

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université des frères Mentouri-Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :

N° de série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de :

DOCTORAT LMD EN CHIMIE

OPTION : Chimie Théorique appliquée

Intitulé :

«Etude théorique du mode de liaison, de la structure électronique et des déplacements haptotropiques des complexes organométalliques aux ligands polycycliques»

Présentée par **Dridah Samia**

Devant le Jury d'Examen :

Mr	H. Merazig	Professeur	Université Frères-Mentouri, Constantine 1	Président
Mme	W. Kaabar	Professeur	Université Frères-Mentouri, Constantine 1	Examinatrice
Mr	S-M. Zendaoui	MC.A	Université d'Oum el Bouaghi	Examineur
Mr	B. Zouchoune	Professeur	Université d'Oum el Bouaghi	Directeur de thèse

Soutenue le 26 / 07 / 2021.

Dédicace

Grâce à mon DIEU « El Kadir »

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime beaucoup, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, « DIEU les protèges ».

Mon cher mari Mohamed pour son amour, son soutien et ses encouragements.

Je t'aime tout simplement.

Ma petite fille Mira, son sourire illumine ma vie et la rend plus joyeuse et pleine de sens.

A toi ma chérie je dédie ce travail en implorant DIEU le tout puissant de te garder pour tes parents qui t'adorent.

Je t'aime ma puce.

Mon grand frère Sofiane et sa femme

Et mon frère Ahmed et sa femme,

Je vous souhaite la réussite dans votre vie, avec tout le bonheur qu'il faut pour vous combler.

Mes chères sœurs,

Puisse l'amour et la fraternité nous unissent à jamais.

Mes nièces et mes neveux, particulièrement Maroua et ses adorables enfants

Que DIEU le tout puissant vous garde pour vos parents. J'espère que vous réaliserez tous vos rêves inCHALLAH.

*Tous Mes collègues de laboratoire
Tous ceux que je viens de citer
Tous ceux que j'ai omis de citer...*

SAMIA DRIDAH

REMERCIEMENTS

*Les résultats et les travaux reportés dans la présente thèse ont été effectués au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale –URCHEMS- Université Frères Mentouri-Constantine 1, sous la direction du Professeur **Zouchoune Bachir**.*

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et ma reconnaissance pour le Professeur **Zouchoune Bachir** qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé le sujet aussi passionnant et intéressant, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur **H. Merazig**, Professeur à l'Université Frères Mentouri-Constantine 1, pour avoir m'honoré et accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Je suis particulièrement heureuse que Madame **W. Kaabar**, Professeur à l'Université Frères Mentouri-Constantine 1, me fasse l'honneur de faire partie du jury de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sentiments les plus distingués.*

*Je tiens vivement à exprimer sincères remerciements Monsieur **S-M. Zendaoui**, MC.A à l'Université Oum el Bouaghi, de faire partie de mon jury de thèse ainsi que d'avoir participé à la réalisation de ce travail et qui m'a permis d'avancer plus vite.*

Je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements aux membres du Laboratoire de Chimie théorique et mes collègues, et d'autres personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse.

A titre plus personnel, je remercie chaleureusement mon mari, Mohamed, pour grande patience, l'encouragement et la confiance. Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

Finalement, Je remercie toute ma famille, particulièrement, mes parents, mes frères, mes sœurs 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
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
------------------------------------	---

Chapitre I

Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

1. L'équation de Schrödinger.....	3
2. La méthode Hartree-Fock	4
2.1 Le principe variationnel	4
2.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater.....	4
2.3 Les équations Hartree-Fock.....	5
2.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall.....	7
2.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF.....	8
3. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	9
3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	9
3.2 L'approche Kohn-Sham.....	11
3.2.1 Principe.....	11
3.2.2 Les équations de Kohn-Sham.....	12
3.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham.....	14
3.3 Les différentes classes de fonctionnelles.....	15
3.3.1 Les fonctionnelles LDA.....	15
3.3.2 Les fonctionnelles GGA.....	16
3.3.3 Les fonctionnels hybrides.....	17
4. Brefs rappels sur les calculs relativistes.....	17
5. Les outils d'analyse de liaisons.....	19

Chimie organométallique des éléments de transition

1. Introduction.....	22
2. Le principe de la couche fermée.....	22
3. Règle des dix-huit électrons	23

Chapitre II

Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes hétéro-binucléaires des métaux de transition au ligand indényle.

1. Introduction.....	25
2. Le ligand indenyle.....	25
3. Le formalisme de comptage des électrons.....	26
3.1 Le nombre total d'électrons (NTE)	26
3.2 Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM).....	27
4. Les Complexes hétéro-bimétalliques [(MCO) ₃][M'(CO) ₃](Ind), [M(CO) ₂][M'(CO) ₃](Ind) et [M(Cp)][M'(Cp)](Ind).....	28
4.1 Complexes au NTE = 34.....	29
4.2 Complexes aux NTEs > 34 (36 et 38).....	40
4.3 Complexes aux NTEs < 34 (28, 30 et 32).....	46
5. Conclusion.....	56

Détails des calculs.....	57
--------------------------	----

Chapitre III

Chimie de coordination du ligand coronène dans les complexes bi-nucléaires de métaux de transition.

1. Introduction.....	58
2. Détails des calculs	58
3. Types de liaison et groupes de symétrie	59
4. La molécule du coronène libre	61
5. Structures moléculaires	64
6. Les complexes $(\text{CpM})_2(\text{Core})$ et $[(\text{L}_3\text{M})_2(\text{Core})]$ $\text{L}_3=(\text{CO})_3(\text{M}=\text{Ti, V, Cr, Mn, Co et Fe})$	66
6.1 Les complexes $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpV})_2(\text{Core})$	66
6.2 Les complexes $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpMn})_2(\text{Core})$	76
6.3 Les complexes $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpCo})_2(\text{Core})$	84
7. Conclusion.....	90

Chapitre IV

Etude électronique et analyse de liaisons des complexes réels et hypothétiques de type $[\text{M}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (M = Ru, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Rh, et Ni)

1. Introduction	91
2. Etude structurale et orbitale du complexe $[\text{M}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ / [M = Cr, Mn, Mo, Fe, Ru, Co, Rh, et Ni].....	91
2.1 Complexe $[\text{M}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO}) / \text{Fe et Ru}]$ (NTE= 34) ($3d^8$ et $4d^8$).....	92
2.1.1 Complexe $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($3d^8$).....	92
2.1.2 Complexe $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($4d^8$).....	93
2.2 Complexe $[\text{M}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO}) / \text{Co, Rh et Ni}]$ (NTE= 36 et 38) ($3d^9, 4d^9$ et $3d^{10}$).....	98
2.2.1 Complexe $[\text{Co}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($3d^9$).....	98
2.2.2 Complexe $[\text{Rh}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($4d^9$).....	99
2.2.3 Complexe $[\text{Ni}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($3d^{10}$).....	99
2.3 Complexe $[\text{M}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO}) / \text{Cr, Mo et Mn}]$ (NTE= 30 et 32) ($3d^6, 4d^6$ et $3d^7$).....	105
2.3.1 Complexe $[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($3d^7$).....	105
2.3.2 Complexe $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($3d^6$).....	106
2.3.3 Complexe $[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ ($4d^6$).....	106
3. Conclusion.....	112
Références.....	113
Conclusion générale.....	121

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse d'évoluer. Dans divers domaines de la chimie moderne, les composés de coordination sont sujets de nombreuses applications et porteurs de nombreux 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 et 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 sommes intéressés 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; nous avons consacré le premier chapitre dans sa première partie (*dit théorique*) aux fondements de cette méthode, par contre la deuxième partie a été consacré à des rappels des règles de comptage électroniques dont la règle des dix-huit électrons qui régit dans la plupart des cas des complexes organométalliques.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude théorique très approfondie en méthode DFT sur des séries de complexes réels et hypothétiques de type $[M(CO)_3][M'(CO)_2](Ind)$ et $[M(Cp)][M'(Cp)](Ind)$ respectivement pour différents métaux de transition $[M = Ti, V, Rh, Ir, Fe, Co]$ et $M' = V, Cr, Mn, Co, Ni]$ et le $[Pd(Ally)][Cr(CO)_3](Ind)$. La chimie des complexes dinucléaires quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques (*NTE = nombre total d'électrons*) de ($NTE=34$, $NTE> 34$, et $NTE< 34$), et 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.

Dans Le troisième chapitre, nous allons discuter les résultats de nos recherches théoriques effectués sur la structure électronique des complexes de métaux de transition binucléaires du ligand coronène de type $(L_3M)_2(Core)$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Co$ et Fe), $L_3 = (CO)_3$ et Cp^- . La détermination des géométries optimisées a été effectué selon les différentes

positions de fragment $\{Cp, (CO)_3\}M_2$; la stabilité des différentes géométries est prédite par une analyse des énergies obtenues par la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT.

Dans le but de comprendre la relation entre les structures électroniques et géométriques et d'en déduire les propriétés de coordination, nous avons consacré dans le quatrième chapitre une étude théorique aux composés réels et hypothétiques de type $[M(bdmpza)(CO)(\mu_2-CO)]_2$: (M = Ru, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Rh, et Ni). La chimie de coordination de poly-pyrazolyle s'est révélée très intéressante en raison de leur forme tri-dentée, et la diversité de leurs applications dans plusieurs domaines.

Chapitre I

**Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la
densité**

1. L'équation de Schrödinger

Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous ne limiterons pas à cet aspect. La DFT fait en effet largement appel aux principes de la méthode Hartree-Fock (HF). Un bref rappel sur les méthodes post-HF y est également proposé. Ces bases nous permettront d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dont les solutions permettent de décrire les propriétés électroniques des systèmes chimiques :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Le vecteur x_i regroupe les trois coordonnées d'espace r_i et la coordonnée de spin s_i des électrons.

Les vecteurs R_i sont les coordonnées spatiales des noyaux. \hat{H} est l'Hamiltonien du système moléculaire constitué de N électrons et de M noyaux. C'est un opérateur représentant l'énergie totale du système, soit, en l'absence de champ extérieur (en u.a.) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_A^M \Delta_A - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

Dans l'équation 2, les différents termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'interaction coulombienne électron-noyau, l'interaction noyaux-noyau et électron-électron. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible dans les systèmes poly-électroniques. Les méthodes de chimie quantique visent donc à résoudre au mieux cette équation en mettant en place un certain nombre d'approximation. La plus simple d'entre elles, commune à toutes les méthodes présentées dans cette partie, est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1]. Elle postule que les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc leur mouvement est beaucoup plus lent que celle des électrons. Les noyaux étant supposés fixes dans l'espace, l'interaction coulombienne noyaux-noyau devient une constante (E_{NN} ci-après). Calculer l'énergie totale du système revient donc à calculer l'énergie de ses électrons :

$$E_{TOT} = E_{elec} + E_{NN} \quad (3)$$

Dans toute la suite nous nous placerons dans le cadre de cette approximation et considérons donc que l'équation Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{elec} = \frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Cette partie a été rédigée à l'aide des ouvrages cités aux références [2-7]. Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

2. La Méthode Hartree-Fock

2.1 Le principe variationnel :

Le principe variationnel permet de trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger sans avoir besoin de la résoudre directement. Il établit que l'énergie d'un système chimique E_i calculé par n'importe quelle méthode d'approximation sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte E_0 de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = E_i \geq E_0 \quad (5)$$

La qualité d'une fonction d'onde est appréciée en fonction de l'énergie du système qu'elle décrit : plus cette énergie est faible, meilleure est la fonction d'onde. On recherche donc la fonction d'onde pour laquelle la dérivée δE de l'énergie vaut zéro, tout en vérifiant en même temps la condition de normalisation. Le formalisme des multiplicateurs de Lagrange est pour cela tout à fait adapté, et conduit au fameux déterminant séculaire que nous ne démontrerons pas ci.

Dans la pratique, il est bien entendu impossible de tester tous les fonctions d'onde envisageable. Le principe variationnel n'est donc appliqué que sur le sous-espace de l'espace des fonctions d'onde. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'approximation de Hartree réduit ce sous-espace à l'espace des produits antisymétriques. Il faut donc avoir bien conscience que le recours au principe variationnel suppose déjà une approximation, puisque il n'y a quasiment aucune chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné.

2.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater

Le problème central dans l'équation de Schrödinger est que, sauf pour quelques systèmes simples, nous ne savons pas la résoudre analytiquement. Des solutions approchées (ou numériques) doivent être utilisées. De plus, l'existence de l'interaction coulombienne

entre les électrons rend considérablement plus difficile sa résolution. L'approximation de Hartree consiste alors à décrire notre système à N électrons en interaction en prenant pour référence le même système dans laquelle la résolution électronique est négligeable. Les électrons évoluent de manière indépendante, la fonction d'onde peut s'écrire comme le simple produit des fonctions d'onde mono-électronique ϕ :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_n(\vec{x}_n) \quad (6)$$

Cette écriture est connue sous le nom de *produit de Hartree*. Les fonctions ϕ sont appelées spin-orbitales et se décomposent comme le produit direct d'une fonction d'espace $\varphi(r)$ par une fonction de spin $\sigma(s)$ ($s=\alpha, \beta$) :

$$\phi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r}) \otimes \sigma(s) \quad (7)$$

Cette fonction d'onde ne respecte cependant pas le principe de Pauli, le produit (6) n'étant pas antisymétrique par échange de deux électrons. Slater donc proposa de réécrire le produit de Hartree sous la forme d'un déterminant, le déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Cette écriture sera définitivement adoptée pour la fonction d'onde dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock.

2.3 Les équations Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde étant connue, nous devons à présent identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui minimisent l'énergie du système, et donnent donc la meilleure approximation de l'énergie de l'état fondamental.

Comme introduit au paragraphe (1.1), nous appliquons pour cela le principe variationnel, tout en s'assurant que les spin-orbitales restent bien orthonormés :

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dr = \delta_{ij} \quad (9)$$

Cette contrainte est maintenue en utilisant le formalisme des multiplicateurs de Lagrange. Au lieu de simplement minimiser l'énergie E, nous minimisons en plus la contrainte de l'équation (9) multipliée par le multiplicateur de Lagrange λ_{ij} :

$$\delta E + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (10)$$

L'équation (10) est développée en utilisant les règles de Slater, qui permettent aisément de passer de l'écriture déterminante à son expression en fonction des spin-orbitales ϕ_j [2].

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{j}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (11)$$

L'opérateur \hat{j} est appelé *opérateur coulombien* :

$$\hat{j}_j(\vec{x}_1) = \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (12)$$

La répulsion bioélectronique instantanée $\frac{1}{r_{12}}$ y est remplacée par un potentiel mono-électronique obtenu en faisant la moyenne de l'interaction électronique sur toutes les coordonnées de spin et d'espace de l'électron 2, pondérée par la probabilité $|\phi_j(x_2)|^2 dx_2$ de trouver l'électron 2 dans le volume dx_2 . La somme sur j (équation 11) permet ainsi d'obtenir le potentiel moyen total agissant sur l'électron 1 de la part des N-1 autres électrons.

L'opérateur \hat{K} vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il n'a aucun équivalent classique, et se définit par son action sur la spin-orbitale ϕ_i .

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \phi_i(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \phi_j(\vec{x}_1) \quad (13)$$

Il apparaît clairement que \hat{K} conduit à l'échange des deux spin-orbitales ϕ_i et ϕ_j , d'où son nom d'*opérateur d'échange*. Opérateur coulombien et opérateur d'échange sont généralement regroupés sous l'écriture V_{HF} , potentiel Hartree-Fock représentant l'interaction moyenne des électrons entre eux. Cependant sous sa forme 11, les équations Hartree-Fock ne sont pas très utiles, alors qu'à gauche les différents opérateurs agissent sur la spin-orbitales ϕ_i on ne retrouve pas à droite uniquement ϕ_i mais tous une série de spin-orbitales dites 'canoniques' qui diagonalisent la matrice des multiplicateurs de Lagrange. L'équation 11 est ainsi réécrite sous la forme plus simple d'une équation aux valeurs propres appelées *équation Hartree-Fock* :

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (14)$$

\hat{f} Est appelé opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \varphi_i = \sum_{v=1}^L C_{iv} X_v \quad (15)$$

Les ε_i représentent les énergies associées aux orbitales moléculaires décrites par les spin-orbitales ϕ_i .

2.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall

Roothan et Hall [8, 9] ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations Hartree-Fock basée sur les orbitales moléculaires, et qui est aujourd'hui largement utilisée. Son intérêt est qu'elle permet d'obtenir les équations Hartree-Fock sous forme matricielle, dont la résolution est alors beaucoup plus facile. Pour des raisons de simplicité, nous ne présentons ici cette méthode que dans le cas d'un système à couche fermée. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale (fonction d'espace) φ_i est écrite comme une combinaison linéaire de l'orbitales atomiques X_v :

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^L C_{iv} X_v \quad (16)$$

Rappelons qu'il s'agit là d'une approximation dans la mesure où la base de fonction X_v est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales φ_i demanderait d'avoir $L \rightarrow \infty$. L'équation 14 devient alors :

$$\hat{f}_i(\vec{x}_1) \sum_{v=1}^L C_{iv} X_v(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^L C_{iv} X_v(\vec{x}_1) \quad (17)$$

En multipliant à gauche par X_μ^* , et en introduisant les éléments matriciels :

$$S_{\mu v} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) X_v(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (18)$$

$$F_{\mu v} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) \hat{f}(\vec{x}_1) X_v(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (19)$$

Nous obtenons finalement les équations de Roothan-Hall :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (20)$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = SCE \quad (21)$$

C'est la matrice des coefficients $C_{i\nu}$ et E la matrice des énergies orbitales. Par orthogonalisation des fonctions de base, nous pouvons nous ramener à une équation aux valeurs propres $FC = CE$.

Au paragraphe précédent, nous avons introduit l'opérateur de Fock (équation 15), à partir notamment des opérateurs coulombien et d'échange. Or, ces opérateurs dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i (équation 12 et 13), si bien que F lui-même dépend de ces propres solutions. La résolution doit alors se faire de manière itérative à partir d'un jeu d'orbitales moléculaires initial. Nous calculons la valeur du potentiel Hartree-Fock (\hat{J} et \hat{K}), et partant celle de l'opérateur de Fock. Les équations aux valeurs propres sont alors résolues, et donnent à la fois les énergies ε_i et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies inférieur à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour *Self Consistent Field* (méthode du champ auto-cohérent).

2.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF

La principale source d'erreur de l'approche Hartree-Fock vient du mauvais traitement de la corrélation électronique. Plus précisément, deux contributions principales interviennent :

-La corrélation dynamique : il s'agit de l'interaction électrostatique instantanée des électrons entre eux. Dans l'approximation Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet sur un N-1 électron.

-La corrélation statique : elle est liée au fait qu'un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveau quasi-dégénérés, plusieurs déterminants peuvent en effet présenter des énergies comparables. Des méthodes prenant en compte la corrélation ont donc été proposées par la suite. Nous ne les avons pas utilisées dans nos études et nous nous contentons donc d'en rappeler brièvement le principe.

3. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Dans la première partie, nous avons discuté des fondements de la méthode Hartree-Fock. Nous présentons ici la DFT (Density Functional Theory), théorie qui s'en inspire largement tout en dépassant les limites intrinsèques à la méthode Hartree-Fock. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être décrite à partir de sa seule densité. La première tentative dans ce sens remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [12], complétée ensuite par la formule de l'échange de Dirac [13] pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Ce modèle pêche toutefois par des résultats médiocres, prédisant systématiquement que les molécules sont moins stables que les atomes qui la constituent. Dans les années 50, Slater proposa une expression approchée de l'échange Hartree-Fock [14], sous une forme analogue à l'échange de Dirac :

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (25)$$

Où C_x est une constante numérique. Initialement, cette formule fut introduite indépendamment de la DFT. Toutefois, elle fut utilisée par la suite pour construire la méthode X_α (α est un paramètre semi-empirique introduit dans la constante C_x , souvent considérée comme 'l'ancêtre' de la DFT).

Il faut cependant attendre 1964 pour qu'une véritable théorie soit construite autour de la densité électronique avec la publication de Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes [15]. Ces théorèmes trouvent dès l'année suivante un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham [16]. La DFT, et son application par Kohn et Sham, sont en théorie des méthodes exactes. Dans la pratique, le recours à des approximations est toutefois nécessaire. Après un aperçu succinct des travaux de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham, nous discuterons brièvement les approximations utilisées dans le cadre de la DFT. Nous proposons aux lecteurs les ouvrages et articles [17-22] pour plus de développement.

3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **PREMIER THEOREME : preuve d'existence**

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : le potentiel extérieur V_{ext} d'un système électronique est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)^2$. La densité électronique fixe également le nombre d'électrons N du système via la condition de normalisation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

V_{ext} et N déterminent à leur tour l'Hamiltonien \hat{H} , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (27)$$

Où T et E_{ee} représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que E_{eN} correspond à l'interaction électron-noyau. Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système (E_{eN}), de ceux dits 'universels' (T et E_{ee}) en cela que leur expression est indépendante de N (nombre d'électron), R est la distance électron-noyau et Z le numéro atomique :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r})V_{eN}d\vec{r} \quad (28)$$

La fonctionnelle F_{HK} , appelée 'fonctionnelle universelle', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion inter-électronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous les états, fondamental et excité. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- **SECOND THEOREME : application du principe variationnel à la DFT**

La fonctionnelle F_{KH} donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à l'état fondamental ρ_0 . Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}$:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (29)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si $\tilde{\rho}$ satisfait aux conditions aux limites et est v -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la v -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique (N -représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisque un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew [23] ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous le nom de *Levy*

(Levy Constrained Search). Dans la pratique, le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais été utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

3.2 L'approche Kohn-Sham

3.2.1 Principe

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle F_{HK} explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, date à laquelle Kohn et Sham proposent une approche éponyme permettant de pallier ce problème [16]. Jusqu'alors, seule la méthode de Thomas-Fermi [12] (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évaluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif V_S généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (30)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à N électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales ϕ_i :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (31)$$

Que plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel [22-23]. De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales ϕ_i) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (32)$$

Par stricte analogie avec les méthodes Hartree-Fock, les spin-orbitales ϕ_i sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

Où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham, \hat{f}^{KS} est défini par :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_s(\vec{r}) \quad (33)$$

Les spin-orbitales ϕ_i sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électronique sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif V_s pour lequel la densité électronique définie à l'équation 34 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (34)$$

3.2.2 Les équations de Kohn-Sham

L'originalité de la méthode de Kohn et Sham est d'avoir pris conscience que, dans la mesure où le calcul de l'énergie cinétique exacte est très difficile, la meilleure solution reste encore de s'en rapprocher le plus possible en séparant la partie connue (énergie cinétique classique T_s , équation 31) de la partie inconnue. Cette logique est appliquée à l'expression de la fonctionnelle universelle :

$$F_{HK}[\rho_{\vec{r}}] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (35)$$

T_s , énergie cinétique du système sans interaction, et J , interaction coulombienne classique, sont connues de manière exacte. Tous les termes inconnus sont regroupés dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} .

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (36)$$

Contrairement à son nom, E_{XC} rassemble en fait toutes les corrections qui ne sont pas dans les autres termes : correction à l'énergie cinétique réelle ($T - T_s$), effets non classiques liés à l'échange et à la corrélation, et corrections éventuelles à l'erreur de self-interaction contenue dans l'expression de J . Ces considérations étant faites, reste à présent à trouver l'expression du potentiel effectif V_s tel que le déterminant de Slater solution du système sans interaction soit caractérisé par la même densité que le système réel. Réécrivons pour cela l'expression de l'énergie totale du système réel :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (37)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_{iA}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe vibrationnel à l'expression de $E[\rho]$ avec pour contrainte que les spin-orbitales ϕ soient orthonormées ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$).

Les équations résultantes (voir la réf. 18 pour le détail des calculs), nous permettent de retrouver l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (38)$$

Et d'identifier le potentiel effectif V_S au potentiel V_{eff} :

$$V_S \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (39)$$

Les équations 38 sont appelées équations de Kohn-Sham. Elle dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i par l'intermédiaire de J et doivent donc être résolues de manière autocohérente. Il faut noter qu'elles ne reposent sur aucune approximation et permettant donc en théorie de déterminer l'état fondamental d'un système de manière exacte. Dans la pratique, le terme d'échange-corrélation est inconnu. Des approximations sont donc nécessaires avant d'en trouver une forme explicite. L'objectif principal des recherches actuelles en DFT est ainsi de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes.

Les équations Kohn-Sham étant très semblables aux équations Hartree-Fock, leur résolution se fait selon le même schéma. Les spin-orbitales sont développées sur une base de fonction atomique comme introduit par Roothan pour la méthode Hartree-Fock, et les pseudo-équations aux valeurs propres obtenues sont résolues de manière auto-cohérente. Toutefois, l'évaluation des intégrales diffère légèrement. Contrairement à la méthode Hartree-Fock où l'interaction coulombienne J doit être traitée de la même manière que le terme d'échange K , J est ici totalement décorrélé de la façon dont l'échange-corrélation est évalué. Les codes de calcul utilisent donc des techniques plus performantes pour calculer la partie coulombienne, et gagner ainsi en temps de calcul. Le terme d'échange-corrélation est généralement approché par des fonctions mathématiques assez complexes. Une évaluation analytique de l'intégrale correspondante est donc exclue et les codes de calcul effectuent plutôt une intégration par

quadrature numérique. Elle consiste à remplacer l'intégrale par une somme finie sur une grille de points, ou la valeur en chaque point est pondérée par un coefficient noté ici W_p :

$$\int X_{\mu}^*(\vec{r}_1) V_{XC}(\vec{r}_1) X_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \approx \sum_P X_{\mu}^*(\vec{r}_p) V_{XC}(\vec{r}_p) X_{\nu}(\vec{r}_p) W_p \quad (40)$$

La grille la plus utilisée est celle proposée par Beck en 1988 [26] qui divise l'espace moléculaire en contributions atomiques.

3.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham

Les orbitales moléculaires présentent un outil conceptuel très important en chimie car elles permettent d'interpréter de manière assez intuitive les phénomènes électronique d'un système. Dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, le théorème de Koopmans[27] permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires HF une signification physique en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est égale au potentiel de première ionisation. Il faut toutefois noter que ce théorème contient intrinsèquement deux erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation du système chimique après l'excitation électronique, ni des effets de corrélation. Ces deux effets se compensent partiellement, si bien que le théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation.

La validité du théorème de Koopmans dans le cadre de la DFT a été, et est encore, le sujet de nombreux articles [28-35]. Pendant longtemps, on a considéré que les orbitales de Kohn-Sham (KS) n'avait aucune signification physique, mis à part que la somme de leurs carrés permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, Stowasser et Hoffman [29] ont souligné que les formes et la symétrie des orbitales KS étaient très proches de celles des orbitales HF. Les travaux de Baerends et Parr [20, 30] ont plus généralement permis de montrer que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives. Sous réserve de connaître de manière exacte la fonctionnelle d'échange-corrélation, le théorème de Koopmans est en effet applicable à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), dont l'énergie doit être égale au potentiel de première ionisation [27] :

$$\varepsilon_{HOMO}^{DFT} = -I_1 \quad (41)$$

L. Kleinman [32] a toutefois récemment remis en question l'équation 41 en soulignant des lacunes dans la démonstration de Perdew et al. [31]. Dans la pratique, la plupart des tests comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental [28, 29, 37]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, contre 13.7 expérimentalement. Cette erreur

tient largement au problème de la ‘self-interaction’ [29, 26] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d’échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l’énergie de la HOMO [29, 37, 38]. Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d’échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction. Plusieurs études ont toutefois mis en évidence que l’évolution de l’erreur sur l’énergie ϵ_{HOMO} pour différents systèmes chimiques était homogène d’une fonctionnelle d’échange-corrélation à une autre [28, 35]. Ceci ne souligne que le théorème de Koopmans est qualitativement correct dans le cadre de la DFT, mais qu’une erreur systématique intervient lors du calcul de l’énergie de la HOMO.

3.3 Les différentes classes de fonctionnelles

3.3.1 Les fonctionnelles LDA

L’approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l’établissement de leur équation [16]. Là encore, leur idée est d’exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l’époque, de nombreux travaux s’étaient intéressés à l’étude du gaz homogène d’électron et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de densités, dont notamment les énergies d’échange et de corrélation. C’est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s’appuie. L’idée de base est qu’il est possible d’estimer l’énergie d’échange-corrélation d’un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d’un gaz homogène d’électrons de densité égale à la densité locale du système réel.

Le principe de la LDA : en chaque point du système, l’énergie d’échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d’électrons ϵ_{XC} , est pondérée par la probabilité que l’électron se trouve effectivement en r . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d’obtenir l’énergie d’échange-corrélation selon l’équation :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

Dans un second temps, ϵ_{XC} est divisée respectivement en contributions d’échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (43)$$

Cette division, même si elle n’a pas de sens physique, permet de simplifier grandement les calculs. L’énergie d’échange d’un électron dans un gaz uniforme est en effet connue de manière exacte grâce à la formule de l’échange de Dirac [13] :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (44)$$

L'énergie de corrélation ε_{XC} n'y est en revanche pas connue de manière exacte. L'approximation de Vosko, Milk et Nussair (VWN) [41] est pour cela la plus couramment utilisée. Elle exploite des calculs Monte-Carlo poussés sur le gaz homogène d'électron pour en donner une expression approchée. Le traitement des systèmes à couches ouvertes se fait formellement comme dans la méthode Hartree-Fock, en distinguant les électrons de spin α et β : $(\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}))$ dans les équations précédentes. Cette approche, notée généralement LSD (Local Spin Density) présente l'avantage de donner au système une flexibilité supplémentaire, et fournit donc de meilleurs résultats. Dans la pratique, l'approche LDA représente une amélioration par rapport aux résultats Hartree-Fock mais pêche encore par de lourds écarts par rapport à l'expérience (énergie d'échange sous-estimée de 10 à 15 % environ). Les énergies de liaison sont généralement trop élevées, tandis que les barrières d'activation sont largement sous-estimées. En principe, l'approximation LDA n'est en effet valable que pour des systèmes dont la densité varie peu et dans les régions où le trou d'échange est plus ou moins sphérique. Des fonctionnelles plus élaborées ont été développées par la suite.

3.3.2 Les fonctionnelles GGA

L'idée directrice de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant son dérivé première $\nabla\rho$ dans l'expression de l'énergie d'échange- corrélation :

$$E_{XC}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (45)$$

La forme de ε_{XC} est extrêmement variable d'une fonctionnelle à l'autre mais dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées pour former la fonctionnelle totale.

La partie d'échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA à laquelle une correction est apportée pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité. Ce terme utilise soit des données empiriques sur l'énergie d'échange des gaz rares (Becke 1988 [42]), soit s'exprime à partir de considérations physiques (fonctionnelle PBE par exemple, réf. [43]). La partie de corrélation n'a bien souvent pas de signification physique immédiate, et comme pour

l'énergie d'échange, est frittée sur des données expérimentales (P86, réf. [44]), ou est fondée sur des

raisonnements physiques (PW91, réf.[45]). Dans la pratique, seules quelques combinaisons des termes d'échange et de corrélation sont utilisées. Citons notamment la fonctionnelle BP86 (échange de Becke dans sa forme de 1988, corrélation de Perdew dans sa forme de 1986) [42-44] qui est celle appliquée dans nos travaux. Les fonctionnelles de type GGA améliorent sensiblement les résultats LDA concernant les longueurs et les énergies de liaison.

Elles ne tiennent cependant jamais compte de la corrélation statique si bien que les effets à longue distance sont souvent mal décrits.

3.3.3 Les fonctionnels hybrides

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [46]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [47]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange *HF*, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

4. Brefs rappels sur les calculs relativistes

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. Rappelons que l'effet relativiste se manifestent dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (47)$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1,000027 fois la masse de l'électron au repos, pour un électron de cœur de l'atome de mercure elle est de $1,23 m_0$. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Pour tenir compte de ces effets, l'Hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes appelé Hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont prendre en compte explicitement. Nous ne parlerons pas de la partie spin-orbite de ces effets car nous n'avons pas eu l'occasion de les estimer. En effet, les méthodes de résolution de l'Hamiltonien de Dirac demandent des ressources informatiques que nous n'avons pas.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de cœur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du noyau diminue. Les électrons des couches externes tendent donc, au contraire de ceux de cœur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur.

Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudo-potentiels de Stoll et al. Souvent nommés « SDD » [51] et « Lanl2dz » par Hay et al. [52-54]. Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite

tous les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [55-56], qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

5. Les outils d'analyse de liaisons

Dans le modèle proposé par Lewis [57], une liaison covalente entre deux atomes A et B correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Selon ce modèle, dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons de valence, ceux-ci peuvent être répartis en paires libres localisées sur les atomes et en liaisons interatomiques : c'est le schéma de Lewis de la molécule. Cependant l'interaction entre les atomes ne peut pas exclusivement être interprétée en termes de liaison covalente. Plusieurs types d'interactions, plus faibles en général que les liaisons covalentes et ne faisant pas intervenir la formation d'orbitales liantes jouent également un rôle important en chimie organométallique [58]. C'est le cas par exemple des interactions électrostatiques (entre deux atomes chargés). Afin d'analyser les liaisons et les interactions entre les différents atomes formant les molécules que nous allons considérer dans ce travail, nous utiliserons la méthode NBO. L'objet de cette méthode est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant d'écrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis .

a. Les orbitales naturelles atomiques (NAO)

La matrice densité P peut être scindée en plusieurs blocs, comme schématise l'équation (48). Les blocs diagonaux de type P_I contiennent exclusivement des éléments P_{μ} construits à partir d'orbitales ϕ_{μ} et ϕ_{ν} du même atome I. Les blocs extra-diagonaux de type P_{IJ} contiennent des termes croisés $P_{\mu\nu}$ ou les orbitales ϕ_{μ} appartiennent à l'atome I et les ϕ_{ν} à l'atome J.

$$P = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} & \dots & P_{AL} \\ P_{BA} & P_B & \dots & P_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{LA} & P_{LB} & \dots & P_L \end{bmatrix} \quad (48)$$

Considérons le bloc P_A séparément. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu de vecteurs propres $Y_\mu^A(\vec{r})$, associés aux valeurs propres η_μ^A . Les vecteurs propres sont appelés " orbitales naturelles atomiques " (NAO), et les valeurs propres associées " occupations " [59]. Les NAO sont ensuite classées par occupation croissante, et divisées en deux catégories : les premières, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé, sont les orbitales "minimales" ; les orbitales restantes sont dites orbitales "de Rydberg" .La population de l'atome A est ensuite calculée comme la somme des occupations des orbitales minimales :

$\eta_\mu^{(NPA)} = \sum_{\mu \in \min} \eta_\mu^A$. Cette analyse, connue sous le nom de NPA (Natural population analysis), permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes organiques et organométalliques [60].

b. Les orbitales naturelles de liaison (NBO)

Dans la plupart des cas, les orbitales naturelles atomiques sont associées à des occupations proches de deux, un ou zéro. A partir de cette observation, une analogie avec le schéma de Lewis des molécules a été proposée [61] :

Les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome A.

Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes.

Considérons maintenant un bloc quadruple formé des quatre blocs P_A, P_{AB}, P_{BA} et P_B noté $P^{(AB)}$ (équation 49), associée aux seuls atomes A et B. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu d'orbitales propres $Y_\mu^A(\vec{r})$ construites à partir des orbitales atomiques de A et de B et associées aux valeurs propres η_μ^A . Les orbitales doublement occupées peuvent alors être soit des paires libres de A ou de B soit des liaisons A-B, soit un mélange des deux. Afin d'éviter le mélange entre les orbitales de liaison et les paires libres, on définit une nouvelle matrice $\tilde{P}^{(AB)}$ (équation 50). Dans les systèmes ne présentant pas de délocalisation électronique, la diagonalisation de $\tilde{P}^{(AB)}$ suivie d'une orthogonalisation fournit alors un jeu d'orbitales, dont les doublement occupées sont associées aux liaisons covalentes A-B. Dans le cas de liaisons de type σ , on observe que ces dernières présentent un maximum de densité électronique sur l'axe A-B, ce qui apporte une justification physique à l'analogie avec le schéma de Lewis.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A & \mathbf{P}_{AB} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B \end{bmatrix} \quad (49)$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A - \sum \eta_{\mu}^A | \chi_{\mu}^A(\vec{r}) \rangle \langle \chi_{\mu}^A(\vec{r}) | & \mathbf{P}_{AB} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B - \sum \eta_{\mu}^B | \chi_{\mu}^B(\vec{r}) \rangle \langle \chi_{\mu}^B(\vec{r}) | \end{bmatrix} \quad (50)$$

Cette procédure permet donc d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis .A partir de la fonction d'onde du système, on peut donc construire des "orbitales naturelles de liaison" (NBO) correspondant à des paires libres ou à des liaisons covalentes, construites à partir des orbitales atomiques.

La méthode d'analyse NBO définit également l'énergie de Lewis E_{Lewis} , correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence $E - E_{\text{Lewis}}$ permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions de type donneur-accepteur et agostiques (interaction entre une liaison covalente A-B et une orbitale vacante du métal) participant à la stabilisation énergétique du système [59].

Chimie organométallique des éléments de transition

1. Introduction

Les travaux décrits dans ce mémoire portent sur l'interprétation théorique de la structure moléculaire des complexes organométalliques aromatiques polycycliques. Certains de ces complexes sont connus, d'autres sont hypothétiques. En chimie covalente, la structure d'une molécule est très fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Ces relations structure/nombre d'électrons sont généralement connues. La plus simple est sans doute la règle de la configuration des gaz rares ou règle EAN (de l'anglais « Effective Atomic Number») dont la règle de l'octet pour les éléments principaux et la règle des 18 électrons pour les éléments de transition en sont deux variantes [62-64]. Nous rappelons brièvement ci-dessous l'origine de ces règles de décompte électronique, leur domaine d'application et leurs exceptions.

2. Le principe de la couche fermée (en anglais « closed-shell requirement principle »)

Toutes les règles de décomptage électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1.

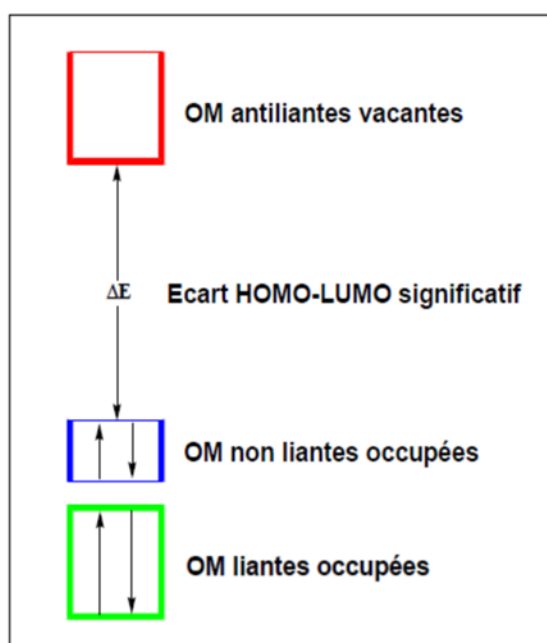


Figure 1: Diagramme d'OM général d'une molécule selon le principe «*Closed Shell*».

Il est possible de fournir des explications simples pour cette situation. Du point de vue de la thermodynamique, il est évident que l'occupation des orbitales de liaison se stabilise, alors que l'occupation des orbitales anti-liaisons est déstabilisante. En gros, occuper des orbitales non liantes est à première vue thermodynamiquement plus ou moins neutre. Cependant, la stabilité de Jahn-Teller de premier ou de second ordre nécessite un gap important entre HOMO-LUMO, et la stabilité de Jahn-Teller est une forme de stabilité thermodynamique.

En règle générale, un écart important entre HOMO-LUMO peut être obtenu lors de la séparation des orbitales non liés. Lorsqu'une valeur significative de cet intervalle n'est pas atteinte, cela peut indiquer que la structure considérée n'est pas un minimum d'énergie sur la surface d'énergie potentielle ou qu'il s'agit d'un minimum peu profond existant sur une surface d'énergie potentielle plutôt plate, c'est-à-dire un «éphémère» molécule selon la définition de Hoffmann et ses collègues.

Du point de vue de la cinétique, plus l'énergie HOMO est faible, moins la fonction d'électro-donneur (ou réductrice) sera la molécule. De même, plus l'énergie LUMO est élevée, moins la molécule est nucléophile (ou oxydante). Ainsi, une faible réactivité sera obtenue pour un gap suffisamment large entre HOMO et LUMO.

3. La règle des 18 électrons

Chimie organique : **règle de l'octet**

8 e⁻ sur la couche de valence (ns²np⁶) = gaz rare

Chimie organométallique : **règle des 18 e⁻**

18 e⁻ sur la couche de valence ((n-1)d¹⁰ ns² np⁶) = gaz rare

Electrons qui comptent : électrons (n-1)d^xns^y du **métal** de transition

électrons des **ligands**

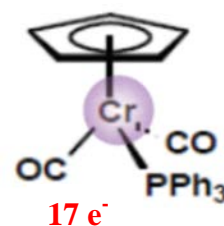
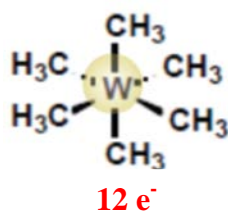
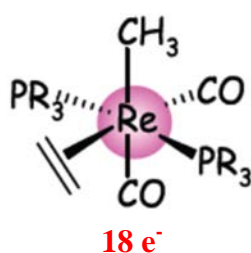
charge totale du complexe

Ligands de type X⁻ : chargés -

halogénures, CH₃⁻, H⁻, RO⁻....

