes de coordination du l'indenyle variant de η^2 à η^6 . La chimie des complexes binucléaires, quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auquel des propriétés magnétiques sont souvent associées.

Mots clés: Fonctionnelle de la densité - Orbitales moléculaires - Structures électroniques - Couche fermée - Couche ouverte.

Abstract

The work presented in this thesis deals with the theoretical study of organometallic complexes with electronic and molecular structures of synthesized and interesting hypothetical bi-metallic and hetero-bimetallic complexes, the study of the relationship between the electronic account, the coordination mode of bimetallic and hetero-bimetallic complexes of indenyl is electron rich. With different levels of theoretical calculations using the ADF software.

The manuscript is divided into four parts. The first is an introduction to the theory of density functional theory (DFT). The outline of this method of quantum chemistry are described and compared with those of ab initio Hartree-Fock.

We discussed in the second part, the electronic structure of phenazine of general formula $(L_3M)_2(C_{12}N_2H_8)$ ($M = Mo$ and Mn $L_3 = (CO)_3(PH_3)_3$ and $Cp: = C_{12}N_2H_8$ ligand phenazine). The structures were studied with two *syn* and *anti* configurations. The bi-nuclear phenazine complexation occurs on both cycles C_6 or C_6 cycles and C_4N_2 , the modes of coordination (η^4, η^6) and (η^6, η^6) leading to *syn* and *anti* structures, respectively, and agree with the favored 34 electron configurations with a closed shell and open shell. This study showed that communication depends on the binding with ligands and the nature of the metal centers and their oxidation state of the attached ligands.

The third and the fourth parts deal with the study of the indenyl ligand complexes. Systems of the general formula $[M(\text{indenyl})]_2$, $[(MCO)_3][M'(CO)_3](\text{Ind})$, $[M(CO)_3][M'(CO)_2](\text{Ind})$ et $[(MCp)][M'(Cp)](\text{Ind})$ for the transition metals, have subject to a theoretical analysis. As a result, the structural chemistry of this family is even richer than what is seen in the light of experimental data, with the coordination modes of the indenyl ranging from η^2 to η^6 . The chemistry of binuclear complexes, in turn, allows a large number of electronic accounts, with or without metal-metal bond, in which the magnetic properties are often associated.

Keywords: Functional Density - Molecular orbitals - Electronic Structures - Closed-shell - Open shell.

الخلاصة:

العمل المقدم في هذا البحث يهتم بالدراسة النظرية للمعقدات الغير عضوية , مع دراسة البنيات الالكترونية والجزئية للمعقدات ثنائية المعدن و المعادن الثنائية الغير متماثلة (hétéro-bimétalliques) المحضرة تجريبيا و النظرية منها , و دراسة العلاقة للمختلف الأعداد الكلية الالكترونية و طرق الربط ألتناسقي بين المخالب و المعادن الانتقالية الثنائية المتماثلة و الغير متماثلة الغنية بالالكترونات , بواسطة مختلف الحسابات النظرية باستخدام برنامج ADF.

وتنقسم الأعمال المنجزة في هذه الرسالة إلى أربعة أجزاء , الجزء الأول يتمثل في مقدمة نبين فيها نظرية الكثافة الدالة (DFT), مع وصف الخطوط العريضة لهذه الطريقة في كيمياء الكم (*ab-initio*) و مقارنتها مع طريقة (Hartree-Fock).

ناقشنا في الجزء الثاني الهياكل الالكترونية لمركب الفينازين (phénazine) ذو الصيغة العامة : ($(L_3M)_2(C_{12}N_2H_8)$) ($M = Mo \text{ et } Mn, L_3 = (CO)_3, (PH_3)_3 \text{ et } Cp^-$) الهياكل المدروسة ممثلة في صنفين متضادين (*syn*) و (*anti*) , ويكون ارتباط المعادن الثنائية مع مركب الفينازين ذو الحلقتين العطريتين (C_6) أو مع الحلقتين (C_6) و (C_4N_2) , بطرق الربط ألتناسقي (η^4, η^6) و (η^6, η^6) للإعطاء الصنفين المتضادين (*syn*) و (*anti*) على التوالي, و الأعداد الالكترونية تفضل العدد الكلي 34 إلكترون للتكوينات الالكترونية للطبقة المغلقة و الطبقة المفتوحة, كما أظهرت الدراسة النظرية أن طرق الربط ألتناسقي مع المخالب بمراكز ذرات المعدنية و حالة الأكسدة الخاصة بالمخالب المرتبطة.

كما تناولنا في الجزء الثالث و الرابع, دراسة البنيات الالكترونية والجزئية للمعقدات لمركب الاندليل (indenyle) ثنائية المعدن (bimétalliques) و المعادن الثنائية الغير متماثلة (hétéro-bimétalliques) ذو الصيغة العامة : $[M(\text{indenyle})]_2$, $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_2](\text{Ind})$, $[M(\text{CO})_3][M'(\text{CO})_3](\text{Ind})$ و $[(MCp)][(M' Cp)](\text{Ind})$ للمعادن الانتقالية, و الهدف من الدراسة النظرية للهياكل الخاصة بهذه العائلة و الغنية بالالكترونات و بالمقارنة بالنتائج التجريبية لطرق الربط ألتناسقي لمركب الاندليل الذي يتراوح η^2 و η^6 , كما سمحت هذه الدراسة بالتعرف على أكبر عدد ممكن للأعداد الالكترونية (NTE) , بوجود الروابط و عدم وجودها , والتي غالبا ما ترتبط الخصائص المغناطيسية.

الكلمات المفتاحية : دالة الكثافة - المدارات الجزئية - الهياكل الالكترونية - الطبقة المغلقة - الطبقة المفتوحة.



Molecular properties and electronic structure of phenazine ligand in binuclear molybdenum and manganese metal complexes: A density functional theory study

Saber-Mustapha Zendaoui^b, Bachir Zouchoune^{a,b,*}

^aLaboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum el Bouaghi, 04000 Oum el Bouaghi, Algeria

^bUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université-Mentouri-Constantine, 25000 Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 October 2012

Accepted 27 December 2012

Available online 8 January 2013

Keywords:

Electronic structure

Bonding analysis

Density functional theory

Coordination chemistry

NBO analysis

ABSTRACT

DFT calculations with full geometry optimization have been performed on the series of hypothetical and characterized binuclear compounds of general formula $(L_3M)_2(C_{12}N_2H_8)$ ($M = Mo$ and Mn , $L_3 = (CO)_3$, $(PH_3)_3$ and Cp^- and $C_{12}N_2H_8 =$ phenazine ligand). The various structures with *syn* and *anti* configurations have been investigated. The phenazine ligand can bind to the metals involving its C_6 and C_4N_2 rings through $\eta^6-\eta^4$ and $\eta^6-\eta^6$ coordination modes giving rise to *syn* and *anti* structures, respectively, in agreement with the favored 34 electron count with closed-shell and open-shell configurations. This study has shown that the electronic communication between the metal centers depends on their oxidation state and the attached ligands. A more crowded attached ligand imposes an *anti* configuration despite its electron deficiency.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Binuclear transition metal complexes are of considerable interest, particularly their ability to activate inorganic and organic molecules [1–3]. An interesting category of these binuclear transition metal complexes are those containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), where the nature of the chemical bonding between metals and metal–ligand has been the subject of intense experimental and theoretical investigations [4–8], however their *N*-heteropolycyclic analogues are less investigated. In recent years we have been developing the chemistry of monometallic heteropolycyclic complexes in which one ring is π -bonded to L_3M ($L_3 = (CO)_3$, Cp^-) unit [9–11]. As known, binuclear systems have been revealed to be more selective catalysts than mononuclear species [12–16]. In this regard, we have extended our theoretical investigation to binuclear transition metal complexes with heteropolycyclic aromatic nitrogen ligands.

One feature common to all these complexes is the direct metal–metal bonds, where the electronic communication between two metal centers can vary the particular chemical and physical properties of metallic complexes. As it is known that this communication depends on the bridging ligand and on the nature of the

metal centers [4,17,18]. The magnetic, optical and redox properties of these type of complexes depend on the strength of the electronic interactions between the metal centers [19,20].

In the present work we will discuss the results of theoretical investigation of the electronic structure of the phenazine binuclear transition metal complexes of the type $(L_3M)_2(Phz)$ ($M = Mo$ and Mn , $L_3 = (CO)_3$, $(PH_3)_3$ and Cp^-). The phenazine (Phz) with 14 π -electrons is structurally related to and isoelectronic with acridine and anthracene and acts as an electron donor. Recently, the coordination chemistry of molybdenum with heterocyclic aromatic compounds has been actively developed [21–24]. We analyze by means of the density functional theory (DFT) calculations all possible isomers that result from the complexation of two L_3M groups to the phenazine three-fused rings ligand, in order to evaluate the electron donating and accepting abilities of the phenazine ligand and to analyze their stability. Thus, the nature of the metal–ligand and metal–metal bonding will be analyzed in neutral species as a function of the nature of the metal and of the donating or the accepting abilities of the attached ligand to the metal atom. In this context, the differences in the binding capabilities of the electronically similar $(CO)_3Mo$, $(PH_3)_3Mo$ and CpM fragments will be discussed.

2. Computational methods

Density functional theory (DFT) calculations were carried out on the studied compounds using the Amsterdam Density

* Corresponding author at: Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum el Bouaghi, 04000 Oum el Bouaghi, Algeria. Tel.: +213 6 62 03 81 83; fax: +213 32 42 83 39.

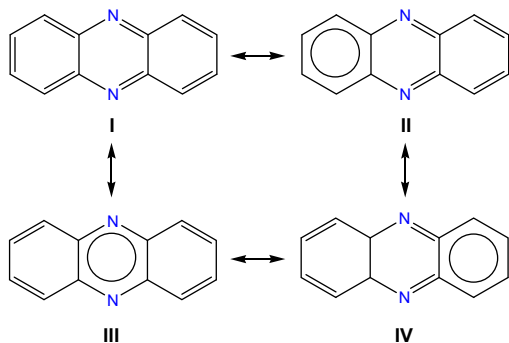
E-mail address: bzouchoune@gmail.com (B. Zouchoune).

Functional (ADF) program [25], developed by Baerends and coworkers [26–30]. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization [31]. The non-local corrections of Becke and Perdew (BP86) were added to the exchange and correlation energies, respectively [32–35].

The numerical integration procedure applied for the calculations was developed by te Velde et al. [30]. The atom electronic configurations were described by a triple- ζ Slater-type orbital (STO) basis set for H 1s, C 2s and 2p, N 2s and 2p augmented with a 3d single- ζ polarization for C and N atoms and with a 2p single- ζ polarization for H atoms. A triple- ζ STO basis set was used for Mn 3d and 4s, and for Mo 4d and 5s augmented with a single- ζ 4p polarization function for Mn metal and a single- ζ 5p polarization function for Mo. A frozen-core approximation was used to treat the core shells up to 1s for C, N, 3p Mn and 4p for Mo [26–30]. For Mo metal atom which its Z is greater than 41, the scalar relativistic (SR) ZORA (zero-order regular approximation) was used (with the optimized valence basis set associated) [36]. Full geometry optimizations were carried out using the analytical gradient method implemented by Verluis and Ziegler [37]. Spin-unrestricted calculations were performed for all the open-shell systems. Frequencies calculations [38,39] were performed on all the studied compounds to check that the optimized structures are at local minima. The integration accuracy parameter was set to six. The Coulomb potential was evaluated via an accurate fitting of the charge density with Slater-type exponential functions centered on the atoms. Representation of the molecular structures and molecular orbitals were done using ADF-GUI [25] and MOLEKEL4.1 [40], respectively.

3. Free phenazine molecule

The phenazine molecule is an aromatic system (14 π -electron), their major resonant Lewis formulae are given in Scheme 1. Assuming that a binuclear complexation occurs either at the two C_6 rings or at C_6 and C_4N_2 rings, it appears from Scheme 1, that phenazine can provide only a maximum of $4 + 6 = 10$ π -electron to the metal centers, which is valid for all Lewis formulae (Scheme 1). The geometry of the free phenazine has been optimized in its planar geometry of D_{2h} symmetry, where the bond distances are given in Fig. 1. The C–C bond distances of the C_6 rings are within the range 1.374–1.457 Å (a value consistent with a delocalized scheme and a formal bond order of 1.5). The C–N distances of the central C_4N_2 are equivalent and equal to 1.347 Å, in accordance with a delocalized scheme. These calculated bond distances are consistent with those obtained experimentally by Herbstein and Schmidt [41]. The π MO diagram computed at BP86 level (Fig. 2) exhibits a significant HOMO–LUMO gap of 2.37 eV. The HOMO is



Scheme 1. Major Lewis formulae of phenazine.

mainly localized on the two C_6 rings, but it extends a certain degree also to the central C_4N_2 ring. However, the LUMO is chiefly localized on the C_4N_2 ring involving an important contribution of the nitrogen atoms, but presenting a non-negligible contribution of the C_6 rings (Fig. 2), thereby, this situation makes the C_6 rings as π donor and the C_4N_2 as π acceptor.

4. Molecular structures

Depending on both positions of L_3M units coordinating the phenazine ligand, two configurations *syn* and *anti* are possible of the complexes of general formula $(L_3M)_2(Phz)$ ($L_3 = (CO)_3$, $(PH_3)_3$, Cp^-), as presented in Scheme 2. When the two rings of the phenazine ligand are complexed, the metal moieties can lie on the same side of the ligand (*syn*) or on opposite sides (*anti*). Each configuration offers two complexation possibilities; the complexation of the neighboring C_6 and C_4N_2 rings (*syn*-(a) and *anti*-(a) structures) or the two outer C_6 rings (*syn*-(b) and *anti*-(b) structures). The *syn*-(a) configuration is sterically more crowded, but offers the possibility of the direct metal–metal bonding. The geometries of the complexes $(L_3M)_2(Phz)$ were optimized in their lowest states. The computed data are gathered in Tables 1–3 and selected optimized molecular structures are shown in Figs. 3, 6 and 7.