Ligands de type L : neutres, paire libre

CO, PR₃, ROR



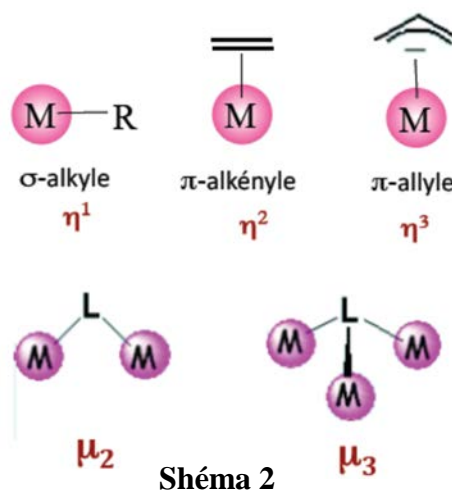
Shéma 1

Hapticité (η^x) : décrit le mode de liaison du ligand

x = nombre d'atomes impliqués dans la liaison organométallique.

Ligand pontant (au moins deux paires libres)

μ_x : indique un ligand pontant entre x métaux



Shéma 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'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

Plus récemment, une chimie de complexes à moins de 18 électrons et à couche ouverte ou faible écart HOMO-LUMO s'est développée [65] ce qui montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules. C'est ce que nous nous efforçons à faire dans ce manuscrit.

Chapitre II

Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes hétéro-binucléaires des métaux de transition au ligand indényle.

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 ($Ind = C_9H_7^-$) [66]. En effet, les études présentées par Basolo et autres [67], ont montré que le remplacement du cyclopentadiényle par l'indényle accélère fortement les réactions.

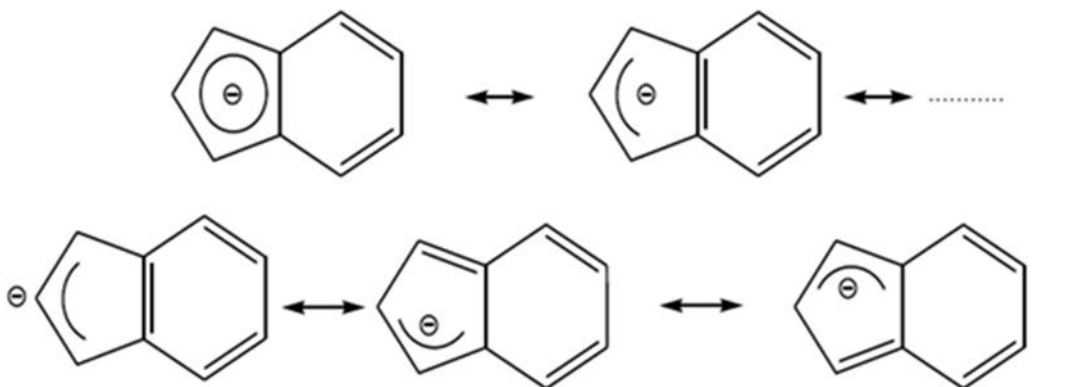


Schéma 1 : Les formes mésomères de Lewis pour le ligand indényle.

2. Le ligand indényle

La structure moléculaire et électronique de l'indényle est très connue [68-69]. Afin de pouvoir la comparer aux distances optimisées sur les complexes, nous avons reporté sur le Schéma 2 les longueurs et les 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 coordiner fortement à un atome métallique.

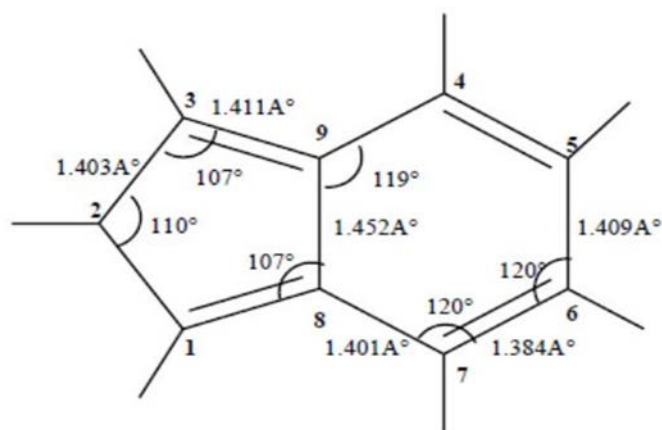


Schéma 2 : Les distances et les angles optimisés de l'anion indényle obtenues en symétrie (C_{2v}).

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 $[(M_2(\text{Ind})_2)]$, $\text{NTE} = 10 + n' + 10$ 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'hapticité des ligands indényle et cyclopentadiényle. Il est souvent égal ou proche de 18 mais toujours inférieur ou égal au NTE.

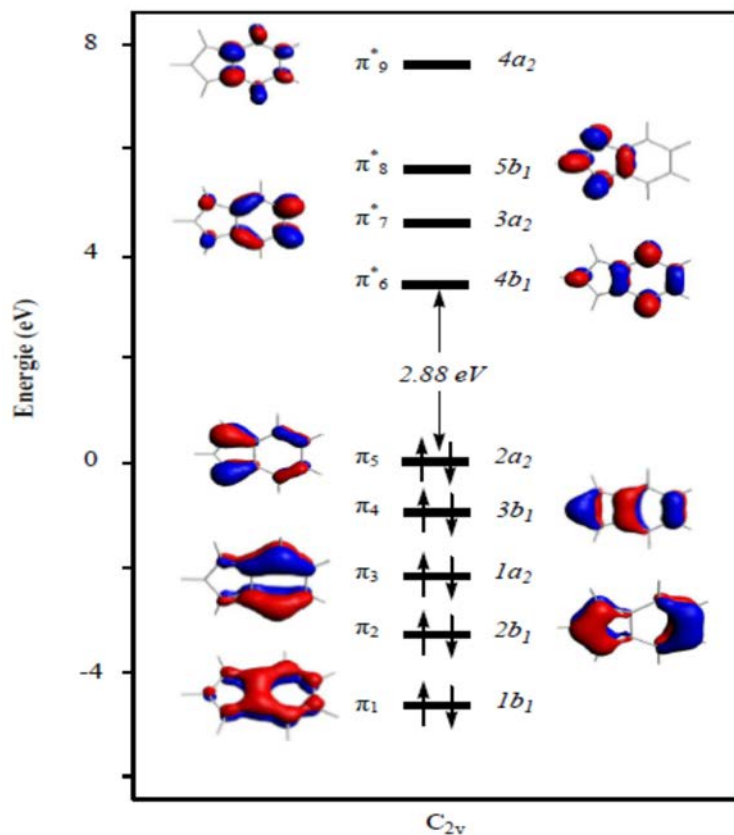


Figure 1 : Diagramme des OM de type π de l'anion indényle libre de symétrie (C_{2v}).

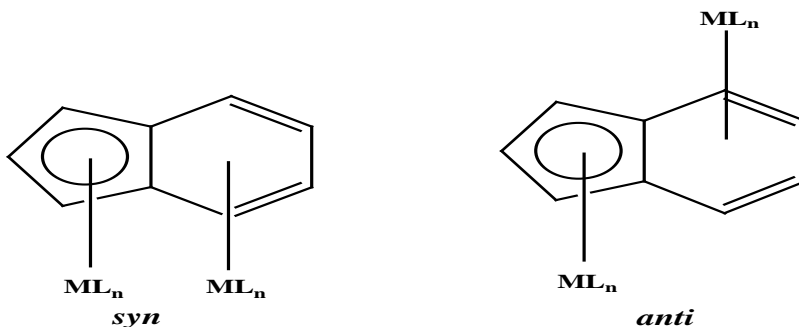
4. Les Complexes hétéro-bimétalliques $[(MCO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ et $[M(Cp)][M'(Cp)](Ind)$:

Les hétéro-bimétalliques en tant que classe de composés de chimie organométallique sont essentiellement des systèmes dissymétriques, ainsi, la dissymétrie joue un rôle considérable dans la communication électronique entre les métaux. La présence de deux centres métalliques au sein d'une molécule influence fortement à la fois ses propriétés physiques et sa réactivité [70–74], en particulier lorsqu'ils sont directement liés l'un à l'autre via des liaisons métal-métal dans des complexes métalliques mixtes [75]. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les complexes organométalliques hétéro-binucléaires de l'anion indényle $C_9H_7^-$ en tant qu'hydrocarbure polycyclique insaturé à 10 électrons π , il est isoélectronique avec le dianion du pentalène, du naphthalène et de l'azulène, ainsi il est généralement proche de l'anion cyclopentadiényle, qui sont des arènes polycycliques condensées représentant des excellents liens dans les espèces donneurs-accepteurs et présentant une délocalisation électronique et largement étudiés théoriquement [76-78]. Dernièrement la chimie organométallique du ligand indényle a fait l'objet d'un intérêt considérable en raison de son application potentielle en catalyse stéréosélective [79-81]. Récemment, les complexes binucléaires des métaux de transition des polyarènes ont été largement étudiés théoriquement afin d'approfondir leurs liaisons métal-métal et leurs modes de coordination [82-85].

Il convient de mentionner l'attention considérable qui a été accordé au cours des deux dernières décennies à l'étude des complexes mononucléaires $M(Ind)_2$ [86-106], inversement à ceux des hétéro-binucléaires $MM'(Ind)(L_3)(L'_2)$ ($M = Cr$, $M' = Rh, Ir$, $L = CO$, $L'_2 = (CO)_2$, $COD =$ cyclooctadiène, $COT =$ cyclooctatetraène, $NBD =$ norbornadiène) [107-109] et homobinucléaire comme $[Ru_2(Ind)(Cp)_2]^+$ [110] et $[Ru_2(Ind)(Cb)_2]^+$ ($Cb =$ cyclobutadiène) [111] et hétéro-binucléaire $[(Cp)Ru(Cb)Co](Ind)]^+$ [112], qui sont moins étudiés avec des structures caractérisées limitées comme ainsi que ceux des complexes sandwiches $M_2(Ind)_2$ [113-114], mais analysés en profondeur théoriquement [115]. Il est intéressant d'indiquer que le premier $[(Ind)Re(COD)Rh](Ind)$ hétéro-binucléaire incluant le ligand indényle a été synthétisé par Green et al [116,117]. Deux configurations pour les complexes binucléaires $M_2(Ind)(L_3)_2$ sont possibles. Pour la configuration anti, les deux métaux sont situés sur des côtés opposés du cycle indényle qui sont éloignés l'un de l'autre s'approchant de la configuration de 18- EVM sans une liaison

directe métal-métal correspondant aux métaux de transition tardives. Cependant, la configuration *syn* permet une liaison directe métal-métal pour compenser la déficience électronique pour les deux métaux, où les complexes correspondants sont les plus favorables pour les premiers métaux de transition. La variation des ligands auxiliaires tels que les tricarbonyles ou le cyclopentadiényle liés aux métaux ou l'état d'oxydation des métaux pourrait provoquer une variation substantielle des propriétés chimiques et physiques du système. C'est ce que nous nous efforcerons de démontrer dans le cadre de cette étude théorique.

Ensuite, nous rapportons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) une étude des complexes $MM'(Ind)(L_3)_2$ et $MM'(Ind)(L_3)(L_2)$ au moyen de BP86 et B3LYP ont une vision plus approfondie des tendances dans la structure électronique et la liaison de cette série de composés.



Shéma3 : les configurations *syn* et *anti* des fragments métalliques ML_n coordonnés au ligand indényle.

d 4.1-Complexes au NTE= 34

les complexes hétéro-binucléaires $[Rh(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ [118], $[Ir(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ [119] et $Pd(Allyl)Cr(CO)_3$ [120] à 34-TNE sont les rares espèces caractérisées de cette classe de composés. Les calculs DFT ont été effectués sur les configurations *syn* et *anti* des complexes mentionnés ci-dessus en plus de $[Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind)$, $[Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind)$ et $[Cr(CO)_3(Mn(CO)_3)](Ind)$ modèles hypothétiques. Pour les $[Rh(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$, $[Ir(CO)_2][Cr(CO)_3]$ et $[Pd(Allyl)Cr(CO)_3](Ind)$, l'état de spin singulet est obtenu plus stable que l'état triplet dans leurs configurations *syn* et *anti* (les structures triplets sont fortement défavorisées, donc elles ne sont pas discutées dans cette partie) (Tableau 1). Dans un tel mode de coordination, le ligand indényle donne 6 électrons π à l'atome métallique coordonnée au cycle C_5 et 4 électrons pour celui coordonnée au cycle C_6 . 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 [121] qui sont *anti*-(Cp*Fe)₂(η⁵,η⁵-C₈H₆) [122] et *syn* et *anti*-(CO)₃M)₂(η⁵, η⁵-C₈H₆) (M=Re,Mn)[123] et de l'azulène [M(CO)₃]₂Az (M = Cr, Mo,W) [124-128].

Le diagramme qualitatif décrivant les interactions orbitales entre le fragment (C₉H₇⁻) et le fragment bimétallique [L₃M-M'L₃] donné sur la Figure 2, 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 non-liante à haute énergie.

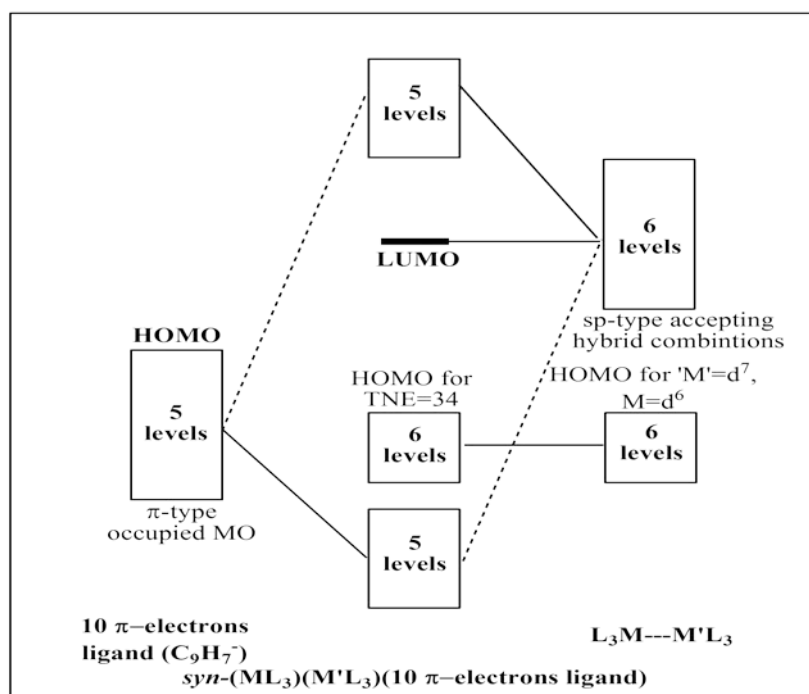


Figure 2 : Diagramme simplifié des OM pour les complexes [(ML₃)(M'L₃)] à NTE = 34 où le métal (M= d⁶) et (M' = d⁷).

Dans les deux composés $[\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et pour les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, les structures *syn* sont légèrement plus stables que celles d'*anti*. La préférence pour la configuration *syn* est due à la présence d'une interaction attractive M-M faible. Les structures optimisées correspondent à une coordination indényle complète, soit η^5 pour le cycle C_5 ou η^6 pour l'anneau C_6 , sur la base des distances de liaison Rh-C et Cr-C dans les plages 2.230-2.627 Å et 2.232-2.481 Å, respectivement dans $[\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et les distances de liaison Ir-C et Cr-C dans les gammes 2.276-2.660 Å et 2.233-2.484 Å dans $[\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, qui sont légèrement plus longues que celles expérimentales tels que rassemblés dans le Tableau 1. Une caractéristique commune de ces composés est la présence d'un grand écart énergétique HOMO-LUMO 2.16-2.20 et 3.33-3,31 eV obtenues respectivement par BP86 et B3LYP pour le premier et le second, suggérant une bonne stabilité chimique.

Les structures *syn* $[\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ présentent des distances métal-métal comparables ($\sim 3,18$ Å et $3,12$ Å ou $3,18$ et $3,22$ Å aux niveaux de BP86 ou B3LYP pour les complexes RhCr et IrCr, calculés légèrement plus longues que celles expérimentales de $3,08$ et $3,07$ Å, respectivement). De plus, ces deux structures présentent des tendances comparables en termes d'ordre de stabilité entre les isomères: Le gap HOMO-LUMO et les distances de liaison métal-indényle (Tableau 1) et le mode de coordination η^3 pour le cycle C_5 et η^4 pour le cycle C_6 de l'indényle.

Le diagramme moléculaire Kohn-Sham (Figure 6), du complexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ montre l'occupation de la liaison σ Rh-Cr et de son homologue σ^* composées de d_{z^2} et d_{xz} et conduisant à des interactions déstabilisantes. Ceci est cohérent avec la distance M-M optimisée de $3,184$ Å (BP86 et B3LYP) correspondant bien à la faible valeur de population de recouvrement calculée de $0,051$ (BP86), valeur pas du tout significative.

Pour le $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, montre un mode de coordination de type (η^5, η^4) dans ces deux conformations *syn* et *anti* du ligand indényle. La liaison Cr-Mn de $3,249$ Å (BP86 et B3LYP) est compatible avec l'existence de l'interaction de liaison de second ordre, qui devrait être considérée comme le donneur d'une paire isolée d'un centre Cr(0) à 18 électrons à son voisin Mn(I) à 16 électrons, en accord avec la valeur de population de recouvrement correspondante de $0,152$ (BP86). Malgré la distance de liaison Cr...Mn de $3,249$ Å (BP86 et B3LYP), le *syn* $[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ dans son état singulet est obtenu légèrement plus stable que l'*anti* de $3,9$ (BP86) ou $1,6$ kcal /mol (B3LYP) (même tendance obtenue pour les énergies relatives de

Gibbs libres) Présente un grand écart HOMO-LUMO de 1,67 (BP86) ou 3,09 eV (B3LYP) suggérant une bonne stabilité chimique.

L'occupation de la LUMO (36a'') $\sigma^*(M-M)$ antiliante devrait affaiblir ce type d'interaction, tandis que la HOMO (35a'') est une orbitale non-liante localisé sur le centre Cr. Cependant, pour la structure Pd(Ally)Cr(CO)₃, Dans sa conformation (*syn*), l'écart énergétique HOMO/LUMO est assez important de 2.08 (BP86) ou 3,27 eV (B3LYP), dans lequel le Pd est lié à l'anneau C₅ de manière η^1 et le Cr en entier η^6 . En outre, la distance de liaison Pd-Cr de 2,794Å (BP86) est comparable avec la valeur expérimentale de 2,754Å, en accord avec la valeur calculée de la population de recouvrement qui est de 0,361 et corroboré par l'occupation de l'orbitale liante $\sigma(Pd-Cr)$ (97a) et le dépeuplement de son homologue σ^* antiliante (99a) qui confirme la présence d'une liaison métal-métal comme présenté dans le diagramme d'OM. Cette interaction est considérée comme forte et une véritable liaison simple M-M donnant naissance à des centres métalliques Pd(I) et Cr(I) ayant des EVM de 16-/18-, respectivement.

Il convient de noter que la configuration *anti* est calculée moins stable de 9,0 (BP86) ou 8,4 kcal/mol (B3LYP) que la *syn*, conformément à l'ordre de stabilité obtenu par les énergies libres de Gibbs.

Pour les complexes [Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) et [Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind), la configuration *syn* est moins favorisée que l'*anti* car les Cp⁻ sont plus encombrants et moins flexibles que les unités [M(CO)₃]. 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. malgré l'existence de liaisons σ Rh-Cr et Ir-Cr mises en évidence par les distances de liaison de 3,209 et 3,190 (BP86) et la valeur calculée de la population de recouvrement qui est de 0,462 et 0,457 (BP86), respectivement. L'orbitale liante HOMO-2 (45a') et l'antiliante LUMO (47a') du diagramme d'OM pour les espèces [Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) montrées sur la Figure 6 mettent l'accent sur la liaison Rh-Cr. La réduction des espèces [Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) devrait affaiblir la liaison Rh-Cr, tandis que son oxydation ne devrait pas affecter cette liaison par rapport au caractère non liant de l'orbitale HOMO.

Pour toutes les structures ayant un nombre total d'électron égal à 34. La permutation entre les deux métaux conduit à des isomères moins stables, comme montré sur la Figure 4. A titre d'exemple ; la conformation *syn*-[Cr(CO)₃][Mn(CO)₃](Ind) où le chrome est coordonné au cycle C₆ en η^4 et le manganèse coordonné au cycle C₅ d'une manière η^4 est moins stable que la

conformation *syn* correspondant à la coordination du manganèse au cycle C₅ en η^3 et le chrome coordonné au cycle C₆ en η^4 de 18.9kcal/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 plus riche en électrons, et le métal le plus électronégatif se lie quant à lui au cycle pauvre en électrons.

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

	[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		[Pd(Allyl)][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)	<i>syn</i> (η^1, η^6) (C ₁) (S=0)	<i>anti</i> (η^3, η^6) (C ₁) (S=0)
(ΔHL) ₁ (BP86) (eV)	1.67	1.45	1.82	2.16	2.06	2.20	2.08	1.55
(ΔHL) ₂ (B3LYP)	3.09	2.23	3.19	3.33	2.58	3.31	3.27	2.59
ΔE ₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	3.9	0.0	3.6	0.0	5.5	0.0	9.0
ΔE ₂ (kcal/mol) (B3LYP)	0.0	1.6	0.0	2.5	0.0	1.5	0.0	8.4
ΔG ₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	3.3	0.0	1.9	0.0	6.5	0.0	10.5
ΔG ₂ (kcal/mol) (B3LYP)	0.0	2.8	0.0	3.1	0.0	2.8	0.0	4.1
M ₁ -M ₂ (BP86- B3LYP) (Å)	3.249-3.249	-	3.184-3.184 (3.077) ^a	-	3.123-3.220 (3.068) ^b	-	2.794-2.885 (2.754) ^c	-
M ₁ -C (Cycle C5) (Å)								
Moyenne	2.252	2.277	2.409(2.351) ^a	2.379	2.443(2.378) ^b	2.439(2.292) ^b	2.257(2.175) ^c	2.319
Intervalle	2.207-2.286	2.248-2.287	2.230-2.627 (2.189-2.576) ^a	2.265-2.534	2.276-2.660 (2.232-2.590) ^b	2.311-2.619 (2.242-2.340) ^b	2.257-3.521 (2.175-3.303) ^c	2.256-2.327
M ₂ -C(Cycle C6) (Å)								
Moyenne	2.299	2.351	2.337(2.270) ^a	2.290	2.338(2.266) ^b	2.285(2.263) ^b	2.311(2.271) ^c	2.267
Intervalle	2.203-2.403	2.199-2.548	2.232-2.481 (2.181-2.401) ^a	2.243-2.356	2.233-2.484 (2.217-2.420) ^b	2.245-2.332 (2.190-2.410) ^b	2.233-2.403 (2.220-2.330) ^c	2.219-2.327
Wiberg Index	0.152	-	0.051	-	0.049	-	0.361	-

^a Référence [118]

^b Référence [119]

^c Référence [120]

Tableau 2. Principales données calculées pour les complexes hétéro-binucléaires 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^4) (C _s) (S=0)	(η^3, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^2) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^4) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^4) (C _s) (S=1)	(η^5, η^4) (C _s) (S=2)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^4) (C _s) (S=1)	(η^5, η^4) (C _s) (S=2)
(ΔHL) ₁ (BP86)	0.77	-	-	0.18	-	-	0.76	-	-	0.20	-	-
(ΔHL) ₂ (B3LYP) (eV)	2.36	-	-	1.92	-	-	-	-	-	1.93	-	-
ΔE ₁ (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
ΔE ₂ (kcal/mol) (B3LYP)	17.7	9.0	0.0	8.7	11.8	15.1	19.3	21.7	24.3	18.6	0.0	12
ΔG ₁ (kcal/mol) (BP86)	5.9	8.1	8.6	10.6	0.0	10.2	11.6	15.0	16.7	4.4	0.0	8.0
ΔG ₂ (kcal/mol) (B3LYP)	2.0	2.8	3.4	9.2	0.0	12.3	16.3	17.0	18.0	15.1	0.0	9.1
M ₁ -M ₂ (BP86-B3LYP)(Å)	3.209-3.218	3.660-3.712	4.093-4.381	-	-	-	3.190-3.264	3.830-3.785	4.010-4.166	-	-	-
M ₁ -C (Cycle C5) (Å)												
Moyenne	2.434	2.472	2.365	2.347	2.400	2.391	2.492	2.530	2.508	2.375	2.420	2.406
Intervalle	2.102-2.794	2.090-2.873	2.126-2.605	2.246-2.535	2.165-2.653	2.244-2.471	2.154-2.855	2.121-2.952	2.149-2.868	2.201-2.562	2.167-2.671	2.211-2.500
M ₂ -C (Cycle C6) (Å)												
Moyenne	2.212	2.243	2.414	2.204	2.218	2.431	2.220	2.257	2.574	2.211	2.294	2.681
Intervalle	2.147-2.270	2.112-2.373	2.221-2.608	2.155-2.260	2.137-2.320	2.198-2.829	2.147-2.278	2.119-2.392	2.370-2.752	2.154-2.277	2.130-2.500	2.285-3.106
Wiberg Index	0.462	0.223	0.162	-	-	-	0.457	0.219	0.306	-	-	-

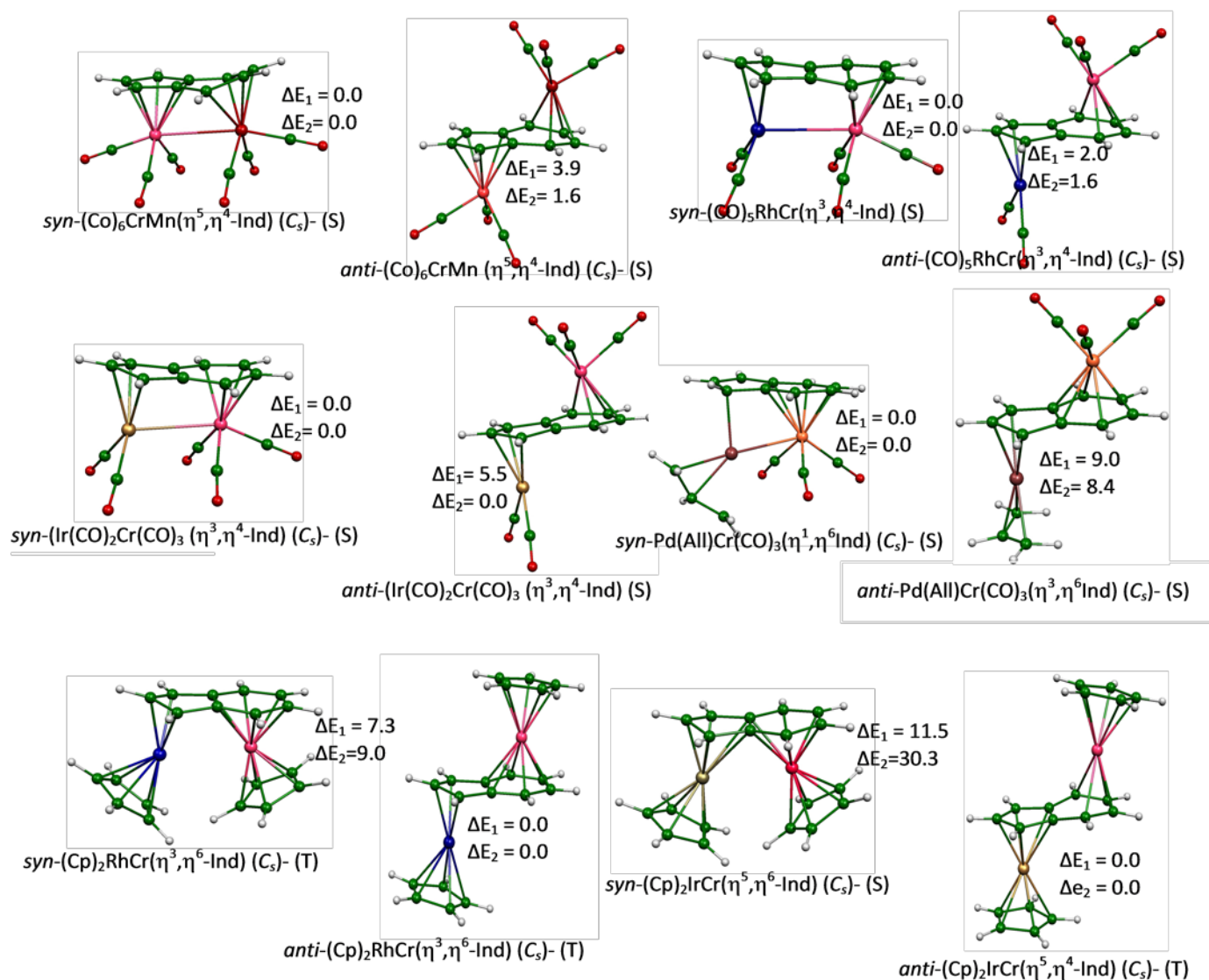


Figure 3 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE=34, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

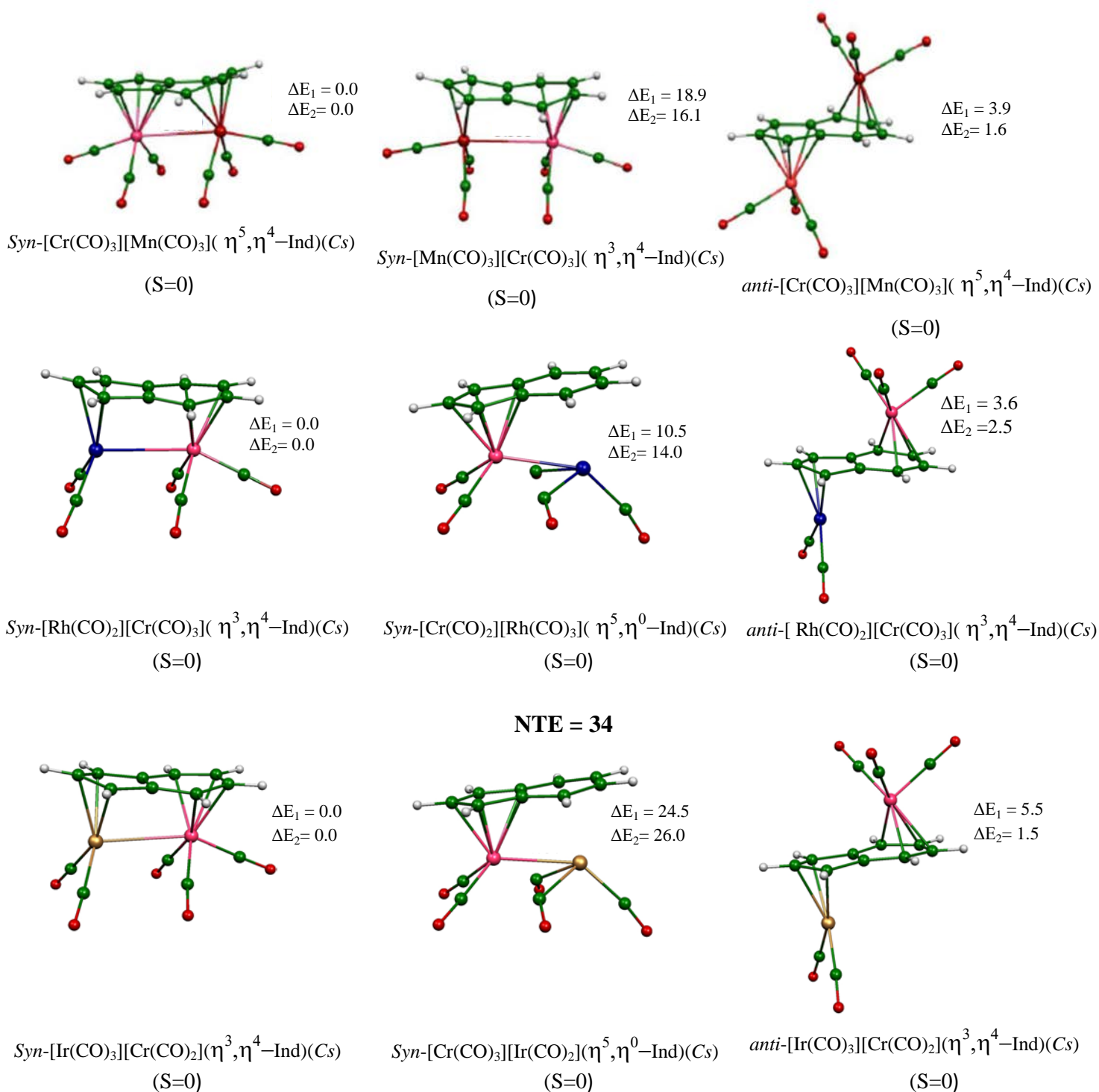


Figure 4: Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à 34-NTE avec les conformations (*syn*) et (*anti*) après permutation. Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

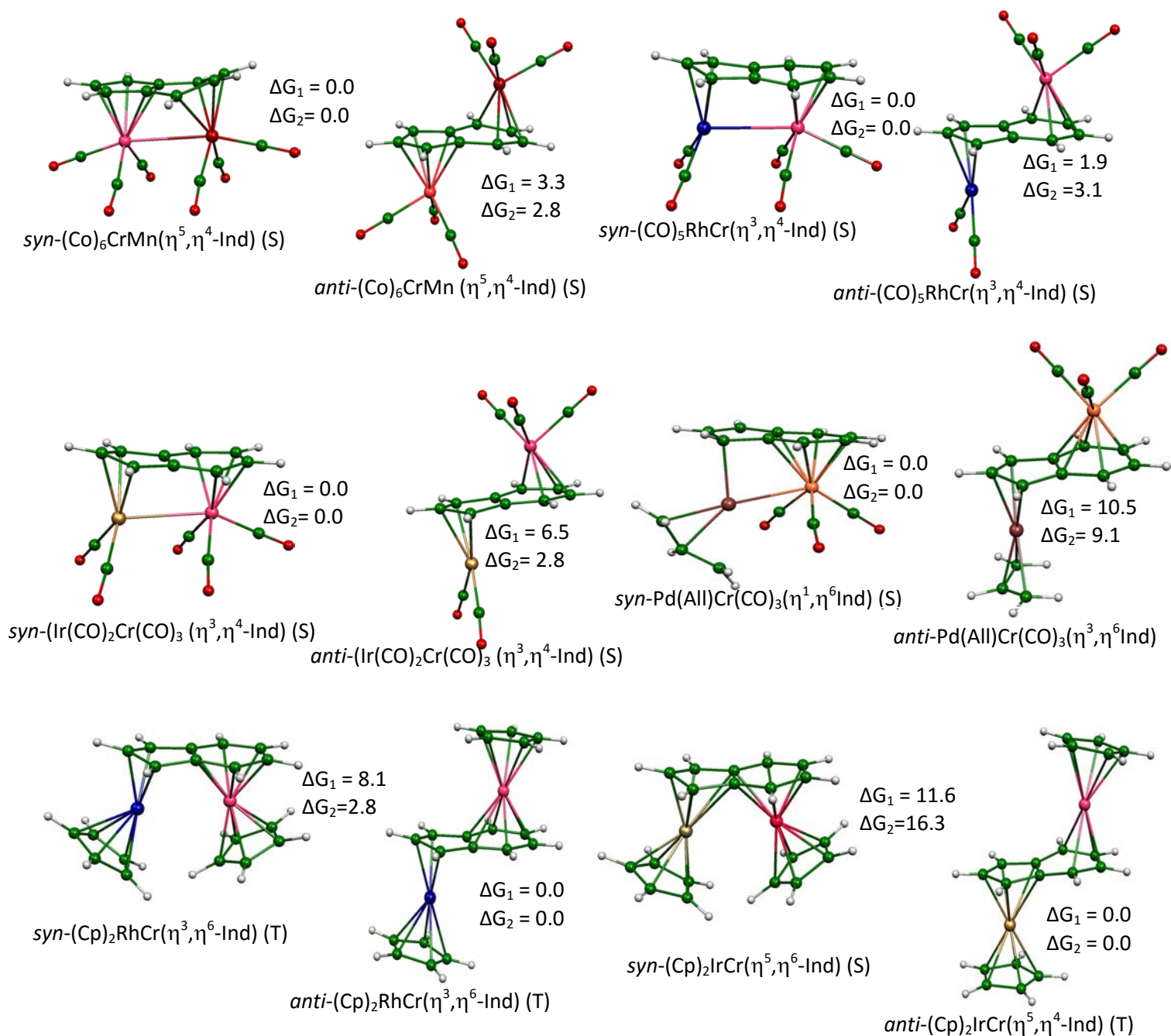


Figure 5 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE=34, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies de Gibbs ΔG_1 et ΔG_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

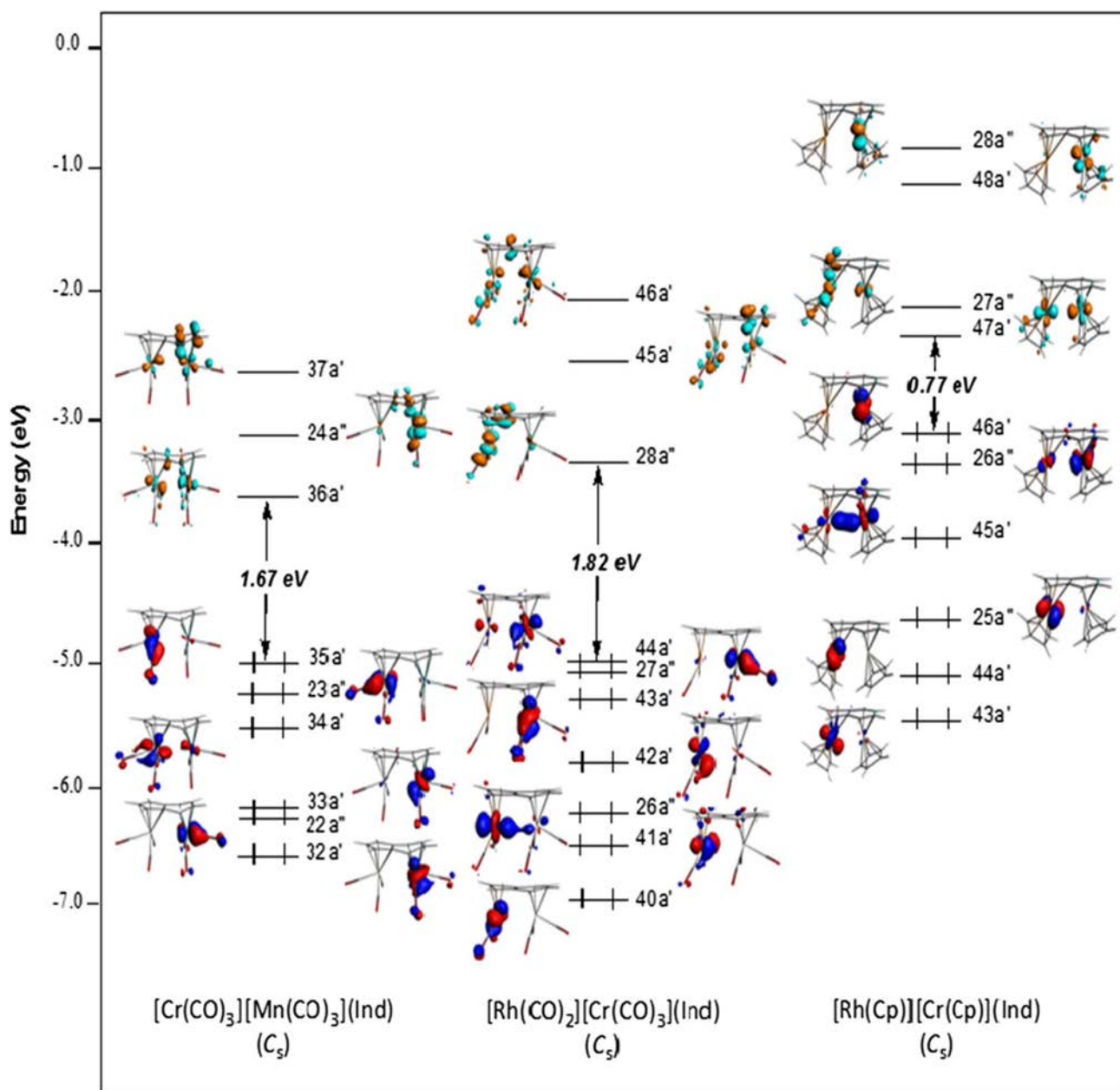


Figure 6 : Diagramme des OM des complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Ind})$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Rh}(\text{Cp})][\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$ en symétrie (C_s).

4.2- Complexes aux NTE > 34 (36 et 38)

NTE = 36 :

Jusqu'à présent, aucun exemple expérimental de NTE=36 n'est connu, cependant, seuls deux exemples hypothétiques sont envisagés pour ce décompte électronique, à savoir $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3](\text{ind})$ et $[\text{Fe}(\text{Cp})\text{Co}(\text{Cp})](\text{Ind})$, dans lequel les atomes métalliques sont été coordonnés de façon (η^5, η^4) au ligand indényle comme le montre la Figure 7 et le Tableau 3. Ainsi, l'ajout formel de 2 électrons à une espèce d'électrons de NTE=34 devrait en principe entraîner l'annulation du déficit en électrons (en supposant des situations en couche fermée). Cependant, un tel processus devrait être associé à l'occupation d'une OM particulière associée à cette déficience électronique. Ce n'est pas ce qui se passe dans la LUMO de l'espèce de NTE=34 (Figure 6) qui est occupée, avec un écart HOMO-LUMO résultant modéré (Tableau 1). Ces orbitales sont antiliantes M-M et le résultat est un excentrage plus marqué de l'atome métallique vers les atomes de carbone externes de l'indényle. Ainsi, lorsque l'on passe de NTE=34 à NTE=36, la séparation internucléaire augmente à l'état singulet pour la configuration *syn*, qui se trouve moins stable que l'*anti*.

Dans le cas du complexe *anti*- $[\text{Fe}(\text{Cp})\text{Co}(\text{Cp})](\text{Ind})$, l'état singulet se révèle être l'état fondamental avec une différence d'énergie assez considérable avec l'isomère triplet aux niveaux de BP86 et B3LYP (13,2 (BP86) ou 6,9 kcal / mol (B3LYP)) ; De plus, une tendance similaire est obtenue pour l'énergie libre relative de Gibbs.

La séparation internucléaire M...M calculée supérieure à 3,8 Å est cohérente avec les indices de Wiberg correspondants (Tableau 3) corroborant l'absence d'interaction de liaison M-M.

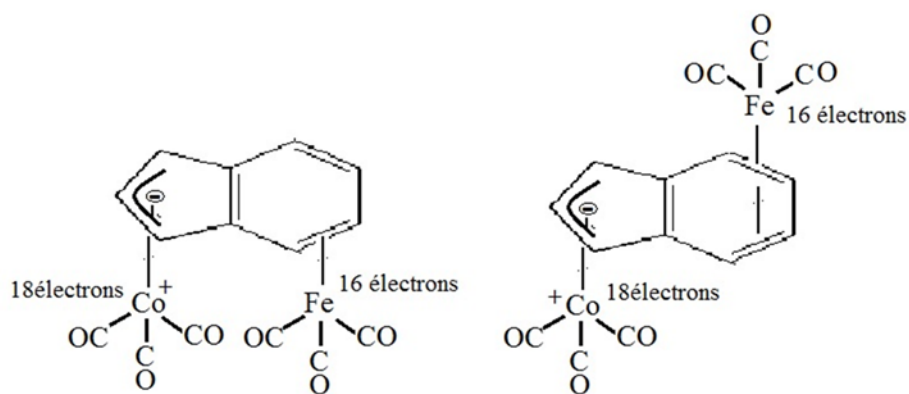
Pour les structures optimisées du complexe $[\text{Fe}(\text{Cp})\text{Co}(\text{Cp})](\text{Ind})$, dans chacune des fragments $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ et $\text{Co}(\text{Cp})^+$, le centre métallique satisfait la règle des 18 électrons pour les configurations *syn* et *anti* conformément à la présence d'un grand écart HOMO-LUMO et ils ne nécessitent pas de liaison directe métal-métal.

NTE=38:

Les complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Co}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Co}(\text{Cp})\text{Ni}(\text{Cp})](\text{Ind})$ comme exemples à NTE=38 sont traités pour ce décompte électronique. Leurs diagrammes d'OM entraînent l'occupation des orbitales antiliantes métal-ligand LUMO+1 et LUMO+2 pour les espèces à

NTE=34 dans l'état singulet comme le montre la Figure 6, conduisant à une décoordination partielle du ligand indényle, où les centres métalliques sont excentrés vers les atomes de carbone externes des cycles C₅ et C₆. Pour les deux fonctionnelles et les deux espèces [Fe(CO)₃Co(CO)₃](Ind) et [Co(Cp)Ni(Cp)](Ind).

L'énergie la plus basse est trouvée pour la configuration *anti* dans son état singulet pour [Fe(CO)₃Co(CO)₃](Ind), mais dans son état triplet pour [Co(Cp)Ni(Cp)](Ind). La situation de liaison de [Fe(CO)₃Co(CO)₃](Ind) résultante (Tableau 4 et Figure 7) peut être illustré par les formules canoniques de Lewis montrées sur le Schéma 4 pour les configurations *syn* et *anti*, dans laquelle le Fe(0) et le Co(I) atteignent des EVM de 18-/16-, respectivement dans les structures singulet, tandis que dans les structures triplets, les centres Fe(I) et Co(0) ayant des EVM de 17-. Cependant pour les espèces [Co(Cp)Ni(Cp)](Ind), les modes de coordination η^5 et η^2 sont adoptés par les anneaux C₅ et C₆ liés aux centres Co et Ni, respectivement obtenus par les méthodes BP86 et B3LYP. La configuration *anti* dans son état triplet est obtenue comme le minimum global se situant plus basse en énergie que les configurations singulet et triplets des conformations *syn* et *anti*, comme le montre clairement le Tableau 4.



Shéma 4 : Les formules canoniques de Lewis pour les structures sigulets *syn* et *anti* [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind)

NTE=40:

Les structures optimisées à NTE=40 ne présentent pas de coordination entre les unités ML_3 et le ligand indényle en raison de l'occupation des orbitales antiliantes M-Indényle.

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes hétéro-binucléaires à NTE = 36.

Hapticité et symétrie moléculaire	[Fe(Cp)][Co(Cp)](Ind)			
	NTE=36			
	<i>syn</i>		<i>anti</i>	
	(η^5, η^4) (C_s) (S=0)	(η^5, η^4) (C_s) (S=1)	(η^5, η^4) (C_s) (S=0)	(η^5, η^4) (C_s) (S=1)
$(\Delta HL)_1$ (BP86) (eV)	1.04	-	1.13	-
$(\Delta HL)_2$ (B3LYP)	3.73	-	3.42	-
ΔE_1 (Kcal/mol) (BP86)	4.5	13.8	0.0	13.2
ΔE_2 (kcal/mol) (B3LYP)	10.5	22.8	0.0	6.9
ΔG_1 (kcal/mol) (BP86)	2.0	15.3	0.0	7.2
ΔG_2 (kcal/mol) (B3LYP)	5.3	12.6	0.0	5.5
M_1 - M_2 (BP86- B3LYP) (Å)	4.108- 4.098	3.830- 4.155	-	-
M_1 -C (Cycle C5) (Å)				
Moyenne	2.100	2.101	2.105	2.102
Intervalle	2.056-2.136	2.021-2.187	2.065-2.127	2.054-2.154
M_2 -C (CycleC6) (Å)				
Moyenne	2.334	2.252	2.310	2.215
Intervalle	1.977-2.920	2.061-2.443	2.000-2.809	2.125-2.305
Wiberg Index	0.052	0.185	-	-

Tableau 4 : Principales données calculées pour les complexes hétéro-binucléaires à NTE = 38.

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)
(ΔHL) ₁ (BP86) (eV)	0.70	-	-	0.78	-	-	0.42	-	-	0.45	-	-
(ΔHL) ₂ (B3LYP)	3.34	-	-	1.92	-	-	1.68	-	-	1.72	-	-
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)	17.5	10.23	16.8	16.9	0.0	17.6	24.2	2.4	8.1	14.4	0.0	7.2
ΔG ₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	4.6	36.6	3.7	10.9	48.4	2.8	5.1	21.7	3.0	0.0	18.7
ΔG ₂ (kcal/mol)(B3LYP)	11.5	7.9	10.3	0.0	8.5	16.0		-	-	11.1	0.0	
M ₁ -M ₂ (BP86- B3LYP) (Å)	4.713- 2.784	4.764- 4.924	4.353- 5.036	-	-	-	4.338- 4.274	4.303- 4.308	4.209- 4.308	-	-	-
M ₁ -C (Cycle C5) (Å)												
Moyenne	2.509	2.357	2.940	2.251	2.356	2.969	2.115	2.171	2.171	2.164	2.180	2.331
Intervalle	2.086- 2.965	2.137- 2.617	2.313- 3.414	2.079- 2.442	2.151- 2.595	2.330- 3.448	2.072- 2.217	2.001- 2.355	2.001- 2.355	2.006- 2.609	2.098- 2.329	2.150- 2.454
M ₂ -C (Cycle C6) (Å)												
Moyenne	3.158	3.077	2.858	2.785	3.246	2.869	2.682	2.682	2.682	2.587	2.089	2.125
Intervalle	2.567- 3.716	2.307- 3.952	2.280- 3.396	2.149- 3.377	2.540- 3.899	2.274- 3.418	2.015- 3.330	2.015- 3.330	2.015- 3.330	2.017- 3.135	2.089- 2.987	2.125- 2.909
Wiberg Index	0.196	0.018	0.057	-	-	-	0.213	0.100	0.202	-	-	-

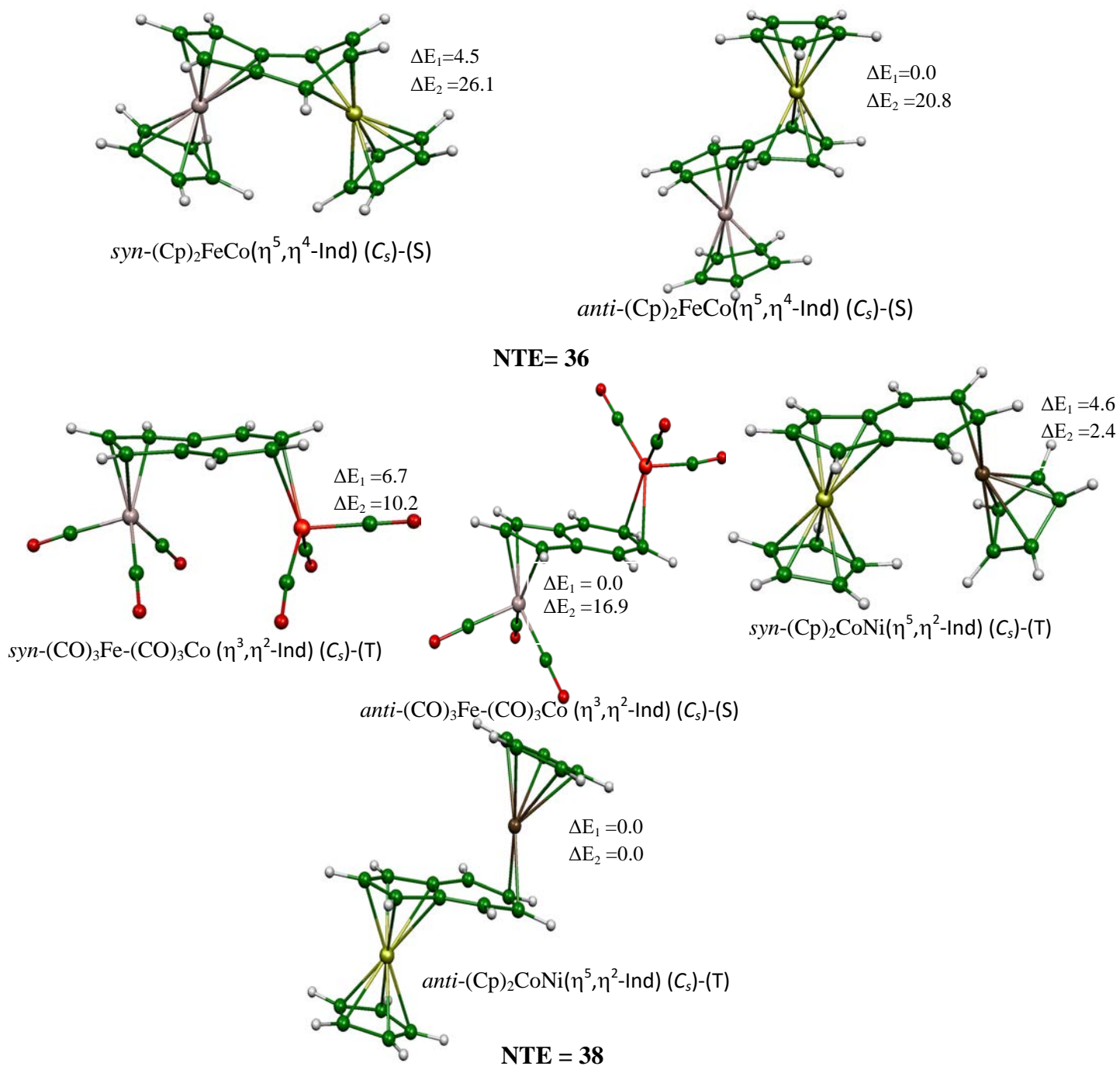


Figure 7 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE>34, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

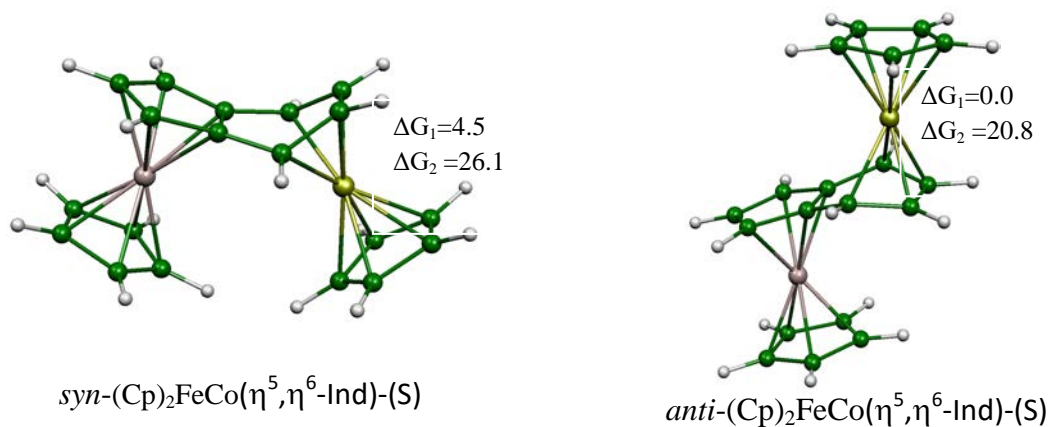


Figure 8 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE=36, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies de Gibbs ΔG_1 et ΔG_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

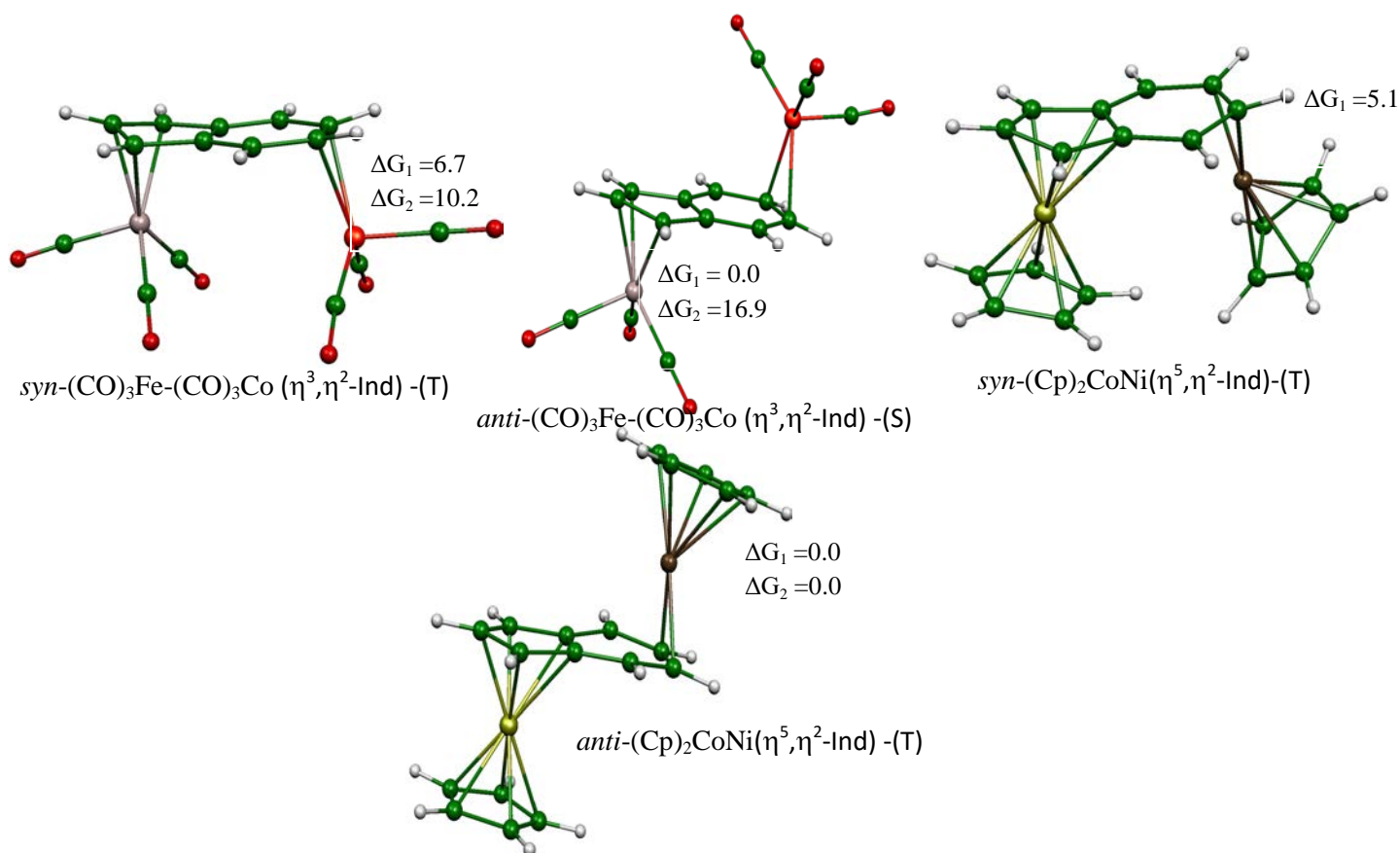


Figure 8 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE=38, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies de Gibbs ΔG_1 et ΔG_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.

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

L'étude de la série de modèles hypothétiques ayant des NTE < 34 va nous permettre de voir s'il y a une possibilité de créer des liaisons M-M dans ces composés dits pauvres en électrons, par dépeuplement des OM métalliques du bloc d des complexes stables à 34 électrons. 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 9 et 10 les structures optimisées de symétrie (C_s) aux NTE de 32, 30 et 28.

NTE=32

Passer de 34 à NTE=32 entraîne le dépeuplement des HOMO des 34-TNE (Figure 6). Dans les complexes $[V(CO)_3Cr(CO)_3](Ind)$ et $[Cr(Cp)Mn(Cp)](Ind)$, cette orbitale est une orbitale de type d non liante. Son caractère non-liant n'affecte pas la liaison métallique M-M et n'est pas suffisant pour créer une simple liaison π afin que l'état du triplet soit l'état fondamental dans les deux configurations *syn* et *anti* et pour les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP. Vraiment, c'est ce qui s'est passé, où la configuration *syn* est obtenue comme la structure d'énergie la plus basse dans son état triplet (Tableau 5), mais les distances M-M restent longues dans les deux *syn*- $[V(CO)_3Cr(CO)_3](Ind)$ (3.068 et 3.149 Å (BP86) ou 3.3106 et 3.318 Å (B3LYP) pour singulet et triplet, respectivement) et *syn*- $[Cr(Cp)Mn(Cp)](Ind)$ (2.910 et 3.218 Å (BP86) ou 3.337 et 3.444 Å (B3LYP) respectivement pour le singulet et le triplet).

Pour les deux complexes *syn*- $[V(CO)_3Cr(CO)_3](Ind)$ et *syn*- $[Cr(Cp)Mn(Cp)](Ind)$, les écarts HOMO-LUMO calculés sont faibles (0,53 et 0,41 eV, respectivement) et les plus basses OM inoccupées sont mieux décrites comme étant des orbitales métalliques non liantes plutôt qu'antiliantes. De même, les énergies libres de Gibbs suivent les mêmes tendances que les énergies relatives entre les isomères.

NTE=30

Passer formellement de 32 à 30-NTE entraîne le dépeuplement des HOMO des espèces à 32-NTE ou le dépeuplement successif des HOMO et HOMO-1 des espèces à couche fermée à 34 électrons (Figure 6), où les complexes $[\text{Ti}(\text{CO})_3\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{V}(\text{Cp})\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$ sont pris en compte pour ce décompte électronique. Dans les structures $[\text{Ti}(\text{CO})_3\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{V}(\text{Cp})\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$, l'état du triplet dans sa configuration *syn* correspond à l'énergie la plus basse aux niveaux de calcul BP86 et B3LYP. Dans chaque cas, les deux orbitales dépeuplées sont presque non-liantes, de sorte que cette situation ne génère pas un écart HOMO-LUMO significatif. En effet, dans les deux cas $[\text{Ti}(\text{CO})_3\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{V}(\text{Cp})\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$, l'état triplet de la configuration *syn* s'avère être l'état fondamental au BP86 et au B3LYP ainsi que les énergies libres de Gibbs.

Aux deux niveaux de calcul, les états de quintuplet se révèlent être relativement plus élevés en énergie que l'état fondamental, tandis que les états singulets de la configuration *anti* sont fortement défavorisés. Par conséquent, la distance métallique M-M diminue de manière significative des complexes à 32-NTE à ceux du 30-NTE à l'état singulet, en accord avec la diminution des rayons des métaux, mais les structures correspondantes se trouvent moins stables que celles des triplets.

NTE=28

Le NTE=28 est le décompte électronique le plus faible des espèces étudiées correspondant aux complexes $[\text{Sc}(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Ti}(\text{Cp})\text{V}(\text{Cp})](\text{Ind})$. Clairement, pour ce décompte, la configuration *syn* dans son état singulet est largement calculée plus stable que l'*anti*, comme rassemblé dans le Tableau 7. Pour les deux espèces $[\text{Sc}(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{Ti}(\text{Cp})\text{V}(\text{Cp})](\text{Ind})$, la configuration *anti* se trouve plus élevée en énergie que la *syn* quel que soit l'état de spin.

En effet, avec deux électrons de moins que 30-NTE, la combinaison π^* du bloc d est dépeuplée à l'état singulet. Son faible caractère antiliant ne modifie pas significativement la force de liaison métal-métal et les écarts HOMO-LUMO résultants sont plutôt faibles obtenus par BP86, mais restent importants par B3LYP. On peut observer l'allongement de la distance de liaison M-M pour les états triplet et quintuplet en raison de l'occupation de l'OM antiliante $\pi^* \text{M-M}$.

Les valeurs des populations de recouvrement WBI de 0,641 et 1,225 pour les espèces *syn*-[Sc(CO)₃Ti(CO)₃](Ind) et *syn*-[Ti(Cp)V(Cp)](Ind) à couche fermée prédisent la présence d'une double liaison Sc-Ti et triple liaison Ti-V correspondant à des distances relativement courtes de 2,885 et 2,629 (BP86) ou 2,888 et 2,619 (B3LYP), respectivement, conduisant à la fois les métaux Sc(I) et Ti(0) à atteindre la configuration EVM de 16-/16-, et à Ti(I) et V(II) de configuration EVM de 18- /18-, dans ce dernier.

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 C₅, alors que Ti se coordine au cycle moins riche en électrons qui est le cycle C₆.

Tableau 5 : Principales données calculées pour les complexes hétéro-binucléaires à NTE < 34.

Hapticité et symétrie moléculaires	[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^5, η^6) (C _s) (S=1)	(η^3, η^4) (C _s) (S=2)	(η^5, η^4) (C _s) (S=0)	(η^5, η^6) (C _s)(S=1)	(η^3, η^4) (C _s) (S=2)
(Δ HL) ₁ (BP86)	0.53	-	0.68	-	0.41	-	-	0.29	-	-
(Δ HL) ₂ (B3LYP)	2.17	-	2.03	-	2.71	-	-	2.10	-	-
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)	4.2	0.0	5.3	2.6	38.2	0.0	12.0	25.6	8.5	4.5
ΔG_1 (kcal/mol) (BP86)	1.6	0.0	0.4	2.1	17.3	0.0	12.7	26.1	2.5	5.1
ΔG_2 (kcal/mol)(B3LYP)	3.8	0.0	4.9	2.5	31.0	0.0	10.1	15.6	5.5	6.8
M ₁ -M ₂ (BP86- B3LYP) (Å)	3.068-3.106	3.149-3.318	-	-	2.910-3.337	3.218-3.444	3.471-3.450	-	-	-
M ₁ -C (Cycle C5)(Å)										
Moyenne	2.408	2.464	2.345	2.345	2.298	2.342	2.283	2.206	2.225	2.302
Intervalle	2.341-2.501	2.318-2.621	2.328-2.370	2.328-2.370	2.097-2.521	2.046-2.657	2.190-2.330	2.162-2.278	2.143-2.322	2.269-2.635
M ₂ -C(Cycle C6)(Å)										
Moyenne	2.332	2.342	2.302	2.302	2.207	2.184	2.164	2.145	2.149	2.150
Intervalle	2.229-2.489	2.220-2.523	2.237-2.409	2.237-2.409	2.089-2.384	2.091-2.324	2.097-2.259	2.119-2.181	2.114-2.205	2.128-2.192
Wiberg index	0.101	0.092	-	-	0.191	0.139	0.112	-	-	-

Tableau 6 : Principales données calculées pour les complexes hétéro-binucléaires à NTE < 34.

Hapticité et symétrie moléculaires	[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)
(Δ H _L) ₁ (BP86) (eV)	0.44	-	-	0.20	-	-	0.42	-	-	0.12	-	-
(Δ H _L) ₂ (B3LYP)	1.2	-	-	0.58	-	-	2.08	-	-	1.34	-	-
Δ E 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
Δ E ₂ (Kcal/mol)(B3LYP)	9.6	0.0	5.1	40.3	7.5	6.4	31.3	0.0	5.6	44.9	3.1	3.5
Δ G ₁ (kcal/mol) (BP86)	2.8	0.0	12.5	17.8	8.8	14.0	9.4	0.0	6.7	24.4	4.7	1.4
Δ G ₁ (kcal/mol) (BP86)	5.9	0.0	7.0	19.0	6.7	8.1	18.2	0.0	7.0	33.8	5.0	4.2
M ₁ -M ₂ (BP86-B3LYP) (Å)	2.720- 2.974	2.915- 3.042	3.338- 3.461	-	-	-	2.664- 2.599	2.813- 2.662	3.163- 3.220	-	-	-
M ₁ -C (Cycle C5)(Å)												
Moyenne	2.438	2.464	2.567	2.376	2.399	2.429	2.250	2.250	2.387	2.187	2.337	2.343
Intervalle	2.390- 2.506	2.415- 2.535	2.366- 2.766	2.349- 2.382	2.384- 2.423	2.398- 2.461	2.160- 2.363	2.160- 2.364	2.244- 2.538	2.165- 2.225	2.326- 2.354	2.318- 2.381
M ₂ -C(Cycle C6)(Å)												
Moyenne	2.372	2.397	2.394	2.376	2.362	2.361	2.209	2.220	2.247	2.162	2.212	2.600
Intervalle	2.327- 2.501	2.318- 2.526	2.305- 2.548	2.292- 2.454	2.312- 2.461	2.308- 2.460	2.161- 2.283	2.161- 2.283	2.124- 2.431	2.121- 2.228	2.134- 2.280	2.134- 2.265
Wiberg Index	0.547	0.258	0.082	-	-	-	0.792	0.830	0.136	-	-	-

Tableau 7 : Principales données calculées pour les complexes hétéro-binucléaires à NTE < 34.

Haptacité et symétrie moléculaires	[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)
(ΔHL) ₁ (BP86) (eV)	0.53	-	-	0.13	-	-	0.35	-	-	0.24	-	-
(ΔHL) ₂ (B3LYP)	1.52	-	-	1.49	-	-	2.08	-	-	1.34	-	-
ΔE (Kcal/mol)(BP86)	0.0	3.8	10.7	18.1	10.4	12.9	0.0	4.7	5.7	19.8	5.2	5.7
ΔE (Kcal/mol)(B3LYP)	0.0	2.6	3.0	12.3	5.0	1.1	0.0	9.6	6.0	16.9	10.0	4.0
ΔG ₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	5.2	19.5	27.5	23.6	22.1	0.0	5.2	6.6	18.7	6.0	6.0
ΔG ₁ (kcal/mol) (BP86)	0.0	4.1	6.2	15.0	12.1	3.8	0.0	7.0	5.1	14.2	8.3	3.9
M ₁ -M ₂ (BP86-B3LYP) (Å)	2.858- 2.884	2.916- 2.959	3.258- 3.362	-	-	-	2.629- 2.619	2.783- 3.238	3.164- 3.349	-	-	-
M ₁ -C (cycle C5)(Å)												
Moyenne	2.521	2.592	2.688	2.496	2.498	2.515	2.339	2.406	2.445	2.274	2.341	2.417
Intervalle	2.491- 2.556	2.529- 2.676	2.508- 2.865	2.470- 2.529	2.483- 2.521	2.509- 2.525	2.312- 2.383	2.266- 2.546	2.302- 2.586	2.120- 2.491	2.336- 2.348	2.381- 2.456
M ₂ -C (cycle C6)(Å)												
Moyenne	2.447	2.453	2.462	2.408	2.416	2.418	2.253	2.313	2.323	2.238	2.253	2.268
Intervalle	2.397- 2.546	2.403- 2.521	2.389- 2.578	2.349- 2.481	2.364- 2.519	2.366- 2.521	2.179- 2.307	2.210- 2.480	2.213- 2.521	2.179- 2.411	2.189- 2.325	2.191- 2.347
Wiberg Index	0.641	0.450	0.167	-	-	-	1.225	0.716	0.330	-	-	-

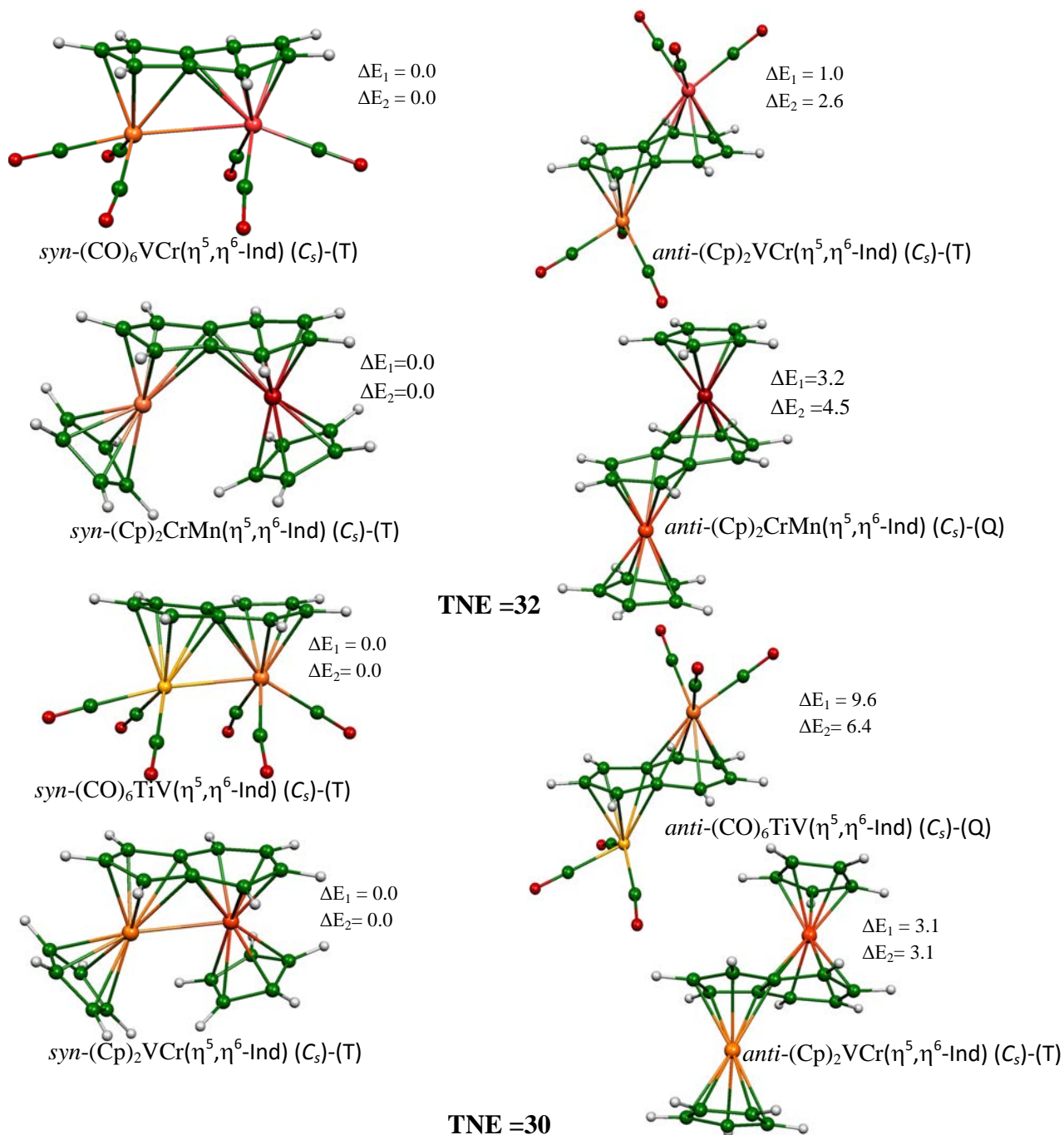
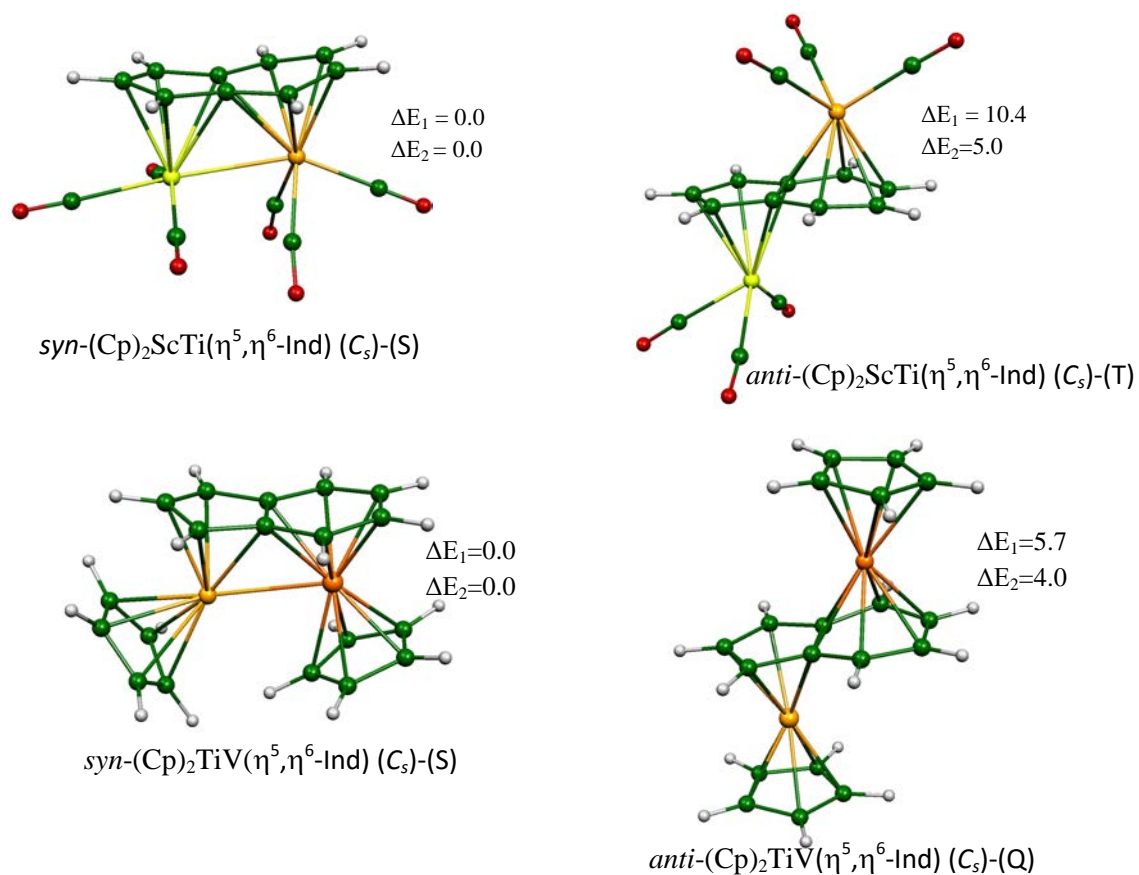


Figure 9 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE<34, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol.



TNE = 28

Figure 10 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE=28, 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.

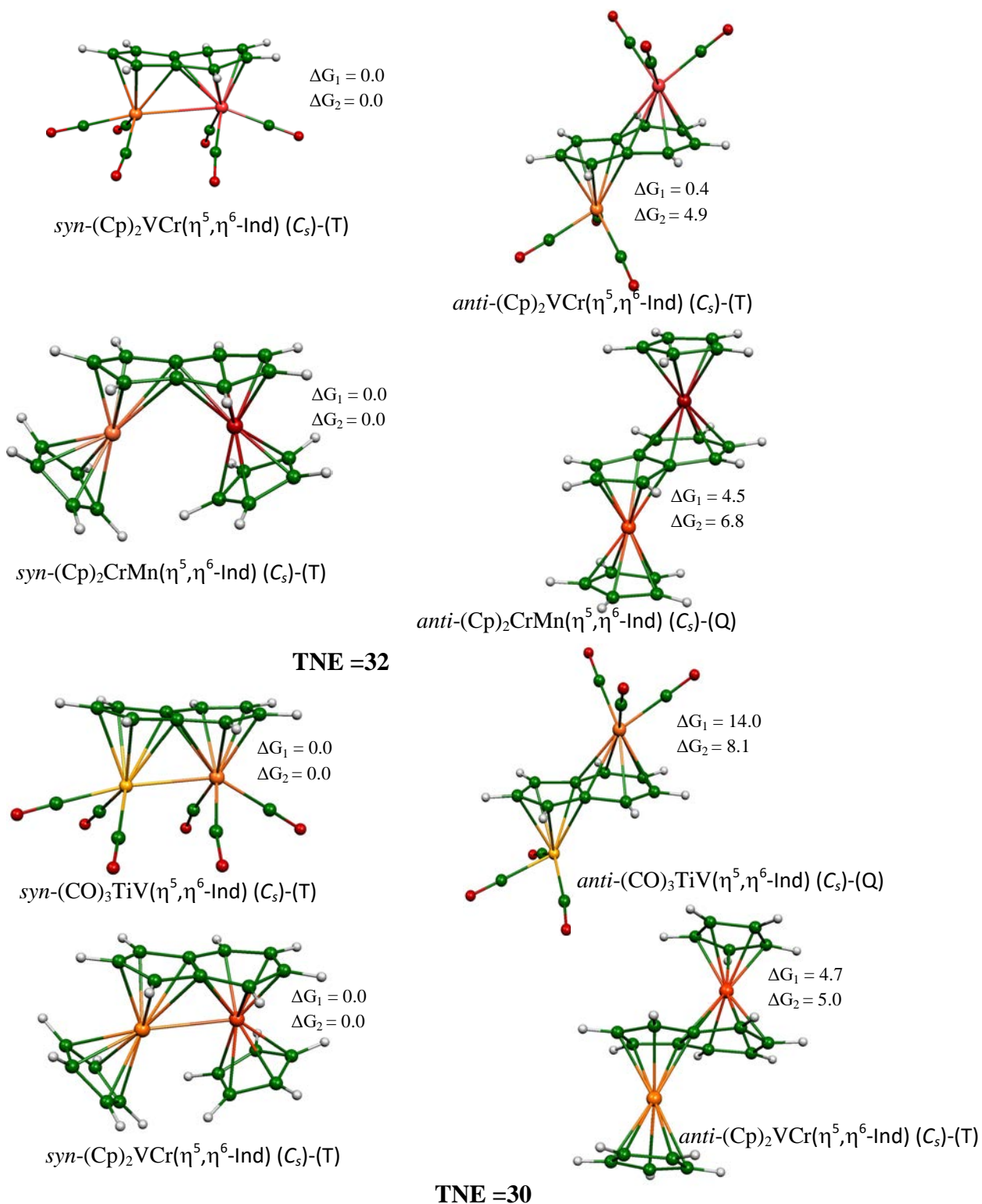
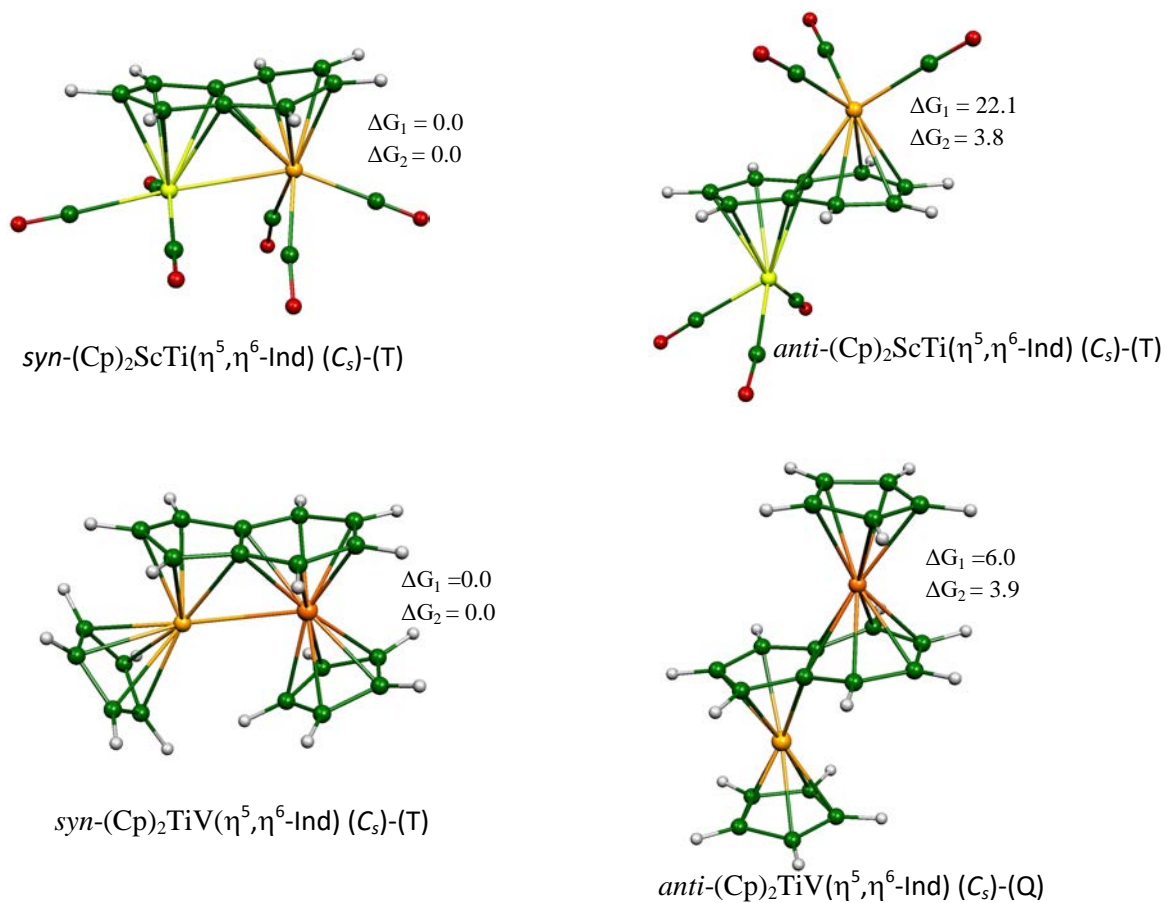


Figure 11 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE<34, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies de Gibbs ΔG_1 et ΔG_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol



TNE =28

Figure 12 : Structures optimisées des complexes hétéro-binucléaires à NTE = 28, avec les conformations (*syn*) et (*anti*). Les énergies de Gibbs ΔG_1 et ΔG_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol

5. Conclusion

Des calculs DFT avec du GGA BP86 et les fonctionnelles hybrides B3LYP ont été effectués sur une série de composés hétéro-bimétalliques de type $(\text{Cp})_2(\text{Ind})\text{MM}'$, $(\text{CO})_6(\text{Ind})\text{MM}'$ et $(\text{CO})_5(\text{Ind})\text{MM}'$ (Ind = Indényle). La flexibilité du ligand indényle liée à l'hapticité des métaux favorise la possibilité d'existence de plusieurs isomères d'énergie comparables et de leur interconversion en solution.