5. Results and discussion

5.1. $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ complexes

The *syn* and *anti*- $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ structures with one $(CO)_3Mo$ is bonded to the C_6 ring and the second one is bonded either to the central C_4N_2 ring or to the other terminal C_6 ring on the same side or on the opposite one were investigated. Six optimized $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ (four singlet state and two triplet state) structures were found as energy minimum. The lowest of these structures is the singlet *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(Phz)$ (*syn*-(1a-S)) with C_s symmetry, which allows important mixing, where one of the two metals is hexacoordinated to the C_6 ring, and the other one is tetracoordinated to the C_4N_2 ring (Fig. 3). In such a coordination mode, the phenazine ligand can be described by the Lewis structure II of Scheme 1. The phenazine donates 6 π electrons to the metal atom coordinated to the C_6 ring and 4 to the other one coordinated to the C_4N_2 ring. Indeed, the metal bonded to the C_4N_2 ring is formally a 16-electron tetracoordinated center viewed as an ML_5 fragment, which has a low-lying σ -type vacant hybrid orbital appropriate for accepting electrons from the occupied $d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} mixed orbital of the hexacoordinated 18-electron metal center considered as an ML_6 fragment. This electron deficiency is associated with a vacant combination of metal AO's which is nonbonding lying at high energy due to its dominant s and p character as shown by the qualitative MO diagram (Fig. 4a). The existence of this high-lying nonbonding hybrid combination is due to the fact that there are six accepting metallic hybrid combinations and only five π -type donor orbitals on the conjugated ligand amongst seven which are involved in the interactions, where π_2 and π_5 orbitals with a' and a'' symmetry, respectively, are chiefly localized on the external C_6 rings (Fig. 2) remain nonbonding as sketched in Fig. 4. This situation gives rise to one weak dative Mo–Mo bonding orbital of 3.298 Å, consistent with a relatively bond length and somewhat equitably localized on the two Mo atoms (Mo(1) (36%) and Mo(2) (31%)).

It is important to mention that the C–N bonds reinforce the M–M interaction evidenced by the strong interaction between the π_4 (a') (shown in Fig. 2) of the phenazine and $\sigma(M-M)$. We have shown that the particular electron count of 34 MVE is the best one to provide closed-shell stability to the related binuclear complexes [42]. Indeed, this species exhibits a large HOMO–LUMO gap of

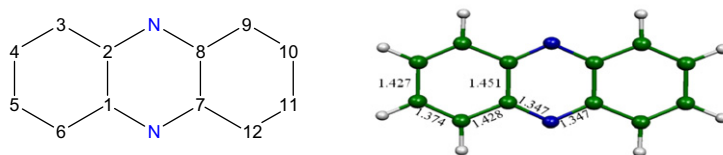


Fig. 1. Atomic numbering and DFT optimized distances (Å) of phenazine in D_{2h} symmetry.

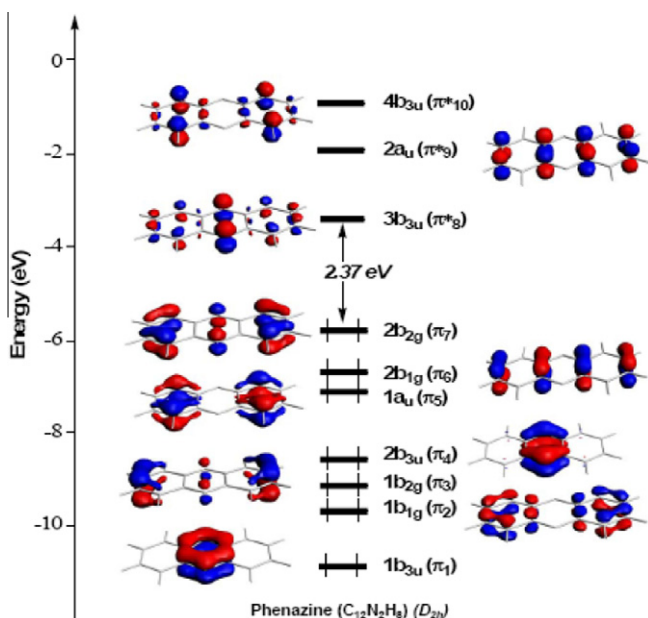
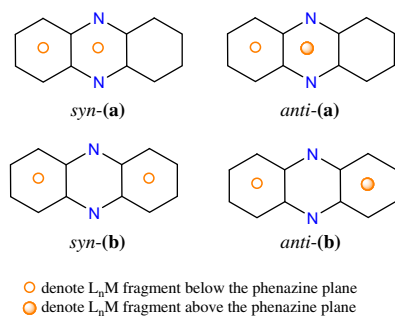


Fig. 2. The π MO diagram of phenazine in D_{2h} symmetry.



Scheme 2. Projected $(L_3M)_2(Phz)$ structures of types (a) and (b) with *syn* and *anti* configurations.

1.60 eV, even though it is formally electron deficient with respect to the 18-electron rule, but this deficiency is compensated by the direct metal–metal bond despite its weakness. It seems appropriate to mention the weak slippage of the molybdenum atom bonded to the C_6 ring from the ideal η^6 hapticity ($\delta = 8\%$). This distortion arises from the slippage of the metal atom toward the external C(3), C(4), C(5) and C(6) (average M–C bond length of 2.388 Å) which are shorter than the bond distances of the metal from the C(1) and C(2) ring junction carbons (M–C = 2.591 Å). However, the slippage is much pronounced of the Mo(2) atom bonded to the C_4N_2 ring toward the C(7) and C(8) atoms (M–C and M–N bond lengths of 2.397 and 2.431 Å, respectively) which are much shorter than the distances of the metal from the C(1) and C(2) carbons (M–C = 2.717 Å), thus a perfect η^4 coordination mode is revealed rather than η^6 , consistent with the $\delta = 14^\circ$ and the folding angle

θ of 18° , suggesting that slippage of Mo(2) atom to the C(7) and C(8) atoms of the C_4N_2 ring is likely induced by electronic rather than steric reasons. In order to get some details about the M–M bond distances, calculations were carried out on isostructural and isoelectronic *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(\text{anthracene})$, *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(\text{acridine})$, *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(C_{11}N_3H_7)$ and *syn*- $[(CO)_3Mo]_2(C_{10}N_4H_6)$ species showed an important influence of the number of nitrogen atoms incorporated in the coordinated rings. Really, it has been observed that the increasing of the N atoms number induces a shortening of the Mo–Mo length as sketched in Fig. 5a, where the anthracene complex displays the much long Mo–Mo distance of 3.468 Å. It is also interesting to mention that the increase of the nitrogen atoms in the coordinated rings favors further the *syn* configuration than the *anti* one, where the energy difference between the two configurations increases progressively with the nitrogen atoms augmentation ($\Delta E = 2.1$ kcal/mol for the anthracene and $\Delta E = 9.6$ kcal/mol for the tetrazaphenazine) (see Fig. 5b). This conducts us to conclude that Mo–Mo interactions are sensibly reinforced by the presence of C–N bonds, where positive Mo–N overlap populations are calculated. Thus, the metal–metal communication is favored by enhancing of the nitrogen atoms in the different coordinated rings.

As mentioned previously, the preference for the *syn* configuration is due to the presence of a weak L_3M ML_3 attractive interaction resulting from the mixing of the vacant s/p hybrid combination (Fig. 4a) into some of the occupied weakly M–M bonding/antibonding « t_{2g} » combinations, thereby, the *syn*-(1a-S) isomer is the most stable than the *anti*-(1a-S), the *syn*-(1b-S) and the *anti*-(1b-S) isomers by 6.1, 16.8 and 15.1 kcal/mol, respectively. Also it is important to highlight that the structures exhibit large HOMO–LUMO gaps than those of *anti* ones as predicted by the qualitative MO diagram sketched on Fig. 4.

Interestingly to mention that only two triplet state *syn*-(1b-T) and *anti*-(1b-T) structures were characterized as energy minimum, which are less stable than their corresponding singlet state ones as given in Table 1. The relative instability of the triplet state isomers is attributed essentially to the occupation of antibonding metal–ring MO, inducing some lengthening of the Mo–C and Mo–N bond distances (Table 1). As can be observed, the *anti*-(1a-S) is the second most stable isomer characterized by a large HOMO–LUMO gap of 1.42 eV, indicative of a good stability of this complex. It is worth to note the weak slippage (does not exceed $\delta = 3\%$) towards the C(4)–C(5) and C(7)–C(8) bonds of the Mo(1) and Mo(2) atoms, respectively, synonymous of a perfect symmetrical η^6 coordination mode of the C_6 and C_4N_2 rings. In the *anti* structure both the C_6 and the C_4N_2 rings are bonded to the $(CO)_3Mo$ group in η^6 manner with an average M–C bond distances of 2.451 and 2.477 Å, respectively, while the M–N bond distance is of 2.425 Å. This structure is of two deficient electrons. This electronic deficiency is equitably delocalized on the two metallic atoms considered as 18-/16-EVM centers, as illustrated by the Lewis formulae shown in Scheme 3a. The qualitative MO diagram of the *anti*- $[(L_3M)_2(Phz)]$ displays similarities with its *syn* counterpart (Fig. 4b). Conversely, some differences become noticeable from the calculation results. Indeed, the LUMO (a') for the *syn*-(1a.S) isomer (Fig. 4b), with $\sigma^*(Mo-Mo)$ antibonding character lies

Table 1
Selected computed data for $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phz})$ complexes.

Isomer	$[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$					
	<i>syn</i> -(1a-S)	<i>anti</i> -(1a-S)	<i>syn</i> -(1b-S)	<i>syn</i> -(1b-T)	<i>anti</i> -(1b-S)	<i>anti</i> -(1b-T)
Symmetry and spin state	$(C_s) S = 0$	$(C_s) S = 0$	$(C_{2v}) S = 0$	$(C_{2v}) S = 1$	$(C_{2h}) S = 0$	$(C_{2h}) S = 1$
Coordination mode	η^6, η^4	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	1.60	1.25	1.45	–	1.15	–
Relative energy between isomers (kcal/mol)	0.0	6.1	16.8	37.7	15.1	35.2
M(1)–C(1) (Å)	2.591	2.555	2.662	2.667	2.645	2.671
M(1)–C(2) (Å)	2.591	2.555	2.662	2.667	2.645	2.671
M(1)–C(3) (Å)	2.420	2.415	2.454	2.495	2.455	2.493
M(1)–C(4) (Å)	2.365	2.384	2.405	2.422	2.404	2.421
M(1)–C(5) (Å)	2.365	2.384	2.405	2.422	2.404	2.421
M(1)–C(6) (Å)	2.420	2.415	2.454	2.495	2.455	2.493
M(2)–C(1) (Å)	2.717	2.513	–	–	–	–
M(2)–C(2) (Å)	2.717	2.513	–	–	–	–
M(2)–N(1) (Å)	2.431	2.425	–	–	–	–
M(2)–N(2) (Å)	2.431	2.425	–	–	–	–
M(2)–C(7) (Å)	2.397	2.441	2.662	2.667	2.645	2.671
M(2)–C(8) (Å)	2.397	2.441	2.662	2.667	2.645	2.671
M(2)–C(9) (Å)	–	–	2.454	2.495	2.455	2.493
M(2)–C(10) (Å)	–	–	2.405	2.422	2.404	2.421
M(2)–C(11) (Å)	–	–	2.405	2.422	2.404	2.421
M(2)–C(12) (Å)	–	–	2.454	2.495	2.455	2.493
M–M (Å)	3.298	–	–	–	–	–

Table 2
Selected computed data for $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ complexes. Experimental values are given in parenthesis.

Isomer	$[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$			
	<i>syn</i> -(2a-S)	<i>anti</i> -(2a-S)	<i>anti</i> -(2a-S)	<i>anti</i> -(2b-T)
Symmetry and spin state	$(C_s) S = 0$	$(C_s) S = 0$	$(C_{2v}) S = 0$	$(C_{2h}) S = 0$
Coordination mode	η^6, η^4	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO (eV)	1.63	1.67	1.00	1.09
Relative energy between isomers (kcal/mol)	0.0	3.1	15.0	12.2
M(1)–C(1) (Å)	2.517	2.438	2.593	2.406 (2.403) ^a
M(1)–C(2) (Å)	2.517	2.438	2.593	2.406 (2.409)
M(1)–C(3) (Å)	2.360	2.307	2.351	2.291 (2.309)
M(1)–C(4) (Å)	2.293	2.307	2.320	2.285 (2.284)
M(1)–C(5) (Å)	2.293	2.307	2.320	2.285 (2.295)
M(1)–C(6) (Å)	2.360	2.307	2.351	2.291 (2.275)
M(2)–C(1) (Å)	2.755	2.412	–	–
M(2)–C(2) (Å)	2.755	2.412	–	–
M(2)–N(1) (Å)	2.339	2.305	–	–
M(2)–N(2) (Å)	2.339	2.305	–	–
M(2)–C(7) (Å)	2.319	2.334	2.593	2.406 (2.403)
M(2)–C(8) (Å)	2.319	2.334	2.593	2.406 (2.409)
M(2)–C(9) (Å)	–	–	2.351	2.291 (2.309)
M(2)–C(10) (Å)	–	–	2.320	2.285 (2.284)
M(2)–C(11) (Å)	–	–	2.320	2.285 (2.295)
M(2)–C(12) (Å)	–	–	2.351	2.291 (2.275)
M–M (Å)	3.640	–	–	–

^a Ref. [43].

higher in energy (–0.31 eV) compared to that of the *anti* isomer LUMO (a'') which is situated relatively at low energy (–2.1 eV). One can observe the geometrical parameters modifications undergone by the *anti* structure compared to that adopted by the *syn* one. Indeed, the geometric distortions for the *syn* isomer are clearly higher than those for the *anti* analog. The value of the folding angles changing from 0 to 20° and the slippage from 3% to 14%, which are consistent with the significant shift of the Mo(2) toward an η^4 coordination mode for the *syn* structure and the planarity for the *anti* one.