La liaison de composés connus a été rationalisée, ainsi que les composés hypothétiques qui devraient être suffisamment stables pour être isolés. Selon le nombre d'électrons et la nature des métaux, diverses hapticités sont adoptées par le ligand indényle ($\eta^5\text{-}\eta^6$, $\eta^5\text{-}\eta^4$, $\eta^3\text{-}\eta^6$, $\eta^3\text{-}\eta^4$, $\eta^5\text{-}\eta^2$ et $\eta^3\text{-}\eta^2$).

En fonction du nombre total d'électrons de valence (NTE) variant de 28 à 38 et du ligand auxiliaire, les structures électroniques et moléculaires et la liaison métal-métal de cette grande famille de composés ont été analysées. Les configurations *syn* et *anti* sont possibles pour les complexes binucléaires étudiés, qui sont liés à la nature métallique, où la plupart des contraintes stériques du ligand Cp semblent contrôler sa disposition spatiale.

Les structures dont le nombre d'électrons est inférieur à 34-TNE, la liaison métal-métal est en concurrence avec la liaison métal-indényle, où la liaison M-L est souvent largement préférée plus que M-M selon la façon dont les électrons dans la liaison M-M sont attribués. Le fait que les deux atomes des métaux sont différents avec des états d'oxydation différents confère à ces systèmes une polarité de la liaison métal-métal en accord avec l'électronégativité des métaux. La communication électronique entre deux centres métalliques dans les espèces où aucune liaison métal-métal n'est présente est également étudiée favorisant la configuration *anti*. Nos résultats théoriques ont montré que le métal le moins électronégatif se lie au cycle C_5 , alors que le métal le plus électronégatif se lie quant à lui au cycle C_6 .

Pour le $[\text{M}(\text{CO})_2][\text{M}'(\text{CO})_3](\text{Ind})$ et $[\text{M}(\text{CO})_3][\text{M}'(\text{CO})_3](\text{Ind})$ de 34-TNE, la configuration *syn* est légèrement préférée que l'*anti*, permettant quelques interactions de liaison métal-métal. Tandis que pour les espèces $[\text{MCp}][\text{M}'\text{Cp}](\text{Ind})$ avec le même NTE=34, la configuration *syn* est défavorisée pour des raisons stériques des ligands Cp.

Details des calculs

Les calculs DFT ont été effectués à l'aide de la version 2014.01 du programme Amsterdam Density Functional (ADF) développé par Baerends et ses collaborateurs [129]. L'ensemble de base ADF TZP standard a été utilisé, c'est-à-dire un ensemble de base orbitale de type Slater triple $-\zeta$ pour les couches de valence, augmenté de fonctions de polarisation simple $-\zeta$ (2p pour H, 3d pour C, 4p pour les métaux de première rangée, 5p pour le métal Rh et 6p pour Ir). Pour les systèmes contenant des atomes dans lesquels $Z > 41$, l'approximation scalaire relativiste d'ordre zéro (ZORA) a été utilisée, avec la base de valence optimisée associée définie. La corrélation électronique a été traitée dans l'approximation de densité locale (LDA) dans la paramétrisation Vosko – Wilk – Nusair [130]. Étant donné que la plupart des complexes étudiés ont deux (ou plus) états de spin de faible énergie, des optimisations des géométries ont été effectuées avec deux corrections d'échange / corrélation non locales, à savoir le BP86 de type GGA [131] et le B3LYP de type hybride [132]. Le premier type est connu pour favoriser les états fondamentaux à bas spin lorsque les états à bas spin et à haut spin sont proches en énergie, tandis que le second a tendance à favoriser les états fondamentaux à haut spin [133]. Des calculs BP86 ont été effectués en supposant l'approximation frozen-core [129] jusqu'à 1s pour C, 3p pour les métaux de première rangée, 4p pour les métaux Rh et 5p pour Ir. Des calculs de rotation sans restriction ont été effectués pour tous les systèmes à couche ouverte. Des calculs de fréquence vibrationnelle ont été effectués sur toutes les géométries optimisées pour vérifier que ces structures sont des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle. Toutes les valeurs d'énergie rapportées dans cette thèse incluent une correction d'énergie au point zéro. Les énergies relatives entre différents isomères et / ou états de spin obtenues à partir des optimisations BP86 et B3LYP sont notées ΔE_1 et ΔE_2 , respectivement, dans tout le document. De même, les énergies relatives de Gibbs libres à 298 K sont notées ΔG_1 et ΔG_2 et l'écart HOMO-LUMO $\Delta(\text{HL})_1$ et $\Delta(\text{HL})_2$. Les représentations des orbitales et des structures moléculaires ont été réalisées en utilisant respectivement les programmes ADF-GUI [129a] et MOLEKEL4 [134]. Populations orbitales atomiques naturelles au moyen du programme NBO 5.0 [135].

Chapitre III

Chimie de coordination du ligand coronène dans les complexes bi-nucléaires de métaux de transition

1. Introduction

Les complexes bimétalliques représentent une classe unique des composés qui ont attiré une attention considérable, et en particulier, concernant l'interaction électronique entre les centres métalliques [136]. La caractéristique la plus évidente et la plus impressionnante est leur valence mixte qui permet un transfert de charge entre les centres métalliques [137].

Ces dérivés délocalisés sont d'un grand intérêt à cause de leurs applications potentielles dans le développement des nouveaux matériaux organométalliques à propriétés ferromagnétiques et/ou optiques [138,139]. Une catégorie intéressante de ces complexes binucléaires 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 [140-141]. Selon des études antérieures, les systèmes binucléaires se sont avérés être des catalyseurs très sélectifs comparativement aux espèces mononucléaires [142,143]. De ce fait, nous avons étendu notre étude théorique aux complexes de métaux de transition binucléaires avec des ligands polycycliques aromatiques.

Une caractéristique commune aux complexes bimétalliques est la présence de liaisons directes métal-métal où la communication électronique entre deux centres métalliques peut changer les propriétés chimiques et physiques particulières des complexes métalliques. Comme il est connu, cette communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques [144,145].

2. Détails des calculs

Des calculs de DFT ont été exécutés avec la version 2014.01 du programme Fonctionnel de Densité d'Amsterdam "ADF" développé par Baerends et Coworkers [146] avec la fonctionnelle non locale BP86. Les corrections non-locales de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échanges et de corrélation [147]. La méthode du gradient développé par Veld et al [148], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par l'ensemble standard de base (ADF) TZP, c.-à-d., triplet- ζ de type Slater base orbitale réglée pour H 1s, 2s et 2p pour C et O augmentés avec la polarisation 3d simple- ζ pour des atomes de C et de O et avec la polarisation 2p simple- ζ pour l'atome H, et une base triple- ζ de STO pour le Cr, Mn, Ti, Fe, V et Co, augmentés avec une polarisation 4p simple fonctionnent pour des métaux de la première rangée de la table périodique. Une

approximation de noyau a été employée pour traiter les couches du noyau jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques [146]. Des calculs spin-restriction [149] ont été exécutés pour tout le système de la couche ouverte ; des calculs vibratoires [150] de fréquence ont été exécutés sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont au minimum local. La représentation des structures moléculaires ont été faites en utilisant le programme Molekel4.1 [151-152].

3. Types de liaison et groupes de symétrie

Dans ce chapitre, de nombreuses liaisons métal-métal seront analysées. Le terme ΔE_{orb} issu de la partition de l'énergie d'interaction selon la méthode DFT peut être lui-même subdivisé en contributions de types σ , π et δ . Selon la symétrie du complexe étudié, cette subdivision est possible ou non. Si le complexe est de symétrie C_1 , subdiviser le terme ΔE_{orb} ne sera pas réalisable. Le tableau 1 donne pour divers groupes de symétrie à quelles représentations irréductibles les divers types de recouvrement appartiennent.

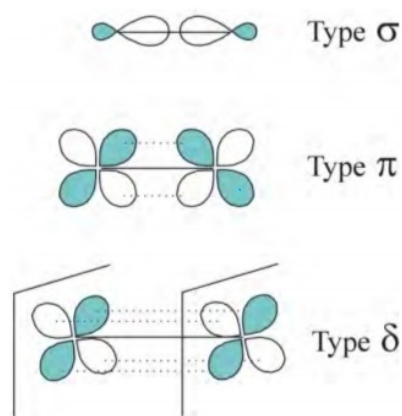


Figure 1 : Un exemple de liaison de chacun des types σ , π et δ .

Tableau 1: Transformation des différents types de recouvrement au sein de plusieurs groupes de symétrie.

Groupe de symétrie	Représentations irréductibles	Type de recouvrement
C_s	A' A''	σ, π, δ σ, π
C_{2v}	A ₁ A ₂ B ₁ B ₂	σ, δ δ π π
C_{3v}	A ₁ A ₂ E	σ - π, δ
C_{4v}	A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ E	σ - δ δ π
D_{2d}	A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ E	σ - δ σ, δ π

Le tableau 1 montre qu'il n'est pas toujours possible de séparer de façon exacte les contributions σ , π et δ comme il est possible de le faire au sein du groupe C_{4v} . Considérons les problèmes rencontrés lorsque le système étudié est de symétrie C_s mais n'a pas la possibilité de former des liaisons de type σ . Le groupe de symétrie C_s possède seulement deux éléments de symétrie, l'identité E et le plan de symétrie σ_h (Tableau 1). La totalité de la contribution à ΔE_{orb} de type σ se retrouve dans la représentation irréductible A' (Figure 2). Les orbitales moléculaires résultant d'une interaction de type π et ayant σ_h comme plan de symétrie appartiennent à la représentation irréductible A'. Conjointement, les orbitales moléculaires résultant d'une interaction de type π et n'acceptant pas σ_h comme plan de symétrie appartiennent à la représentation irréductible A''. Par conséquent, les interactions σ et π s'entremêlent. Cependant, on peut faire l'hypothèse que la contribution π appartenant à la représentation irréductible A' est égale à celle de la représentation irréductible A''.

On peut alors écrire :

$$\Delta E_{\sigma} = \Delta E_{A'} - \Delta E_{A''} \quad (1)$$

$$\Delta E_{\pi} = 2\Delta E_{A''} \quad (2)$$

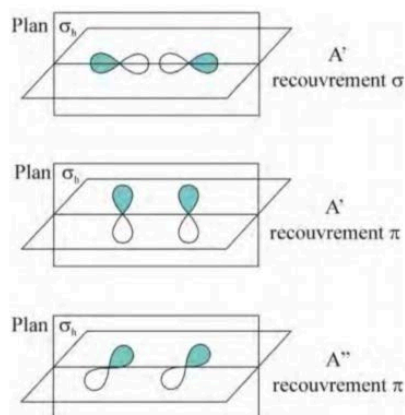


Figure 2: Transformation des orbitales de types σ et π au sein du groupe C_s .

Il nous a paru important de redéfinir ces concepts pour les utiliser plus aisément et sans ambiguïté dans ce chapitre.

4. La molécule du coronène libre

Le coronène, également appelé super-benzène, est un hydrocarbure aromatique polycyclique à douze doublets π de formule ($C_{24}H_{12}$) constitué de sept noyaux benzéniques fusionnés [153], et attire beaucoup d'attention en tant que fragment de graphène. Le coronène est connu en chimie comme une molécule aromatique voire super-aromatique alors qu'il possède 24 électrons π ce qui n'est pas conforme à la règle de Hückel $4n+2$, malgré que la molécule est plane et possède un caractère aromatique incontestable. Les différentes formules de Lewis mésomères du coronène sont représentées sur le Schéma 1.

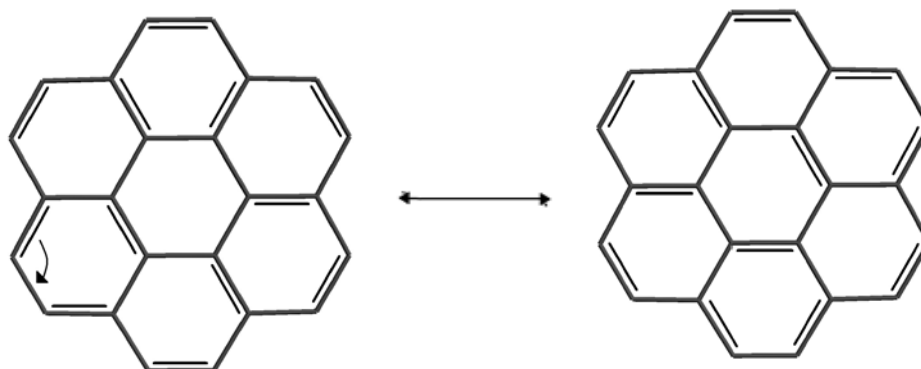


Schéma 1 : Les structures de Lewis du coronène

La structure du coronène libre a été optimisée dans sa géométrie plane de symétrie D_{6h} , où les longueurs de liaisons sont données sur la Figure 3. Les distances de liaisons C-C des cycles C_6 se situent dans l'intervalle variant de 1.382 à 1.432 Å, (une valeur en accord avec un système délocalisé dont l'ordre de liaison de 1.5). Ces longueurs de liaisons calculées sont en accord avec celles obtenues expérimentalement [154]

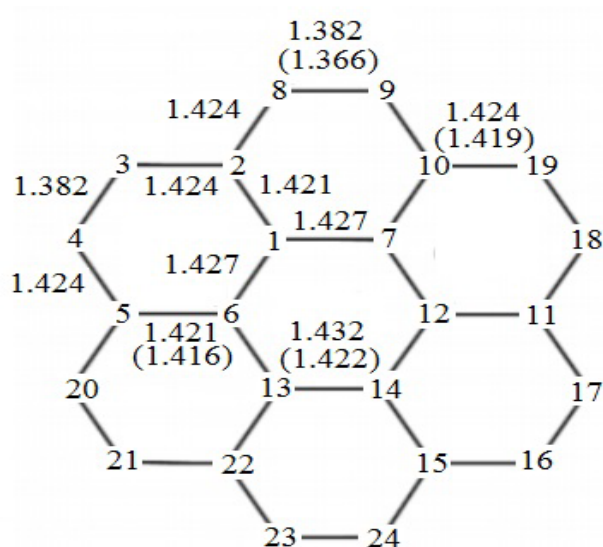


Figure 3: La géométrie optimisée du coronène libre en symétrie (D_{6h}), les valeurs expérimentales entre parenthèses [154]

Le diagramme des OM π calculé au niveau BP86 (Figure 4) présente 12 OM liantes occupées et 12 OM antiliantes vacantes, et un écart énergétique important entre la HOMO et la LUMO qui est de 2.93 eV. La HOMO du coronène est principalement délocalisée sur les anneaux benzéniques périphériques du fragment coronène, tandis que la LUMO est répartie sur tous les anneaux du coronène ce qui conduit à une plus grande stabilisation de la LUMO. On sait que plus l'écart électronique est grand, plus la stabilité est grande, ce qui signifie que la réactivité est plus faible et que le composé avec la valeur d'intervalle la plus élevée serait plus stable.

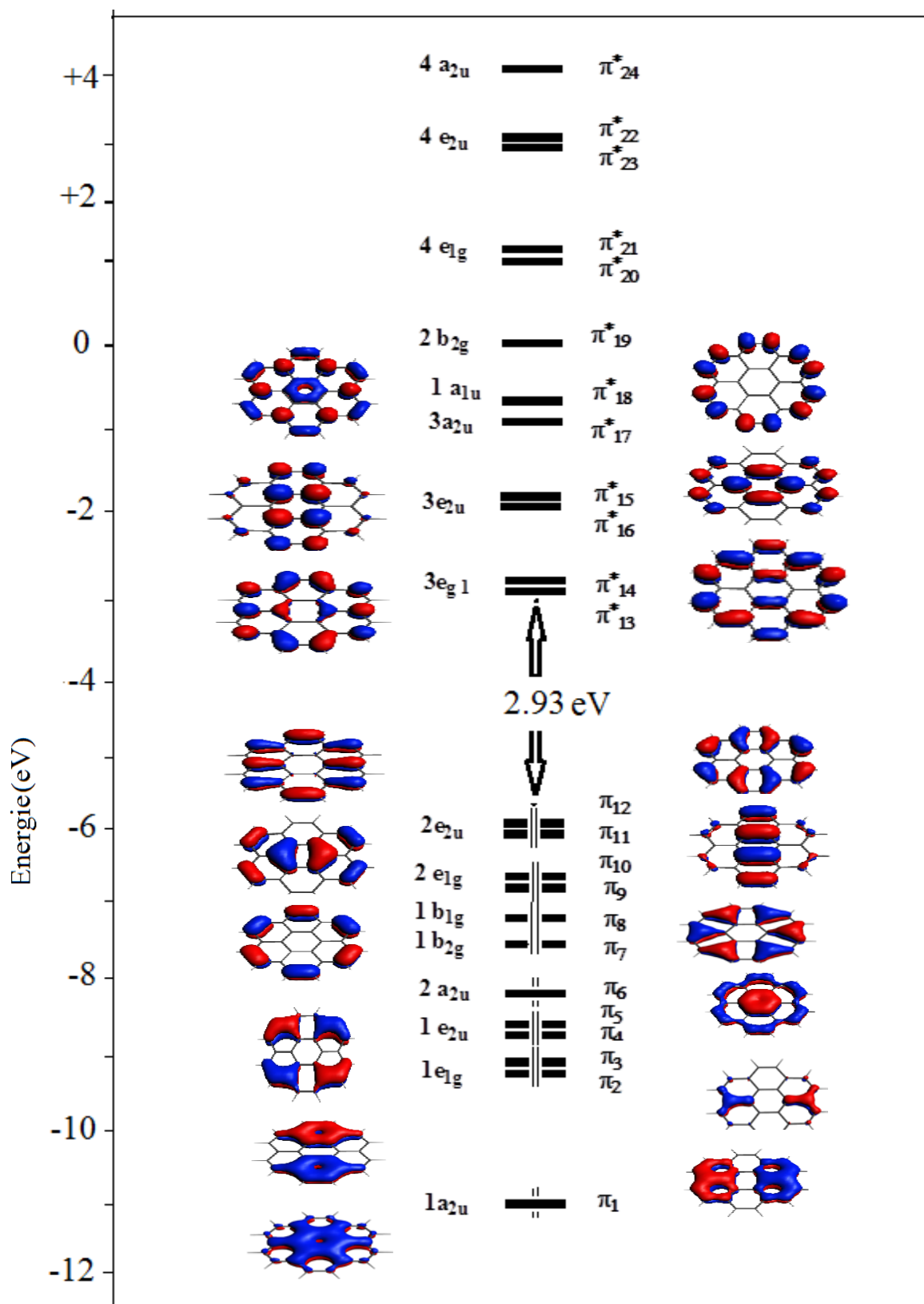
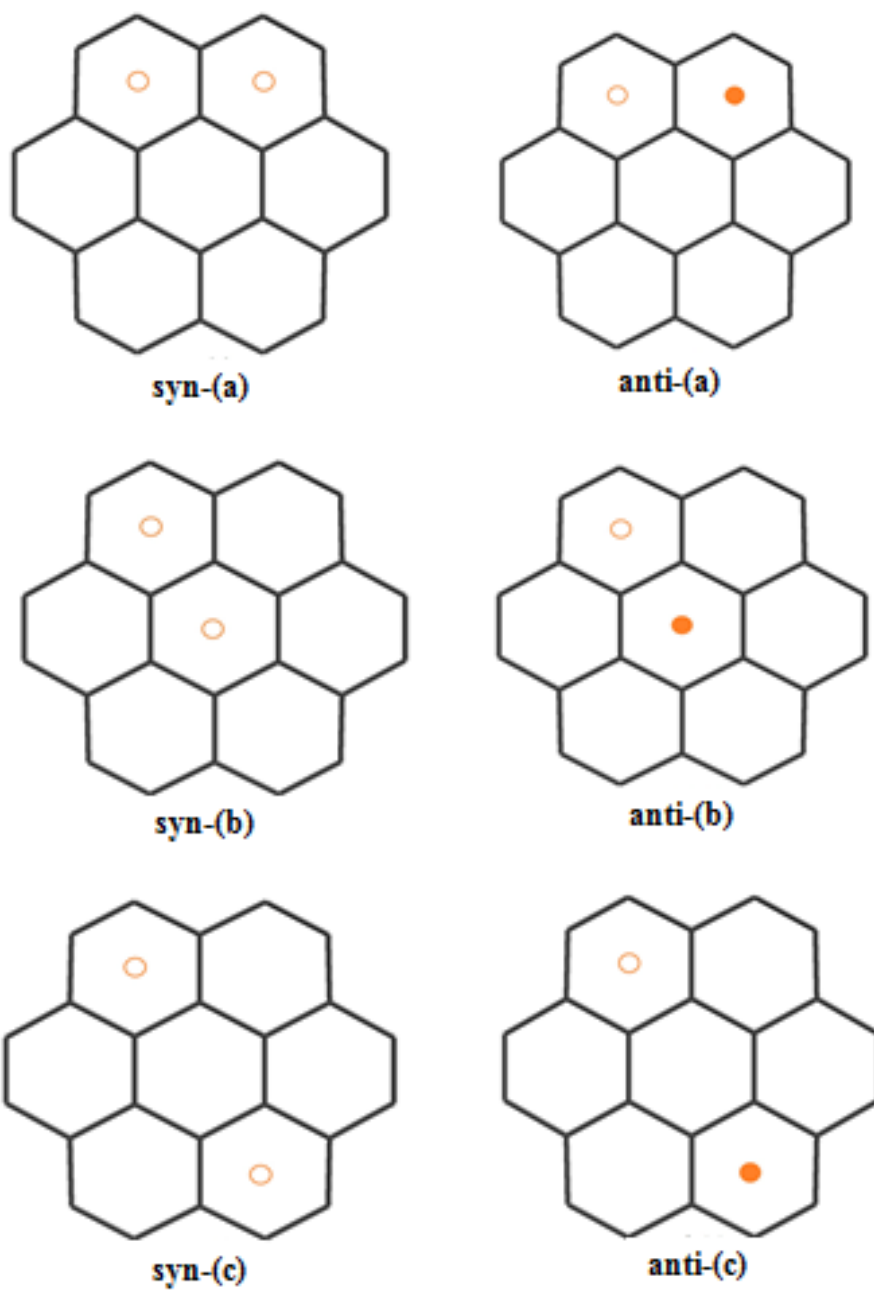


Figure 4 : Diagramme des OM π du ligand coronène en symétrie (D_{6h})

5. Structures moléculaires

En fonction des positions des unités de coordination du ligand coronène L_3M , deux configurations de types *syn* et *anti* sont possibles pour les complexes de formule générale $(L_3M)_2(Core)$ ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) (Schéma 2). Lorsque les deux cycles du ligand coronène 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 trois possibilités de complexation de types **a**, **b** et **c**. La structure de type **a** correspond à coordination des deux cycles C_6 adjacents (les structures *syn*-(a) et *anti*-(a)), tandis que le type **b** correspond à la coordination du cycle central C_6 et à l'autre cycle terminal (des structures *syn*-(b) et *anti*-(b)), et finalement, la structure de type **c** correspond à la coordination des deux cycles terminaux C_6 (des structures *syn*-(c) et *anti*-(c)). Les configurations *syn*-(a) et *syn*-(b) stériquement plus encombrées, mais offrent la possibilité d'une liaison directe métal-métal. Les géométries des complexes $[(L_3M)_2(Core)]$ ont été optimisées dans leurs états les plus bas en énergies. Les données calculées sont rassemblées dans les Tableaux 2-7 et les structures moléculaires sélectionnées optimisées sont représentées sur les Figures 5, 7, 10, 11, 12 et 13.



- Le fragment L_nM au-dessus du plan de coronène.
- Le fragment L_nM en dessous du plan de coronène

Shéma 2 : Projection des structures de types **a**, **b** et **c** avec les deux conformations *syn* et *anti* des espèces $(L_3M)_2(\text{Core})$.

6. Les complexes $(\text{CpM})_2(\text{Core})$ et $[(\text{L}_3\text{M})_2(\text{Core})] / \text{L}_3=(\text{CO})_3$ (M=Ti, V, Cr, Mn, Co et Fe)

6.1 Les complexes $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpV})_2(\text{Core})$

Les structures *syn* et *anti* de la série de composés hypothétiques $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpV})_2(\text{Core})$ ont été étudiés en symétrie C_1 . Les principales données calculées sont données dans les Tableaux 2 et 3, et les structures optimisées des modèles $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpV})_2(\text{Core})$ sont représentées sur les Figures 7 et 8.

L'étude de la série de modèles hypothétiques $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ dans leurs configurations *syn* et *anti*, va nous permettre de voir s'il y a une possibilité de créer des liaisons M-M dans ces composés dits pauvres en électrons.

Les structures *syn* et *anti* du complexe $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ avec une entité $(\text{CO})_3\text{Ti}$ liée au cycle C_6 externe et la deuxième est liée soit à l'autre cycle adjacent C_6 , soit au cycle central C_6 . La troisième possibilité correspond à la coordination des deux cycles terminaux C_6 sur le même côté ou sur le côté opposé. huit structures optimisées de composé $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})$ (trois états singulets et cinq états triplets) ont été trouvées comme des minimums de l'énergie comme montré sur la Figure 5 et le Tableau 2.

La valeur d'énergie la plus faible pour ces structures est obtenue pour la structure singulet *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Core})(\text{syn-(a-S)})$ avec une symétrie C_1 montre un mode de coordination de type (η^6, η^6) . L'isomère (**a**) pour ce mode de coordination où les deux métaux sont liés aux deux cycles adjacents C_6 sont formellement deux centres à 16 électrons, cette déficience en électrons se produit même dans le cas d'une hapticité totale (η^6, η^6) du ligand à moins qu'elle ne soit compensée par la liaison métal-métal, afin de satisfaire à la règle de 18-MVE.

Il est intéressant de noter le faible excentrage des atomes Ti(1) et Ti(2) respectivement vers les carbones externes C(4), C(5) et C(9), C(10), est synonyme d'un mode de coordination de type η^6 parfait. Ces deux cycles C_6 sont liés au groupes $(\text{CO})_3\text{Ti}$ avec des longueurs de liaisons moyennes M-C de 2.411 et de 2.500Å pour les deux métaux M1 et M2. La distance M-M optimisée est assez courte (2.785Å).

L'analyse NBO (Nature Bond Orbitals) a été effectuée à l'aide des ordres de liaisons de Mayer [155,156] utilisant le programme ADF basée sur l'analyse des populations de Mulliken et les indices de Wiberg [157].

La nature orbitale des liaisons a été analysée par NBO [158], ce qui conduit à des ordres de liaisons de 0.57, 0.45 et 0.57 pour les *syn*-[Ti(a-S)], *syn*-[Ti(a-T)] et *syn*-[Ti(b-T)] respectivement. Ces résultats confirment formellement l'existence d'une double liaison

(orbitale de type π) pour *syn*-[Ti(a)-S] (2.785Å) et *syn*-[Ti(a)-T] (2.944Å) et une liaison triple pour *syn*-[Ti(b)-T] (2.877Å) (Figure 5).

L'écart HOMO-LUMO, calculé pour l'état fondamental singulet du composé *syn*-[Ti(a)S] est modéré (0,52eV) mais donne une bonne stabilité de ce composé conférant une configuration 16-/16- EVM. On constate que les isomère *syn*-(a-T) et *syn*-(b-T) sont calculés moins stable de 6,51 et 13,69 eV, respectivement (Tableau 2). La différence d'énergie entre les isomères *anti* des deux structures **a** et **b** et la conformation *syn*-(a-S) est importante, ainsi que l'isomère *syn*-(c-T) où les deux cycles C₆ sont beaucoup loin l'un de l'autre (5,715Å),

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 [159]. Les distances M-C dans toutes les différentes structures s'étalent dans l'intervalle 2.292 - 2.654 Å.

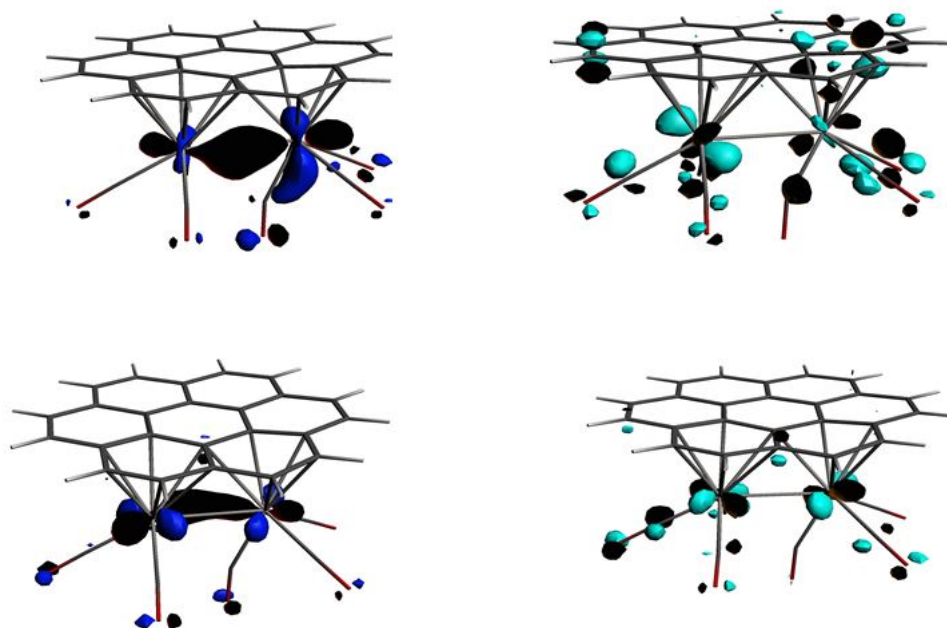


Figure 5a : Représentation des orbitales de type σ et π pour la structure *syn*-[Ti(a)-S](Core)

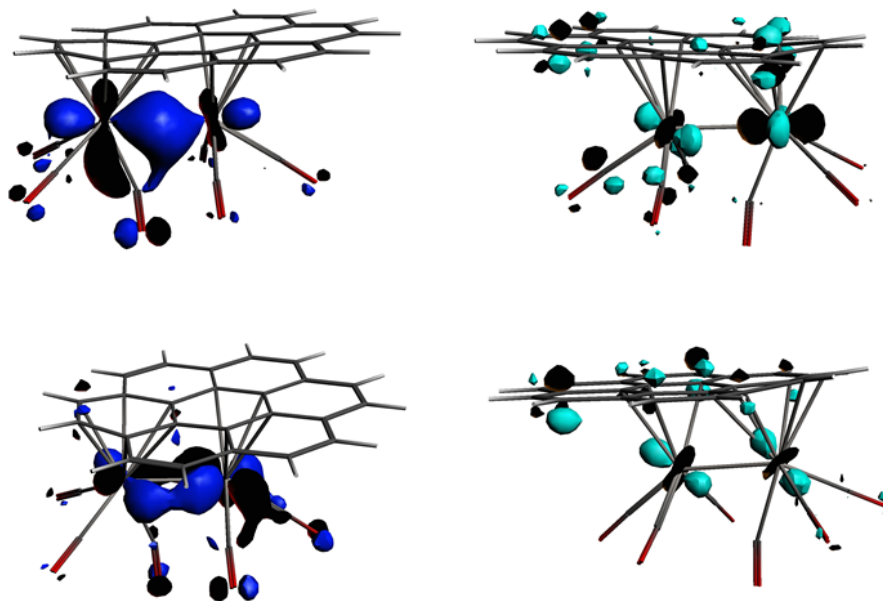


Figure 5b : Représentation des orbitales de type σ et π pour la structure *syn*-[Ti(a)-T](Core)

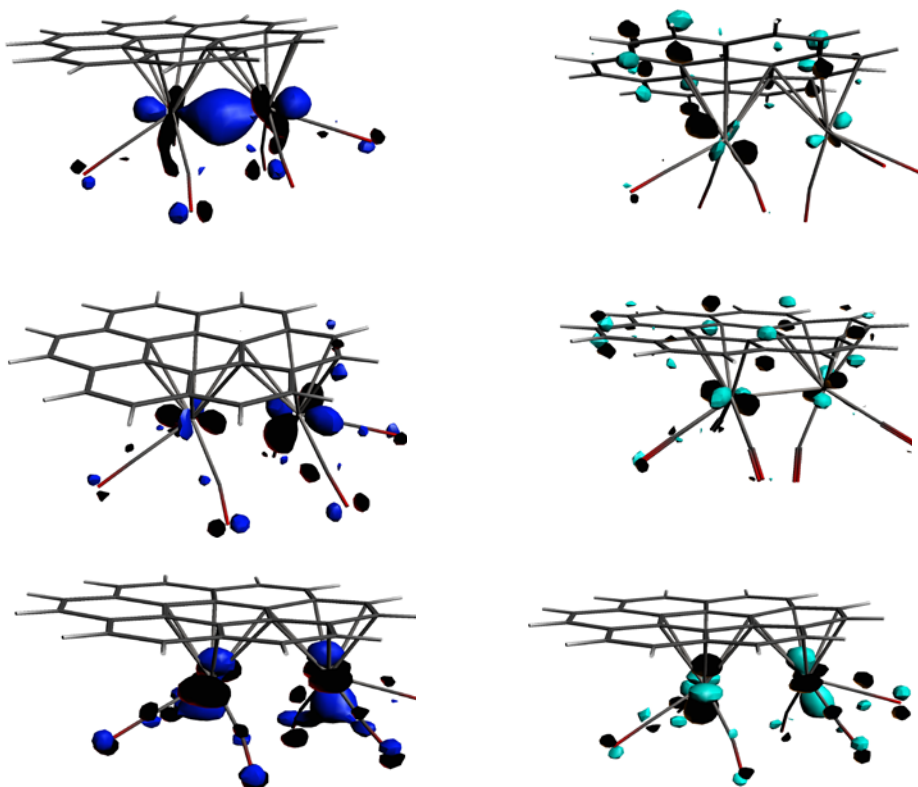


Figure 5c : Représentation des orbitales de type σ , π et δ pour la structure *syn*-[Ti(b)-T](Core)

Pour les complexes au vanadium, nous avons obtenu sept structures ayant une énergie minimale (trois singulets et quatre triplets), avec les deux conformations *syn* et *anti*. Les calculs ont montré des structures singulets et triplets déficientes en électrons.

Le minimum global correspond à l'isomère de haut spin (triplet) *syn*-[V(a)-T] avec une configuration à couche ouverte avec 15 électrons autour de chacun des deux atomes de vanadium, On devrait s'attendre à ce qu'il y est formation d'une liaison M-M, le composé *syn*-[V(a)-T] plus stable que les isomères *syn*-[V(a)-S], *anti*-[V(a)-T], *anti*-[V(b)-T], *syn*-[V(b)-S], *syn*-[V(c)-S] et *syn*-[V(c)-T] (0.5, 2.8, 9.4, 19.0, 27.6 et 11.7 kcal/mol), respectivement.

L'isomère *syn*-[V(a)-T] a été trouvé plus stable que son homologue singulet que de 0,5eV, une valeur qui n'est pas du tout significative, avec un gap modéré 0.84eV qui signifie la bonne stabilité de ce complexe. Le mode de coordination (η^6, η^6) donne à chaque métal monovalent V(I) une configuration à 16 EVM.

Les deux conformations *syn* et *anti* du complexe $(CpV)_2(Core)$ montrent presque une parfaite hapticité (η^6, η^6) qui signifie que chaque atome métallique est hexacoordonné aux cycles de coronène. Ces deux cycles C_6 du ligand coronène sont liés au groupes CpV avec des longueurs de liaisons M-C variantes de 2.146 à 2.419Å pour les deux métaux M1 et M2.

L'isomère *syn*-[V(a)-T], présente des longueurs de liaisons M-C allant de 2.210 à 2.393Å. Les deux atomes métalliques ont un mode de coordination de type (η^5, η^5), ce qui est entièrement compatible avec le glissement des centres métalliques V(1) et V(2) vers les atomes C_4, C_5 et C_9, C_{10} externes, Ceci traduit un partage équitable des dix électrons π du ligand coronène sur les deux centres métalliques. Cette déficience électronique délocalisée équitablement sur les deux atomes métalliques considérée comme des centres à (15-/15-) EVM, Cependant, les distances des liaisons qui correspondent à l'état singulet subissent un certain raccourcissement.

Enfin, afin d'obtenir plus d'information sur la liaison M-M dans les isomères *syn*-[V(a)-S], *syn*-[V(a)-T] et *syn*-[V(b)-S], l'analyse NBO a été effectuée à l'aide des ordres de liaisons de Mayer, ce qui conduit à des ordres de liaisons calculés de 1.18, 0.63 et 1.14 avec des distances obtenues de 2.768Å, 2.990Å et 2.785Å. Ces distances indiquent l'existence d'une double liaison pour l'isomère le plus stable *syn*-[V(a)-T] avec une configuration à 17-/17- EVM, par contre, une triple liaison (orbitale du type δ) pour les isomères *syn*-[V(a)-S] et *syn*-[V(b)-S] avec une configuration à 18-/18- EVM pour ce dernier, (Tableau 3 et Figure 6).

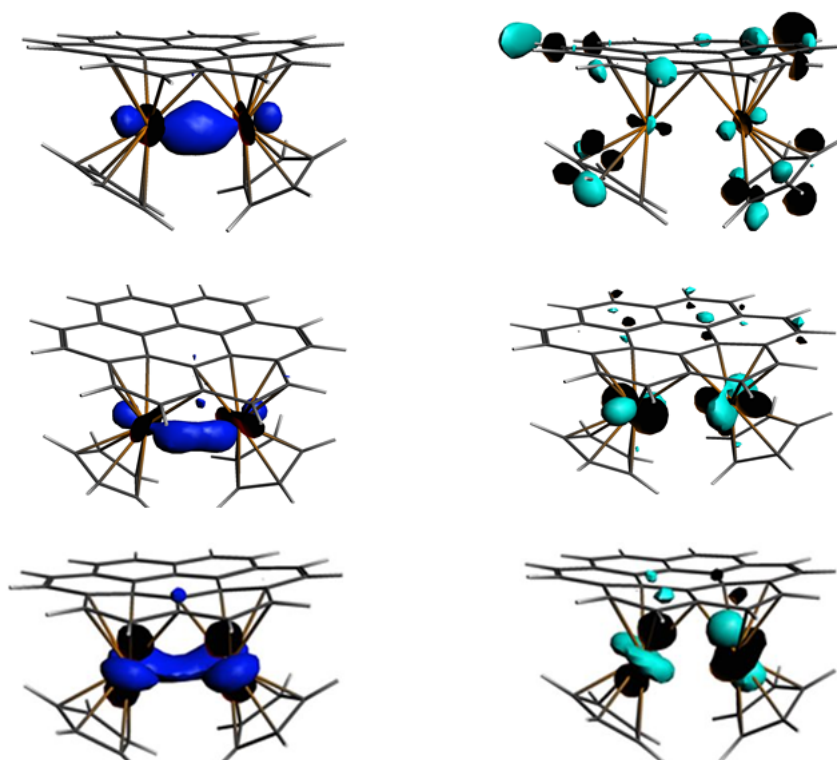


Figure 6a : Représentation des orbitales de type σ , π et δ pour la structure *syn*-[V(a)-S](Core).

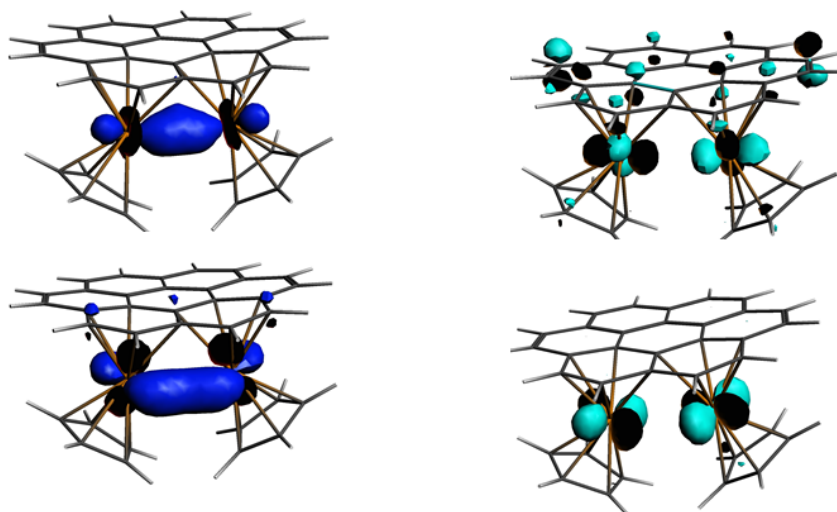


Figure 6b : Représentation des orbitales de type σ et π pour la structure *syn*-[V(a)-T](Core).

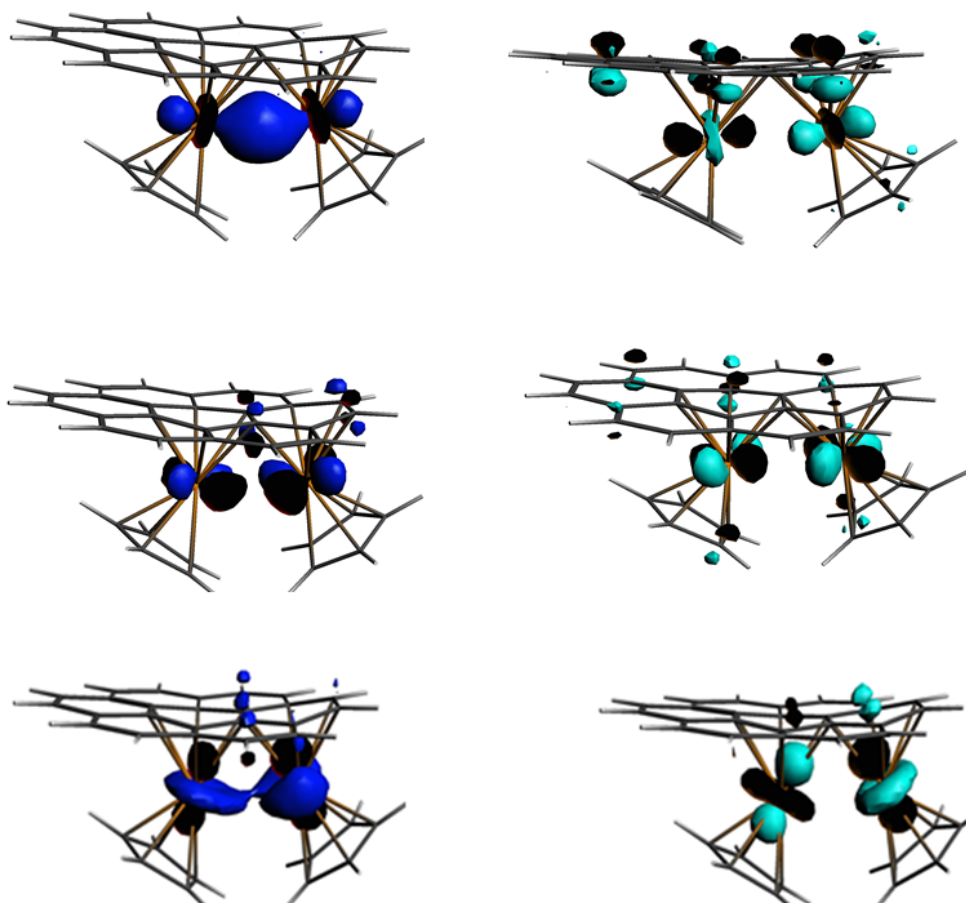


Figure 6c : Représentation des orbitales de type σ , π et δ pour la structure *syn*-[V(b)-S](Core).

Tableau 2 : Principales données calculées pour le complexe (Ti(CO)₃)₂(Core)

[Ti(CO) ₃] ₂ (Core)								
L'isomère et état de Spin	<i>syn</i> -(a-S)	<i>syn</i> -(a-T)	<i>anti</i> -(a-T)	<i>syn</i> -(b-S)	<i>syn</i> -(b-T)	<i>anti</i> -(b-S)	<i>anti</i> -(b-T)	<i>syn</i> -(c-T)
Mode de Coordination	η ⁶ ,η ⁶	η ⁵ ,η ⁵	η ⁵ ,η ⁵	η ⁶ ,η ⁴	η ⁶ ,η ⁵	η ⁶ ,η ⁶	η ⁵ ,η ⁵	η ⁵ ,η ⁵
HOMO/LUMO (eV)	0.52	-	-	0.52	-	0.33	-	-
ΔE(kcal/mol)	0.0	6.5	16.4	5.6	13.7	25.0	25.7	21.8
M-M(Å)	2.785	2.944	-	2.769	2.877	-	-	5.715
M(1)-C(1) (Å)	2.460	2.536	2.430	2.461	2.548	2.429	2.485	2.587
M(1)-C(2) (Å)	2.438	2.527	2.444	2.396	2.491	2.481	2.465	2.489
M(1)-C(3) (Å)	2.292	2.334	2.361	2.420	2.388	2.383	2.363	2.354
M(1)-C(4) (Å)	2.392	2.382	2.384	2.419	2.388	2.393	2.358	2.404
M(1)-C(5) (Å)	2.463	2.464	2.485	2.394	2.486	2.496	2.449	2.523
M(1)-C(6) (Å)	2.443	2.468	2.490	2.461	2.538	2.416	2.441	2.576
M(2)-C(1) (Å)	2.515	2.564	2.478	2.522	2.584	2.435	2.440	-
M(2)-C(2) (Å)	2.542	2.538	2.418	-	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.524	2.533	2.493	2.549	2.565	2.493	2.493	-
M(2)-C(8) (Å)	2.500	2.415	2.394	-	-	-	-	-
M(2)-C(9) (Å)	2.454	2.358	2.353	-	-	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	2.480	2.443	2.474	-	-	-	-	-
M(2)-C(6) (Å)	-	-	-	2.521	2.556	2.469	2.474	-
M(2)-C(12) (Å)	-	-	-	2.535	2.541	2.568	2.532	2.654
M(2)-C(13) (Å)	-	-	-	2.548	2.522	2.478	2.474	-
M(2)-C(14) (Å)	-	-	-	2.535	2.523	2.554	2.545	2.555
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	-	-	-	-	2.576
M(2)-C(15) (Å)	-	-	-	-	-	-	-	2.456
M(2)-C(16) (Å)	-	-	-	-	-	-	-	2.322
M(2)-C(17) (Å)	-	-	-	-	-	-	-	2.356
Wiberg bond index	0.57	0.45	-	0.61	0.57	-	-	-
Net Charge N of metal M(1)	-0.31	-0.28	-	-0.37	-0.36	-	-	-
M(2)	-0.45	-0.25	-	-0.36	-0.23	-	-	-

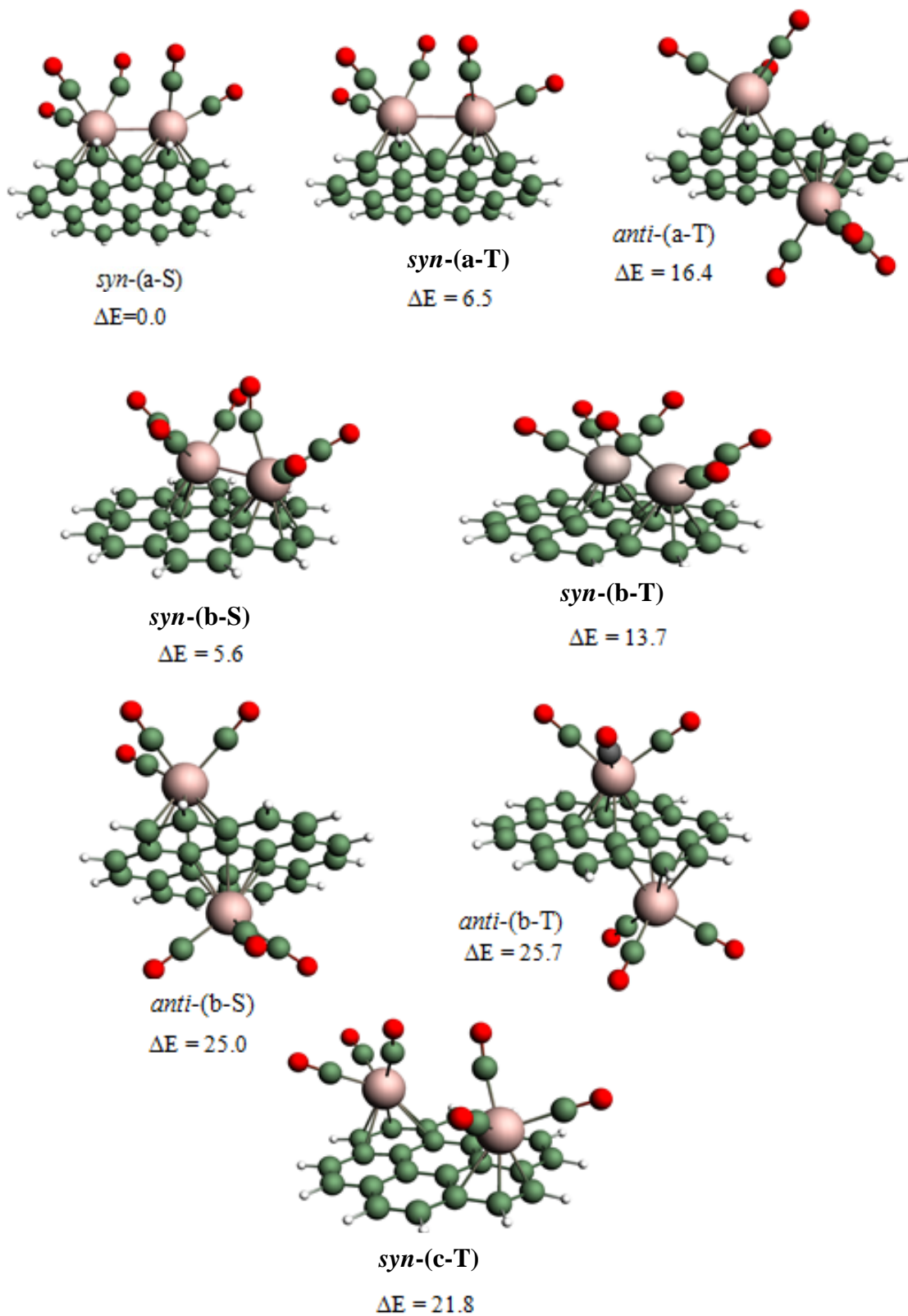


Figure 7 : Structures optimisées pour les complexes $[Ti(CO)_3]_2(Core)$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol)

Tableau 3 : Principales données calculées pour le complexe (VCp)₂(Core)

(VCp) ₂ (Core)							
Isomère et état de Spin	<i>syn</i> -(a-S)	<i>syn</i> -(a-T)	<i>anti</i> -(a-T)	<i>anti</i> -(b-T)	<i>syn</i> -(b-S)	<i>syn</i> -(c-T)	<i>syn</i> -(c-S)
Mode de Coordination	η^6, η^6	η^5, η^5	η^6, η^6	η^6, η^4	η^6, η^6	η^6, η^6	η^6, η^6
HOMO/LUMO(eV)	0.84	-	-	-	0.43	-	0.19
ΔE (kcal/mol)	0.0	0.0	2.8	9.4	19.0	11.7	27.6
M-M(Å)	2.760	2.993	-	-	2.785	5.340	-
M(1)-C(1) (Å)	2.310	2.381	2.222	2.247	2.303	2.320	2.314
M(1)-C(2) (Å)	2.297	2.393	2.228	2.236	2.221	2.295	2.292
M(1)-C(3) (Å)	2.146	2.219	2.167	2.200	2.251	2.178	2.182
M(1)-C(4) (Å)	2.238	2.210	2.213	2.200	2.248	2.174	2.177
M(1)-C(5) (Å)	2.307	2.276	2.297	2.236	2.202	2.278	2.274
M(1)-C(6) (Å)	2.254	2.298	2.260	2.247	2.289	2.307	2.300
M(2)-C(1) (Å)	2.300	2.383	2.222	2.312	2.279	-	-
M(2)-C(2) (Å)	2.305	2.379	2.228	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.234	2.305	2.260	2.386	2.211	-	-
M(2)-C(8) (Å)	2.158	2.215	2.167	-	-	-	-
M(2)-C(9) (Å)	2.240	2.207	2.213	-	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	2.303	2.279	2.297	-	-	-	-
M(2)-C(6) (Å)	-	-	-	2.312	2.291	-	-
M(2)-C(12) (Å)	-	-	-	2.419	2.314	2.307	2.300
M(2)-C(13) (Å)	-	-	-	2.386	2.239	-	-
M(2)-C(14) (Å)	-	-	-	2.419	2.321	2.320	2.314
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	-	-	2.278	2.274
M(2)-C(15) (Å)	-	-	-	-	-	2.295	2.292
M(2)-C(16) (Å)	-	-	-	-	-	2.178	2.182
M(2)-C(17) (Å)	-	-	-	-	-	2.174	2.177
Wiberg bond index	1.18	0.63	-	-	1.14	-	-
Net Charge of metal M(1)	0.20	0.32	-	-	0.18	-	-
M(2)	0.20	0.32	-	-	0.23	-	-

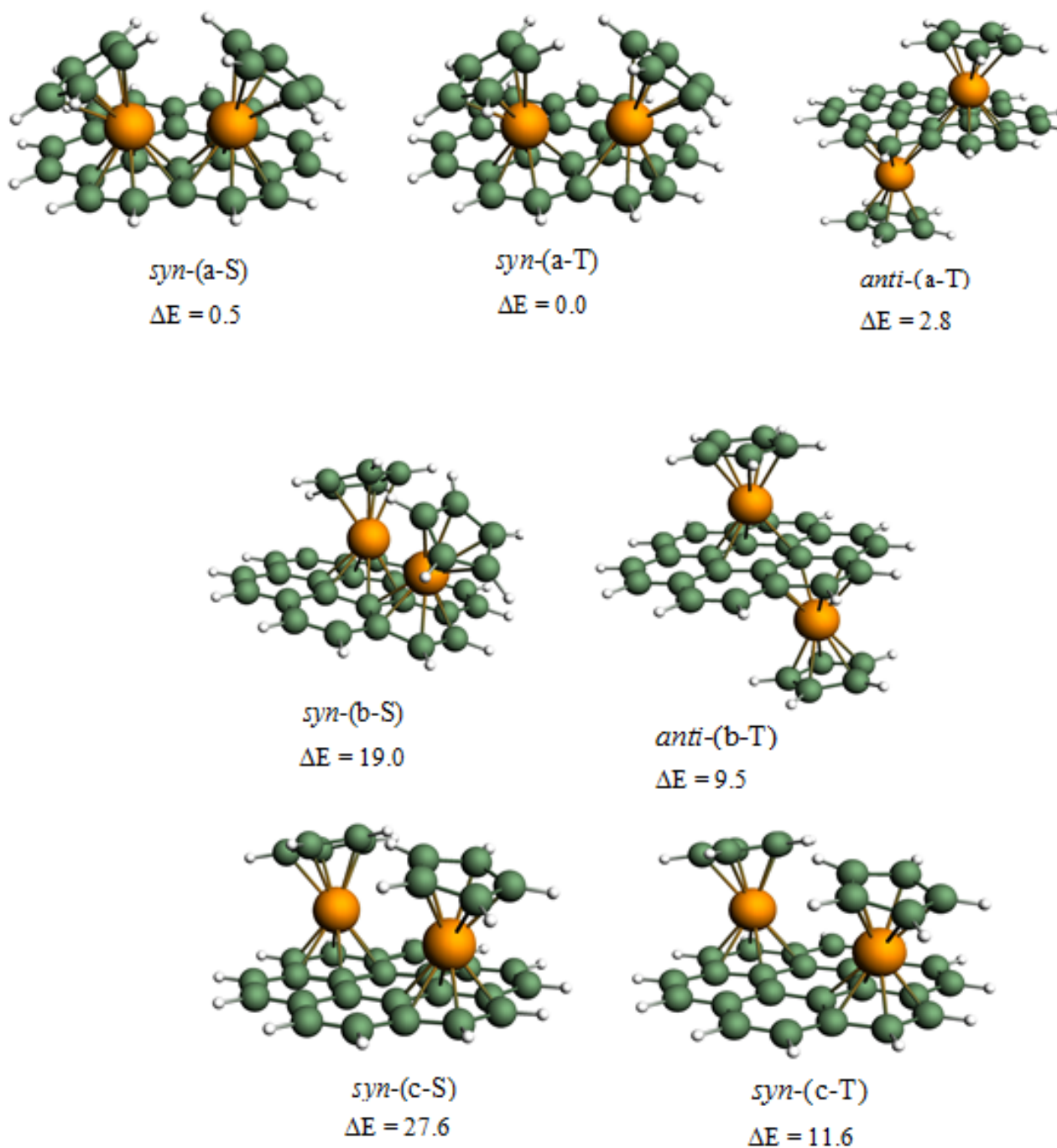


Figure 8: Structures optimisées pour les complexes $(VCp)_2(Core)$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol)

6.2 Les complexes $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Core})$ et $(\text{CpMn})_2(\text{Core})$

Le composé $[(\text{Cr}(\text{CO})_3)_2(\text{Core})]$ (Tableau 4 Figure 9) est électroniquement apparenté à son homologue $[(\text{CpMn})_2(\text{Core})]$. Il existe cependant quelques différences. En effet, les unités $[\text{M}(\text{CO})_3]$ sont moins encombrants et plus flexibles que les ligands Cp. Dans les configurations *syn* ils tournent autour d'axes verticaux ternaires de telle façon qu'ils évitent de se toucher mutuellement, cela permet de réduire considérablement la répulsion stérique. En conséquence la conformation *anti* de la structure $[(\text{Cr}(\text{CO})_3)_2(\eta^4, \eta^6\text{-Core})(\text{a-S})]$ à l'état singulet est calculé comme étant le minimum global, Cette dernière présente un très grand écart énergétique HOMO-LUMO (1.73eV) impliquant une très bonne stabilité chimique pour ce modèle à 18-/-18 EVM, relativement à cela, il y a trois autres états singulets de basse énergie : le *syn*-[Cr(a)-S], le *anti*-[Cr(b)-S] et le *syn*-[Cr(c)-S] qui se trouvent seulement à 7.9, 13.8 et 4.8 kcal/mol respectivement au-dessus du minimum global, avec des gaps importants de 1.62, 1.37 et 1.52eV respectivement, synonyme d'une stabilité de ce type des complexes.

Notons que l'excentrage des atomes métalliques en direction des liaisons C₄ - C₅ et C₉ - C₁₀ est plus modéré pour cette conformation *anti*[Cr(a)-S] conduit à un mode de coordination (η^6, η^6) contrairement à l'isomère *syn*-[Cr(a)-S] où l'excentrage de ces atomes est plus important dont la coordination est de type (η^4, η^4) après optimisation. La distance M-M optimisée (3,422 Å), indique l'absence d'une liaison métal-métal dans le cas de l'isomère *syn*-[Cr(a)-S], tout comme la valeur de population de recouvrement correspondante, calculée de 0,080, valeur pas du tout significative.

Tableau 4 : Principales données calculées pour le complexe **(Cr(CO)₃)₂(Core)**

[Cr(CO) ₃] ₂ (Core)							
Isomère et état de Spin	<i>syn</i> -(a-S)	<i>anti</i> (a-T)	<i>anti</i> -(a-S)	<i>anti</i> -(b-S)	<i>anti</i> -(b-T)	<i>syn</i> -(c-S)	<i>syn</i> -(c-T)
Mode de Coordination	η^4, η^6	η^6, η^3	η^6, η^6	η^4, η^6	η^3, η^6	η^6, η^6	η^3, η^6
HOMO/LUMO (eV)	1.62	-	1.73	1.37	-	1.52	-
ΔE (kcal/mol)	7.9	27.9	0.0	13.8	31.8	4.8	26.6
M-M(Å)	3.422	-	-	-	-	5.493	6.155
M(1)-C(1) (Å)	2.673	2.360	2.383	2.390	2.535	2.366	2.376
M(1)-C(2) (Å)	2.576	2.357	2.360	2.349	2.416	2.315	2.341
M(1)-C(3) (Å)	2.251	2.257	2.244	2.256	2.248	2.216	2.239
M(1)-C(4) (Å)	2.201	2.246	2.244	2.255	2.241	2.266	2.249
M(1)-C(5) (Å)	2.339	2.352	2.347	2.349	2.400	2.391	2.348
M(1)-C(6) (Å)	2.498	2.382	2.368	2.394	2.524	2.439	2.383
M(2)-C(1) (Å)	2.545	2.864	2.379	2.414	2.344	-	-
M(2)-C(2) (Å)	2.535	2.773	2.357	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.388	2.584	2.373	2.389	2.367	-	-
M(2)-C(8) (Å)	2.271	2.310	2.244	-	-	-	-
M(2)-C(9) (Å)	2.210	2.204	2.246	-	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	2.303	2.341	2.352	-	-	-	-
M(2)-C(6) (Å)	-	-	-	2.414	2.348	-	-
M(2)-C(12) (Å)	-	-	-	2.383	2.398	2.451	3.258
M(2)-C(13) (Å)	-	-	-	2.395	2.368	-	-
M(2)-C(14) (Å)	-	-	-	2.384	2.402	2.378	3.010
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	-	-	2.396	2.979
M(2)-C(15) (Å)	-	-	-	-	-	2.322	2.522
M(2)-C(16) (Å)	-	-	-	-	-	2.218	2.188
M(2)-C(17) (Å)	-	-	-	-	-	2.264	2.326
Wiberg bond index	0.08	-	-	-	-	-	-
Net Charge N of metal M(1)	-0.65	-	-	-	-	-	-
M(2)	-0.70	-	-	-	-	-	-

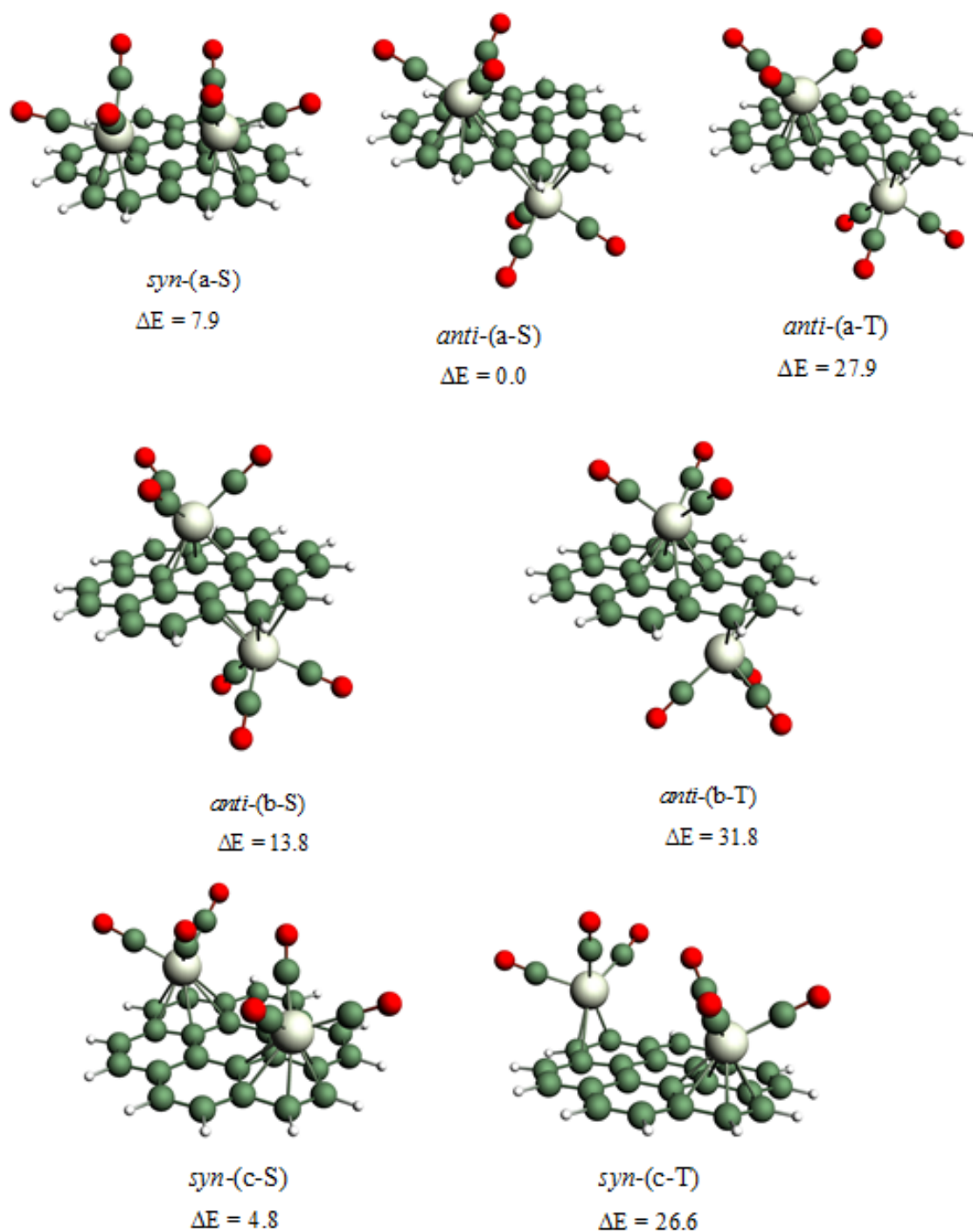
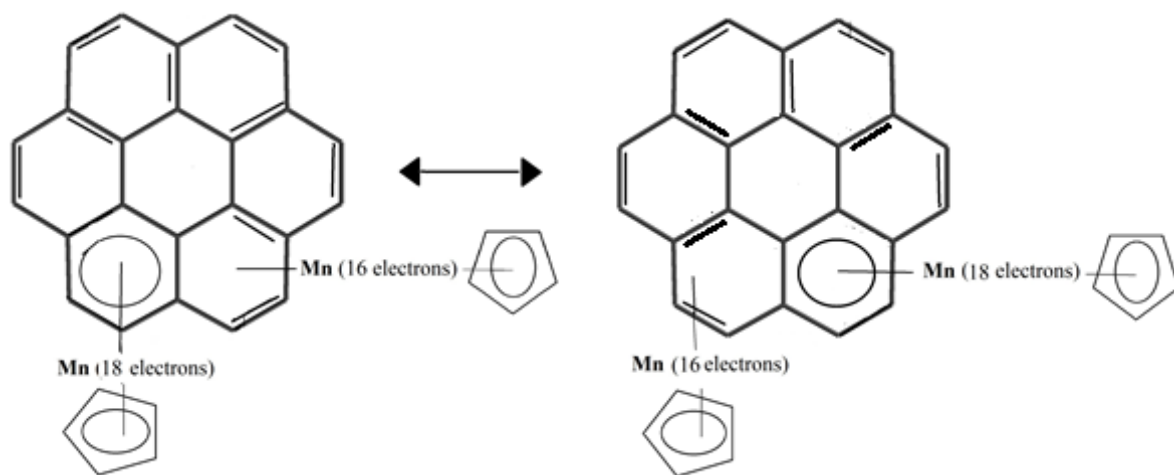


Figure 9 : Structures optimisées pour les complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{Core})$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol)

Nous avons testé maintenant les différentes possibilités de coordination du coronène par l'entité métallique (MnCp) comme illustrées par les structures de types **a**, **b** et **c** (Figure 12). Nous avons effectué des calculs des optimisations de géométries en tenant compte des deux états de spin, à savoir l'état triplet (haut spin) et l'état singulet (bas spin).

Sept géométries optimisées ayant des minimums de l'énergie ont été obtenues pour les structures [(MnCp)₂(Core)] comme montré sur la Figure 12 et le Tableau 5. l'isomère *anti*-[Mn(a)-S] est calculé comme étant le minimum global, caractérisé par un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1,20 eV, indiquant une bonne stabilité de ce complexe. pour lequel les deux cycles du coronène sont liés aux unités CpMn de manière (η^6, η^6), avec des longueurs de liaisons moyennes M-C de 2,146 et 2,148 Å, respectivement, ainsi, l'isomère *anti*-[Mn(a)-S] est plus stable que les isomères *syn*-[Mn(a)-S], *syn*-[Mn(b)-S], *syn*-[Mn(b)-T], *anti*-[Mn(b)-T], *anti*-[Mn(b)-S] et *syn*-[Mn(c)-S] par 16.8, 29.4, 33.3, 28.9, 15.4 et 1.3 kcal/mol, respectivement. 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 canoniques de Lewis montrées sur le Schéma 3.



Shéma 3 : Les formules canoniques de Lewis pour la structure *anti*-[Mn₂(a)-S](Core)

Il est intéressant de mentionner que seulement deux états triplets des structures *syn*-(b-T) et *anti*-(b-T) ont été caractérisés en tant que minimums de l'énergie, qui sont moins stables que leurs états singulets correspondants (Tableau 5). 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 Mn-C (Tableau 5).

De même, il est important de souligner que la structure *syn*-[Mn(c)-S] est le second isomère le plus stable caractérisé par un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1,22 eV, et une hapticité complète (η^6, η^6) indiquant une bonne stabilité de ce complexe. La préférence aussi de cette configuration *syn*-[Mn(c)-S] est due à la présence d'une interaction répulsive (CpM.....MCp), Ceci est peut-être dû au fait que dans la structure (c), les centres des deux cycles C₆ complexés sont beaucoup loin l'un de l'autre d'environ (5,316 Å), est associé à la rotation des ligands Cp, qui sont parallèles au ligand coronène.

La HOMO **6a** (Figure 10a), possède un caractère antiliant (Mn-Mn) est plus haute en énergie que la HOMO **6a** de l'isomère *anti* (Figure 11), ceci conduit à la stabilisation du dernier isomère que le premier cité. Encore plus, la répulsion due à l'encombrement stérique entre les deux Cp est tellement grande que les ligands Cp ne restent pas parallèles au plan du coronène et l'on note un important excentrage des atomes de manganèse en direction des centres des liaisons C₄ - C₅ et C₉ - C₁₀, le coronène est dans ce cas coordonné d'une façon (η^4, η^6).

Il en découle qu'en présence du ligand encombré Cp, la configuration *syn*-[Mn(a)-S] est moins stable que son homologue *anti*-[Mn(a)-S] de 16,8 kcal/mol et ce malgré son grand écart énergétique HOMO/LUMO (1.06 eV)

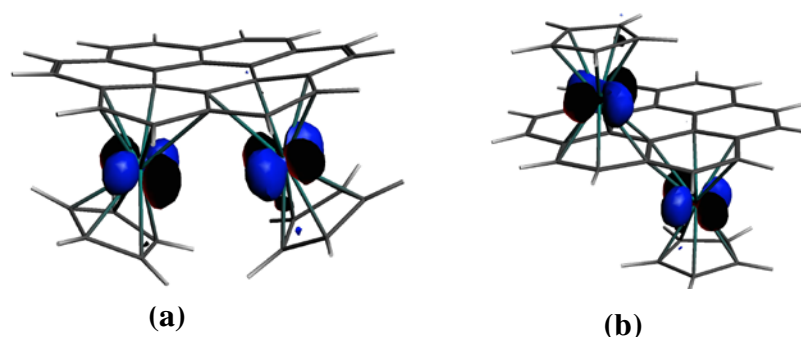


Figure 10 : HOMO de *syn*-(MnCp)₂(Core) (a) HOMO de *anti*-(MnCp)₂(Core) (b),

Les répulsions inter-fragments Cp-Cp conduisent à des distorsions structurales importantes telles que la longue de distance Mn-Mn (3.455Å), (3.409Å) et (3.505Å) respectivement pour les structures *syn*-[Mn(a)-S], *syn*-[Mn(b)-S] et *syn*-[Mn(b)-T], montrant l'absence d'interaction métal-métal. Il apparaît donc clairement que les répulsions stériques peuvent constituer un facteur d'influence déterminant sur les interactions existantes pouvant éventuellement, l'emporter sur des raisons électroniques favorables.

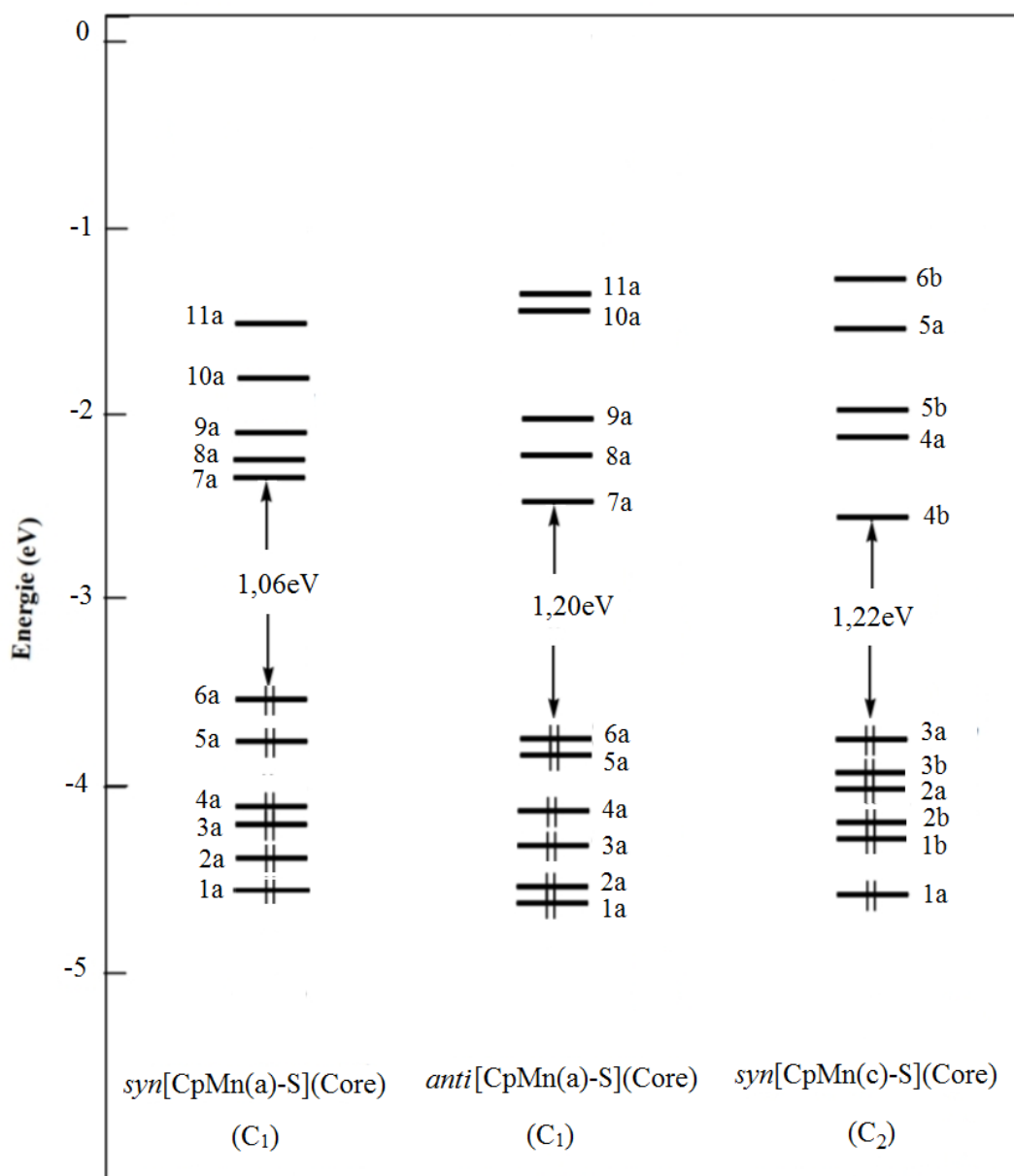


Figure 11 : Diagramme d'OM de *syn* et *anti*-[CpMn(a)-S](Core) et *syn*-[CpMn(c)-S](Core).

Tableau 5 : Principales données calculées pour le complexe (MnCp)₂(Core)

(MnCp) ₂ (Core)							
Isomère et état de spin	<i>syn</i> -(a-S)	<i>anti</i> -(a-S)	<i>syn</i> -(b-S)	<i>syn</i> -(b-T)	<i>anti</i> -(b-T)	<i>anti</i> -(b-S)	<i>syn</i> -(c-S)
Mode de Coordination	η ⁴ ,η ⁴	η ⁶ ,η ⁶	η ⁴ ,η ⁶	η ³ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶	η ⁶ ,η ⁶
HOMO/LUMO (eV)	1.06	1.20	0.84	-	-	0.86	1.22
ΔE(kcal/mol)	16.8	0.0	29.4	33.3	28.9	15.4	1.3
M-M(Å)	3.452	-	3.408	3.507	-	-	5.316
M(1)-C(1) (Å)	2.483	2.188	2.586	2.959	2.192	2.196	2.209
M(1)-C(2) (Å)	2.450	2.193	2.237	2.481	2.163	2.164	2.185
M(1)-C(3) (Å)	2.128	2.098	2.077	2.054	2.114	2.117	2.109
M(1)-C(4) (Å)	2.076	2.108	2.079	2.101	2.114	2.117	2.104
M(1)-C(5) (Å)	2.130	2.164	2.248	2.717	2.163	2.164	2.166
M(1)-C(6) (Å)	2.235	2.165	2.594	3.078	2.192	2.196	2.193
M(2)-C(1) (Å)	2.415	2.187	2.301	2.223	2.217	2.171	-
M(2)-C(2) (Å)	2.437	2.192	-	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.193	2.164	2.195	2.199	2.258	2.169	-
M(2)-C(8) (Å)	2.142	2.099	-	-	-	-	-
M(2)-C(9) (Å)	2.081	2.110	-	-	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	2.132	2.164	-	-	-	-	-
M(2)-C(6) (Å)	-	-	2.295	2.220	2.217	2.171	-
M(2)-C(12) (Å)	-	-	2.155	2.182	2.227	2.169	2.193
M(2)-C(13) (Å)	-	-	2.188	2.199	2.258	2.169	-
M(2)-C(14) (Å)	-	-	2.153	2.185	2.227	2.169	2.209
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	-	-	-	2.166
M(2)-C(15) (Å)	-	-	-	-	-	-	2.185
M(2)-C(16) (Å)	-	-	-	-	-	-	2.104
M(2)-C(17) (Å)	-	-	-	-	-	-	2.109
Wiberg bond index	0.19	-	0.14	0.19	-	-	-
Net Charge N of metal M(1)	0.09	-	0.17	0.68	-	-	-
M(2)	0.11	-	0.31	0.01	-	-	-

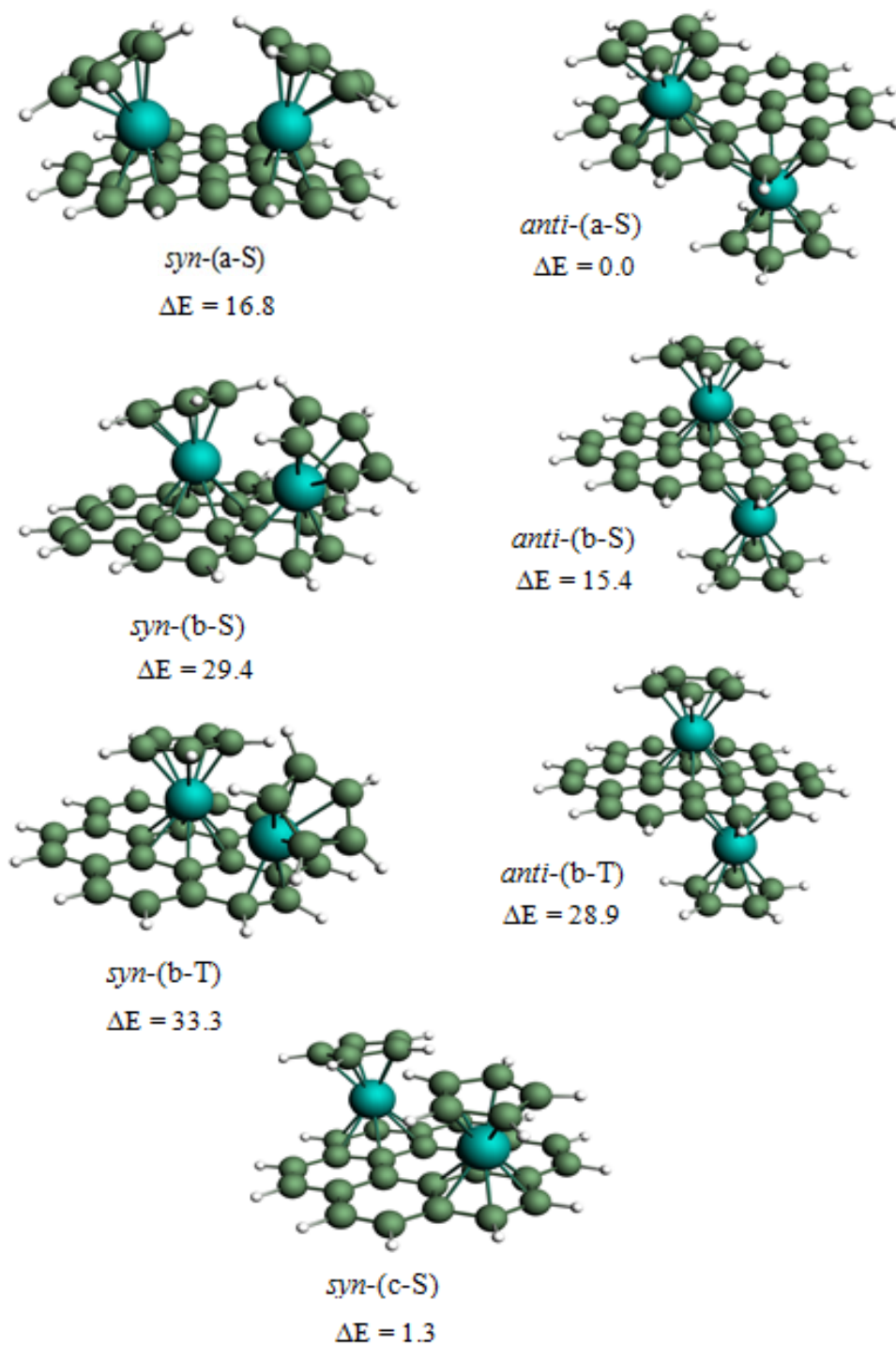


Figure 12 : Structures optimisées pour les complexes $(MnCp)_2(Core)$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol)

6.3 Les complexes [(CO)₃Fe]₂(Core) et [CpCo]₂(Core)

Des calculs d'optimisation de géométries ont été effectués sur la série de composés hypothétiques [(CO)₃Fe]₂(Core)] dans les trois structures **a**, **b** et **c** (Figure 13 et Tableau 6). Les deux isomères *anti*-[Fe(a)-S] et *anti*-[Fe(a)-T] sont trouvés plus stables, présentant des modes de coordination (η^4, η^2) et (η^3, η^3), cette distorsion de *anti*-[Fe(a)-S](η^4, η^2 -Core) à *anti*-[Fe(a)-T](η^3, η^2 -Core) ne modifie pas significativement le niveau d'énergie obtenue par la méthode BP86. Elle apporte une stabilisation additionnelle représentée la surface d'énergie potentielle (PES). Les deux composés *anti*-[Fe(a)-S] et *anti*-[Fe(a)-T] sont légèrement plus stables que le *syn*-[Fe(a)-T] de 4,96 kcal/mol et l'*anti*-[Fe(b)-T], l'*anti*-[Fe(b)-S] et le *syn*-[Fe(c)-T] de 10.3, 14.0 et 2.6 kcal/mol, respectivement.