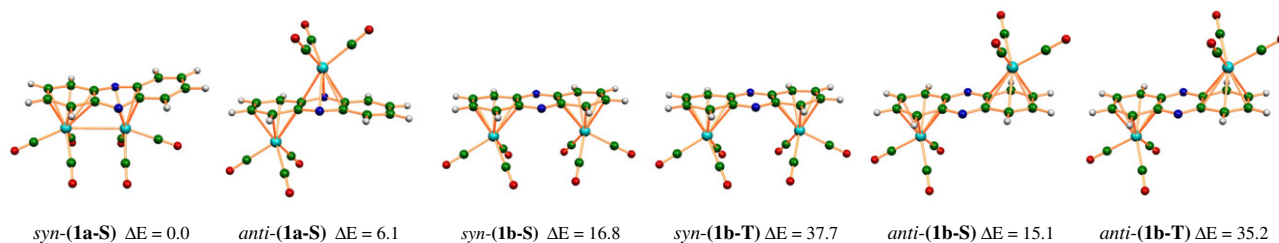
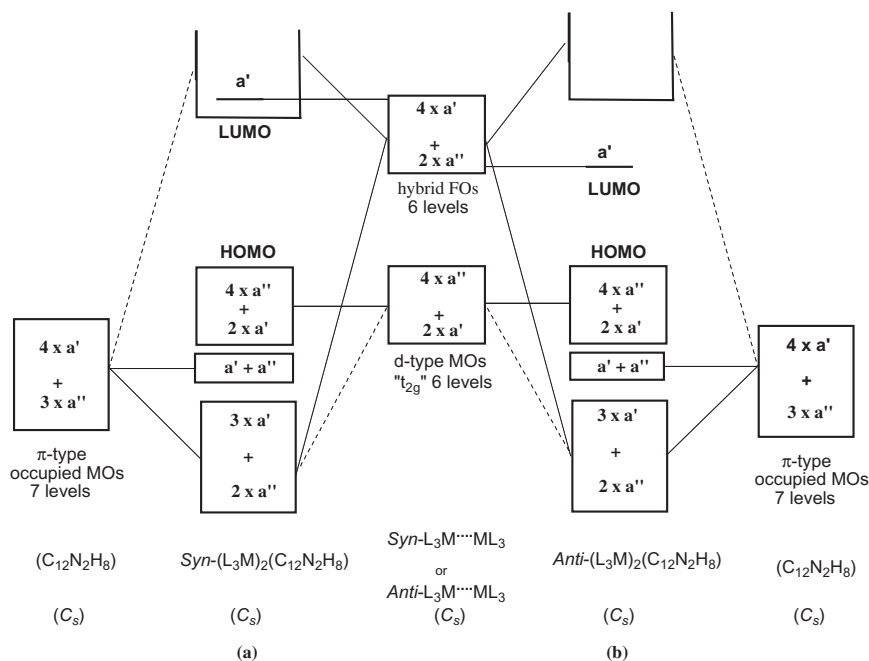
5.2. $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ complexes

For the isoelectronic $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$, only four isomers of singlet spin state were optimized as energy minimum structures as depicted in Fig. 6 and Table 2. Despite the interaction is generally dominated by steric repulsions for the *syn* configuration, it was

computed slightly more stable than the *anti* ones. The most stable *syn*- $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ (*syn*-(2a-S)) isomer is not comparable to the structurally characterized binuclear $[(\text{PMe}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ complex adopting an *anti* configuration, where each $(\text{PMe}_3)_3\text{Mo}$ is bonded to one terminal C_6 ring in η^6 manner [43], in which the stability of the *syn* is disfavored by the steric crowd arises from the repulsions occurred between the (PMe_3) ligands. The geometric parameters are slightly modified when (PMe_3) ligands are replaced by (PH_3) in the *anti* structures. Indeed, the calculated M–C bond distances for the *anti*-(2a-S) ranging from 2.285 to 2.406 Å are comparable to the experimental values for the *anti*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ ranging from 2.275 to 2.409 Å ($\delta = 9\%$) as gathered in Table 2. The calculated geometric parameters for the *anti*-(2b-S) with a regular η^6, η^6 coordination mode exhibiting a weak slippage ($\delta = 7\%$) are comparable to those observed experimentally, thus the deviations of bond lengths are less than 2%. For the most stable

Table 3
Selected computed data for [CpMn]₂(Phz) complexes.

Isomer	[CpMn] ₂ (Phz)						
	<i>syn</i> -(3a-S)	<i>syn</i> (3a-T) (C _s)	<i>anti</i> -(3a-S)	<i>syn</i> -(3b-S)	<i>syn</i> -(3b-T)	<i>anti</i> -(3b-S) (C _{2h})	<i>anti</i> -(3b-T)
Symmetry and Spin state	(C _s) S = 0	S = 1	(C _s) S = 0	(C _{2v}) S = 0	(C _{2v}) S = 1	S = 0	(C _{2h}) S = 1
Coordination mode	η ⁴ ,η ⁶	η ⁴ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁴	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	1.04	–	1.12	0.45	–	0.48	–
Relative energy between isomers (kcal/mol)	16.8	19.7	3.9	2.1	4.0	0.0	1.7
M–C(1) (Å)	2.524	2.908	2.156	2.255	2.285	2.195	2.255
M–C(2) (Å)	2.524	2.908	2.156	2.255	2.285	2.195	2.255
M–C(3) (Å)	2.146	2.152	2.107	2.127	2.144	2.083	2.144
M–C(4) (Å)	2.081	2.086	2.123	2.117	2.140	2.065	2.145
M–C(5) (Å)	2.081	2.086	2.123	2.117	2.140	2.065	2.145
M–C(6) (Å)	2.146	2.052	2.107	2.127	2.144	2.083	2.144
M(2)–C(1) (Å)	2.301	2.129	2.161	–	–	–	–
M(2)–C(2) (Å)	2.301	2.129	2.161	–	–	–	–
M(2)–N(1) (Å)	2.121	2.115	2.088	–	–	–	–
M(2)–N(2) (Å)	2.121	2.115	2.088	–	–	–	–
M(2)–C(7) (Å)	2.114	2.128	2.141	2.255	2.285	2.195	2.255
M(2)–C(8) (Å)	2.114	2.128	2.141	2.255	2.285	2.195	2.255
M(2)–C(9) (Å)	–	–	–	2.127	2.144	2.083	2.144
M(2)–C(10) (Å)	–	–	–	2.117	2.140	2.065	2.145
M(2)–C(11) (Å)	–	–	–	2.117	2.140	2.065	2.145
M(2)–C(12) (Å)	–	–	–	2.127	2.144	2.083	2.144
M–M (Å)	3.420	3.953	–	–	–	–	–

**Fig. 3.** Selected optimized molecular structures of [(CO)₃Mo]₂(Phz) complexes with singlet (S) and triplet (T) spin states. Relative energies between isomers are given in kcal/mol.**Fig. 4.** Qualitative MO diagram for the *syn* (a) and *anti* (b) configurations of (L₃M)₂(Phz) complexes.

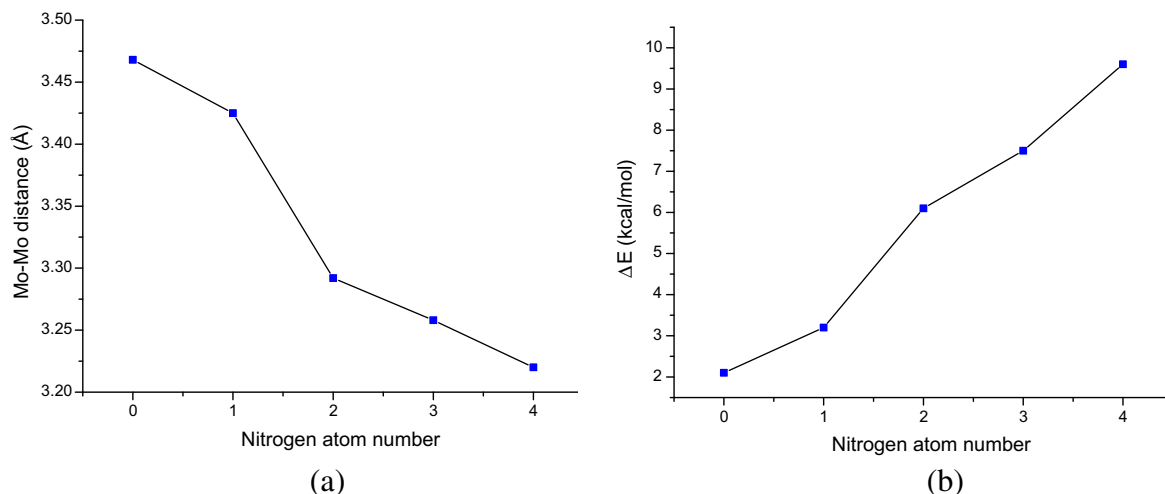
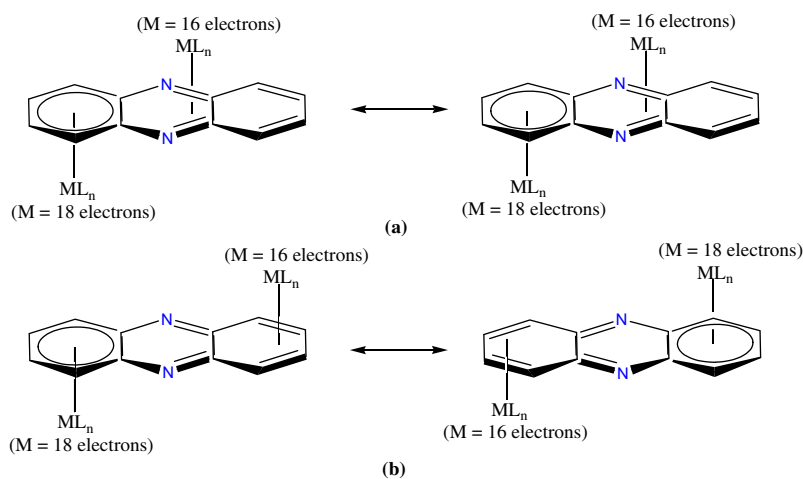


Fig. 5. The variations as function of nitrogen atom number of the Mo–Mo distances (a) and the energy difference between *syn* and *anti* configurations (b).



Scheme 3. The Lewis formulae for *anti*-(L_nM)₂Phz structures (a) and (b).

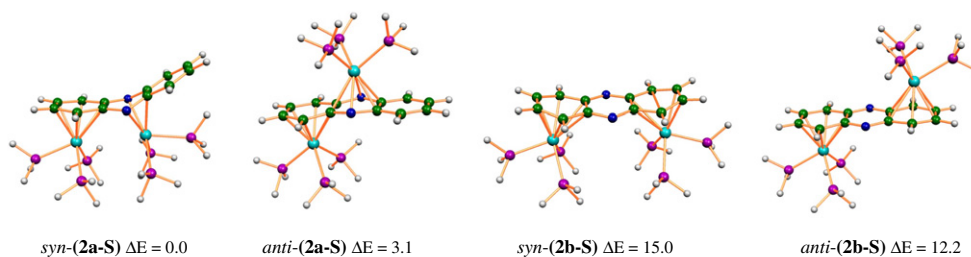


Fig. 6. Selected optimized molecular structures of $[(PH_3)_3Mo]_2(Phz)$ complexes with singlet (S) spin state. Relative energies between isomers are given in kcal/mol.

syn-(2a.S) isomer displaying a large HOMO–LUMO gap of 1.63 eV, the long Mo–Mo distance of 3.640 Å does not predict a direct metal–metal bond, but only positive stabilizing interactions, suggesting that slippage of Mo(2) atom to the C(7) and C(8) atoms of the C₄N₂ ring is likely inducing by electronic and steric reasons. Thereby, the *syn* structure is slightly more stable than that of the *anti*-(2a.S) and the *anti*-(2b.S) by 3.1 and 12.2 kcal/mol and the *syn*-(2b.S) by 15.0 kcal/mol, respectively.

The distortion of the *syn* arrangement occurs from the slippage of the metal atom toward the external C(3), C(4), C(5) and C(6)

(average M–C bond length of 2.326 Å) which are shorter than the bond distances of the metal from the C(1) and C(2) ring junction carbons (M–C = 2.517 Å). However, this slippage is much pronounced of the Mo(2) atom bonded to the C₄N₂ ring toward the C(7) and C(8) atoms (M–C and M–N bond lengths of 2.319 and 2.339 Å, respectively) which are much shorter than the distances of the metal from the C(1) and C(2) carbons (M–C = 2.755 Å), thus a perfect η^4 coordination mode is revealed rather than η^6 , consistent with the $\delta = 17^\circ$ and the folding angle of 28° , suggesting that slippage of Mo(2) atom to the C(7) and C(8) atoms of the C₄N₂ ring

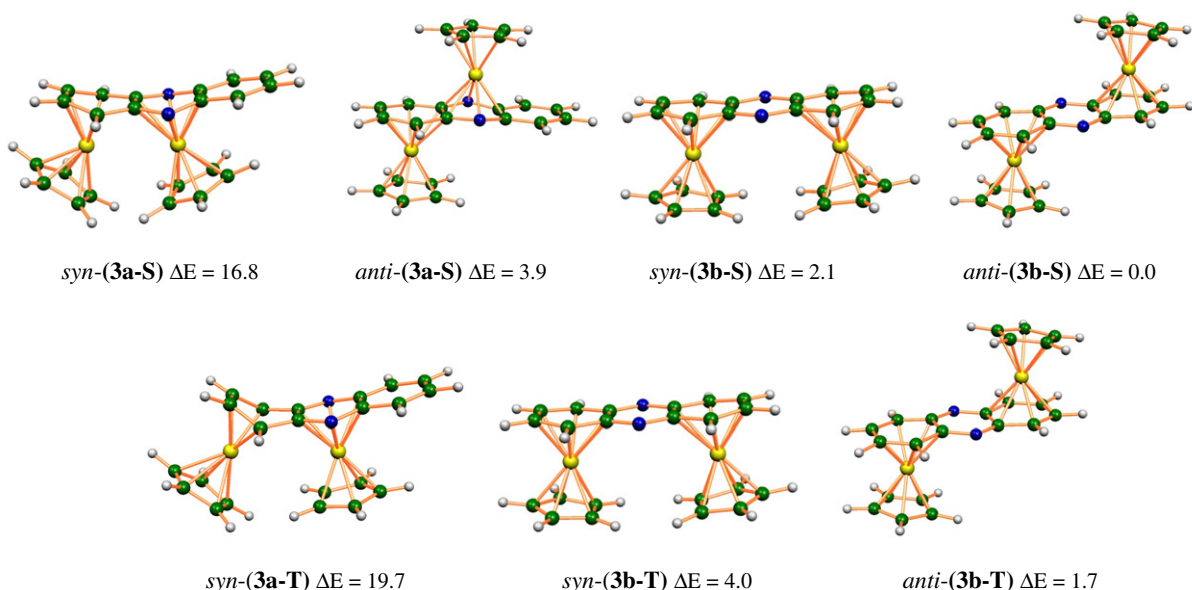


Fig. 7. Selected optimized molecular structures of $[\text{CpMn}]_2(\text{Phz})$ complexes with singlet (S) and triplet (T) spin states. Relative energies between isomers are given in kcal/mol.

is provoked by electronic and steric reasons. The triplet state structures were not characterized as energy minimum showing large imaginary frequencies.