Pour la série [(CO)₃Fe]₂(Core)] avec EVM de 38, le composé a été modélisé dans les deux configurations *syn* et *anti*. Les isomères *anti* ont été calculé plus stable que les *syn* dans les deux structures **a** et **b**. Pour l'isomère *syn*-[Fe(a)-T] présente un mode de coordination (η^3, η^2), la longue de liaison Fe-Fe de 4,880 Å ne prévoit pas une liaison métal-métal directe, tout comme la valeur de population de recouvrement correspondante, calculée de 0,022, valeur pas du tout significative. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 6.

Les structures optimisées correspondantes sont données respectivement sur la Figure 13. Les entités *anti*-[Fe(a)-S] et *anti*-[Fe(a)-T] montrent un excentrage du métal en direction des carbones extérieurs C₃, C₄, C₅, C₆ et C₇, C₉, C₁₀ en accord avec le mode de coordination (η^3, η^3) et (η^4, η^2).

La deuxième espèce, en termes de stabilité, correspond à la structure *anti*-[Fe(a)-S] caractérisée par un écart énergétique modéré HOMO/LUMO de 0.74 eV. La structure *anti*-[Fe(a)-S] montre un mode de coordination (η^4, η^2) où les deux atomes de fer coordonnés aux deux cycles C₆ externes avec les carbones C₃, C₄, C₅, C₆ et C₉, C₁₀, en accord à une configuration à couche-fermée à 18-/16- EVM.

Tableau 6 : Principales données calculées pour le complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2(\text{Core})$

$[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2(\text{Core})$						
L'isomère et état de Spin	<i>syn</i> -(a-T)	<i>anti</i> -(a-S)	<i>anti</i> -(a-T)	<i>anti</i> -(b-T)	<i>anti</i> -(b-S)	<i>syn</i> -(c-T)
Mode de coordination	η^3, η^2	η^4, η^2	η^3, η^3	η^3, η^1	η^3, η^3	η^2, η^3
HOMO/LUMO (eV)	-	0.74	-	-	-	-
ΔE (kcal/mol)	4.9	0.0	0.0	10.0	14.0	2.6
M-M(Å)	4.882	-	-	-	-	7.518
M(1)-C(1) (Å)	3.386	3.242	3.247	3.347	3.260	3.525
M(1)-C(2) (Å)	3.070	2.862	2.702	3.047	2.897	2.966
M(1)-C(3) (Å)	2.234	2.230	2.190	2.236	2.233	2.271
M(1)-C(4) (Å)	2.037	2.041	2.260	2.054	2.055	2.268
M(1)-C(5) (Å)	2.366	2.303	2.930	2.373	2.389	2.959
M(1)-C(6) (Å)	3.015	2.992	3.370	2.983	2.890	3.524
M(2)-C(1) (Å)	3.644	3.235	3.265	3.319	2.263	-
M(2)-C(2) (Å)	3.087	2.854	2.99	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	3.544	2.990	2.919	2.664	2.167	-
M(2)-C(8) (Å)	2.323	2.233	2.210	-	-	-
M(2)-C(9) (Å)	2.233	2.042	2.067	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	2.898	2.303	2.363	-	-	-
M(2)-C(6) (Å)	-	-	-	3.695	2.920	-
M(2)-C(12) (Å)	-	-	-	2.318	2.523	2.964
M(2)-C(13) (Å)	-	-	-	3.401	3.284	-
M(2)-C(14) (Å)	-	-	-	2.771	3.086	2.387
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	-	-	3.318
M(2)-C(15) (Å)	-	-	-	-	-	3.036
M(2)-C(16) (Å)	-	-	-	-	-	2.228
M(2)-C(17) (Å)	-	-	-	-	-	2.059
Wiberg bond index	0.02	-	-	-	-	-
Net Charge N of metal M(1)	-0.11	-	-	-	-	-
M(2)	0.14	-	-	-	-	-

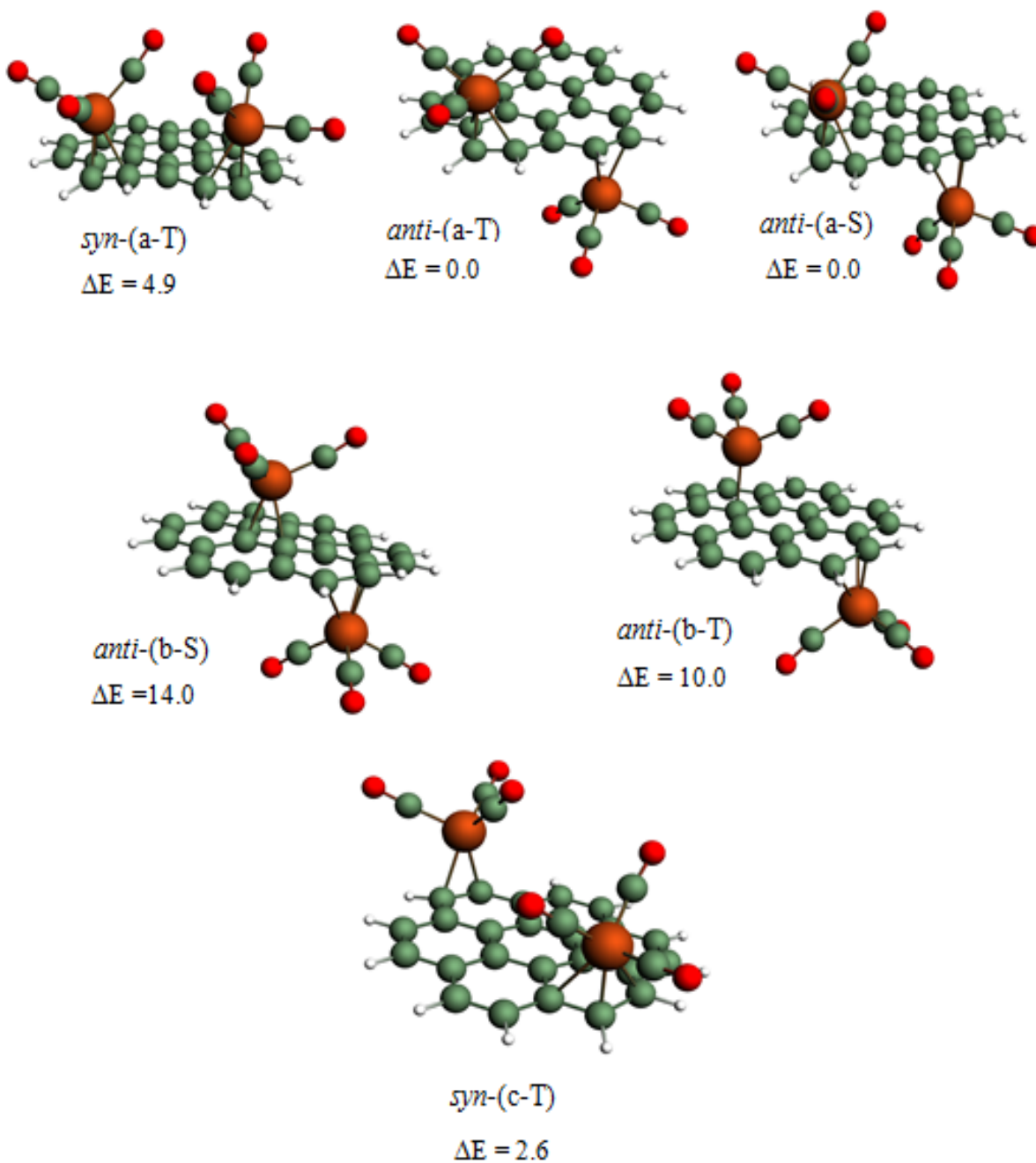


Figure 13 : Structures optimisées pour les complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2(\text{Core})$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol)

Les principales données calculées pour la série riche en électrons (CoCp)₂(Core) de EVM = 38 sont regroupées dans le Tableau 7 et la Figure 14. L'optimisation des géométries du modèle [(CoCp)₂(Core)] en symétries C₁ montre que les trois conformations **a**, **b** et **c** ont des énergies comparables, où la différence n'excède pas 9 kcal/mol en faveur de l'état triplet de la conformation *syn*-[Co(c)-T](Core).

Les composés ont été modélisés dans les deux configurations *syn* et *anti*, bien que les *syn*, plus stable que les *anti*, soit généralement dominée par des répulsions stériques. L'état triplet de la structure optimisée *syn*-[Co(c)-T](η^3, η^3 -Core) est l'état fondamentale avec une configuration à couche fermée de 17-/17-EVM et il 'a été calculé plus stable que les autres isomères de 0.4, 9.0, 7.9, 8.6 et 3.3 kcal/mol pour le *syn*-[Co(a)-T], *syn*-[Co(b)-T], *anti*-[Co(b)-S], *anti*-[Co(b)-T], *syn*-[Co(c)-S] et *syn*-[Co(c)-T], respectivement.

Les distances M-M des isomères *syn*-[Co(a)-T] et *syn*-[Co(b)-T] optimisées de 4.127 et 4.095 Å indiquent l'absence d'une liaison directe métal-métal.

L'état singulet de la conformation *syn*-[Co(c)-S] avec une hapticité (η^4, η^4) a été calculé moins stable que son homologue *syn*-[Co(c)-T] de 3.3 kcal/mol, son écart énergétique HOMO/LUMO calculé de 0.72eV est modéré mais synonyme d'une bonne stabilité thermodynamique conférant une configuration 18-/18- EVM.

Trois structures de plus faible énergies, en l'occurrence la *syn*-[Co(b)-T], l'*anti*-[Co(b)-S] et l'*anti*-[Co(b)-T], ont été obtenues en tant que minimums de l'énergie avec un mode de coordination (η^2, η^6) et (η^4, η^6). On constate que *syn*-[Co(b)-T] et *anti*-[Co(b)-T] sont presque dégénérés ($\Delta E=0.4$ kcal/mol), ce qui suggère un système hautement fluxionnel, où la surface d'énergie est plutôt plate autour de leurs minimums.

Tableau 7 : Principales données calculées pour le complexe (CoCp)₂(Core)

(CoCp)₂(Core)						
L'isomère et état de Spin	<i>syn</i> -(a-T)	<i>syn</i> -(b-T)	<i>anti</i> -(b-S)	<i>anti</i> -(b-T)	<i>syn</i> -(c-S)	<i>syn</i> -(c-T)
Mode de Coordination	η^3, η^3	η^2, η^6	η^4, η^6	η^4, η^6	η^4, η^4	η^3, η^3
HOMO/LUMO (eV)	-	-	0.50	-	0.72	-
ΔE(kcal/mol)	0.4	9.0	7.8	8.6	3.3	0.0
M-M(Å)	4.127	4.095	-	-	5.862	6.626
M(1)-C(1) (Å)	3.202	3.411	2.804	2.875	2.800	2.963
M(1)-C(2) (Å)	2.943	2.874	2.359	2.474	2.790	2.714
M(1)-C(3) (Å)	2.109	2.057	2.017	2.052	2.111	2.100
M(1)-C(4) (Å)	1.961	2.013	2.017	2.052	1.995	1.999
M(1)-C(5) (Å)	2.149	2.672	2.359	2.474	2.070	2.191
M(1)-C(6) (Å)	2.821	3.308	2.804	2.875	2.296	2.719
M(2)-C(1) (Å)	2.852	2.356	2.132	2.151	-	-
M(2)-C(2) (Å)	2.266	-	-	-	-	-
M(2)-C(7) (Å)	2.960	2.343	2.275	2.352	-	-
M(2)-C(8) (Å)	2.011	-	-	-	-	-
M(2)-C(9) (Å)	2.053	-	-	-	-	-
M(2)-C(10) (Å)	2.599	-	-	-	-	-
M(2)-C(6) (Å)	-	2.284	2.132	2.151	-	-
M(2)-C(12) (Å)	-	2.282	2.343	2.559	2.296	2.719
M(2)-C(13) (Å)	-	2.242	2.275	2.352	-	-
M(2)-C(14) (Å)	-	2.233	2.343	2.559	2.800	2.963
M(2)-C(11) (Å)	-	-	-	-	2.070	2.191
M(2)-C(15) (Å)	-	-	-	-	2.790	2.714
M(2)-C(16) (Å)	-	-	-	-	2.111	2.100
M(2)-C(17) (Å)	-	-	-	-	1.995	1.999
Wiberg bond index	0.10	0.06	-	-	-	-
Net Charge N of metal M(1)	0.65	0.65	-	-	-	-
M(2)	0.64	0.64	-	-	-	-

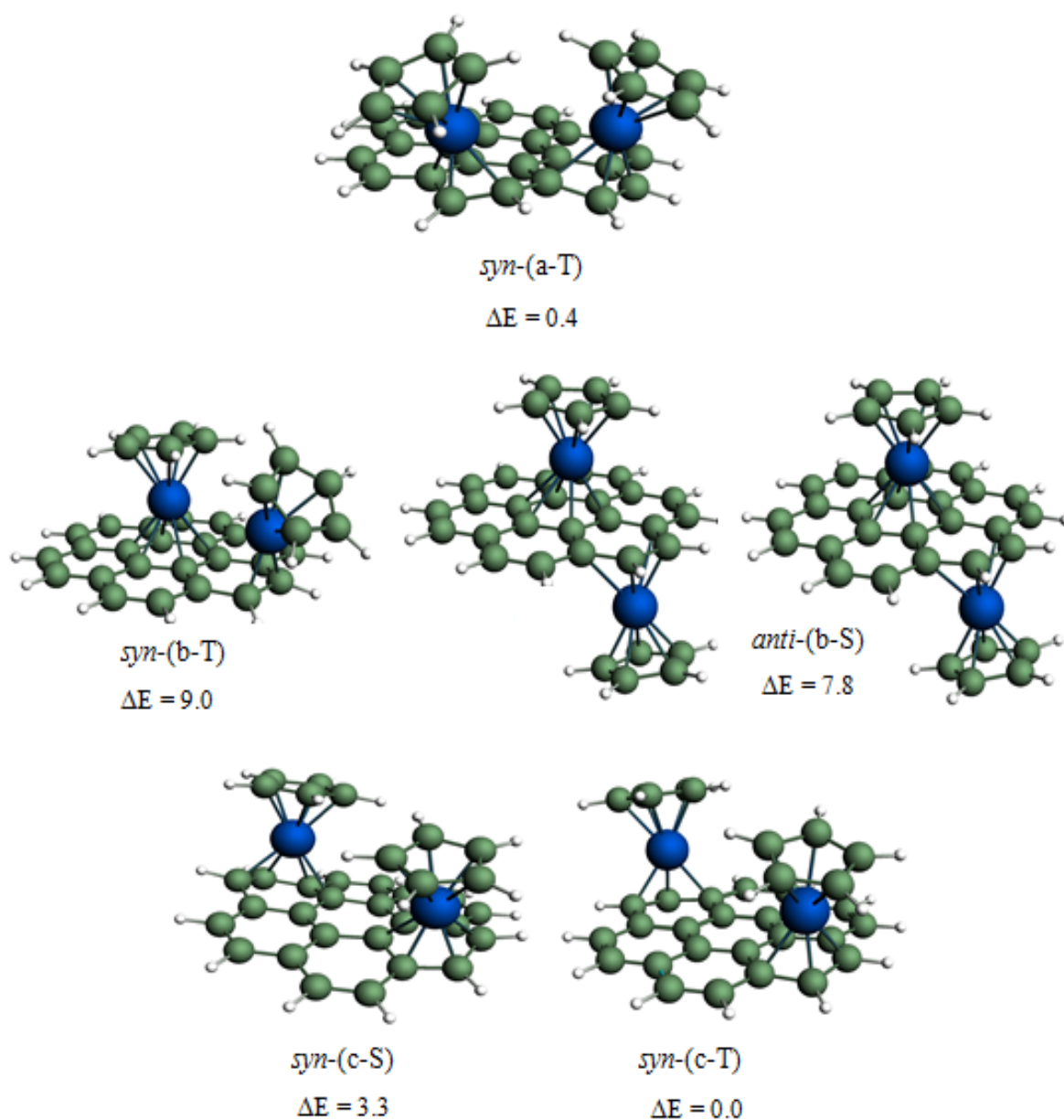


Figure 14 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{CoCp})_2(\text{Core})$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol)

7. Conclusion

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes neutres $[(CO)_3M]_2(Core)$ et $[CpM]_2(Core)$ pour les éléments de la première rangée des métaux de transition coordonnés au ligand coronène dans leur configuration *syn* et *anti*.

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

Dans les composés étudiés, les modes de coordination adoptés sont (η^6, η^6) , (η^5, η^5) , (η^4, η^4) , (η^3, η^3) ou aussi des modes de coordination variés (η^5, η^6) , (η^4, η^6) , (η^3, η^6) , (η^2, η^6) , (η^3, η^2) et (η^3, η^1) , selon le compte électronique et la nature du métal.

Les liaisons C-C dans le cycle coordonné sont plus longues en raison de la donation et rétro-donation π des fragments $(CO)_3M$ et CpM par les orbitales moléculaires π^* du coronène, induisant une perte de son aromaticité. Ainsi, la coordination détruit la planéité du ligand coronène.

Pour les espèces bi-nucléaires étudiées, autorisant un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, un compte avec un EVM de 18-/18- est plus favorisé. Nous avons montré que la plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés, dans l'attente d'autres études théoriques et expérimentales sur les complexes de coordination π . Les résultats obtenus montrent la capacité du ligand coronène à s'adapter à la demande électronique du métal, en accord avec la nature de la liaison métal-ligand. On démontre ainsi que cette étude théorique peut être également appliquée aux grands systèmes condensés π . Par ailleurs, cette étude a montré l'importance du ligand coronène dans la chimie de coordination, à l'instant des autres hydrocarbures polycycliques aromatiques connus (PAH). Cette chimie du coronène serait encore plus riche si l'on arrivait, dans un proche avenir, à confirmer expérimentalement l'existence de certains complexes, comme par exemple, les modèles hypothétiques: $[(CO)_3Cr]_2(Core)$, $[(CpV)]_2(Core)$, $[(CO)_3Ti]_2(Core)$ et $[(CpCo)]_2(Core)$, que nous estimons suffisamment stables pour être synthétisés.

Chapitre IV

**Etude électronique et analyse des liaisons des
complexes réels et hypothétiques de type
[M(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂/(M = Ru, Cr, Mn, Mo,
Fe, Co, Rh, et Ni)**

1. Introduction

Les hétérocycles azotés tels que les pyrazolyles sont des espèces chimiques très intéressantes en raison de leur présence dans des molécules naturelles et non naturelles, ayant une activité biologique et une large application dans le domaine de la chimie de coordination [160-161]. Les pyrazolyles sont présents dans de nombreux produits pharmaceutiques avec un large éventail d'activités biologiques [160-162]. Les N-hétérocycles aromatiques tels que les pyrazolyles contiennent, en tant que partie du cycle aromatique, un atome d'azote avec une paire isolée, par conséquent, électroniquement, ces hétérocycles sont des ligands σ -donneurs [163]. Leurs caractéristiques stériques et leur planéité rendent ces molécules aromatiques relativement non encombrées.

Les ligands à base de poly-pyrazolyle ont souvent été utilisés en raison de leur forme tridentée, ce qui permet à d'autres produits chimiques actifs de se lier du côté restant de la sphère de coordination. [164] Par conséquent, ces sites aident en tant que composants des modèles enzymatiques qui imitent les trois donneurs d'histidine N où le motif de liaison N, N, O bis-histidine-carboxylate bien connu, dont ce dernier est particulièrement intéressant concernant les peptidases du zinc comme les gluzincines et les oxygénases à fer non hémique. [165–168]

Compte tenu de la richesse de la chimie de coordination, en particulier les poly-pyrazolyles et la diversité de leurs applications, nous présentons dans ce chapitre les propriétés électroniques et l'étude structurale des systèmes bimétalliques réels tel que, $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ ($M = \text{Ru}$) et hypothétiques ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{et Ni}$) en symétrie (C_{2h}), en fonction de la nature du métal de transition, au moyen de la méthode DFT aux niveaux des deux fonctionnelles BP86 et B3LYP. Ainsi que, la nature de la liaison métal-métal et métal-ligand de ces espèces sont analysées à l'état neutre en fonction du nombre total d'électrons (NTE) et l'état de spin. Une rationalisation complète a été faite pour établir leur stabilité en fonction de l'état de spin et de comparer les résultats avec ceux obtenus expérimentalement.

2. Etude structurale et orbitale du complexe $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ / $[M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{et Ni}]$

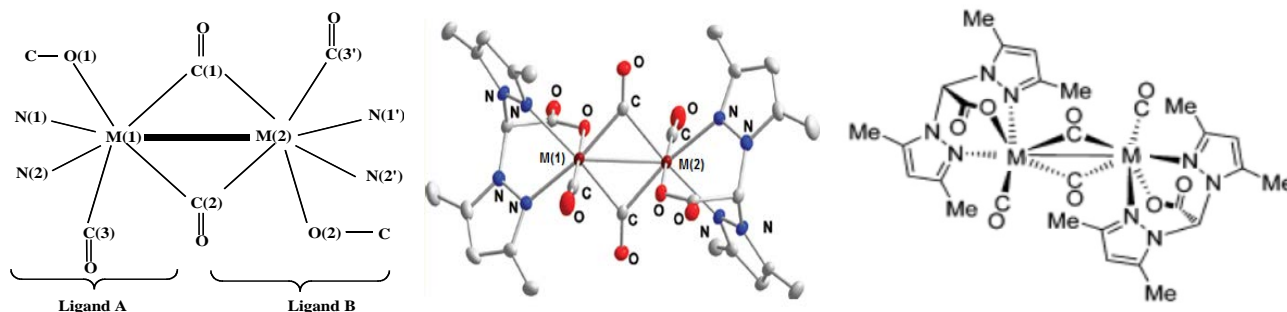


Schéma 1 : La représentation du complexe $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ en symétrie (C_{2h}) et la numérotation des atomes adoptée le long de ce chapitre.

2.1- Complexe $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})/\text{Fe et Ru}]_2$ (NTE= 34) ($3d^8$ et $4d^8$)

Nous nous sommes alors contentés d'étudier des exemples de complexes hypothétiques et synthétisés ayant un NTE égal à 34, en l'occurrence $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ et $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ en symétrie (C_{2h}), (bdmpza = bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)acétate). Ces complexes se caractérisent par une richesse en électrons. Leur principaux paramètres structuraux et énergétiques sont reportés dans le Tableau 1. Leurs structures optimisées sont également représentées sur la Figure 2.

2.1.1- Complexe $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ ($3d^8$)

La structure moléculaire du complexe hypothétique $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$, a été optimisée en symétrie C_{2h} , elle est représenté sur la Figure 2. Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 1. L'écart HOMO-LUMO est conséquent (1,45 eV) (BP86) pour pouvoir affirmer que l'état fondamental est un singulet, même tendance observé par la B3LYP avec une valeur de gap très importante de 3.05 eV. La structure de ce complexe, révèle que le fer est hexacoordonné, la coordination de chaque atome de fer est effectuée par les deux azotes et un oxygène du ligand A et B, ajouté à cela l'atome de carbone d'une molécule CO en position axiale du métal, et les deux métaux sont liés par des ponts carbonyle. En effet, l'espèce de l'état singulet est plus stable que l'état triplet de 38.4 kcal/mol (BP86) et 14.0 kcal/mol (B3LYP). Les distances moyennes de

liaisons Fe-C du ligand A et Fe-C' du ligand B calculées pour les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP dans les deux états singulets, sont 1.872 et 1.903 Å, respectivement. Les distances entre les atomes d'azote et les centres métalliques Fe-N du complexe $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ sont similaires, leurs longueurs étant 2.099 Å et 2.124 Å, obtenues par les deux fonctionnelles BP86 ou B3LYP. Cette similitude des longueurs de liaisons Fe-N fut souvent observée dans le ligand A et ligand B. Les distances de liaison Fe-O du ligand A et ligand B valent 2.009 et 2.005 Å (BP86 et B3LYP). Les angles de liaisons L-M-L : N(1)-M(1)-C(1), C(1)-M(1)-(C3), O(1)-M(1)-N(1), N(1')-M(2)-C(1), C(1)-M(2)-(C3'), O(2)-M(2)-N(2'), montrent une géométrie octaédrique avec une petite distorsion. La distance intermétallique de 2.576 et 2.643 Å pour le Fer, obtenue par les fonctionnelles BP86 et B3LYP, respectivement. La supervision des charges atomiques naturelles (NBO) et l'indice de wiberg de la liaison Fe-Fe ayant des valeurs positives prévoient une liaison simple σ Fe-Fe pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ quel que soit la fonctionnelle utilisée. Le diagramme énergétique montre que la HOMO ($35B_g$) représentée sur la Figure 3, peut être décrite comme combinaison d'OA (d_{yz} ; d_{xz}) avec un pourcentage métallique (43% ; 12%) est principalement localisée aux centres métalliques et les carbonyles pontants. La LUMO ($56B_u$) représentée sur la Figure 3 peut être décrite en première approximation comme une combinaison d'OA métallique ($d_x^2-y^2$; d_{xz}), elle présente un caractère de (42% ; 22%), localisée essentiellement sur les centres métalliques.

2.1.2- Complexe $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ ($4d^8$)

Le complexe bis[(3,5-diméthyl,pyrazol-1-yl)acetate)-Ru]₂ est connu et a été isolé et caractérisé structuralement par diffraction des RX [169-171]. Les principales données calculées pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ sont regroupées dans le Tableau 1 et la Figure 2. Les distances Ru-CO calculées sont 2.055 (BP86) et 2.067 Å (B3LYP) pour les carbonyles pontants et 1.891 (BP86) et 1.923 (B3LYP) pour les carbonyles terminaux, respectivement, également tout à fait comparables aux valeurs expérimentales. Les distances Ru-O et Ru-N sont 2.151-2.245 Å (BP86) et 2.147-2.274 (B3LYP), ces valeurs sont comparables avec les valeurs obtenues expérimentalement 2.118 et 2.183 Å, respectivement. Les angles théoriques ligand-métal-ligand calculés par les deux fonctionnelles sont semblables avec les angles obtenus expérimentalement, avec une déviation de 3° qui est négligeable. On peut facilement conclure que la structure optimisée est cohérente avec le résultat expérimental pour le complexe de Ruthénium de symétrie (C_{2h}) [169-170]. L'optimisation de la géométrie du composé $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ montre que l'écart énergétique HOMO/LUMO est significatif de 1.39 eV en BP86 et très grand de 3.39 eV en

B3LYP, permet de conclure que l'état triplet est moins stable que l'état singulet de 56.4 kcal/mol (BP86) ou 35.7 kcal/mol (B3LYP). Dans le complexe de Ruthénium, les valeurs de la distance Ru-Ru optimisées sont de 2.768 et 2.812 Å, obtenues par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, respectivement, indiquent la présence d'une liaison métal-métal simple, tout comme les valeurs des charges atomiques naturelles (NBO) et l'indice de Wiberg correspondants calculés de 0.512 (BP86). La HOMO ($34B_g$) représentée sur la Figure 3 a une localisation de 43% sur le métal et 57 % sur le ligand majoritairement sur les carbonyles pontants.

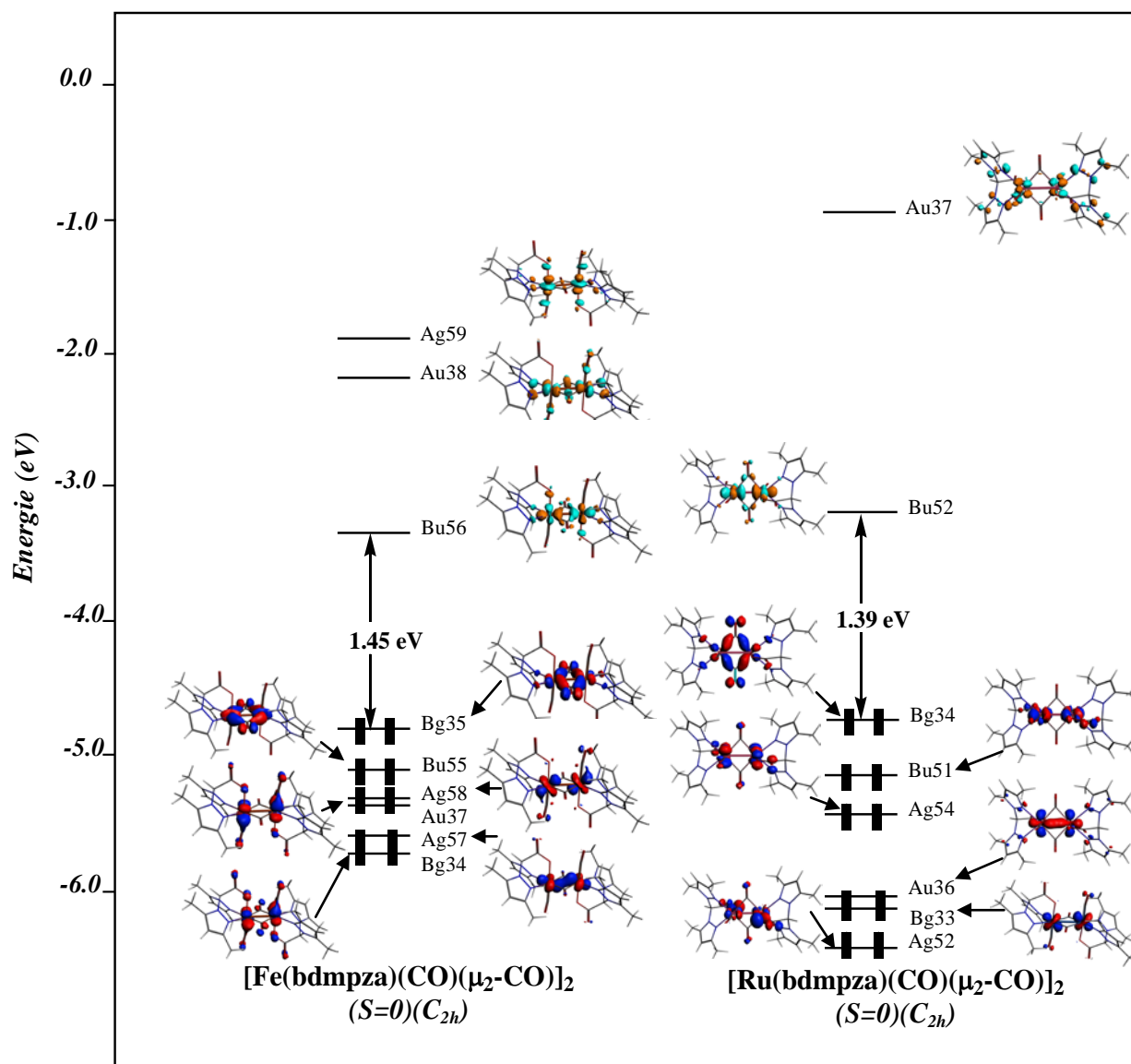
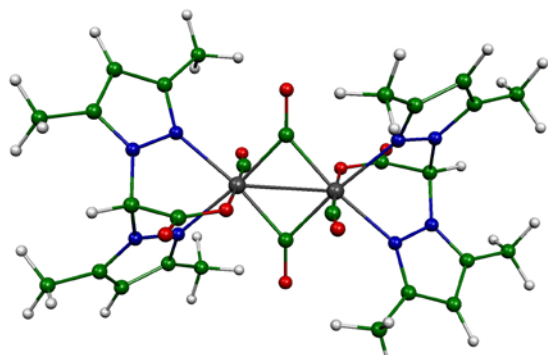


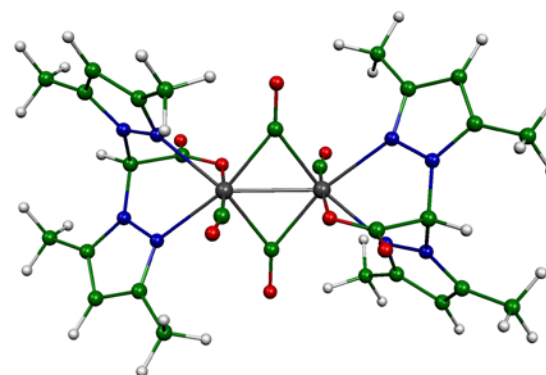
Figure 1 : Diagramme des OM pour les complexes $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ et $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, en symétrie (C_{2h}).

Figure 2 : Structures optimisées des complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ ($M = \text{Fe}$ et Ru) en symétrie (C_{2h}). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol



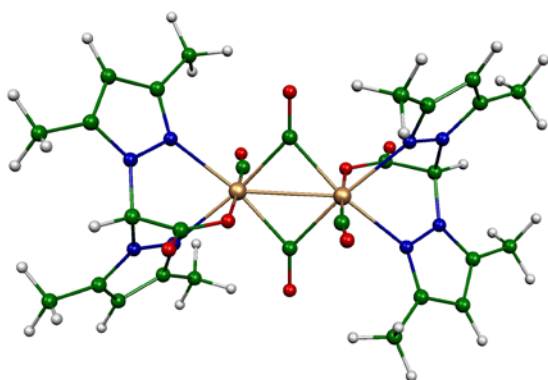
$\Delta E_1 = 0.0$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 1.45$ eV
 $\text{Gap}_2 = 3.05$ eV

$[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=0)



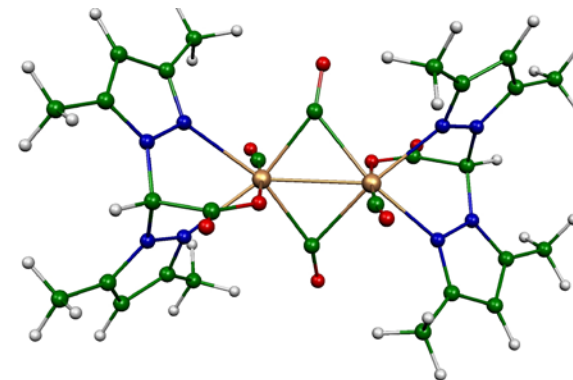
$\Delta E_1 = 38.4$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 14.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$

$[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=1)



$\Delta E_1 = 0.0$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 1.39$ eV
 $\text{Gap}_2 = 3.39$ eV

$[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=0)



$\Delta E_1 = 56.4$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 35.7$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$

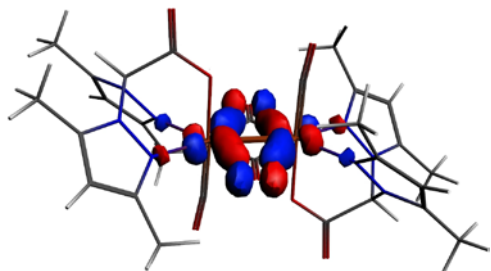
$[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=1)

Tableau 01 : Principales données calculées pour les complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (M= Fe et Ru).

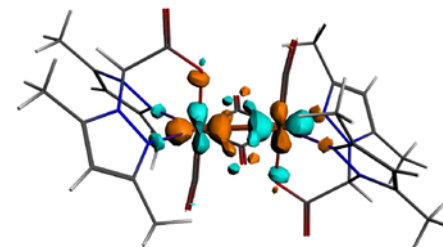
Fonctionnel	$[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$				$[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$				Exp.[10-12]
	BP86		B3LYP		BP86		B3LYP		
NTE	34				34				
Symétrie moléculaire et l'état de spin	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	
Ecart HOMO/LUMO (eV)	1.45	-	3.05	-	1.39	-	3.39	-	-
ΔE (kcal/mol)	0.0	38.4	0.0	14.0	0.0	56.4	0.0	35.7	-
M(1)-M(2) (Å)	2.576	2.493	2.643	2.856	2.768	2.665	2.812	3.041	2.719(6)
Ligand A									
M(1)-C(1) (Å)	1.924	2.031	1.945	2.021	2.055	2.169	2.067	2.133	2.035(4)
M(1)-C(2) (Å)	1.924	2.031	1.945	2.021	2.055	2.169	2.067	2.133	2.035(4)
M(1)-C(3) (Å)	1.770	1.770	1.819	1.815	1.891	1.889	1.918	1.923	1.865(4)
M(1)-O(1) (Å)	2.009	1.994	2.005	2.029	2.151	2.151	2.147	2.189	2.118(3)
M(1)-N(1) (Å)	2.099	2.210	2.124	2.116	2.245	2.309	2.274	2.224	2.183(3)
M(1)-N(2) (Å)	2.099	2.210	2.124	2.116	2.245	2.309	2.274	2.224	2.179(3)
Ligand B									
M(2)-C(1) (Å)	1.924	2.031	1.945	2.021	2.055	2.169	2.067	2.133	2.018(4)
M(2)-C(2) (Å)	1.924	2.031	1.945	2.021	2.055	2.169	2.067	2.133	2.035(4)
M(2)-C(3') (Å)	1.770	1.770	1.819	1.815	1.891	1.889	1.918	1.923	1.865(4)
M(1)-O(2) (Å)	2.009	1.994	2.005	2.029	2.151	2.151	2.147	2.189	2.118(3)
M(2)-N(1') (Å)	2.099	2.210	2.124	2.116	2.245	2.309	2.274	2.224	2.183(3)
M(2)-N(2') (Å)	2.099	2.210	2.124	2.116	2.245	2.309	2.274	2.224	2.179(3)
Angle de liaison (°)									
N(1)-M(1)-C(1)	90	88	91	92	92	89	92	93	92(13)
C(1)-M(1)-C(3)	90	88	91	92	92	89	92	93	93(15)
O(1)-M(1)-N(1)	82	78	82	83	79	75	79	82	84(11)
N(1')-M(2)-C(1)	90	88	91	92	92	89	92	93	91(13)
C(1)-M(2)-C(3')	90	88	91	92	92	89	92	93	91(16)
O(2)-M(2)-N(2')	82	78	82	83	79	75	79	82	84(11)
NLMO/NPAI Bond Orders / Wiberg Index									
NLMO/NPAI	0.261	0.380	-	-	0.285	0.365	-	-	-
WI	0.491	0.394	-	-	0.512	0.401	-	-	-

Figure 3 : Présentation des OM HOMO-LUMO pour les complexes $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ et $[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, en symétrie (C_{2h}).

$[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$

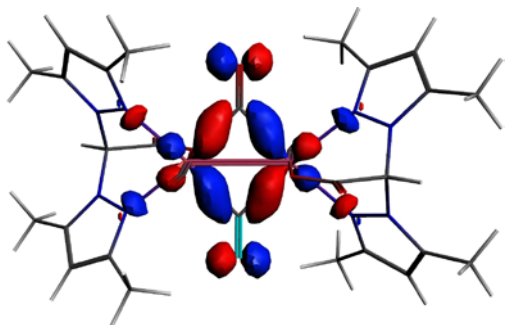


HOMO
(d_{yz} ; d_{xz}) / (42.4% ; 11.6%)

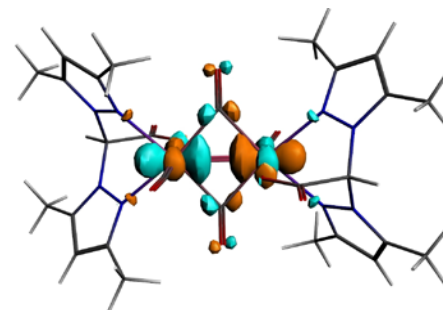


LUMO
($d_{x^2-y^2}$; d_{xz}) / (41.88% ; 21.68%)

$[\text{Ru}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$



HOMO
(d_{yz} ; d_{xz}) / (39.99% ; 3.54%)



LUMO
($d_{x^2-y^2}$; d_{xz}) / (33.38% ; 15.79%)

2.2- Complexes [M(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO) / Co, Rh et Ni]₂ (NTE= 36 et 38) (3d⁹,4d⁹ et 3d¹⁰)

Nous avons effectué des calculs à l'aide de la méthode DFT en utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP sur des complexes hypothétiques de formule générale : [M(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ avec les métaux de transition riches en électrons [M = Co, Rh et Ni]. Les principales données calculées pour les complexes ayant NTE égale à 36 et 38 sont regroupées dans le Tableau 2 et la Figure 5.

2.2.1- Complexe [Co(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ (3d⁹)

Passer de M = Fe à M = Co revient à ajouter deux électrons supplémentaires dans la LUMO (56B_u). On a optimisé la géométrie de ce composé en symétries (C_{2h}). Les résultats obtenus rassemblés dans le Tableau 2, montrent que les deux états de spin ont des énergies comparables où la différence n'excède pas 0.9 kcal/mol (B3LYP) en faveur de l'état singulet, alors que les calculs en BP86 favorisent largement l'état singulet comme état fondamental avec une grande différence de 19.7 kcal/mol. L'écart énergétique HOMO/LUMO calculé est de 1.74 eV (BP86) ou 3.27 eV (B3LYP). Dans le complexe [Co(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂, les distances de liaisons entre les atomes de dicarbylole pontants et les centres métalliques Co du ligand A et B : M(1)-C(1), M(1)-C(2), M(2)-C(1) et M(2)-C(2) sont de même longueur, soit 1.940 Å (BP86) ou 1.948 Å (B3LYP) Å. Pour les distances de liaisons M(1)-C(3) et M(2)-C(3') de (CO) terminal, soit 1.774 Å (BP86) ou 1.803 Å (B3LYP) sont assez courtes que les liaisons M(1)-C(1), M(1)-C(2), M(2)-C(1) et M(2)-C(2) du ligand A et B. Les longueurs Co-N du complexe [Co(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ sont équivalentes, leurs longueurs étant 2.100 Å et 2.136 Å, sont obtenues par (BP86) et (B3LYP), respectivement. Les angles de liaisons offrent aux deux atomes de cobalt une géométrie octaédrique. Les distances Co-Co optimisées de 2.912 Å et 2.949 indiquent l'absence d'une liaison métal-métal avec les deux fonctionnelles utilisées. Tout comme les valeurs des charges atomiques naturelles (NBO) et l'indice de wiberg correspondants qui sont de 0.012 et 0.230, respectivement, mettant en évidence des interactions attractives faibles entre les deux métaux malgré leur éloignement. La représentation des orbitales moléculaires du complexe [Co(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ montrée sur la Figure 6. La HOMO de symétrie (56B_u) peut être décrite comme une combinaison liante entre l'OA métallique (d_{xy}; d_{x²-y²}) et l'OM des deux carbonyles. La LUMO de symétrie (59A_g), peut être décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre les OA métalliques (d_{x²-y²}; d_{xy}; d_{z²}) et l'OM du ligand. Elle présente un caractère métallique de (57%) et ligand de (42%).

2.2.2- Complexe [Rh(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ (4d⁹)

En passe, au complexe du Rhodium de la deuxième ligne des métaux de transition. L'optimisation du composé [Rh(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ à NTE=36 en symétrie (C_{2h}), conduit à un état fondamental triplet plus stable que le singulet de 20.4 kcal/mol (BP86), alors que la fonctionnelle B3LYP favorise l'état singulet comme état fondamental, avec un écart HOMO/LUMO de 3,30 eV. Les distances moyennes de liaisons Rh-C du ligand A et Rh-C' ligand B, calculés avec les deux fonctionnelles (BP86) et (B3LYP) dans ses états les plus stables sont 2.063 et 2.022 Å, respectivement. Les distances de liaisons Rh-N du complexe [Rh(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ montrent une équivalence entre ces valeurs soit 2.386 et 2.314 Å obtenues par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, cette équivalence des longueurs de liaisons Rh-N fut souvent observée dans le ligand A et B. Les distances de liaisons Rh-O du ligand A et ligand B sont 2.150 Å et 2.175 Å (BP86) et (B3LYP) montrant une similitude entre les deux métaux. Les angles de liaisons diffèrent de 90° ; 94° (97°), 91° (97°), 77° (81°) et 94° (97°), 91° (97°), 77° (81°), BP86 (B3LYP), respectivement, indiquant une géométrie octaédrique pour les deux métaux. Dans le cas de Rhodium, les valeurs des distances Rh-Rh optimisées avec BP86 et B3LYP sont de l'ordre de 2.962 et 3.148Å respectivement, indiquent l'absence d'une liaison simple métal-métal.

2.2.3- Complexe [Ni(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ (3d¹⁰)

Avec deux électrons de plus, le composé [Ni(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ à 38 électrons présente un état fondamental triplet calculé plus stable que le sigulet de 9.7 et 30.3 kcal/mol par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, respectivement (Tableau 2). Dans le complexe [Ni(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂, les liaisons entre les atomes de carbone et les centres métalliques Ni du ligand A et ligand B : M(1)-C(1), M(1)-C(2), M(2)-C(1) et M(2)-C(2) sont de même longueur, soit 2.080 Å (BP86) ou 2.144 Å (B3LYP). Pour les distances de liaisons M(1)-C(3) et M(2)-C (3') de (CO⁻) terminal soit 1.848 Å (BP86) ou 1.933 Å (B3LYP) sont moins longues que les distances de liaisons M(1)-C(1), M(1)-C(2), M(2)-C(1) et M(2)-C(2) du ligand A et B. Les distances entre les atomes d'azote et les centres métalliques Ni-N du complexe [Ni(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ ont la même valeur et égales à 2.189 et 2.221 Å, obtenues par les deux fonctionnelles (BP86) et (B3LYP). La distance Ni-Ni optimisée de 3.062 et 3.196Å (BP86 et B3LYP), indiquent l'absence d'une liaison métallique, Tout comme la valeur des charges atomiques naturelles (NBO) de 0.068 (BP86), valeur n'est pas du tout

significative. La HOMO ($38A_u$) représentée sur la Figure 6, est localisée principalement sur les atomes métalliques (87%) est d'un caractère moins important du ligand.

Figure 4 : Diagramme des OM pour les complexes $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, $[\text{Co}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, en symétrie (C_{2h}).

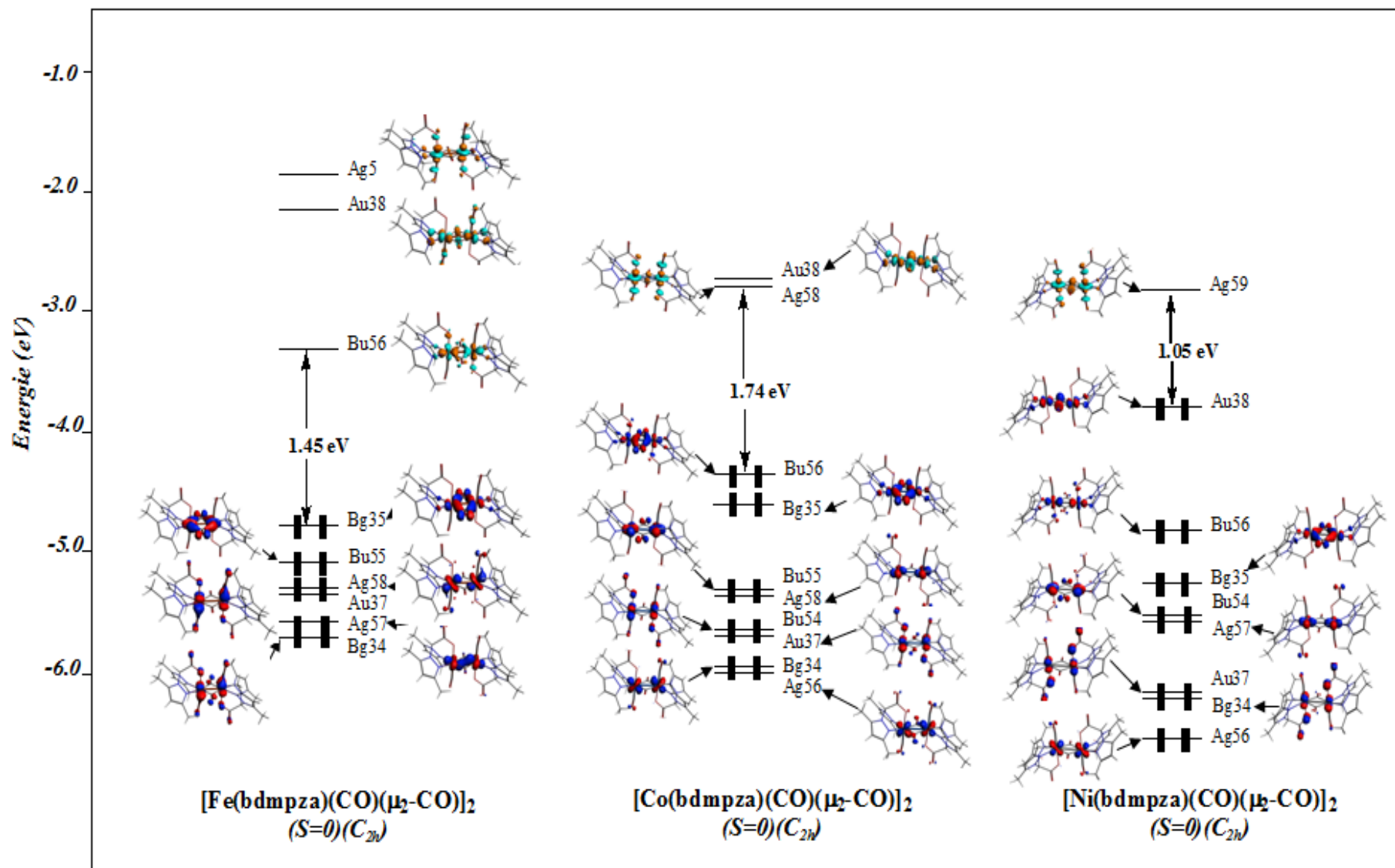
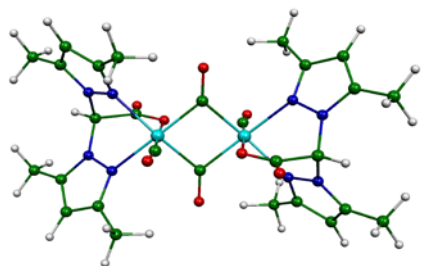
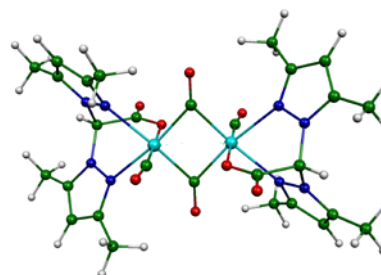


Figure 5 : Structures optimisées des complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}$ et Ni), en symétrie (C_{2h}). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol



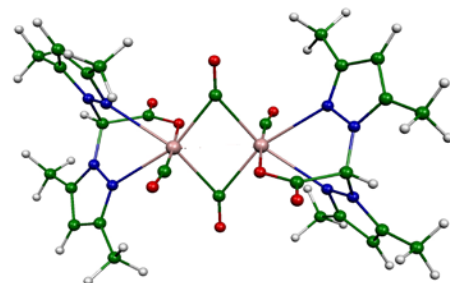
$\Delta E_1 = 0.0$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.9$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 1.74$ eV
 $\text{Gap}_2 = 3.27$ eV

$[\text{Co}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=0)



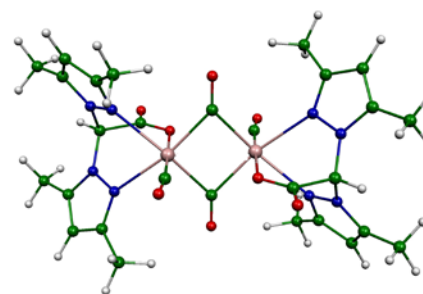
$\Delta E_1 = 19.7$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$

$[\text{Co}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=1)



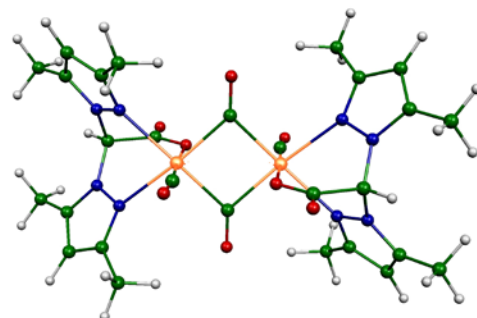
$\Delta E_1 = 20.4$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 0.11$ eV
 $\text{Gap}_2 = 3.30$ eV

$[\text{Rh}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=0)



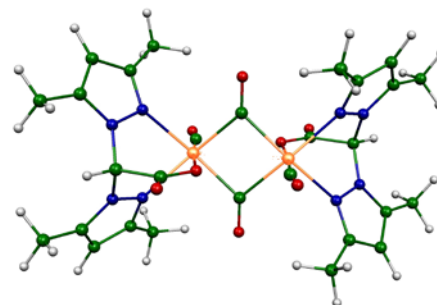
$\Delta E_1 = 0.0$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 22.6$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$

$[\text{Rh}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=1)



$\Delta E_1 = 9.7$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 30.3$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 1.05$ eV
 $\text{Gap}_2 = 1.80$ eV

$[\text{Ni}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=0)



$\Delta E_1 = 0.0$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$

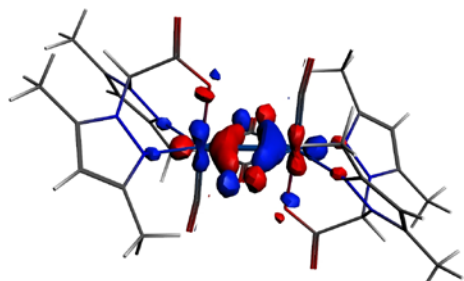
$[\text{Ni}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (C_{2h})
 (S=1)

Tableau 02 : Principales données calculées pour les complexes [M(bdmpza)(CO)(μ₂-CO)]₂ (M= Co, Rh et Ni) .

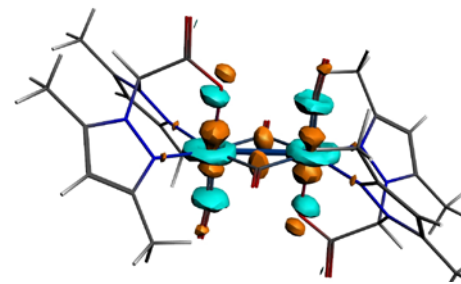
Fonctionnel	[Co(bdmpza)(CO)(μ ₂ -CO)] ₂				[Rh(bdmpza)(CO)(μ ₂ -CO)] ₂				[Ni(bdmpza)(CO)(μ ₂ -CO)] ₂			
	BP86		B3LYP		BP86		B3LYP		BP86		B3LYP	
NTE	36				36				38			
Symétrie moléculaire et l'état de spin	(C _{2h}) (S=0)	(C _{2h}) (S=1)	(C _{2h}) (S=0)	(C _{2h}) (S=1)	(C _{2h}) (S=0)	(C _{2h}) (S=1)	(C _{2h}) (S=0)	(C _{2h}) (S=1)	(C _{2h}) (S=0)	(C _{2h}) (S=1)	(C _{2h}) (S=0)	(C _{2h}) (S=1)
Ecart HOMO/LUMO (eV)	1.74	-	3.27	-	0.30	-	3.30	-	1.05	-	1.83	-
ΔE (kcal/mol)	0.0	19.7	0.0	0.9	20.4	0.0	0.0	22.6	9.7	0.0	30.3	0.0
M(1)-M(2) (Å)	2.912	2.722	2.949	2.729	2.972	2.962	3.148	2.931	3.073	3.062	3.178	3.196
Ligand A												
M(1)-C(1) (Å)	1.940	2.000	1.948	1.956	2.234	2.142	2.059	2.074	2.117	2.080	2.165	2.144
M(1)-C(2) (Å)	1.940	2.000	1.948	1.956	2.234	2.142	2.059	2.074	2.117	2.080	2.165	2.144
M(1)-C(3) (Å)	1.774	1.783	1.803	1.979	1.878	1.907	1.949	2.110	1.774	1.848	1.849	1.933
M(1)-O(1) (Å)	2.032	1.996	2.001	2.177	2.094	2.150	2.175	2.333	1.965	2.112	2.028	2.060
M(1)-N(1) (Å)	2.100	2.213	2.136	2.131	2.499	2.386	2.314	2.302	2.290	2.189	2.283	2.221
M(1)-N(2) (Å)	2.100	2.213	2.136	2.131	2.499	2.386	2.314	2.302	2.290	2.189	2.283	2.221
Ligand B												
M(2)-C(1) (Å)	1.940	2.000	1.948	1.956	2.234	2.142	2.059	2.074	2.117	2.080	2.165	2.144
M(2)-C(2) (Å)	1.940	2.000	1.948	1.956	2.234	2.142	2.059	2.074	2.117	2.080	2.165	2.144
M(2)-C(3') (Å)	1.774	1.783	1.803	1.979	1.878	1.907	1.949	2.110	1.774	1.848	1.849	1.933
M(2)-O(2) (Å)	2.032	1.996	2.001	2.177	2.094	2.150	2.175	2.333	1.965	2.112	2.028	2.060
M(2)-N(1') (Å)	2.100	2.213	2.136	2.131	2.499	2.386	2.314	2.302	2.290	2.189	2.283	2.221
M(2)-N(2') (Å)	2.100	2.213	2.136	2.131	2.499	2.386	2.314	2.302	2.290	2.189	2.283	2.221
Angle de liaison (°)												
N(1)-M(1)-C(1)	95	92	96	91	90	94	97	93	95	93	95	95
C(1)-M(1)-C(3)	95	92	96	91	90	91	97	93	95	93	95	95
O(1)-M(1)-N(1)	85	80	84	83	72	77	81	80	80	83	81	83
N(1')-M(2)-C(1)	95	92	96	91	90	94	97	93	95	93	95	95
C(1)-M(2)-C(3')	95	92	96	91	90	91	97	93	95	93	95	95
O(2)-M(2)-N(2')	85	80	84	83	72	77	81	80	80	83	81	83
NLMO/NPAI Bond Orders / Wiberg Index												
NLMO/NPAI	0.012	-0.103	-	-	0.025	-0.098	-	-	-0.867	0.068	-	-
WI	0.230	0.364	-	-	0.370	0.452	-	-	0.198	0.201	-	-

Figure 6 : Présentation des OM HOMO-LUMO pour les complexes $[\text{Co}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, en symétrie (C_{2h}).

$[\text{Co}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$

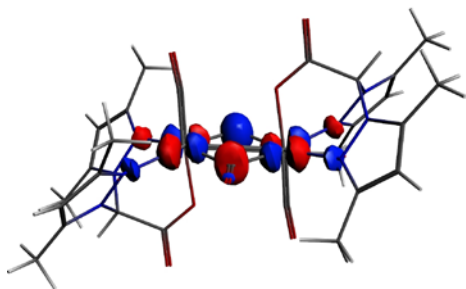


HOMO
(d_{yz} ; $d_{x^2-y^2}$) / (27.80% ; 26.25%)

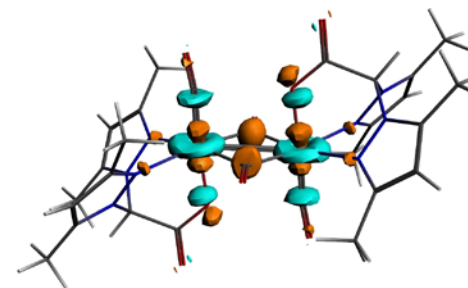


LUMO
($d_{x^2-y^2}$; d_{xy} ; d_{z^2}) / (33.38% ; 14.86% ; 8.95%)

$[\text{Ni}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$



HOMO
(d_{yz} ; d_{xz}) / (66.28% ; 21.68%)



LUMO
($d_{x^2-y^2}$; d_{xy}) / (33.35% ; 12.38%)

2.3- Complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})/\text{Cr, Mo et Mn}]_2$, (NTE= 30 et 32) ($3d^6, 4d^6$ et $3d^7$)

Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué des calculs DFT en utilisant les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP sur des complexes hypothétiques de formule générale : $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})/\text{Cr, Mo et Mn}]_2$ en symétrie (C_{2h}). Les structures optimisées sont représentées sur la Figure 8, ainsi que les principales données calculées pour les complexes ayant à NTE égale à 30 et 32 électrons sont regroupées dans le Tableau 3.

2.3.1- Complexe $[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ ($3d^7$)

En effet, passer de $M = \text{Fe}$ à $M = \text{Mn}$, revient à enlever deux électrons d'une orbitale moléculaire ($35B_g$) de caractère antiliant à l'état singulet. L'optimisation de géométrie de $[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ montre que l'état fondamental singulet calculé en BP86 plus stable que l'état triplet de 7.0 kcal/mol, l'écart énergétique HOMO/LUMO est modeste (0.43 eV). La même tendance est obtenue par la fonctionnelle B3LYP, (Tableau 3). Les distances moyennes de liaisons Mn-C ligand A et Mn-C' ligand B, calculées par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP dans ses états plus stables sont 1.935 et 1.978 Å, respectivement. Les distances Mn-N et Mn-O du complexe $[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ sont 2.080 - 2.049 Å (BP86) et 2.134 - 2.054 Å (B3LYP). Les angles théoriques ligand-métal-ligand pour les deux métaux sont semblables, soit 87° ou 81° pour les deux fonctionnelles, montrant une géométrie octaédrique déformée. La distance Mn-Mn est de 2.498 (BP86) ou 2.544 Å (B3LYP), en accord avec les valeurs des charges atomiques naturelles (NBO) et l'indice de wiberg correspondants qui sont de 0.461 et 0.333 et corroboré par l'occupation de l'orbitale liante $\sigma(\text{Mn-Mn})$ ($57A_g$) et le dépeuplement de son homologue σ^* antiliante ($35B_g$) qui confirme la présence d'une liaison métal-métal comme présenté dans le diagramme d'OM. La HOMO ($58A_g$) représentée sur la Figure 9, est localisée majoritairement sur les atomes métalliques de (78%), alors que la localisation d'OM sur le ligand (bdmpza) est faible.

2.3.2- Complexe $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ ($3d^6$)

Pour passer de $M = \text{Mn}$ à $M = \text{Cr}$, on enlève deux électrons de l'OM de symétrie ($58A_g$) ayant un caractère liant métal-carbonyle. Les principales distances optimisées sont regroupées dans le Tableau 3, ainsi que les structures optimisées sont représentées sur la Figure 8. Le complexe $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ où les deux ligands A et B sont donneurs de 18 électrons aux deux métaux Cr(0) (d^6), on est donc en présence d'une espèce à 30

électrons. Le complexe $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ a été optimisé dans deux états de spins singulet et triplet présente un écart HOMO-LUMO de 0.53 (BP86) ou 2.38 eV (B3LYP), l'état fondamental calculé est donc un état singulet. Les distances de liaisons moyennes Cr-C avec le ligand A et Cr-C' du ligand B calculées par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP dans ses états plus stables sont 1.966 et 1.987 Å, respectivement. Les distances Cr-N du complexe $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]$ sont 2.194 Å et 2.249 Å, obtenues par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP. Les liaisons Cr-O du ligand A et ligand B sont 2.027 et 2.039 Å. Ces distances sont considérées courtes. Le composé $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ de symétrie (C_{2h}) est calculé en tant que minimum global dont la configuration électronique s'écrit donc $(\sigma)^2 (\pi_{//})^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\pi_{\perp}^*)^0 (\sigma^*)^0 (\pi_{//}^*)^0$. L'ordre de liaison calculé est 2. Les distances de la liaison Cr-Cr optimisées de 2.311 Å et 2.315 Å avec les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, respectivement. Indiquent l'existence d'une liaison double Cr-Cr en accord avec les valeurs des charges atomiques naturelles (NBO) et l'indice de Wiberg correspondants qui sont de 1.636 et 1.009, respectivement. La HOMO ($37A_u$) représentée sur la Figure 9 présente un caractère métallique important de l'OA (d_{xz}) de (71%), de même que la LUMO ($58A_g$) est localisée essentiellement sur l'atome métallique de l'OA (d_{xy} ; $d_x^2 - y^2$) de (65% ; 5%).

2.3.3- Complexe $[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2](4d^6)$

En passe, au complexe du Molybdène de la deuxième ligne des métaux de transition. L'optimisation du composé $[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ à NTE = 30 en symétrie (C_{2h}), a été effectué dans deux états de spins singulet et triplet. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3, ainsi que les structures optimisées sont représentées sur la Figure 8. Le complexe $[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ présente un état fondamental singulet calculé plus stable que l'état triplet de 11.1 kcal/mol avec un écart énergétique HOMO/LUMO de 0.78 eV (BP86). La méthode B3LYP maintient le même ordre de stabilité que celui obtenu par la méthode BP86 et donne un écart énergétique très important de 2.15 eV. Dans le complexe $[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, les distances de liaisons entre les atomes de carbone et les centres métalliques Mo du ligand A et ligand B : M(1)-C(1), M(1)-C(2), M(2)-C(1) et M(2)-C(2) sont de même longueur, soit 2.164 Å (BP86) ou 2.185 Å (B3LYP). Pour les distances de liaisons M(1)-C(3) et M(2)-C(3') du (CO) terminal soit 2.020 Å (BP86) ou 2.046 Å (B3LYP), sont assez courtes que les longueurs M(1)-C(1), M(1)-C(2), M(2)-C(1) et M(2)-C(2) du ligand A et B. Les distances Mo-N du complexe

[Mo(bdmpza)(CO)(μ_2 -CO)]₂ égales à 2.280 Å (BP86) ou 2.325 Å (B3LYP). Il est à noter que les distances Mo-C, Mo-N et Mo-O calculées pour les structures à bas-spin en B3LYP, sont sensiblement supérieures à celles trouvées par la BP86. Dans le cas du Molybdène, les valeurs de la distance Mo-Mo optimisées de 2.544 Å (BP86) ou 2.560 Å (B3LYP), indiquent l'existence d'une liaison double Mo-Mo, tout comme les valeurs des charges atomiques naturelles (NBO) et l'indice de wiberg correspondants qui sont de 0.495 et 0.382, respectivement. Sachant que la distance d'une liaison simple Mo-Mo est de 3.08 connue dans la littérature [172].

Figure 7 : Diagramme des OM pour les complexes $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$, en symétrie (C_{2h}).

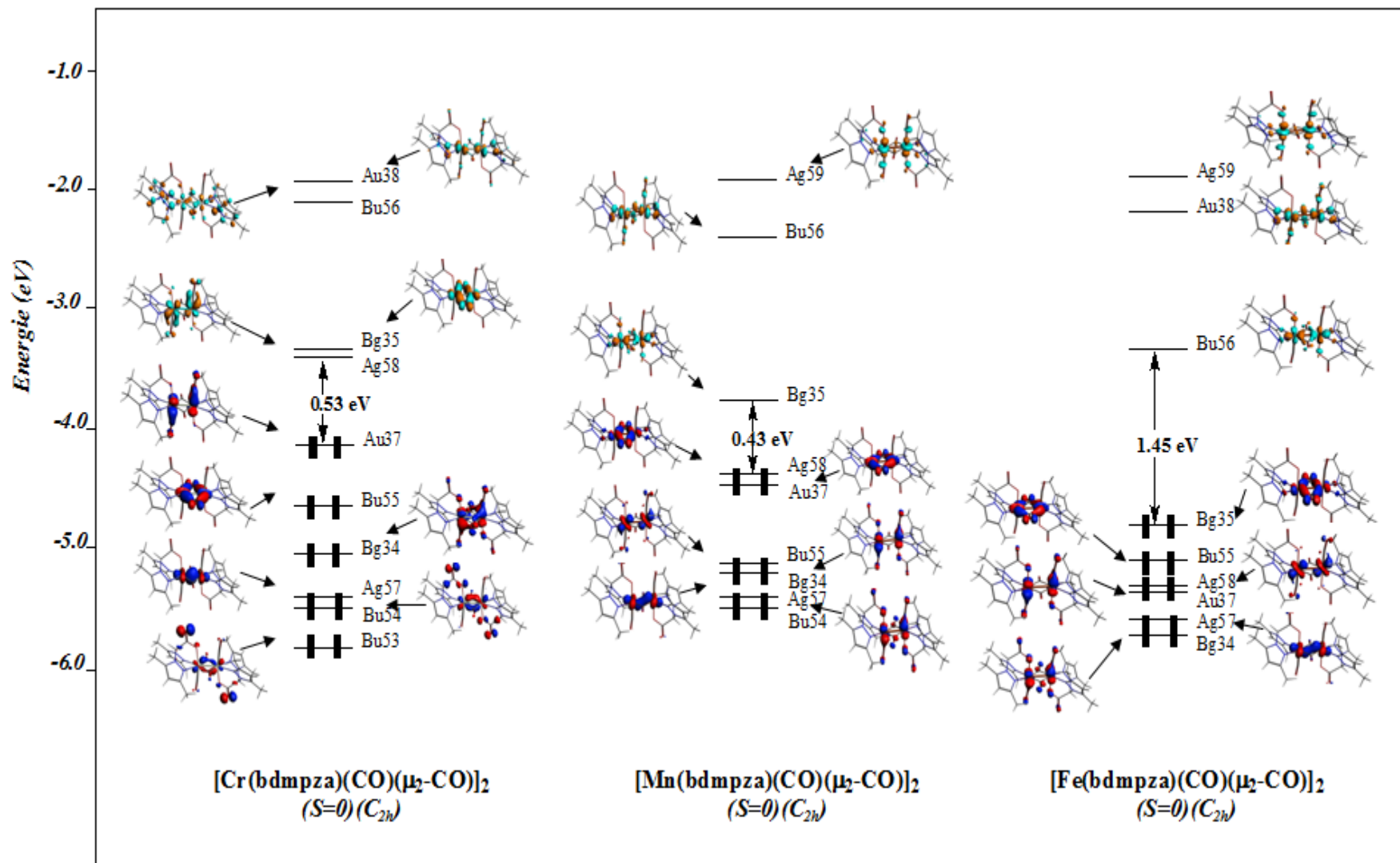
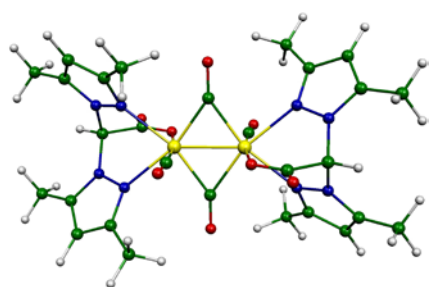
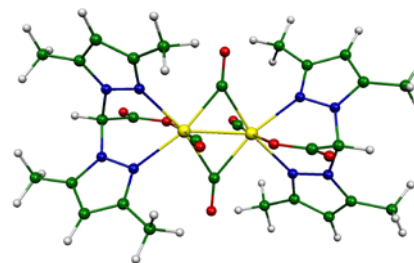


Figure 8 : Structures optimisées des complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$ et Mn) en symétrie (C_{2h}). Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP, respectivement, sont données en kcal/mol



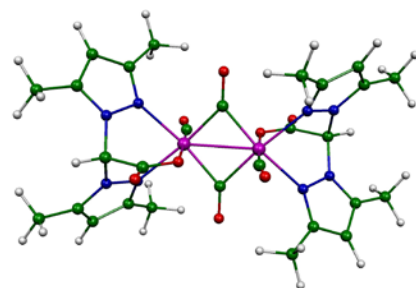
$[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (C_{2h})
(S=0)

$\Delta E_1 = 0.0$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 0.53\text{eV}$
 $\text{Gap}_2 = 2.38\text{eV}$



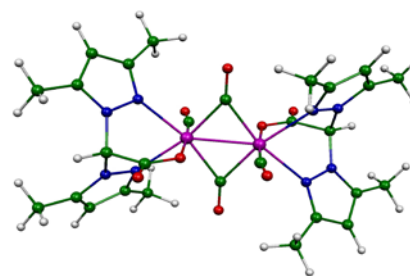
$[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (C_{2h})
(S=1)

$\Delta E_1 = 1.1$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 9.7$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$



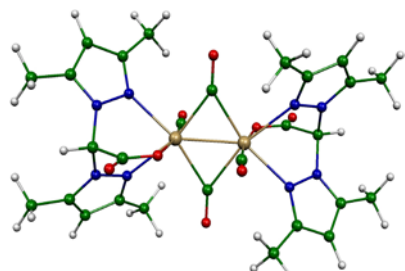
$[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (C_{2h})
(S=0)

$\Delta E_1 = 0.0$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 0.43\text{eV}$
 $\text{Gap}_2 = 2.32\text{eV}$



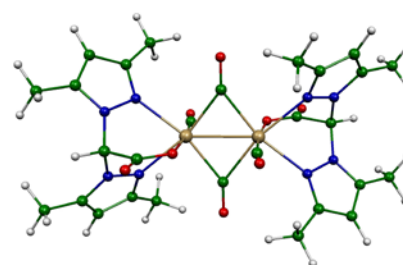
$[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (C_{2h})
(S=1)

$\Delta E_1 = 7.0$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 1.1$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$



$[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (C_{2h})
(S=0)

$\Delta E_1 = 0.0$ kcal/mol
 $\Delta E_2 = 0.0$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = 0.78\text{eV}$
 $\text{Gap}_2 = 2.15\text{eV}$



$[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ (C_{2h})
(S=1)

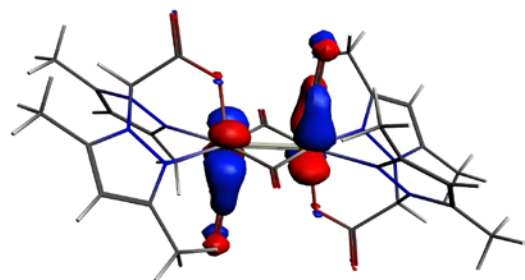
$\Delta E_1 = 11.1$ Kcal/mol
 $\Delta E_2 = 9.7$ kcal/mol
 $\text{Gap}_1 = /$
 $\text{Gap}_2 = /$

Tableau 03 : Principales données calculées pour les complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (M= Cr, Mo et Mn) .

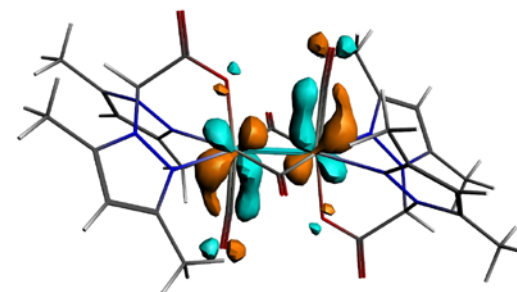
Fonctionnel	$[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$				$[\text{Mo}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$				$[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$			
	BP86		B3LYP		BP86		B3LYP		BP86		B3LYP	
NTE	30				30				32			
Symétrie moléculaire et l'état de spin	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)	(C_{2h}) (S=0)	(C_{2h}) (S=1)
Ecart HOMO/LUMO (eV)	0.53	-	2.38	-	0.78	-	2.15	-	0.43	-	2.32	-
ΔE (kcal/mol)	0.0	1.1	0.0	9.7	0.0	11.1	0.0	9.7	0.0	7.0	0.0	1.1
M(1)-M(2) (Å)	2.311	2.429	2.315	2.482	2.544	2.618	2.560	2.648	2.498	2.315	2.544	2.531
Ligand A												
M(1)-C(1) (Å)	2.007	2.032	2.022	2.064	2.164	2.176	2.185	2.205	2.007	2.022	2.053	1.988
M(1)-C(2) (Å)	2.007	2.032	2.022	2.064	2.164	2.176	2.185	2.205	2.007	2.022	2.053	1.988
M(1)-C(3) (Å)	1.884	1.906	1.917	1.966	2.020	2.032	2.046	2.060	1.791	1.917	1.829	1.871
M(1)-O(1) (Å)	2.027	2.042	2.039	2.041	2.169	2.182	2.183	2.194	2.049	2.039	2.054	2.026
M(1)-N(1) (Å)	2.194	2.162	2.249	2.207	2.280	2.262	2.325	2.306	2.080	2.249	2.134	2.163
M(1)-N(2) (Å)	2.194	2.162	2.249	2.207	2.280	2.262	2.325	2.306	2.080	2.249	2.134	2.163
Ligand B												
M(2)-C(1) (Å)	2.007	2.032	2.022	2.064	2.164	2.176	2.185	2.205	2.007	2.022	2.053	1.988
M(2)-C(2) (Å)	2.007	2.032	2.022	2.064	2.164	2.176	2.185	2.205	2.007	2.022	2.053	1.988
M(2)-C(3') (Å)	1.884	1.906	1.917	1.966	2.020	2.032	2.046	2.060	1.791	1.917	1.829	1.871
M(2)-O(2) (Å)	2.027	2.042	2.039	2.041	2.169	2.182	2.183	2.194	2.049	2.039	2.054	2.026
M(2)-N(1') (Å)	2.194	2.162	2.249	2.207	2.280	2.262	2.325	2.306	2.080	2.249	2.134	2.163
M(2)-N(2') (Å)	2.194	2.162	2.249	2.207	2.280	2.262	2.325	2.306	2.080	2.249	2.134	2.163
Angle de liaison (°)												
N(1)-M(1)-C(1)	85	86	85	87	86	87	87	87	87	85	87	89
C(1)-M(1)-(C3)	85	86	85	87	86	87	87	87	87	85	87	89
O(1)-M(1)-N(1)	78	79	78	78	78	78	77	78	81	78	81	80
N(1')-M(2)-C(1)	85	86	85	87	86	87	87	87	87	85	87	89
C(1)-M(2)-(C3')	85	86	85	87	86	87	87	87	87	85	87	89
O(2)-M(2)-N(2')	78	79	78	78	78	78	77	78	81	78	81	80
NLMO/NPAI Bond Orders / Wiberg Index												
NLMO/NPAI	1.636	1.444	-	-	0.495	0.950	-	-	0.461	0.888	-	-
WI	1.009	0.817	-	-	0.382	0.652	-	-	0.333	0.597	-	-

Figure 9 : Présentation des OM HOMO-LUMO pour les complexes $[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ et $[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$, en symétrie (C_{2h}).

$[\text{Cr}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$

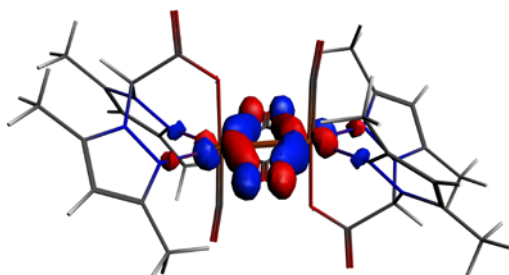


HOMO
 $(d_{xz}; d_{xy}; d_{x^2-y^2}) / (70.66\%; 6.31\%; 5.25\%)$

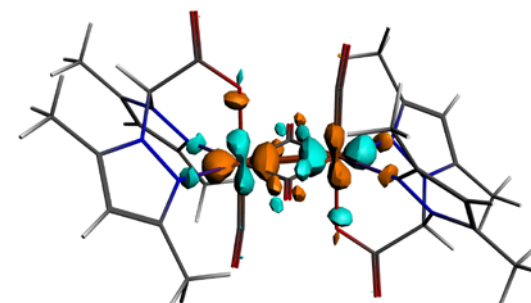


LUMO
 $(d_{yz}; d_{x^2-y^2}) / (65.31\%; 5.25\%)$

$[\text{Mn}(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$



HOMO
 $(d_{xy}; d_{x^2-y^2}) / (64.15\%; 14.18\%)$



LUMO
 $(d_{yz}; d_{xz}) / (37.53\%; 10.60\%)$

3. Conclusion

L'étude de la structure électronique et moléculaire a été réalisée pour des complexes réels et hypothétiques de formule chimique générale $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ pour la première et la deuxième ligne des métaux de transition $[M = \text{Cr} (\text{Mo}), \text{Mn}, \text{Fe} (\text{Ru}), \text{Co} (\text{Rh}) \text{ et Ni}]$.

Les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués à l'aide du logiciel ADF 2014.01 au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP. Les résultats obtenus par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP ont des tendances similaires pour la majorité des complexes.

La géométrie des complexes $[M(\text{bdmpza})(\text{CO})(\mu_2\text{-CO})]_2$ obtenue est décrite par les longueurs de liaisons et les angles de valence. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales. Ceci témoigne de la qualité et la fiabilité de la méthode DFT ainsi que les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP.

La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature de liaisons M-L et M-M.

Les complexes bi-métalliques du fer et du ruthénium possèdent un compte idéal de 34 EVM qui permet une liaison métallique d'ordre 1, dépasser ce compte conduit à la rupture de cette liaison; par contre le réduire conduit à augmenter cet ordre, ceci est en bon accord avec les distances de liaisons et les indices de Wiberg.

La plupart des complexes de ce type ont été trouvés plus stables dans l'état singulet que l'état triplet, présentant des écarts énergétiques HOMO/LUMO très larges pour conférer une bonne stabilité pour les espèces avec des NTE variant de 30 à 38 qui sont suffisamment stables pour être isolés.