5.3. $[\text{CpMn}]_2(\text{Phz})$ complexes

Seven optimized geometries were obtained as energy minimum for the $(\text{MnCp})_2(\text{Phz})$ structures as gathered in Fig. 7 and Table 3. Inversely to the $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ and $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ structures, the *anti* isomers are more stables than those of *syn* ones. Really, the *anti*- $(\text{MnCp})_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$ (*anti*-(3b.S)) isomer is calculated as a global minimum, in which both rings are bonded to the CpMn units as hexacoordinated ligand displaying a small HOMO–LUMO gap of 0.48 eV, consistent with this, there is a low-lying triplet state *anti*-(3b-T), which lies only 1.7 kcal/mol above the global minimum. Indeed, the *anti*-(3b-S) isomer of the C_{2h} symmetry is obtained exhibiting a relatively short M–C bond distances ranging from 2.065 to 2.195 Å, in which both metal atoms display a symmetric η^6, η^6 coordination mode rather than η^6, η^4 fully consistent with the weak slippage of Mn(1) and Mn(2) metal centers towards the external C(4)–C(5) and C(10)–C(11) bonds, respectively, thus sharing equitably the ten π -electrons of the phenazine ligand. This electronic deficiency is equitably delocalized on the two metallic atoms considered as 18-/16-EVM centers rather than 17-/17-ones, in full agreement with the calculated $\delta = 5\%$, as illustrated by the Lewis formulae shown in Scheme 3b. However, the corresponding bond distances of the triplet state undergo some lengthening.

Clearly, the passage from the singlet ground state to the triplet state one induces some geometrical modifications. Indeed, the depopulation of the HOMO and the population of the LUMO by one electron affect the geometrical parameters of this structure. This can be illustrated by the M–C and M–N bond distances elongation. It is worth noting that the *syn*-(3b-S) which displays a small HOMO–LUMO gap of 0.45 eV lies only 2.1 kcal/mol above the global minimum with comparable M–C bond lengths, suggesting a highly fluxional system. This property favors the possibility of existence of several isomers of comparable energy and of their interconversion in solution, in particular through haptotropic shifts. However, the *syn*- $[\text{CpMn}]_2(\eta^4, \eta^6\text{-Phz})$ (*syn*-(3a.S)) displaying a large HOMO–LUMO gap of 1.04 eV was calculated less stable than

the *anti*-(3a-S) and the *anti*-(3b-S) isomers by 12.9 and 16.8 kcal/mol, respectively, is associated with rotations of the Cp ligands, which are not parallel to the phenazine ligand due to the important repulsions between the two Cp ligands avoiding the face-to-face C_s geometry. Furthermore, the repulsion due to the steric crowd induces an important shift of the Mn(1) atom towards the C₄–C₅ bond ($\delta = 18\%$) highlighting an η^4 coordination mode rather than an η^6 one, contrarily to that obtained for the carbonyl and phosphine complexes as discussed above. It ensues from it that the *syn* configuration with a pseudo symmetry C_s is less stable than the *anti* counterpart when it about a crowded ligand as Cp despite its large HOMO–LUMO gap as predicted by the qualitative MO diagram (Fig. 4a). The obtained results are fully consistent with those of related structures [42] and [44–47]. These repulsions lead to significant structural distortions evidenced by the long Mn–Mn (3.415 Å) distance and the important folding angle $\theta = 21^\circ$ indicating no metal–metal interaction. Therefore, the repulsions govern mainly these interactions in detriment of the electronic reasons. Its corresponding triplet state lies 2.9 kcal/mol above exhibiting the same η^4, η^6 coordination mode, but with much long Mn(1)–C(1) and Mn(1)–C(2) (2.908 Å) distances reflecting a much significant distortion ($\delta = 39\%$ and $\theta = 25^\circ$). Interestingly, the two unpaired electrons are mainly localized only on the Mn(1) metal atom achieving the open-shell 18-electron configuration.

5.4. Bonding analysis

In this section we were interested to a comparative study about the bonding mode influenced by the electronic and steric properties of the attached ligand to the metal atom, in order to provide a deeper insight based on different interactions occurred between the L_3M fragments and the phenazine ligand. Clearly, the calculated M–C and M–N bond distances are dependent on the donating and accepting properties of $(\text{CO})_3\text{Mo}$, $(\text{PH}_3)_3\text{Mo}$ and CpMn fragments. The average Mo–C (2.443 Å) and Mo–N (2.431 Å) calculated for the *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ isomer are longer than those obtained for *syn*- $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ Mo–C (2.372 Å) and Mo–N (2.339 Å), which are in accordance with the relatively weak σ -donation character and strong π -accepting for the carbonyl ligand and the strong σ -donating and weak π -accepting for the phosphine ligand. The

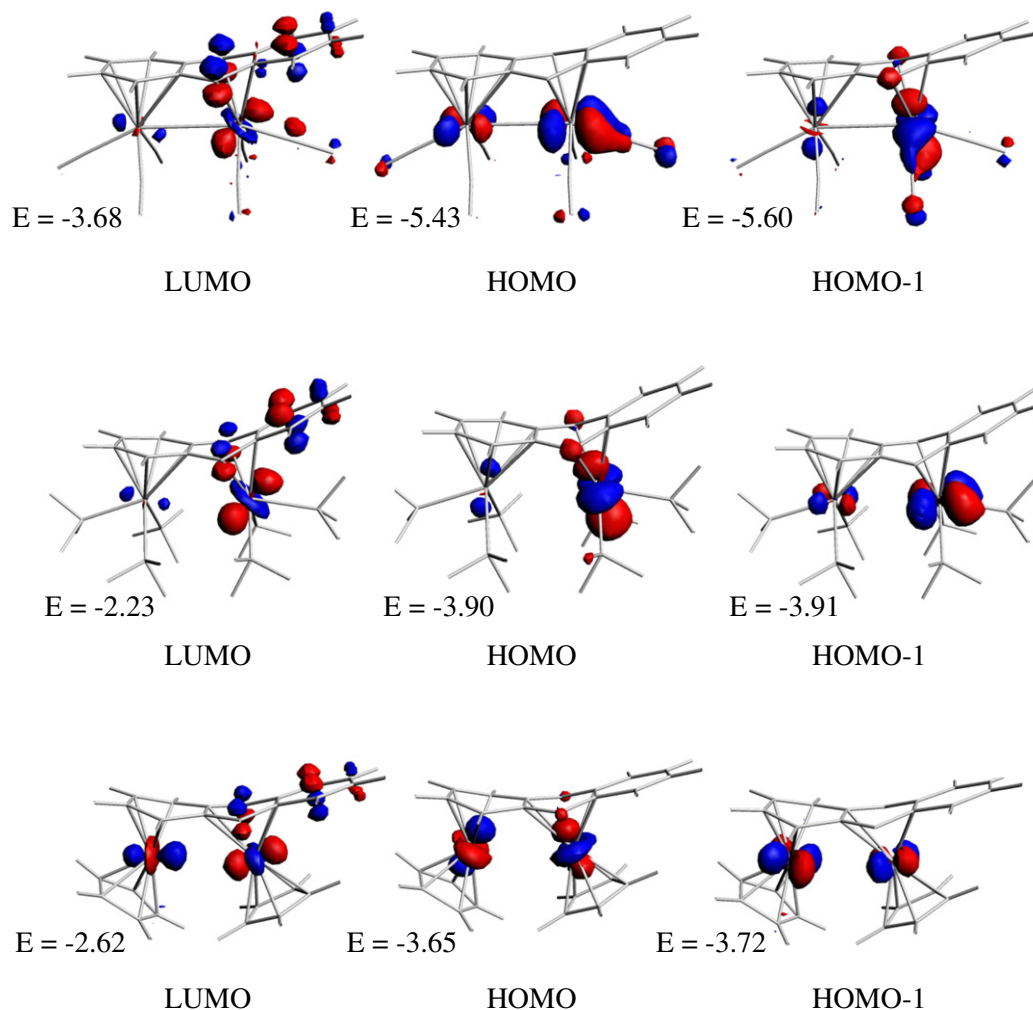
same tendencies are observed for the corresponding *anti* structures.

Also, it can be observed that C–C and C–N bond distances lengthening which highlights simultaneously a strong electron donation from the occupied π -MOs of the phenazine to vacant metal fragment MOs and the back-donation from the occupied metal fragment MOs to the unoccupied phenazine π^* -MOs. Indeed, the phenazine π^* -MOs in $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ [π_8^* (0.43), π_9^* (0.27), π_{10}^* (0.13)] are much populated than those of $[\text{CpMn}]_2(\text{Phz})$ [π_8^* (0.31), π_9^* (0.27), π_{10}^* (0.08)] and those of $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ [π_8^* (0.23), π_9^* (0.21), π_{10}^* (0.05)] ones, in agreement with the strong electron-donating of $(\text{PH}_3)_3\text{Mo}$. However the donation from the occupied phenazine π -MOs to the vacant metal fragment MOs are much stronger in the case $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ [π_4 (1.78), π_5 (2.0), π_6 (1.90), π_7 (1.63)] than those of $[\text{CpMn}]_2(\text{Phz})$ [π_4 (1.87), π_5 (2.0), π_6 (1.92), π_7 (1.85)] and of $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ [π_4 (1.89), π_5 (2.0), π_6 (1.96), π_7 (1.88)] in agreement with the strong electron-withdrawing of $(\text{CO})_3\text{Mo}$ moiety. Therefore, the electron-donation from phenazine to the metal fragment follow the subsequent order $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz}) < [\text{CpMn}]_2(\text{Phz}) < [(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ which is opposite to that of the back-donation tendency.

As can be observed in Scheme 4, the energy of the HOMOs and LUMOs depends strictly on the fragments contribution. Indeed, the HOMO of the *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ contains a substantial contribution from both metal atoms (59%) and carbonyls (30%) with bonding π Mo–CO character, while the HOMOs of

syn- $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ and *syn*- $[\text{CpMn}]_2(\text{Phz})$ are largely metal localized (70%) and (80%), respectively, without phosphine and cyclopentadienyl contribution. For *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ complexe, the strong localization of the HOMO's on the metal fragment leads to a further stabilization, thus, it lies at low energy compared to those of $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2(\text{Phz})$ and $[\text{CpMn}]_2(\text{Phz})$ complexes. This situation is in accordance with the strong π -accepting of the carbonyl and the strong σ -donating of phosphine and the cyclopentadienyl ligands. Furthermore, the *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ fragment LUMO's is located at low energy which defavors strong back-donation into the vacant π^* -MOs of the phenazine ligand, contrarily to those of $[(\text{PH}_3)_3\text{Mo}]_2$ and $[\text{CpMn}]_2$ which are at high energy that they allow strong electronic transfers from the CpMn and $(\text{PH}_3)_3\text{Mo}$ fragments into the vacant π^* -MOs of the phenazine ligand. The positive net charge of the phenazine ligand in various complexes increases according to the following order $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{Phz}) < \text{CpMn}(\text{Phz}) < (\text{PH}_3)_3\text{Mo}(\text{Phz})$ in full agreement with the electronic properties of the attached ligand to the metal as illustrated in table.

Finally, in order to get more information about the M–M bonding in *syn*-(1a.S), *syn*-(2a.S) and *syn*-(3a.S). The NBO analysis (Natural Bond Orbitals) was carried out using Mayer bond orders [48,49] calculated by means of the ADF Program based on analysis of the Mulliken populations, and the Wiberg indices [50]. The orbital nature of bonds was analyzed in terms of the NBO [51], which leads to bond orders of 0.42, 0.34 and 0.30 for *syn*-(1a.S), *syn*-(2a.S)



Scheme 4. LUMO, HOMO and HOMO–1 representations for *syn*-(1a.S) (top), *syn*-(2a.S) (middle) and *syn*-(3a.S) (bottom). The orbital energies are given in (eV).

and *syn*-(3a.S), respectively. These results corroborate the formally weak bonded Mo–Mo interaction in *syn*-(1a.S), only a positive interaction for Mo–Mo in *syn*-(2a.S) and a long interatomic distance for Mn–Mn in *syn*-(3a.S).

6. Conclusion

In this work, we have investigated the electronic and the molecular structure of $(L_3M)_2(Phz)$ complexes for molybdenum and manganese metal atoms coordinated to the phenazine ligand in their *syn* and *anti* configurations.

In the investigated species, the most favored closed-shell count is 34-MVE configuration. The open-shell 34-MVE configuration models are characterized as energy minimum, but less stable than those of closed-shell ones. The *syn* configuration offers the possibility of a direct metal–metal interaction, which decreases by steric effects, where a more crowded ligand favors better the *anti* configuration. We have shown that the electronic communication between the metal centers depends on their oxidation state and the attached ligands. The C–C and C–N bond distances in the coordinated ring are elongated, indicative of π -back donation from the $(CO)_3Mo$, $(PH_3)_3Mo$ and $CpMn$ fragments to the phenazine π^* -MOs, inducing a loss of its aromaticity. Thus, the coordination destroys the planarity of the phenazine ligand, particularly for the crowded ancillary ligand, which leads to significant bent structures.

We have shown that most of the investigated compounds should be enough “stable” for being isolated, stimulating further theoretical and experimental investigations of π -bonded bi-metallic complexes. These results show the capability of the phenazine ligand to adapt itself to the electronic demand of the metals, in agreement with the nature of the metal–ligand bonding and demonstrate that this theoretical study can be also applied to large fused π -systems.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Algerian MESRS for the financial support. B.Z. thanks particularly J.-Y. Saillard and J.-F. Halet (Laboratoire Sciences chimiques de l'université de Rennes 1-France) for valuable discussions.

References

- [1] R. Rousseau, D.W. Stephane, *Organometallics* 10 (1991) 3399.
- [2] W.A. Schenk, G.H. Hilpert, *Chem. Ber.* 124 (1991) 433.
- [3] J.H. Davis Jr., M. Benvenuto, R.N. Grimes, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1765–1779.
- [4] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6182.
- [5] P. Roussel, M.J. Drewitt, D.R. Cary, C.G. Webster, D. O'Hare, *J. Chem. Commun.* (1998) 2205–2206.
- [6] A. Cecon, A. Bisello, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 600 (2000) 94.
- [7] M.T. Garland, J.Y. Saillard, I. Chávez, B. Oëlckers, J.M. Manriquez, *THEOCHEM* 390 (1997) 199.
- [8] S. Santi, A. Cecon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics* 21 (2002) 2679.
- [9] S. Farah, S. Ababsa, N. Bouchakri, B. Zouhoune, *Polyhedron* 29 (2010) 2722.
- [10] N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouhoune, *Polyhedron* 30 (2011) 2644.
- [11] A. Benmachiche, N. Bouchakri, M.-S. Zendaoui, S.E. Bouaoud, B. Zouhoune, *Int. J. Quantum Chem.* (2012), <http://dx.doi.org/10.1002/qua.24071>.
- [12] R. Giordano, E. Sappa, S.A.R. Knox, *J. Cluster Sci.* 7 (1996) 179.
- [13] C.R.K. Rao, P.S. Zacharias, *Polyhedron* 16 (1997) 1201.
- [14] Z.Z. Zhang, H.P. Xi, W.J. Zhao, K.Y. Jiang, R.J. Wang, H.G. Wang, Y. Wu, *J. Organomet. Chem.* 454 (1993) 221.
- [15] F. Ozawa, J.W. Park, P.B. Mackenzie, W.P. Schaefer, L.M. Hen-ling, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1319–1327.
- [16] B.D. Steffey, J.C. Vites, A.R. Cutler, *Organometallics* 10 (1991) 3432.
- [17] A. Cecon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004).
- [18] E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J.M. Manriquez, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3011.
- [19] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* 97 (1997) 637.
- [20] J.A. McCleverty, M.D. Ward, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 84.
- [21] G. Zhu, J.M. Tanski, D.G. Churchill, K.E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13658.
- [22] G. Zhu, J.M. Tanski, G. Parkin, *Polyhedron* 22 (2003) 199.
- [23] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1564.
- [24] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3221.
- [25] ADF2010.01, *Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.*
- [26] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [27] G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
- [28] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acc.* 99 (1998) 391.
- [29] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
- [30] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
- [31] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200.
- [32] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [33] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [34] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [35] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [36] E. van Lenthe, A.W. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943.
- [37] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- [38] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005.
- [39] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937.
- [40] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL*, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001. Available from: <http://www.cscs.ch/molekel/>.
- [41] F.H. Herbststein, G.M.J. Schmidt, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 399.
- [42] H. Korichi, F. Zouhoune, *Organometallics* 29 (2010) 1693.
- [43] A. Sattler, G. Zhu, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2008) 3221.
- [44] F. Edelman, S. Tofke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27.
- [45] M.R. Churchill, P.H. Bird, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1545.
- [46] F.A. Cotton, P. Lahuerta, B.R. Stults, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1866.
- [47] F.A. Cotton, B.E. Hanson, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2806.
- [48] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 73.
- [49] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 477.
- [50] K.A. Wiberg, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083.
- [51] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.

Structural and spin diversity of $M(\text{indenyl})_2$ transition-metal complexes: a DFT investigation†

Cite this: DOI: 10.1039/c3nj00196b

Faiza Chekkal,^a Saber-Mustapha Zendaoui,^a Bachir Zouchoune^{*ab} and Jean-Yves Saillard^{*cd}

Full geometry optimization has been carried out for all the low-energy isomers of $M(\text{indenyl})_2$ ($M = \text{Sc-Ni, Y-Mo, Re, Ru-Pd}$). Depending on the electron-richness of the molecule, indenyl adopts various hapticities, some of them involving full or partial coordination of the C_6 ring. Our results suggest that a judicious choice of substituents on the ligands should lead to the stabilization of η^6 -coordinated indenyl ligands. Indenyl is also shown to be quite flexible with respect to the spin ground state. Substituted iron and nickel bis-indenyl species should be characterizable in their triplet state. Thus, both from the point of view of coordination and the metal spin ground state, indenyl and cyclopentadienyl appear to behave quite differently.

Received (in Montpellier, France)

20th February 2013,

Accepted 23rd April 2013

DOI: 10.1039/c3nj00196b

www.rsc.org/njc

1. Introduction

The indenyl ligand is often compared to cyclopentadienyl to which it is somewhat related as it can be viewed as a substituted (benzannulated) cyclopentadienyl species (Fig. 1). Indenyl transition-metal complexes are however quite different from their cyclopentadienyl homologues both from the reactivity and structural points of view.¹ Alternatively, the indenyl anion can also be viewed as a substituted benzene (Fig. 1). Moreover, in contrast to the cyclopentadienyl anion or benzene which is 6 π -electron species, the indenyl anion is a 10 π -electron system and, similar to its isoelectronic bicyclic relatives naphthalene, azulene or pentalene-diene, it can coordinate to one or more metal center(s), through any of its carbon atoms, and donate 2 to 10 electrons, depending on the electronic demand of the metal center(s).¹ Thus, very rich coordination chemistry arises from this flexibility and probably only part of it has been experimentally evidenced, so far. Following our previous theoretical investigations on the coordination chemistry of pentalene, azulene and naphthalene,² we report

here a density functional theory (DFT) analysis of $M(\text{Ind})_2$ ($\text{Ind} = \text{indenyl}; M = \text{Sc-Ni and Y-Mo, Re, Ru-Pd}$) complexes. Although some of these species have been theoretically investigated,^{1f,3,4} so far there has been no comprehensive overview on the electronic structure and properties of this whole series of compounds. This is what we ought to do in this paper where new coordination modes and spin states are predicted by means of DFT calculations.

2. Preliminary considerations

2.1 Electron counting formalism

We use the same electron counting scheme as in our previous studies on pentalene, azulene, and naphthalene complexes.² Two different electron numbers will be considered.

(1) The total number of electrons (TNE), which is the sum of all the electrons which can be potentially donated by the two indenyl anions (*i.e.* $2 \times 10 = 20$) with the metal valence electrons in their actual oxidation state. Thus, in the case of $M(\text{Ind})_2$, $\text{TNE} = 20 + n$, where n is the number of valence electrons of $M(\text{II})$. TNE is indicative of the global electron richness of the molecule.

(2) The number of metal valence electrons (MVE), which corresponds to the number of electrons really belonging to the metallic sphere. This number depends on indenyl hapticity. For example in the case of a $M(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$ species, the first ligand is a 10-electron donor whereas the second one donates only 6 electrons, thus $\text{MVE} = 10 + 6 + n = 16 + n$. MVE is indicative of the metal electron richness. It is most often equal or close to 18 per metal atom and always lower than or equal to TNE.

^a Unité de Recherche en Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université Mentouri-Constantine, 25000 Algeria. E-mail: bzouchoune@gmail.com

^b Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum-el-Bouaghi, 04000 Algérie

^c UMR 6226-Institut des Sciences Chimiques de Rennes, CNRS-Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes-Cedex, France. E-mail: saillard@univ-rennes1.fr

^d Université Européenne de Bretagne, 5 bd Laënnec, 35000 Rennes, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Complementary sets of bond distances and bond angles (Tables S1–S14). A list of the Cartesian coordinates and total bonding energies for the optimized geometries of the computed compounds (Table S15). See DOI: 10.1039/c3nj00196b

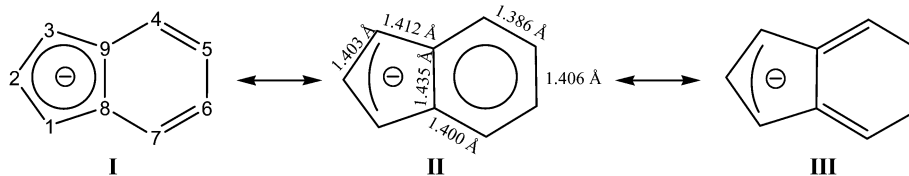


Fig. 1 Lewis canonical structures of the indenyl anion with the atom labeling used throughout this paper. The optimized bond distances of the free indenyl anion are also reported.

2.2 The free indenyl anion

The optimized bond distances of $C_9H_7^-$ are provided in Fig. 1 and its π -type MO diagram is shown in Fig. S1 (ESI[†]). It exhibits a significant HOMO–LUMO gap of 2.88 eV. The two highest occupied orbitals exhibit a dominant participation of the C_5 ring, thus suggesting indenyl would preferentially coordinate through its C_5 ring rather than its C_6 ring.

3. Results and discussion

Structurally characterized complexes of type $M(\text{Ind})_2$ are not scarce.^{4–10} The first crystal structures were published in 1990 by Marder and coworkers, for $M = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni .⁷ Another important contribution to this chemistry comes from the more recent work of Hanusa and coworkers,^{4,5} especially concerning the investigation of open shell species. All the experimentally reported compounds have TNEs ranging between 22 and 28, *i.e.* having metal centers in the d^2 to d^8 configurations.

The optimized geometries described below have been carried out using the BP86 functional, which has been shown to reproduce efficiently the experimental structure of related complexes.² Whereas only the most relevant structural data are provided in this paper, a complete list of bond distances of all the optimized structures is provided as ESI[†]. Since in most of the computed complexes several spin states are possible, single point calculations on the BP86 geometries have also been carried out using the hybrid-type B3LYP functional, owing to the fact that pure GGA functionals such as BP86 are known for over-evaluating the relative stability of low-spin states with respect to their corresponding high-spin states. In a limited number of cases, full geometry optimizations have also been carried out at the B3LYP level (see Computational details).

3.1 TNE = 20 and 21

TNE = 20 is the lowest electron count theoretically possible for a transition metal complex ($M = d^0$). The investigated hypothetical model is $[M(\text{Ind})_2]^+$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}$). Since both compounds led to qualitatively similar results, only those corresponding to $M = \text{Y}$ are discussed in this paper. More complete computed results are provided in the ESI[†] data set. The global minimum of $[\text{Y}(\text{Ind})_2]^+$ is shown in Fig. 2 and corresponding relevant computed data are provided in Table 1. The metal fully coordinates the C_5 ring of each indenyl as well as the C(4) and C(7) atoms of the C_6 ring, although with rather long Y–C bonding distances of 2.931 Å and 3.048 Å, respectively (Table S3, ESI[†]). The shortest Y–C distances (~ 2.5 Å) involve the hinge C(8) and C(9) atoms. This heptahapto coordination mode will be denoted η^{5+2} in the following. It is

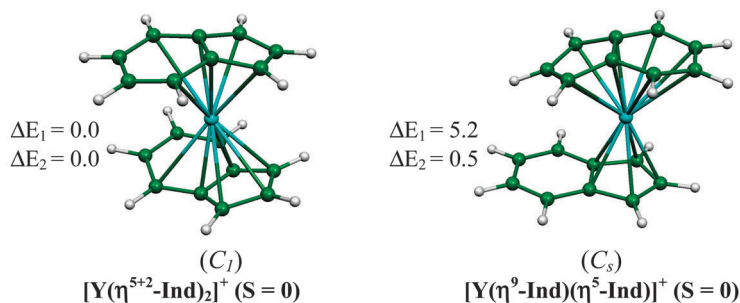
noteworthy to mention that in azulene coordination chemistry, related η^{5+1} and η^{7+2} modes have been characterized¹¹ and predicted,^{2b} respectively. In this situation, each indenyl anion can be represented by the Lewis formula III in Fig. 1, thus formally donating 8 electrons to the d^0 metal center and leading to the 16-MVE count. Nevertheless, this electron-deficient situation is secured by a large HOMO–LUMO gap (2.30 eV). Consistently, the LUMO is metal centered, mainly of equatorial dx^2 (or dy^2) character and lies 0.75 eV below the LUMO + 1. Two other $[\text{Y}(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2]^+$ rotamers (not shown here) were also found, lying 6.2 kcal mol⁻¹ and 11.5 kcal mol⁻¹ (BP86) above the global minimum. Only one other low energy minimum with a different coordination mode was found, in which one ligand is fully coordinated, and the other one is coordinated through its C_5 ring (Fig. 2 and Table 1). This $[\text{Y}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})]^+$ isomer lies 5.2 kcal mol⁻¹ (BP86) above the $[\text{Y}(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2]^+$ minimum. The nona-coordination of one ring is associated with rather long Y–C(2) and Y–C(5)/C(6) bonds (2.913 Å and 2.890/3.031 Å, respectively). This isomer is also a 16-MVE species, with a HOMO–LUMO gap of 1.70 eV and a similar LUMO which lies 1.17 eV below the LUMO + 1. Any attempt to find an 18-MVE species of the type $[\text{Y}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^{5+2}\text{-Ind})]^+$ or of the pseudo 20- but true 18-MVE $[\text{Y}(\eta^9\text{-Ind})_2]^+$ type (like in related d^0 $M(\eta^8\text{-pentalene})_2$ species)^{2a,12} failed, the optimization process leading always to one of the 16-MVE coordination modes described above.

From the structural point of view, the neutral series (TNE = 21) behave quite similar to their cationic homologs. The $\text{Y}(\text{Ind})_2$ major results are provided in Fig. 2 and Table 1. Unsurprisingly, no low-lying high-spin state was found, the lowest isomers being 17-MVE doublets. The BP86 global minimum is of the type $\text{Y}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$, whereas the lowest $[\text{Y}(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2]^+$ rotamer lies only 1.1 kcal mol⁻¹ above. Both are found to be isoenergetic at the B3LYP level.

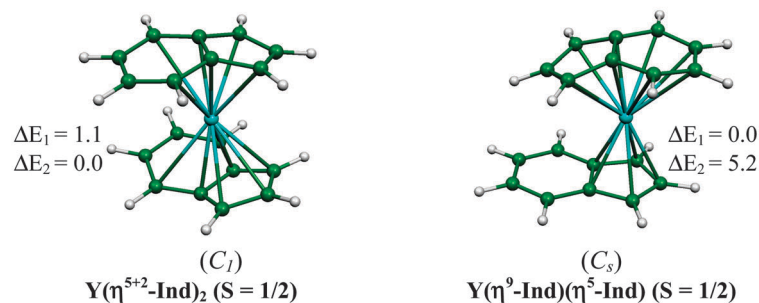
3.2 TNE = 22

Since both Ti and Zr metals provided qualitatively similar results, only those corresponding to $M = \text{Zr}$ are discussed (Fig. 2 and Table 1). Results corresponding to $M = \text{Ti}$ are provided in Table S5 (ESI[†]). The global minimum is an unsymmetrical gauche conformation of the type $\text{Zr}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$ (18 MVEs). A rotamer of *anti* conformation with C_s symmetry was found lying only 1.5 kcal mol⁻¹ above (BP86). This coordination mode has been experimentally shown to exist by Chirik and coworkers^{1k,6} and concomitantly predicted by Veiros from DFT calculations.^{3b} Another 18-MVE coordination mode, namely $\text{Zr}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$ was also found, the lowest rotamer being 6.0 kcal mol⁻¹ above the global minimum (BP86). A similar isomer

TNE = 20



TNE = 21



TNE = 22

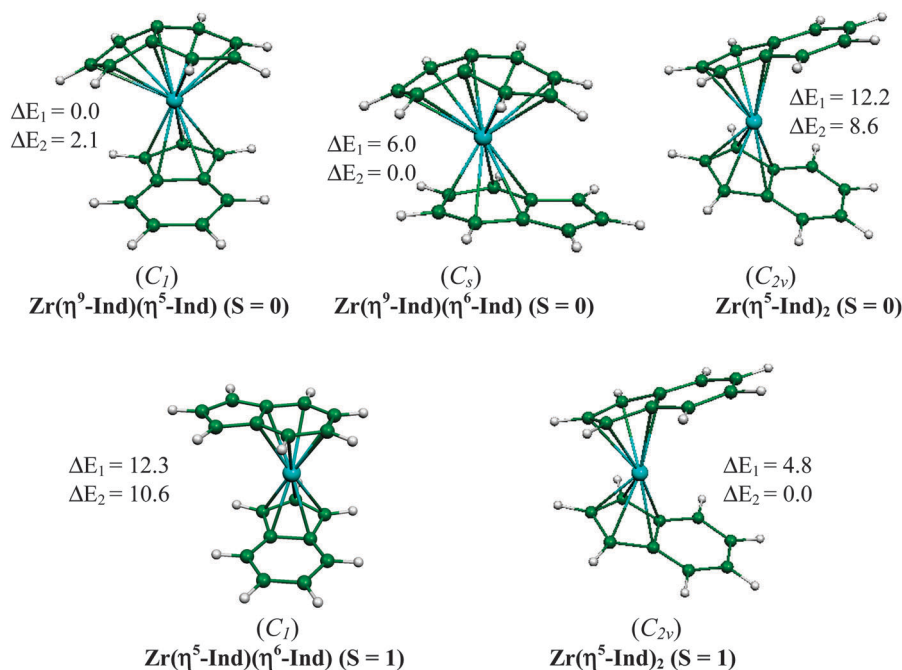


Fig. 2 Optimized molecular structures of the $Y(\text{Ind})_2^+$, $Y(\text{Ind})_2$ and $Zr(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

was found by Veiros in its previous investigation of the reactivity of $Zr(\text{Ind})_2$.^{3b} He also predicted relatively low-lying singlet and triplet states of 16-MVE isomers of the type $Zr(\eta^5\text{-Ind})_2$ which we also found (Fig. 2 and Table 1). We found also a 16-MVE triplet state of the type $Zr(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$, the optimization of the corresponding singlet leading to the $Zr(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$

global minimum. On the other hand, no isomer of the type $Zr(\eta^6\text{-Ind})_2$ (singlet or triplet) could be found.

3.3 TNE = 23

When $TNE > 22$, we found that the metal atom does not coordinate to more than one ring per indenyl ligand.

Table 1 Averaged and range (in brackets) values of the metal–carbon bond distances computed for the lowest isomers of $[\text{Y}(\text{Ind})_2]^+$, $\text{Y}(\text{Ind})_2$ and $\text{Zr}(\text{Ind})_2$ (in Å)

	M–C(η^5 -Ind)	M–C(η^6 -Ind)	M–C(η^{5+2} -Ind)	M–C(η^9 -Ind)
$[\text{Y}(\eta^{5+2}\text{-Ind})]^+$; $S = 0$ (C_1)			2.735 [2.475–3.048]	
$[\text{Y}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})]^+$; $S = 0$ (C_s)	2.636 [2.622–2.646]			2.809 [2.493–3.031]
$\text{Y}(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2$; $S = 0$ (C_1)			2.793 [2.513–3.111]	
$\text{Y}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$; $S = 1/2$ (C_1)	2.716 [2.675–2.761]			2.663 [2.462–2.840]
$\text{Zr}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$; $S = 0$ (C_1)	2.571 [2.501–2.652]			2.539 [2.310–2.860]
$\text{Zr}(\eta^9\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; $S = 0$ (C_s)		2.671 [2.651–2.681]		2.578 [2.344–2.879]
$\text{Zr}(\eta^5\text{-Ind})_2$; $S = 0$ (C_{2v})	2.494 [2.384–2.601]			
$\text{Zr}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; $S = 1$ (C_1)	2.550 [2.542–2.556]	2.567 [2.532–2.611]		
$\text{Zr}(\eta^5\text{-Ind})_2$; $S = 1$ (C_{2v})	2.535 [2.526–2.543]			

Thus, three coordination modes are possible (assuming full coordination of each ring): (η^5, η^5) , (η^6, η^6) and (η^5, η^6) . For each of these coordination modes, three general rotational orientations are possible: eclipsed, gauche and staggered. Thus, for each compound with $\text{TNE} > 22$ nine structures have been optimized for every considered spin state. In the case of the 23-TNE/15-MVE vanadium and niobium species, two different spin states were considered: $S = 1/2$ (low-spin) and $S = 3/2$ (high-spin). The lowest rotational isomers of each type of coordination mode are shown in Fig. 3 for each spin state and their major bond distances are reported in Table 2. Unsurprisingly, the most stable structures correspond to the quadruplet state of the $\text{V}(\eta^5\text{-Ind})_2$ coordination mode, the three rotamers being almost isoenergetic at both levels of calculation. This result is fully consistent with the known X-ray structures of several substituted vanadium bis-indenyl complexes which adopt different rotational orientations depending on the nature of their substituents and which all have a magnetic moment consistent with the $S = 3/2$ state.^{5c} The same authors found also using DFT

calculations that the three high-spin $\text{V}(\eta^5\text{-Ind})_2$ rotamers have similar energies. Both BP86 and B3LYP energy ordering agree for predicting that the $\text{V}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$ coordination modes should be accessible in the $S = 3/2$ high-spin state, providing that a pertinent choice of substituents is present on the indenyl ligands. The $\text{V}(\eta^6\text{-Ind})_2$ coordination mode is found to be the less favored, with the high-spin state (not shown here) lying at $\Delta E = \sim 28$ kcal mol⁻¹ at both levels of calculations. As expected, when going from V to Nb the energy difference between the high-spin and the low-spin is reduced (Fig. 3). The Nb($\eta^5\text{-Ind})_2$ high-spin state is still the most stable, with the lowest low-spin isomers lying 6.5 kcal mol⁻¹ above. The corresponding bond distances are reported in Table S8 (ESI†).

3.4 TNE = 24

Whereas $\text{Cr}(\text{Ind})_2$ is unstable with respect to dimerization,¹³ the permethylated derivative has been isolated⁷ and a substantial number of various substituted chromium bis-indenyl complexes have been subsequently characterized by Hanusa and collaborators.^{4a-c,5a}

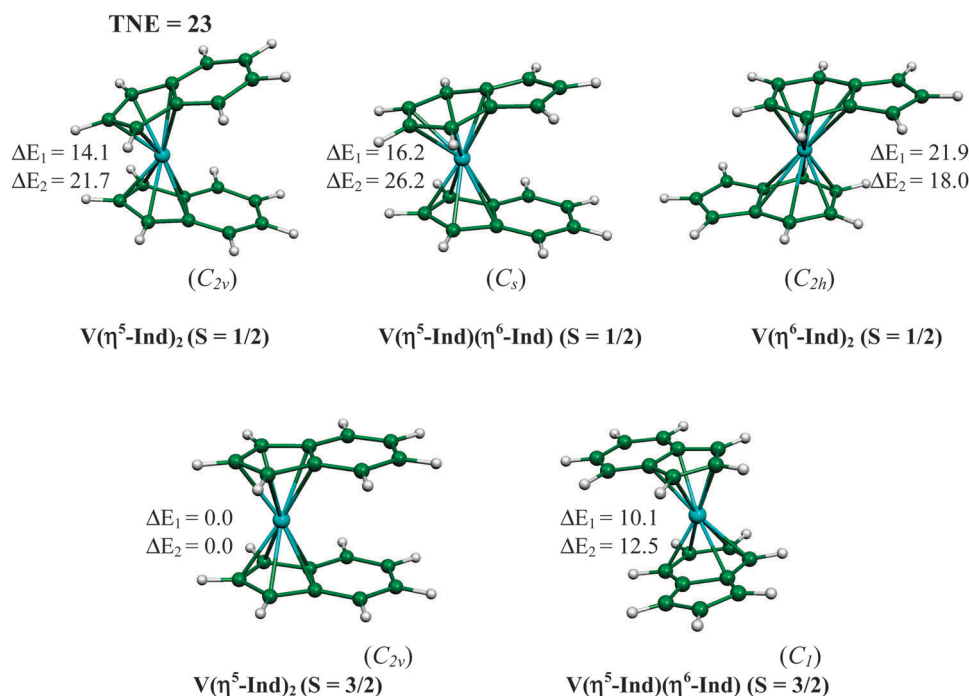
**Fig. 3** Optimized molecular structures of the $\text{V}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

Table 2 Averaged and range (in brackets) values of the metal–carbon bond distances computed for the lowest isomers of the $V(\text{Ind})_2$ (in Å)

	V–C(η^5 -Ind)	V–C(η^6 -Ind)
$V(\eta^5\text{-Ind})_2$; $S = 1/2$ (C_{2v})	2.330 [2.225–2.368]	
$V(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; $S = 1/2$ (C_s)	2.318 [2.226–2.419]	2.279 [2.75–2.285]
$V(\eta^6\text{-Ind})_2$; $S = 1/2$ (C_{2h})		2.293 [2.272–2.307]
$V(\eta^5\text{-Ind})_2$; $S = 3/2$ (C_{2v})	2.278 [2.172–2.387]	
$V(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; $S = 3/2$ (C_1)	2.332 [2.299–2.376]	2.373 [2.314–2.436]

They all adopt the 16-MVE $\text{Cr}(\eta^5\text{-Ind})_2$ coordination mode with various rotational conformations and various spin states ($S = 1$ or 2) depending on the nature of the substituents. Several of these derivatives exhibit spin crossover behavior at room temperature. According to these authors, independently of the specific electronic influence of the various substituents on the ligands, the rotational orientation favoring the high-spin situation ($S = 2$) corresponds to the staggered conformation, whereas the gauche conformation favors the lower triplet state ($S = 1$) and the eclipsed conformation the spin crossover systems.

Our results on the hypothetical unsubstituted $\text{Cr}(\eta^5\text{-Ind})_2$ complex do not support this view. For both triplet and quintet states the three rotational conformations are very close in energy (their difference does not exceed 3 kcal mol⁻¹) and the most stable is the eclipsed one. The triplet is found to be the most stable at the BP86 level, whereas a quintet is found to be the most stable at the B3LYP level (Fig. 4). The $\text{Cr}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$ and $\text{Cr}(\eta^6\text{-Ind})_2$ coordination modes have also been investigated for $S = 1$ and 2. The lowest isomers ($\Delta E \leq 20$ kcal mol⁻¹) are reported in Fig. 4 and Table 3. It should be noted that full geometry optimizations at the B3LYP level of the four isomers in Fig. 4 change their ΔE_2 values by less than 0.5 kcal mol⁻¹. These results suggest that $\text{Cr}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$ and $\text{Cr}(\eta^6\text{-Ind})_2$ should be feasible in the triplet state. No low energy minimum was found in the singlet state.

Going to the so far hypothetical Mo derivative, quintet states are disfavored, whereas singlet state isomers appear at lower energies (Fig. 4 and Table S10, ESI[†]). Nevertheless, as for $M = \text{Cr}$, the ground state is an eclipsed $\text{Mo}(\eta^5\text{-Ind})_2$ triplet,

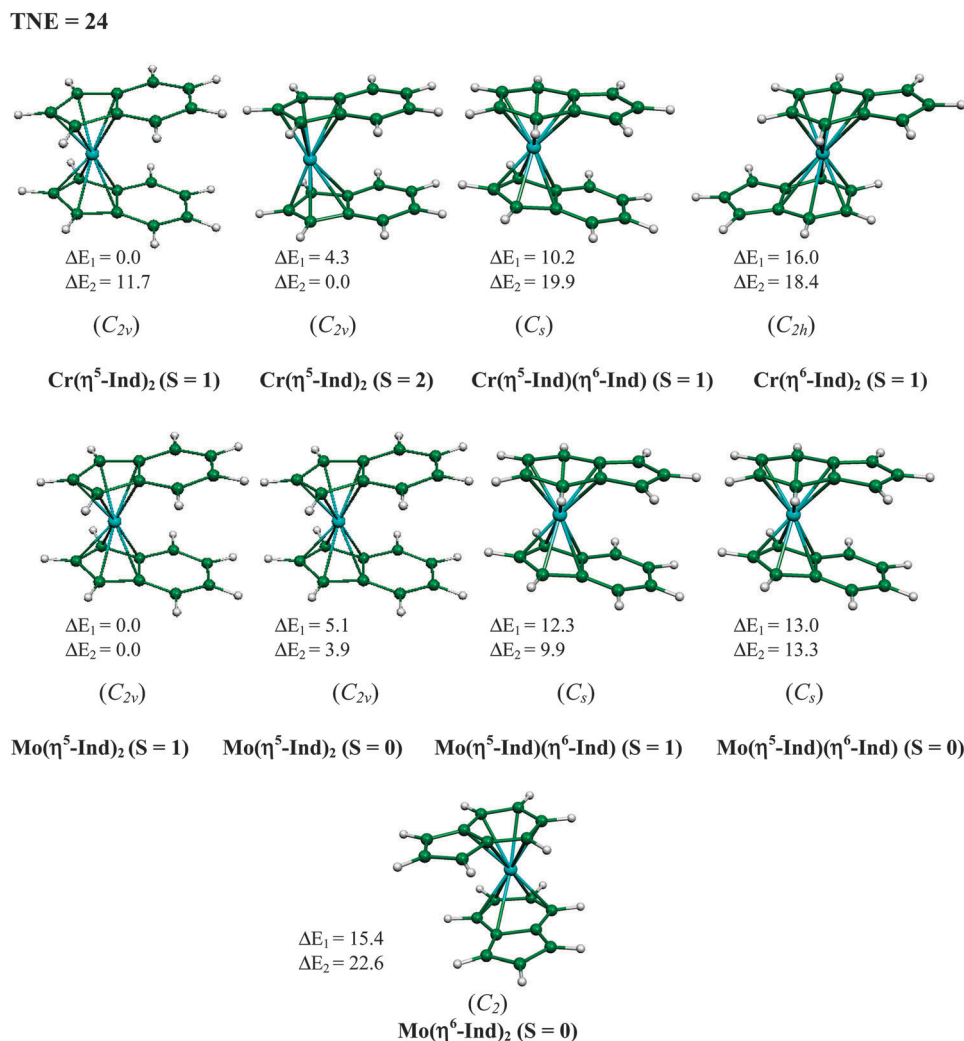
**Fig. 4** Optimized molecular structures of the $\text{Cr}(\text{Ind})_2$ and $\text{Mo}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

Table 3 Averaged and range (in brackets) values of the metal–carbon bond distances computed for the lowest isomers of the Cr(Ind)₂ and Mo(Ind)₂ (in Å)

	M–C(η ⁵ -Ind)	M–C(η ⁶ -Ind)
Cr(η ⁵ -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _{2v})	2.224 [2.132–2.317]	
Cr(η ⁵ -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 2 (<i>C</i> _{2v})	2.400 [2.264–2.554]	
Cr(η ⁵ -Ind)(η ⁶ -Ind); <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _s)	2.239 [2.157–2.326]	2.242 [2.196–2.319]
Cr(η ⁶ -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _{2h})		2.260 [2.214–2.332]
Mo(η ⁵ -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _{2v})	2.374 [2.282–2.472]	
Mo(η ⁵ -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _{2v})	2.340 [2.291–2.403]	
Mo(η ⁵ -Ind)(η ⁶ -Ind); <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _s)	2.388 [2.311–2.472]	2.370 [2.311–2.447]
Mo(η ⁵ -Ind)(η ⁶ -Ind); <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _s)	2.379 [2.329–2.448]	2.354 [2.329–2.373]
Mo(η ⁶ -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> ₂)		2.342 [2.215–2.425]

lying ~4 kcal mol⁻¹ below the corresponding singlet. Low energy isomers **Mo(η⁵-Ind)(η⁶-Ind)** (*S* = 0 and 1) and **Mo(η⁶-Ind)₂** (*S* = 0) appear also at rather low energy.

3.5 TNE = 25

Mn(Ind)₂ has not been isolated yet, but several substituted manganese bis-indenyl derivatives have been fully characterized.^{4d} They all adopt the 17-MVE **Mn(η⁵-Ind)₂** coordination mode and exhibit a high-spin ground state (*S* = 5/2). Our B3LYP calculations fully agree with this finding, for which again the indenyl rotational orientation has little effect on the isomer energy which varies by less than 2 kcal mol⁻¹ for each spin state (Fig. 5 and Table 4). In this system, the coordination to one or two C₆ ring(s) is not favored. Changing Mn into Re completely inverts the spin preference. The *S* = 1/2 state is now strongly favored (Fig. 5 and Table 4). The most stable conformation is of

the **Re(η⁵-Ind)₂** type, but isomers of type **Re(η⁵-Ind)(η⁶-Ind)** are close in energy.

3.6 TNE = 26

Iron bis-indenyl derivatives are known.^{8–10} They are diamagnetic and adopt a 18-MVE ferrocene-like structure. Previous calculations by Calhorda and Veiros on **Fe(η⁵-Ind)₂** have shown that the energy difference between rotamers is small.^{3a} This result is reproduced by our own calculations on Fe(Ind)₂, which also reproduce the eclipsed experimental conformation of the unsubstituted derivative⁷ (Fig. 6 and Table 5). Calculations also predict the M(η⁵-Ind)(η⁶-Ind) coordination mode to lie only ~13 kcal mol⁻¹ above the global minimum (BP86 level). Interestingly, single-point B3LYP calculations found the ground state to be the triplet state of the eclipsed **Fe(η⁵-Ind)₂** conformations. Although hybrid type functionals are known for favoring low energies for high-spin states,¹⁴ this result was unexpected and led us to carry out full geometry optimizations at the B3LYP level of both the singlet and triplet states of **Fe(η⁵-Ind)₂**. These calculations confirmed the B3LYP single-point results with the computed eclipsed (*C*_{2v}) triplet ground state lying 6.4 kcal mol⁻¹ below its corresponding singlet state. Clearly, at least in the case of M = Fe, B3LYP calculations underestimate the high-spin energy¹⁴ since the **Fe(η⁵-Ind)₂** is diamagnetic.⁸ However, it is likely that the lowest triplet state of **Fe(η⁵-Ind)₂** is rather low-lying. For comparison, full B3LYP geometry optimization of ferrocene found the triplet state to be 52.4 kcal mol⁻¹ above the singlet ground state

TNE = 25

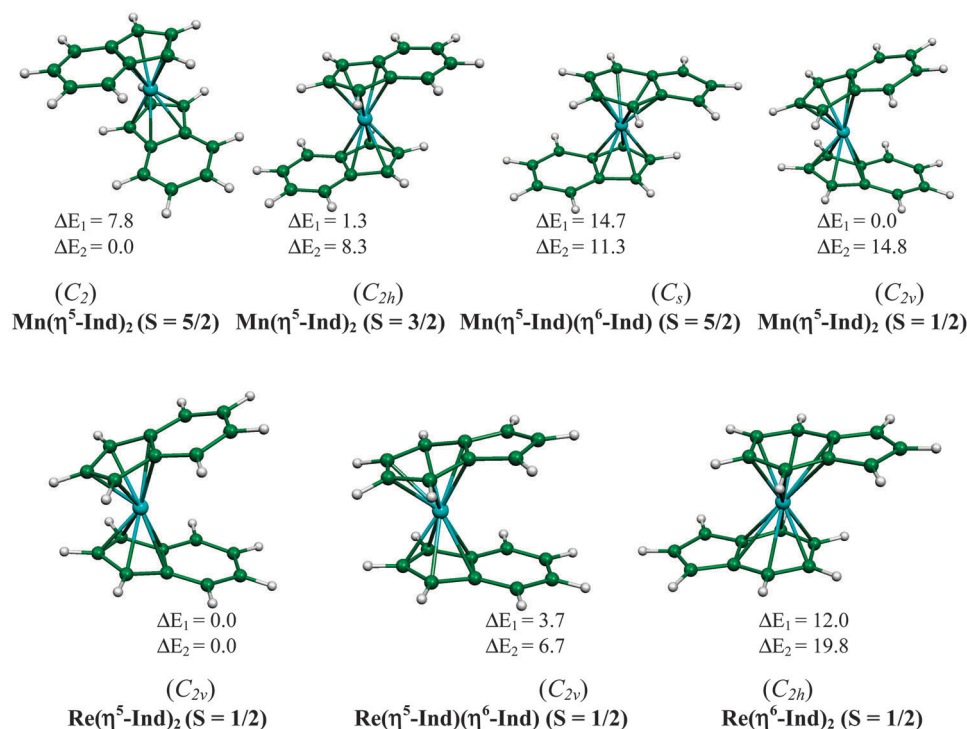
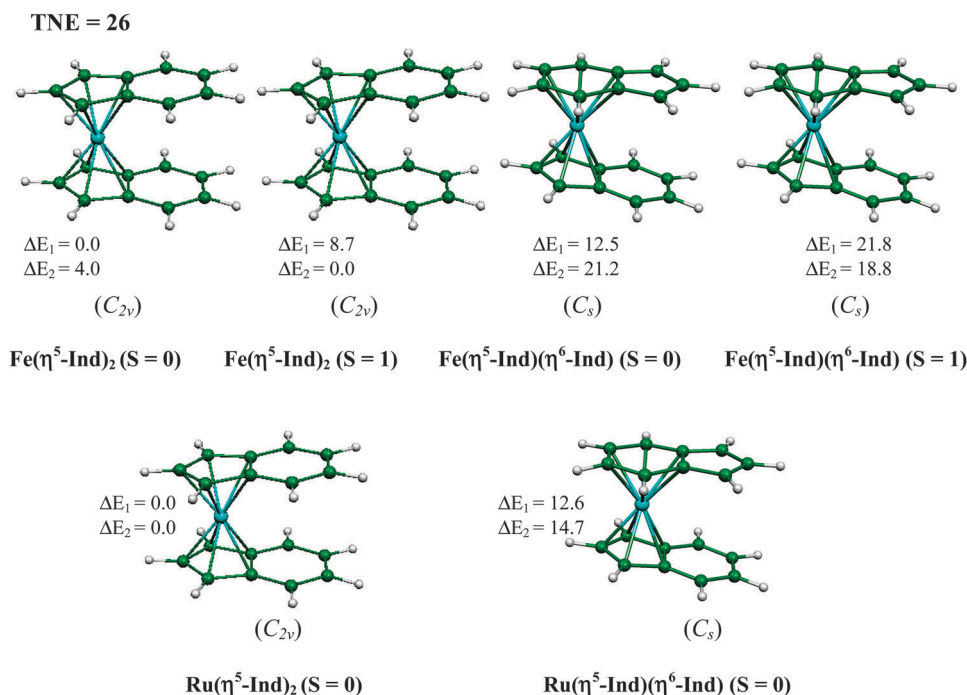
**Fig. 5** Optimized molecular structures of the Mn(Ind)₂ and Re(Ind)₂ isomers of lowest energy. ΔE₁ and ΔE₂ are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

Table 4 Averaged and range (in brackets) values of the metal–carbon bond distances computed for the lowest isomers of the Mn(Ind)₂ and Re(Ind)₂ (in Å)

	M–C(η ⁵ -Ind)	M–C(η ⁶ -Ind)
Mn(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 5/2 (<i>C</i> ₂)	2.458 [2.261–2.601]	
Mn(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 3/2 (<i>C</i> _{2h})	2.306 [2.112–2.517]	
Mn(η⁵-Ind)(η⁶-Ind) ; <i>S</i> = 5/2 (<i>C</i> _s)	2.452 [2.281–2.600]	2.549 [2.319–2.76]
Mn(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 1/2 (<i>C</i> _{2v})	2.174 [2.088–2.262]	
Re(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 1/2 (<i>C</i> _{2v})	2.277 [2.248–2.319]	
Re(η⁵-Ind)(η⁶-Ind) ; <i>S</i> = 1/2 (<i>C</i> _{2v})	2.293 [2.261–2.336]	2.289 [2.263–2.314]
Re(η⁶-Ind)₂ ; <i>S</i> = 1/2 (<i>C</i> _{2h})		2.312 [2.285–2.348]

**Fig. 6** Optimized molecular structures of the Fe(Ind)₂ and Ru(Ind)₂ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).**Table 5** Averaged and range (in brackets) values of the metal–carbon bond distances computed for the lowest isomers of the Fe(Ind)₂ and Ru(Ind)₂ (in Å)

	M–C(η ⁵ -Ind)	M–C(η ⁶ -Ind)
Fe(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _{2v})	2.105 [2.063–2.153]	
Fe(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _{2v})	2.229 [2.125–2.362]	
Fe(η⁵-Ind)(η⁶-Ind) ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _s)	2.094 [2.049–2.148]	2.273 [2.143–2.368]
Ru(η⁵-Ind)₂ ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _{2v})	2.265 [2.228–2.309]	
Ru(η⁵-Ind)(η⁶-Ind) ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _s)	2.277 [2.222–2.340]	2.352 [2.213–2.524]

(30.0 kcal mol^{−1} at the BP86 level). No low energy triplet state was found in the case of *M* = Ru.

3.7 TNE = 27

Experimentally characterized cobalt bis-indenyl complexes adopt a 19-MVE metallocene-type structure with the pentahapto coordination mode slightly distorted towards trihapto.^{7,8} This distortion arises from the presence of the extra electron in a metal–ligand antibonding orbital having significant localization on C(8) and C(9).^{1f,3a} Our calculations confirm that for both Co

and Rh the low-spin state (*S* = 1/2) is by far the most stable. The isomers of lowest energy are depicted in Fig. 7 and Table 6. In agreement with experimental^{7,8} and theoretical calculations,^{3a} the ground state of Co(Ind)₂ adopts an eclipsed pentahapto conformation distorted towards trihapto. The next stable isomer is of the type **Co(η⁵-Ind)(η⁶-Ind)**, with a tendency to shift towards tri- and tetra-coordination of the C₅ and C₆ rings, respectively. Similar isomers are found for *M* = Rh, but in the case of the less stable one, the C₆ ring is better described as tetracoordinated, *i.e.*, a 17-MVE **Rh(η⁵-Ind)(η⁴-Ind)** complex.

3.8 TNE = 28

Ni(Ind)₂ adopts the staggered **Ni(η³-Ind)₂** coordination mode in the solid state,⁸ with some weak distortion towards pentahapto bonding. It is diamagnetic and can be compared to the 16-MVE nickel bis-allyl complex. The bonding in Ni(Ind)₂ has been previously investigated theoretically by Calhorda *et al.*,^{1f,3a} including the hypothetical 20-MVE **Ni(η⁵-Ind)₂** (*S* = 1) isomer which can be viewed as a substituted nickelocene. In our investigation, we consider in addition the possibility for nickel

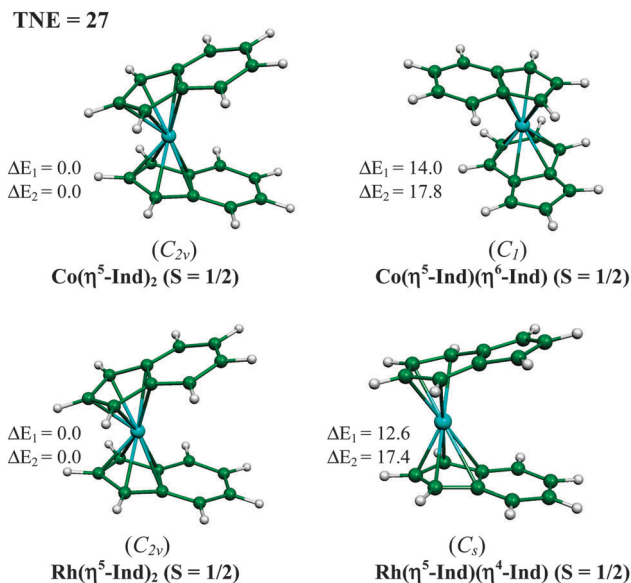


Fig. 7 Optimized molecular structures of the $\text{Co}(\text{Ind})_2$ and $\text{Rh}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

to bind to the C_6 ring. Our major results are shown in Fig. 8 and Table 7. They agree with MP2 Calhorda findings,^{3a} including the rather low energy of the nickelocene-like triplet state ($5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), as compared to the much larger singlet-triplet separation of nickelocene (12.9 and $19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, at the BP83 and B3LYP levels, respectively; the triplet ground state). We also found rather low-lying 16-MVE rotamers of the type $\text{Ni}(\eta^3\text{-Ind})(\eta^4\text{-Ind})$ in which the C_6 ring is involved in bonding. The same low-lying singlet isomers were found in the case of $M = \text{Pd}$ (Fig. 8 and Table 7). Unsurprisingly, the triplet state was found lying at much higher energy.

4. Conclusion

The results reported above clearly indicate that the coordination chemistry of indenyl is more rich and flexible than that of cyclopentadienyl. Indenyl is not a simple substituted cyclopentadienyl, since full or partial coordination of the C_6 ring appears to be possible, not only in the case of complexes having $\text{TNE} < 22$ (Fig. 2), but also for more electron-rich species. Indeed, for some of the investigated compounds, it should be

Table 6 Averaged and range (in brackets) values of the metal-carbon bond distances computed for the lowest isomers of the $\text{Co}(\text{Ind})_2$ and $\text{Rh}(\text{Ind})_2$ (in Å)

	M-C(η^5 -Ind)	M-C(η^6 -Ind)	M-C(η^4 -Ind)
$\text{Co}(\eta^5\text{-Ind})_2$; $S = 1/2$ (C_{2v})	2.170 [2.101–2.271]		
$\text{Co}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; $S = 1/2$ (C_1)	2.187 [2.077–2.340]	2.258 [2.123–2.399]	
$\text{Rh}(\eta^5\text{-Ind})_2$; $S = 1/2$ (C_{2v})	2.337 [2.239–2.461]		
$\text{Rh}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^4\text{-Ind})$; $S = 1/2$ (C_s)	2.355 [2.219–2.518]		2.314 [2.229–2.398]

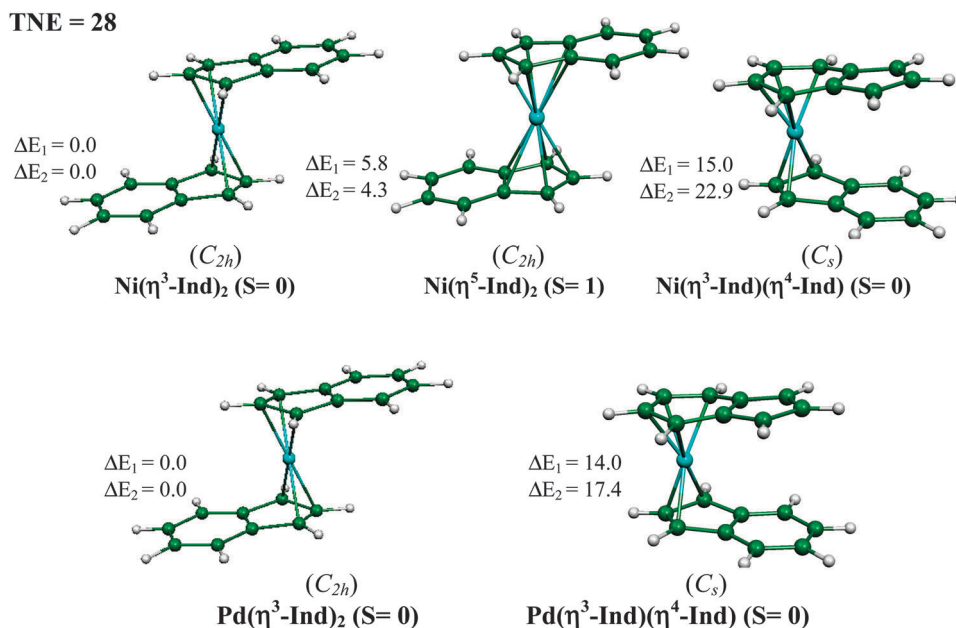


Fig. 8 Optimized molecular structures of the $\text{Ni}(\text{Ind})_2$ and $\text{Pd}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

Table 7 Averaged and range (in brackets) values of the metal–carbon bond distances computed for the lowest isomers of the Ni(Ind)₂ and Pd(Ind)₂ (in Å)

	M–C(η^3 -Ind)	M–C(η^4 -Ind)	M–C(η^5 -Ind)
Ni(η^3 -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _{2h})	2.095 [2.034–2.125]		
Ni(η^3 -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 1 (<i>C</i> _{2h})			2.277 [2.127–2.407]
Ni(η^3 -Ind)(η^4 -Ind); <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _s)	2.209 [2.175–2.226]	2.301 [2.133–2.468]	
Pd(η^3 -Ind) ₂ ; <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _{2h})	2.312 [2.277–2.355]		
Pd(η^3 -Ind)(η^4 -Ind); <i>S</i> = 0 (<i>C</i> _s)	2.320 [2.220–2.370]	2.541 [2.295–2.787]	

possible to observe in solution equilibria between isomers of different hapticities, some of them exhibiting at least one η^6 -indenyl. With a proper choice of bulky substituents on the indenyl ligands, such a chromium bis-indenyl complex should be, for example, characterized. The versatility of indenyl in its ability to favor several low-energy spin states in the chromium bis-indenyl series has been nicely evidenced by the work of Hanusa and coworkers.^{4a–c,5a} Our results reproduce this finding and in addition suggest that high-spin iron and nickel bis-indenyl species should also be stabilized, providing a proper choice of substituents on the ligands. Finally, our results indicate that most often the rotational orientation of the indenyl ligands has little energetic effect, at least on the unsubstituted species.

5. Computational details

DFT calculations were performed using the 2010.01 version of the Amsterdam Density Functional (ADF) program developed by Baerends and coworkers.¹⁵ Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization.¹⁶ The non-local corrections of Becke and Perdew (BP86) were added to the exchange and correlation energies, respectively.¹⁷ All the geometries discussed in this paper have been optimized at the BP86 level. Since such GGA functional is known for favoring low-spin ground states when the low-spin and the high-spin are close in energy, whereas hybrid-type functionals tend to favor high-spin ground states,¹⁴ we have in addition carried out single point calculations on all the optimized BP86 geometries with the hybrid-type B3LYP functional (Becke's three parameter hybrid exchange functional¹⁸ coupled with the Lee–Yang–Parr nonlocal correlation functional¹⁹). Relative energies between different isomers and/or spin states obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations are denoted ΔE_1 and ΔE_2 , respectively, throughout the paper. Moreover, in some specific cases full geometry optimizations have also been performed at the B3LYP level. The corresponding results are explicitly mentioned in the text. The analytical gradient method developed by Versluis and Ziegler²⁰ was used in the calculations. The standard ADF TZP basis set was used, *i.e.*, a triple- ζ Slater-type orbital basis set for the valence shells, augmented with single- ζ polarization functions (2p for H, 3d for C, 4p for the first-row metals, 5p for the second-row metals and 6p for Re).¹⁵ The BP86 calculations were performed assuming the frozen-core approximation¹⁵ up to 1s for C, 3p for the first-row metals, 4p for the second-row metals and 5p for Re. For the systems containing atoms in which $Z > 41$, the

scalar relativistic zero-order regular approximation (ZORA) was used, with the associated optimized valence basis set.²¹ Spin-unrestricted calculations were performed for all the open-shell systems. Vibrational frequency calculations²² were performed at the BP86 level on all the optimized geometries to verify that these structures are local minima on the potential energy surface. All the energy values reported in this paper include zero-point energy (ZPE) correction taken out from these frequency calculations. The analysis of relative enthalpy or free energy values (not reported here) leads to similar conclusions to that made by comparing total energies. Representations of the orbitals (in ESI†) and of the molecular structures were done by using the ADF-GUI^{15f} and the MOLEKEL4.1²³ programs, respectively.

Acknowledgements

This work was supported by the French–Algerian project DPGRF-CNRS 24197. JYS thanks the Institut Universitaire de France for financial help.

References

- (a) M. E. Rerek and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5908; (b) J. M. O'Connor and C. P. Casey, *Chem. Rev.*, 1987, 307; (c) H. Sitzmann, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **214**, 287; (d) F. G. N. Cloke, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 233; (e) O. T. Summerscales and F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1122; (f) M. J. Calhorda, V. Félix and L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **230**, 49; (g) D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **233**, 157; (h) R. B. King, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 393; (i) M. Stradiotto and M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **219**, 311; (j) A. Ceccon, S. Santi, L. Orian and A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 683; (k) P. J. Chirik, *Organometallics*, 2010, **29**, 1500.
- (a) S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bévilion and J.-Y. Saillard, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 2048; (b) H. Korichi, F. Zouchoune, S.-M. Zendaoui, B. Zouchoune and J.-Y. Saillard, *Organometallics*, 2010, **29**, 1693; (c) K. Deramchi, B. Maouche, L. Fadel, S. Kahlal and J.-Y. Saillard, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **391**, 98.
- (a) M. J. Calhorda and L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **635**, 197; (b) L. F. Veiros, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 2505; (c) L. F. Veiros, *Organometallics*, 2006, **25**, 2266; (d) C. A. Bradley, L. F. Veiros, D. Pun, E. Lobkovsky, I. Keresztes and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16600; (e) C. A. Bradley, L. F. Veiros and P. J. Chirik, *Organometallics*, 2007, **26**, 319.

- 4 (a) E. D. Brady, J. S. Overby, M. B. Meredith, A. B. Mussman, M. A. Cohn, T. P. Hanusa, G. T. Yee and M. Pink, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9556; (b) M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, N. R. Brook, B. E. Kucera and V. G. Young Jr, *Organometallics*, 2006, **25**, 4945; (c) M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, W. W. Brennessel and V. G. Young Jr, *Organometallics*, 2008, **27**, 5464; (d) J. A. Crisp, R. M. Meier, J. S. Overby, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold and W. W. Brennessel, *Organometallics*, 2010, **29**, 2322.
- 5 (a) J. S. Overby, T. P. Hanusa, S. P. Sellers and G. T. Yee, *Organometallics*, 1999, **18**, 3561; (b) J. A. Crisp, M. B. Meredith, T. P. Hanusa, G. Wang, W. W. Brennessel and G. T. Yee, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 172; (c) J. A. Crisp, PhD Dissertation, Vanderbilt University, Nashville, USA, 2009.
- 6 C. A. Bradley, I. Keresztes, E. Lobkovsky, V. G. Young and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16937.
- 7 S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor and T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **394**, 777.
- 8 D. O'Hare, V. J. Murphy and N. Kaltsoyannis, *Dalton Trans.*, 1993, 383.
- 9 (a) G. M. Fern, S. Klaib, O. J. Curnow and H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 1139; (b) G. M. Fern and O. J. Curnow, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3018.
- 10 S. Guo, I. Balog, R. Hauptmann, M. Nowotny and J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 1027.
- 11 S. Töfke and U. Behrens, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 147.
- 12 K. Costuas and J.-Y. Saillard, *Chem. Commun.*, 1998, 2047.
- 13 O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger and G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, 1996, **15**, 5462.
- 14 J. N. Harvey, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 2006, **102**, 203.
- 15 (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.*, 1973, **2**, 41; (b) G. te Velde and E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 1992, **99**, 84; (c) C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde and E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, **99**, 391; (d) F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.*, 2000, **15**, 1; (e) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931; (f) *ADF2010.01*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands (www.scm.com).
- 16 S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 1200.
- 17 (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8822.
- 18 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 19 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785.
- 20 L. Versluis and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 322.
- 21 E. van Lenthe, A. Ehlers and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 8943.
- 22 (a) L. Fan and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 9005; (b) L. Fan and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6937.
- 23 P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann and J. Weber, *MOLEKEL, Version 4.3.win32. Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001* (www.cscs.ch/molekel).