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 1927. 84, 457.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 5e ed., 1996.
- [3] A.R. Leach, *Molecular Modeling :Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, 2e ed., 2001.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2000.
- [5] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5e ed., 1999.
- [6] R. Yang. W. Parr, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, reprint 1994.
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, 2001.
- [8] J.C.C. Roothan, *Rev. Modern Phys.* 1951, 23, 69.
- [9] G.G. Hall, *Proceedings of Royal Society (London) 1951*, A205. 541.
- [10] C. Moller, M.C. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 34, 618.
- [11] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 4256.
- [12] E.Fermi, *Rend. Accad. Lincei*1927, 6, 602-L.H.Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927,23, 542.
- [13] P.A.M. Dirac *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1930, 26, 376.
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 1951, 81, 385.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* 1964, 1136, B864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev* 1965, 140, A1133.
- [17] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2e ed. Wiley, 2001.
- [18] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [19] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, 2001.
- [20] E.J. Baerends, O.V. Gritensko, *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 5383.
- [21] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, 2002.
- [22] *Recent Advances in Density Functional Theory*, D.P. Chong, Ed. World Scientific, 1995.
- [23] M. Levy, *Proc, Natl, Acad, Sci. USA* 1979, 76, 6062.
- [24] C-O. Albadh, A.C. Pedzora, *phys. Rev. A*1984, 29, 2322.
- [25] A. Avin, H. Stoll, H. Preuss, *Teor. Chim. Acta*1986, 70, 407.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* 1988, 88, 2547.
- [27] T. Koopmans, *Physica*1934, 1, 104.
- [28] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Teor. Chim. Acc.*1998, 99, 83.
- [29] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3414.
- [30] J.P Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr, *phys. Rev. Lett.*1982, 49, 23.
- [31] J.P Perdew, M. Levy, *phys. Rev. Lett.*1983, 51, 1884.

- [32] L. Kleinman, *phys. Rev. B* 1997, 56, 12042.
- [33] P. Bour, *J. Comput. Chem.* 2000, 21, 8.
- [34] M.J. Allen, D. Tozer, *J. Mol. Phys.* 2002, 100, 433.
- [35] G. Zhang, C.B. Musgrave, *J. Phys. Chem, A*2007, 111, 1554.
- [36] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem*, 1996, 100, 12974.
- [37] J.P Perdew, M.R. Norman, *J. Phys. Chem. B* 1982, 26, 5445.
- [38] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 4439
- M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 8918.
- [39] C. Adamo, A. di matteo, V. Barone. *Adv. Quantum Chem.* 1999, 36, 45.
- [40] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys*, 1991, 94, 7221.
- [41] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 1980, 58, 1200.
- [42] A.D. Becke, *phys. Rev. A*1988, 38, 3098.
- [43] J.P Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865, *ibid* 1997, 78, 1396.
- [44] J.P Perdew, *phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [45] J.P Perdew, Y. Wang, *phys. Rev. B* 1996, 33, 8822.
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, vol. 98, 1372.
- [47] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 1994, vol. 98,11
623.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, vol. 77, 3865.
- [49] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, vol. 13, 4274, 1976.
- [50] M. E. Casida, *dans Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, D. P. Chong(éd.),
World Scientific, Singapore,1995.
- [51] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, vol. 86, 212, 1987.
- [52] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 1985, vol. 82, 270.
- [53] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 1985, vol. 82, 28.
- [54] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 1985, vol. 82, 29.
- [55] G. Jansen et B. A. Hess, *Phys. Rev.* 1989, A, vol. 39, 6016.
- [56] R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.* 1992, vol. 96, 122.
- [57] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985,83, 735–746.
- [58] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 6160–6170.
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648–5652.
- [60] K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, Derivation of a Generalized Gradient Approximation : the
PW91 Density Functional, *Electronic density functional theory: recent progress and new
directions*, Plenum, New York, 1998.
- [61] J. P. Perdew, Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local
Density Approximation, *Electronic structure of solids*, Akademie, Berlin, 1991.
- [62] N. V. Sidwick, *The Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, 1927.

- [63] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, 1985.
- [64] Y. Jean, *Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés*, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.
- [65] R. Poli, *Chem. Rev.* 1996, 96, 2135.
- [66] (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.* 250 (2006) 1122. (f) M. J. Calhorda, V. Felix and L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* 2002, 230, 49. (g) D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 157. (h) R. B. King, *Appl. Organomet. Chem.* 2003, 7, 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.* 248 (2004) 683. (k) P. J. Chirik, *Organometallics*, 2010, 29, 1500.
- [67] M.E. Rerek, L. N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1208.
- [68] L.-N. Ji, M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics*. 1984, 3, 740.
- [69] A. Decken, J.F. Britten, M.J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7275.
- [70] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 1983, 30, 1.
- [71] D.E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* 1984, 60, 107.
- [72] R.J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* 1994, 41, 273.
- [73] E.C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* 1994, 42, 67.
- [74] M.D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24, 121.
- [75] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1990.
- [76] K. Deramchi, B. Maouche, L. Fadel, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chim. Acta.* 2012, 391, 98.
- [77] S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bévilion, J. Y. Saillard. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 2048.
- [78] H. Korichi, F. Zouhoune, S.-M. Zendaoui, B. Zouhoune, J.-Y. Saillard, *Organometallics*. 2010, 29, 1693.
- [79] G. Erker, G. Kerh, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 1402.
- [80] S. Prashar, A. Antilolo, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 133.
- [81] B. Royo, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 1309.
- [82] M. Merzoug, B. Zouhoune, *J. Organomet. Chem.* 2014, 770, 69.
- [83] Bensalem N, Zouhoune B *Struct. Chem.* 2016, 27, 1781
- [84] Zendaoui SM, Zouhoune B *Polyhedron* 2013, 51, 123.
- [85] N. Nail, B. Zouhoune *Struct. Chem.* 2017. Doi:10.1007/s11224-017-1064-2.
- [86] M. J. Calhorda, V. Félix and L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 49

- [87] M. J. Calhorda and L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 635, 197;
- [88] L. F. Veiros, *Chem.–Eur. J.*, 2005, 11, 2505;
- [89] L. F. Veiros, *Organometallics*, 2006, 25, 2266;
- [90] C. A. Bradley, L. F. Veiros, D. Pun, E. Lobkovsky, I. Keresztes and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16600.
- [91] C. A. Bradley, L. F. Veiros and P. J. Chirik, *Organometallics*, 2007, 26, 319.
- [92] 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;
- [93] 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;
- [94] 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;
- [95] J. A. Crisp, R. M. Meier, J. S. Overby, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold and W. W. Brennessel, *Organometallics*, 2010, 29, 2322.
- [96] 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;
- [97] 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;
- [98] 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;
- [99] J. A. Crisp, R. M. Meier, J. S. Overby, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold and W. W. Brennessel, *Organometallics*, 2010, 29, 2322.
- [100] C. A. Bradley, I. Keresztes, E. Lobkovsky, V. G. Young and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 16937.
- [101] S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor and T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 394, 777.
- [102] D. O'Hare, V. J. Murphy and N. Kaltsoyannis, *Dalton Trans.*, 1993, 383.
- [103] G. M. Fern, S. Klaib, O. J. Curnow H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 1139.
- [104] G. M. Fern and O. J. Curnow, *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 3018.
- [105] S. Guo, I. Balog, R. Hauptmann, M. Nowotny and J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694, 1027.
- [106] F. Chekkal, S. M. Zendaoui, B. Zouchoune, J. Y. Saillard, *New. J. Chem.* 2013, 37, 2293.
- [107] C. Bonifaci, A. Ceccon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, G. Valle, A. Venzo, *Organometallics* 12 (1993) 4211.
- [108] A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi, G. Valle, A. Venzo, *Chem. Commun.* 1989, 1,52.
- [109] P. Cecchetto, A. Ceccon, A. Gambaro, S. Sant, P. Ganis, R. Gobetto, G. Valle, A. Venzo. *Organometallics* 1998, 17, 752-762.

- [110] R. Kudinov, P.V. Petrovski, A. Yu. T. Struchkov, A.L. Yanovskii, M.I. Rybinskaya, J. Organomet. Chem. 1991, 421, 91-115.
- [111] E.V. Mutseneck, A. R. Kudinov, P.V. Petrovski, Izv, Akad, Nauk, Ser, Khim. 2004, 2003-2004 [Russ. Chem. Bull. 2004, 53, 2090-2091 (Engl. Transt.)].
- [112] E.V. Mutseneck, Z.A. Starikova, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovski, P. Zanello, M. Corsini, A. R. Kudinov. Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 4519-4527.
- [113] K. Jonas, W. Rüsseler, C. Kröger, E. Rabee, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1986, 25, 928.
- [114] F. Hung-Low, C. A. Bradley, Organometallics. 2011, 30, 2636.
- [115] M.S Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouchoune, Chem. Select. 2016, 5, 940-948 ;
- [116] M.L.H. Green, N.D. Lowe, D. O'Hare, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1647.
- [117] M.L.H. Green, N.D. Lowe, D. O'Hare, J. Organomet. Chem. 1988, 355, 315.
- [118] C. Bonifaci, A. Ceccon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, Organometallics. 1993, 12, 4211-4214.
- [119] P. Cecchetto, A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi. Organometallics. 1998, 17, 752-762.
- [120] C. Werlé, M. Hamdaoui, C. Bailly, X-F. Le Goff, L. Brelot, J-P. Djukic. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1715-1718.
- [121] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carrol, C. Barra, M. Gonzalez, N. Muñoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6596.
- [122] S. C. Jones, T. Hascall, S. Barlow, D. O'Hare, J. Am. Chem. Soc. 124, 2002, 11610.
- [123] S. Tofke, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 338, 1988, 29.
- [124] F. Edelman, S. Tofke, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 1986, 308, 27.
- [125] C M. R. hurchill, P. H. Bird, Inorg. Chem. 1968, 7, 1545.
- [126] F. A. Cotton, P. Lahuerta, B. R. Stults, Inorg. Chem. 1976, 15, 1866.
- [127] F. A. Cotton, B. E. Hanson, Inorg. Chem. 1976, 15, 2806.
- [128] (a) M. R. Churchill; P. H. Bird, Chem. Comm. 1967, 746. (b) M. R. Churchill, Inorg. Chem. 1967, 6, 190.
- [129] a) ADF2007.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM; b) Baerends, E. J.; Ellis, D. E. ; Ros, P. Chem. Phys. 1973, 2, 41; c) te Velde, G.; Baerends, E. J. J. Comput. Phys. 1992, 99, 84; d) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. Theo. Chim. Acc. 1998, 99, 391; e) Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. Rev. Comput. Chem. 2000, 15, 1; f) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J.; Snijders, J.G.; Ziegler, T. J. Comput. Chem. 2001, 22, 931.
- [130] Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. Can. J. Chem. 1990, 58, 1200.

- [131] a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 4524; b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098; c) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822; d) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 1986, 34, 7406.
- [132] a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648; b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1988, 37, 785.
- [133] J. N. Harvey, *Annu. Rep. Prog., Chem. Sect. C: Phys Chem.* 2006, 102, 203.
- [134] Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000-2001.
<http://www.cscs.ch/molekel/>.
- [135] a) F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: a Natural Bond Order Donor Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, U. K., 2005; b) E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *Natural Bond Orbitals "Analysis Programs"* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.
- [136] M.B. Robin and P. Day, in: H.J. Emeleus and A. Sharpe (Eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Academic Press, New York*, 1967, 10, 247.
- [137] G. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3988.
- [138] J.T. Katz, N. Acton and G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 2804.
- [139] S. Lotz, P.H. van Rooyen and R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 1995, 37, 219.
- [140] 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.* 1995, 117, 6182-6193.
- [141] S. Santi, A. Ceccon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics*. 2002, 12, 2679-2686.
- [142] R. Giordano, E. Sappa, S.A.R. Knox, *J. Cluster Sci.* 1996, 7, 179-190.
- [143] B.D. Steffey, J.C. Vites, A.R. Cutler, *Organometallics*, 1991, 10, 3432-3435.
- [144] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248
- [145] 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.* 2006, 691, 3011- 3017.
- [146] Wang, H.; Sun, Z.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F. *Organometallics* 2010, 29 630.
- [147] Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* 1990, 58, 1200.
- [148] (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098–3100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [149] Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 322.
- [150] van Lenthe, E.; Ehlers, A. W.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 8943
- [151] (a) Fan, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 9005. (b) Fan, L.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6937.
- [152] Flukiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *Molekel 4.1; Swiss Center for*

Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2002.

- [153] (en) J. C. Fetzer, *The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, New York, Wiley, 2000
- [154] A. Kumar, M. Duran, M. Solà. *J. Computational Chem.* 2017, 38, 1606-1611.
- [155] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* 1986, 29, 73-84.
- [156] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* 1986, 29, 477-483.
- [157] K.A. Wiberg, *Tetrahedron*. 1968, 24, 1083-1096.
- [158] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899-926.
- [159] H. Korichi, F. Zouchoune, S-M. Zendaoui, B. Zouchoune, J-Y. Saillard, *Organometallics*. 2010,29, 1693-1706.
- [160] K. starcevic, M, Kralj, K. Ester, I. Sabol, M. Grce, K. Pavelic, G. Karminski-Zamola. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 4419-4426.
- [161] S.K. Gupta, S.S Pancholi, M.K, Gupta, D. Agarwal, M.P . Khinchi. *J. Pharm. Sci. &Res.* 2010, 2, 228-231.
- [162] K. Karrouchi, S. Radi, Y. Ramli, J. Taoufik, Y. N. Mabkhot, F. A. Al-aizari et M. Ansar. *Molecules*. 2018, 23, 134.
- [163] J. Reedijk. *Comprehensive Coordination Chemistry (Eds.:G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty)*, Pergamon, Oxford, 1987, 2,.
- [164] (a) A. Otero ; J. Fernandez-Baeza ; A. Lara-Sanchez and L. F. Sanchez-Barba. *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 1806–1868; (b) G. Turkoglu; C. P. Uildemolins ; R. Muller; E. Hubner; F. W. Heinemann; M. Wolf and N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010 , 2962–2974.(c) A. Otero; J. Fernandez-Baeza; A. Lara-Sanchez; J. Tejada and L. F. Sanchez-Barba, *Eur. J. Inorg.Chem.* 2008, 5309–5326. (d) C. Pettinari and R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 663–691. (e) H. R. Bigmore; S. C. Lawrence; P. Mountford and C. S. Tredget, *Dalton Trans.*, 2005, 635–651. (f) J. N. Smith; J. T. Hoffman; Z. Shirinand and C. J. Carrano, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 2012–2017. (g) A. Otero; J. Fernandez-Baeza; A. Antinolo; J. Tejada and A. Lara- Sanchez, *Dalton Trans.*, 2004, 1499–1510. (h) M. Costas; M. P. Mehn; M. P. Jensen and L. Que Jr., *Chem. Rev.* 2004, 104, 939–986. (i) N. Marques ; A. Sella and J. Takats, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2137–2160.
- [165] E. L. Hegg ; L. Que, *Eur. J. Biochem.* 1997, 250, 625–629.
- [166] C. Pettinari; R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 663–691.
- [167] A. Otero ; J. Fernandez-Baeza ; A. Antinolo ; J. Tejada ; A. Lara- Sanchez., *Dalton Trans.* 2004, 1499–1510.
- [168] N. Burzlaff., *Adv. Inorg. Chem.* 2008, 60, 101–165.
- [169] (a) R. J. Kulawiec; J. W.Faller; R. H. Crabtree, *Organometallics.*, 1990, 9, 745–755. (b) S.Dev; J. P. J. Selegue, *Organomet. Chem.* 1994, 469, 107–111.
- [170] M. I. Bruce; D. N. Sharrocks; F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 1971, 31, 269–273.

[171] G. T. Rkoglu; S. Tampier ; F. Strinitz; F. W. Heinemann; E. H.Bner and N. Burzlaff, , Organometallics., 2012, 31, 2166–217.

[172] Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, in Handbook of Chemistry and Physics. 81st edition, CRC press.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous allons maintenant faire le bilan de ce travail de thèse et en établir les différentes conclusions. Nous nous sommes intéressés à l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des propriétés structurales et électroniques des complexes organométalliques réels et hypothétiques liés à des ligands polycycliques et poly-pyrazolyles.

Les calculs théoriques basés sur la méthode DFT permettent une meilleure description quantitative et une meilleure compréhension des complexes pour différents 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 à la chimie organométallique des éléments de transition.

Nous avons également étudié dans le deuxième chapitre la stabilité structurale des complexes hétéro-bimétalliques du ligand indényle de type $[M(CO)_3][M'(CO)_2](Ind)$ et $[M(Cp)][M'(Cp)]-(Ind)$ respectivement pour différents métaux de transition $[M = Ti, V, Rh, Ir, Fe, Co]$ et $M' = V, Cr, Mn, Co, Ni]$ et le $[Pd(Ally)][Cr(CO)_3](Ind)$, en fonction de la méthode de calcul utilisée : les potentiels de type GGA BP86 et du potentiel hybride B3LYP, les deux fonctionnelles nous ont conduit à des résultats presque comparables dans tous les isomères. Ce type de complexes organométalliques correspondant à une gamme très large de compte électronique et une rationalisation complète de la liaison dans cette famille riche en composés hypothétiques et synthétisés. Les calculs sur les différentes structures révèlent 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 montré aussi que d'une manière générale, le métal le moins électro-négatif se coordine au cycle C_6 . On note des exceptions à cette tendance d'électro-négativité pour les cas de Rh, Ir et Mn en présence de Cr.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressés à une famille des complexes bimétalliques au ligand du coronène de type $(L_3M)_2(Core)$ ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) dans les deux configurations *syn* et *anti* où chaque conformation donne trois possibilités de complexation **a**, **b** et **c**, la structure **a** correspond à la coordination des deux cycles C_6 adjacents de coronène (les structures *syn*-(a) et *anti*-(a)), tandis que la structure **b** correspond à la coordination du cycle central C_6 et à l'autre cycle terminal (des structures *syn*-(b) et *anti*-(b)), et la structure de type **c** correspond à la coordination des deux cycles terminaux C_6 du coronène (des structures *syn*-

(c) et *anti*-(c)). Les configurations *syn*-(a) et *syn*-(b) stériquement plus encombrées, mais offrent la possibilité d'une liaison directe métal-métal, notre étude a montré que ces structures sont favorisées par les métaux pauvres en électrons comme le Ti et le V, des liaisons métalliques multiples Ti-Ti et V-V sont formées après l'optimisation de géométrie afin de satisfaire la règle de stabilité fondamentale dite « principe de la couche fermée ». Par contre pour les métaux riches en électrons, les structures *anti* et les structures de type *syn*-(c) où les deux atomes des métaux sont plus éloignées l'un de l'autre sont plus favorisées, donc, ils n'ont pas besoin de liaison métal-métal. C'est le cas par exemple de l'isomère à 34 électrons *anti*-(a-S)(CpMn)₂(Core) qui peuvent être décrit à l'aide de deux formules résonnantes limites dont l'une correspond à un centre à 18 électrons et un autre à 16 électrons, et inversement pour l'autre, il a été calculé comme étant le minimum globale même sans liaison métal-métal.

Le dernier chapitre porte sur la description théorique de la liaison métal-ligand et métal-métal des complexes bi-métalliques réels et hypothétiques de type [M(bdmpza)(CO)(μ₂-CO)]₂ : (M = Ru, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Rh, et Ni), aux niveaux des deux fonctionnelles BP86 et B3LYP. Les géométries optimisées des molécules obtenues sont décrites par les longueurs de liaisons et les angles de valence, la structure expérimentale est en bon accord avec celles théoriques. La plupart des complexes ont été trouvés stables dans l'état singulet, présentant des écarts énergétiques HOMO/LUMO suffisamment grand pour conférer une stabilité chimique, la chimie structurale de N-hétérocycles aromatiques tel que les pyrazolyles, en tant que partie du cycle aromatique, électroniquement, est très riche et très intéressante vu la flexibilité de ce ligand et son adaptation aux besoins électroniques des métaux, leurs caractéristiques stériques et leur planéité rendent ces molécules aromatiques relativement non encombrées.

Résumé

(Français, Anglais et Arabe)

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué des simulations en appliquant la méthode DFT pour traiter la structure électronique et moléculaire des complexes bimétalliques et hétéro-bimétalliques synthétisées et hypothétiques intéressants, à l'étude des relations entre le compte électronique, le mode de coordination des complexes bimétalliques et hétéro-bimétalliques riches en électrons. Avec différents niveaux de calculs théoriques à l'aide de logiciel ADF.

Nous avons abordé dans le premier chapitre 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 intéressé d'étudier dans le deuxième et le troisième chapitre la structure électronique des complexes organométalliques di-nucléaire à ligand indényle et coronène. Les systèmes de formule générale $[(MCO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[M(CO)_3][M'(CO)_2](Ind)$, $[(MCp)][(M'Cp)](Ind)$ et $[(L_3M)_2(Core)]$ ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) pour les métaux de transition, Les structures ont été étudiés avec deux configurations *syn* et *anti*, 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 variant de η^2 à η^6 , et de η^1 à η^6 pour l'indényle et le coronène, respectivement, selon le compte électronique et la nature du métal. La chimie des complexes binucléaires, quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal. Les structures dont le nombre d'électrons est inférieur à 34-TNE adoptent la configuration *syn* pour compenser la déficience électronique.

Le quatrième chapitre a traité une étude précise de la structure électronique des complexes bi-métalliques réels et hypothétiques liés aux ligands à base de poly-pyrazolyle de type $[M(bdmpza)(CO)(\mu_2-CO)]_2$: ($M = Ru, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Rh, et Ni$), en symétrie C_{2h} , la flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature de liaisons M-L et M-M, la plupart des complexes ont été trouvés stables dans l'état singulet, présentant des gaps suffisamment grands pour conférer une stabilité thermodynamique. Nos calculs ont montré un bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Mots clés: DFT- Orbitales moléculaires - Structures électroniques- Couche fermée –Couche ouverte

Abstract

In this work, we performed simulations using the DFT method on 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.

We discussed in the first chapter, 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 interested to study in the second and the third chapter, the electronic structure of binuclear organometallic complexes with indenyl and coronen ligands 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 $[(MCp)][(M'Cp)](\text{Ind})$ and $[(L_3M)_2(\text{Core})]$ ($L_3 = (CO)_3$, Cp^-) for the transition metals. The structures were studied with two *syn* and *anti* configurations. 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 ranging from η_2 to η_6 , and η_1 to η_6 , of the indenyl and coronen, respetevely. Depending on the electronic account and the nature of metal. The chemistry of binuclear complexes, in turn, allows a large number of electronic accounts, with or without metal-metal bond. The structures with electron counts lower than 34-TNE adopt the *syn* configuration to compensate the electronic deficiency.

The fourth chapter relates to a precise study of electronic structure of real and hypothetical bi-metallic complexes bound to poly-pyrazolyle type $[M(\text{bdmpza})(CO)(\mu_2\text{-CO})]_2$: ($M = \text{Ru, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Rh, et Ni}$) ligands, in symmetry C_{2h} , The flexibility of these systems depends essentially on the nature of the bonding M-L and M-M, most complexes were found to be stable in the singlet state, with gaps large enough to provide thermodynamic stability, our calculations showed good agreement with the available experimental data.

Keywords: DFT - Molecular orbitals - Electronic Structures - Closed-shell - Open shell.

في هذا العمل ، أجرينا عمليات المحاكاة من خلال تطبيق طريقة DFT لمعالجة التركيب الإلكتروني والجزيني للمجمعات ثنائية المعدن المركبة والافتراضية والمركبات ثنائية المعدن المثيرة للاهتمام لدراسة العلاقات بين العد الإلكتروني ، ووضع التنسيق للمجمعات الإلكترونية - نظام الثراء ثنائي المعدن ومعدن المعدنين غير المتجانسين . بمستويات مختلفة من الحسابات النظرية باستخدام برنامج ADF.

ناقشنا في الفصل الأول مقدمة لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) تم وصف الخطوط الرئيسية لطريقة كيمياء الكم هذه ومقارنتها مع تلك الخاصة بطرق ab-initio من نوع Hartree-Fock.

كنا مهتمين بالدراسة في الفصلين الثاني والثالث ، التركيب الإلكتروني للمجمعات العضوية المعدنية ثنائية النواة مع مركب الإيندينيل والكورنين . الأنظمة الصيغة العامة $[(MCO)_3][M'(CO)_2](Ind)$, $[(MCO)_3][M'(CO)_3](Ind)$, $[(L_3M)_2(Core)]$ ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) set $[(MCp)][(M'Cp)](Ind)$ تمت دراسة الهياكل بتكوينين متزامن ومضاد ، وكانت موضوع تحليل نظري . نتيجة لذلك ، فإن الكيمياء الهيكلية لهذه العائلة أكثر ثراءً مما نراه من البيانات التجريبية ، حيث تتنوع أوضاع التنسيق من η_2 إلى η_6 ومن η_1 إلى η_6 indenyl و coronene ، على التوالي ، حسب العد الإلكتروني وطبيعة المعدن . تسمح كيمياء المجمعات ثنائية النواة ، من جانبها ، بعدد كبير من الحسابات الإلكترونية ، مع أو بدون رابطة معدنية معدنية . تعتمد الهياكل التي تحتوي على عدد إلكترون أقل من 34-TNE على تكوين syn لتعويض نقص الإلكترون .

يتناول الفصل الرابع دراسة دقيقة للهياكل الإلكتروني للمجمعات ثنائية المعدن الحقيقية والافتراضية المرتبطة بروابط متعددة البيرازوليل من النوع $[M(bdmpza)(CO)(\mu_2-CO)_2]$: ($M = Ru$) ، Co ، Fe ، Mo ، Mn ، Cr ، Rh ، و Ni ، في تناظر C_{2h} ، تعتمد مرونة هذه الأنظمة بشكل أساسي على طبيعة روابط M-L و M-M ، وقد تم العثور على معظم المجمعات مستقرة في الحالة المفردة ، تظهر فجوات كبيرة بما يكفي لإضفاء الاستقرار الديناميكي الحراري . أظهرت حساباتنا توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية المتاحة .

الكلمات المفتاحية - DFT : المدارات الجزيئية - الهياكل الإلكترونية - الطبقة المغلقة - الطبقة المفتوحة



Electronic structure and structural diversity in indenyl in heterobinuclear transition-metal half-sandwich complexes

Samia Drideh¹ · Bachir Zouchoune^{1,2} · Saber-Mustapha Zendaoui^{1,2} · Jean-Yves Saillard³

Received: 30 May 2018 / Accepted: 21 June 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

DFT calculations have been performed on a series of heterobimetallic compounds of the type $[MCp][M'Cp](Ind)$, $[M(CO)_3][M'(CO)_3](Ind)$ and $[M(CO)_2][M'(CO)_3](Ind)$ ($Ind = Indenyl$). The flexibility of the indenyl ligand favors the possibility of the existence of several isomers. The structure and electronic structure of this large family of compounds were analyzed with respect to their total number of electrons (TNE) and the nature of the ancillary ligands. The structures with electron counts lower than 34-TNE adopt the *syn* configuration to compensate the electronic deficiency.

Keywords DFT calculations · Isomerism · Coordination chemistry · Unsymmetrical metal–metal interaction

1 Introduction

The presence of two metal centers within the same molecular framework influences strongly both its physical properties and its reactivity [1–5], particularly when they are directly connected with each other via a metal–metal bond [6]. In the case of heterobimetallic complexes, the intrinsic molecular dissymmetry can play a considerable role in the electronic communication between the metals. In this paper, we investigate this effect in heterobinuclear organometallic complexes of indenyl ($C_9H_7 = Ind$). The indenyl anion, indenylide, is a 10π -electron unsaturated polycyclic hydrocarbon strongly related to the isoelectronic bicyclic species naphthalene, azulene and pentalenediide. Theoretical investigations on binuclear complexes of such conjugated ligands

[7–12], as well as of other polyarene species [13–16], indicate substantial electronic delocalization between the metal centers through the conjugated bridge. Lately, the indenyl organometallic chemistry has been the focus of considerable interest due, *inter alia*, to its potential application in stereoselective catalysis [17–19]. It is worthwhile mentioning the considerable attention paid during the last two decades to studying the mononuclear $M(Ind)_2$ complexes [20–37]. On the other hand, mono- and bis-indenyl heterobinuclear complexes have been less investigated, with a limited number of characterized structures [38–51].

In the general case of an $MM'(Ind)L_n$ complex, two configurations are a priori possible. In the *anti* configuration, both metals are located on opposite sides of the indenyl plane, thus far from each other, and will seek electronic saturation without any metal–metal bond. Such a situation is expected to be favoured for late transition metals. In the *syn* configuration, metal–metal bonding is allowed for compensating possible electronic deficiency. Such a situation is likely to occur with early transition metals. The nature and number of the auxiliary ligands (carbonyl, cyclopentadienyl (Cp), cyclooctadiene (COD), cyclooctatetraene (COT), norbornadiene (NBD), (Cb = cyclobutadiene (Cb), as well as the metal oxidation states, can provoke substantial variation of the chemical and physical properties in the system. This is what we will endeavor to analyze in the followings where we report a density functional theory (DFT) investigation of neutral mono-indenyl heterobinuclear complexes in order to get a deeper insight into the electronic structure, bonding

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00214-018-2285-1>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Bachir Zouchoune
bzouchoune@gmail.com

¹ Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

² Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université Constantine (Mentouri Constantine), 25000 Constantine, Algeria

³ CNRS, ISCR, UMR 6226, Univ Rennes, 35000 Rennes, France

mode and stability within this series of complexes in which the metals can be Sc-Ni, Rh and Ir.

2 Computational details

DFT calculations were carried out using the 2014.01 version of the Amsterdam Density Functional (ADF) program [52] developed by Baerends and co-workers [53–57]. 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 Rh and 6p for Ir). 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. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization [58]. Since most of the studied complexes have two (or more) spin states of low energy, geometry optimizations were performed with two non-local exchange/correlation corrections, namely the GGA-type BP86 [59–62] and the hybrid-type B3LYP [63, 64]. The former is known to favor low-spin ground states when low-spin and high-spin states are close in energy, whereas the latter tends to favor high-spin ground states [65]. The BP86 calculations were performed assuming the

frozen-core approximation [58] up to 1s for C, 3p for the first-row metals, 4p for Rh and 5p for Ir. Spin unrestricted calculations were performed for all the open-shell systems. Vibrational frequency calculations were performed on all the optimized geometries to verify that these structures are true minima on the potential energy surface [66, 67]. All the energy values reported in the supplementary information include zero-point energy correction. The relative Gibbs free energies at 298 K between different isomers and/or spin states obtained from BP86 and B3LYP optimizations are noted ΔG_1 and ΔG_2 and the HOMO–LUMO gap $\Delta_{\text{HL}1}$ and $\Delta_{\text{HL}2}$, respectively, throughout the paper. Representations of the orbitals and of the molecular structures were done by using the ADF-GUI [52] and the MOLEKEL4 [68] programs, respectively. Natural atomic orbital (NAO) populations were computed by means of the NBO 5.0 program [69, 70].

The various species are characterized below primarily with their total number of electrons (TNE), defined as the following sum: TNE = all the electrons which can be potentially donated to the metals by the indenyl anion (10) + all the electrons donated by the auxiliary ligands + all the valence electrons of the metals in their actual oxidation states.

Finally, the metal positional isomerism of the $\text{MM}'\text{L}_n(\text{Ind})$ complexes (M and M' bonded to the 6- and 5-membered ring, respectively, and vice versa) has been systematically

Table 1 Selected energetic and geometrical parameters calculated for the 34-TNE complexes $[\text{M}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ (M = Rh, Ir) and $[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Ind})$. Experimental bond distances are given in parentheses

Hapticity Molecular symmetry	$[\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$		$[\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$		$[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Ind})$	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
	(η^3, η^4) (C_s) ($S=0$)	(η^3, η^4) (C_s) ($S=0$)	(η^3, η^4) (C_s) ($S=0$)	(η^3, η^4) (C_s) ($S=0$)	(η^5, η^4) (C_s) ($S=0$)	(η^5, η^4) (C_s) ($S=0$)
$\Delta_{\text{HL}1}$ (BP86) (eV)	1.82	2.16	2.06	2.20	1.67	1.45
$\Delta_{\text{HL}2}$ (B3LYP) (eV)	3.19	3.33	2.58	3.31	3.09	2.23
M_1 – M_2 (BP86–B3LYP) (Å)	3.184–3.184 (3.077)	–	3.123–3.220 (3.068)	–	3.249–3.249	–
M_1 – M_2 Wiberg Index (BP86)	0.051	–	0.049	–	0.152	–
M_1 –C (C_5 ring) (Å)						
Average	2.409 (2.351)	2.277	2.443 (2.378)	2.439 (2.292)	2.252	2.277
Range	2.230–2.627 (2.189–2.576)	2.248–2.415 (2.228–2.386)	2.276–2.660 (2.232–2.590)	2.311–2.619 (2.242–2.340)	2.207–2.286	2.248–2.287
M_2 –C (C_6 ring) (Å)						
Average	2.337 (2.270)	2.351	2.338 (2.266)	2.285 (2.263)	2.299	2.351
Range	2.232–2.481 (2.181–2.401)	2.199–2.548 (2.202–2.486)	2.233–2.484 (2.217–2.420)	2.245–2.332 (2.190–2.410)	2.203–2.403	2.199–2.548
M_1 – M_2 Wiberg Index	0.051	–	0.049	–	0.152	–
Natural atomic charges (NBO)						
M_1	0.17	0.19	0.21	0.31	0.54	0.50
M_2	–0.83	–0.80	–0.21	–0.29	–0.81	–0.79

treated. In the following, we present only the corresponding positional isomer of lowest energy. In any case, the more electronegative metal coordinates to the 6-membered ring and the less electronegative one to the 5-membered ring.

3 Results and discussions

34-TNE complexes The heteronuclear complexes $[M(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ ($M = Rh, Ir$) [38, 39] are among the few examples of 34-TNE $[ML_2][M'L'_3](Ind)$ characterized species [40–44]. Calculations were carried out on both their *syn* and *anti* configurations, for which the singlet spin state was found much more stable than the triplet state, which therefore will not be discussed below. Accordingly, the three compounds exhibit large HOMO–LUMO gaps (Table 1). In both complexes and for both BP86 and B3LYP functionals, the *syn* structures are only slightly more stable than their *anti* counterparts and in agreement with the corresponding experimental structures [37, 38] (Fig. 1 and Table 1). They correspond to full indenyl coordination, i.e., η^5 for the C_5 ring and η^6 for the C_6 ring (see Table 1). Both $[M(CO)_2]$

$[Cr(CO)_3](Ind)$ ($M = Rh, Ir$) *syn* structures exhibit comparable metal–metal distances (~ 3.18 and 3.12 Å or 2.19 and 3.22 Å at the BP86 or B3LYP levels for the Rh and Ir complexes, respectively). These computed values are only slightly larger than the experimental ones (3.08 and 3.07 Å, respectively). These values and their associated weak metal–metal Wiberg bond index (WBI) of ~ 0.05 (Table 1) are indicative of a weak metal–metal bonding interaction, in agreement with the slight preference for the *syn* over the *trans* configuration. The latter can be described as having a 18-electron Cr(0) center associated with a square-planar 16-electron M(I) ($M_1 = Rh, Ir$) metal. On the other hand, the former configuration allows a weak donation of a chromium “ t_{2g} ” lone pair to the $5p(Rh)$ (or $6p(Ir)$) accepting orbital of M_1 . The NAO charges of Rh (0.17) and Cr (-0.83) in $[Rh(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ and of 0.19 (Ir) and -0.80 (Cr) in $[Ir(CO)_2][Cr(CO)_3](Ind)$ are indicative of a strong polarity.

When both metal moieties are of ML_3 nature, the electronic structure is slightly different. We have shown that in related 34-TNE pentalene [8], azulene [9] or naphthalene [7] species, although such systems are electron-deficient with

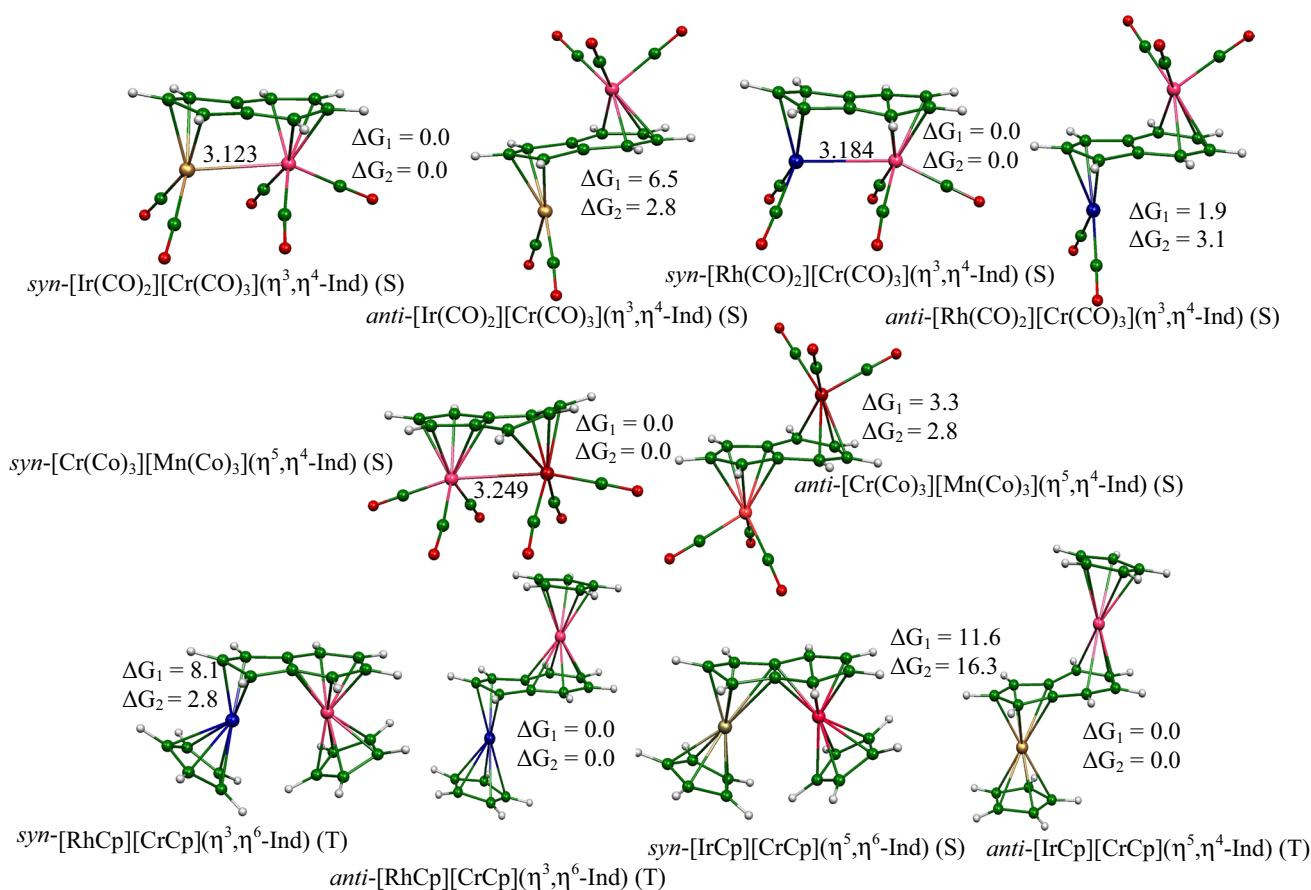
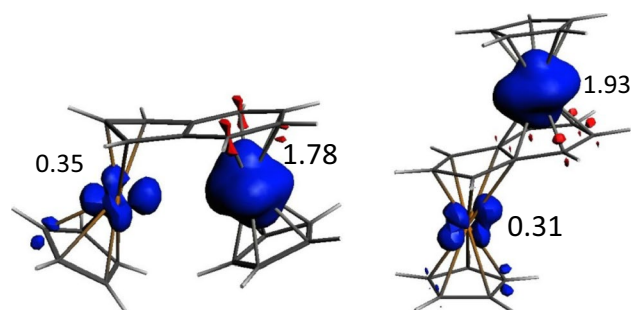


Fig. 1 The lowest BP86-optimized structures for the 34-TNE transition metal complexes. S and T designate singlet and triplet states, respectively. The metal–metal bond lengths are given in Å. The relative Gibbs free energies are given in kcal/mol

Table 2 Selected energetic and geometrical parameters calculated for the 34-TNE [Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind) and [Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind) complexes

Hapticity Molecular symmetry	[Rh(Cp)][Cr(Cp)](Ind)				[Ir(Cp)][Cr(Cp)](Ind)			
	<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=0)	(η^3, η^6) (C _s) (S=1)	(η^5, η^6) (C _s) (S=0)	(η^5, η^4) (C _s) (S=1)	(η^5, η^4) (C _s) (S=0)	(η^5, η^4) (C _s) (S=1)
Δ_{HL1} (BP86) (eV)	0.77	–	0.18	–	0.76	–	0.20	–
Δ_{HL2} (B3LYP) (eV)	2.36	–	1.92	–	–	–	1.93	–
M ₁ –M ₂ (BP86- B3LYP) (Å)	3.209–3.218	3.660–3.712	–	–	3.190–3.264	3.830–3.785	–	–
M ₁ –M ₂ Wiberg Index (BP86)	0.462	0.223	–	–	0.457	0.219	–	–
M ₁ –C (C ₅ ring) (Å)								
Average	2.434	2.472	2.347	2.400	2.492	2.530	2.375	2.420
Range	2.102–2.794	2.090–2.873	2.246–2.535	2.165–2.653	2.154–2.855	2.121–2.952	2.201–2.562	2.167–2.671
M ₂ –C (C ₆ ring) (Å)								
Average	2.212	2.243	2.204	2.218	2.220	2.257	2.211	2.294
Range	2.147–2.270	2.112–2.373	2.155–2.260	2.137–2.320	2.147–2.278	2.119–2.392	2.154–2.277	2.130–2.500
Natural atomic charges (NBO)								
M ₁	0.48	0.43	0.46	0.49	0.44	0.455	0.49	0.48
M ₂	–0.04	–0.06	–0.03	–0.1	–0.01	–0.06	–0.02	–0.08

respect to the 18-electron rule ($34 = 2 \times 18 - 2$), the electron deficiency is weak, distributed on both metal centers, and, in the case of the *syn* configuration, partly compensated by some kind of through-bond M–M' interaction. Consistently, in the case of [Cr(CO)₃][Mn(CO)₃](Ind) the *syn* configuration is slightly preferred (Table 1), allowing some Cr–Mn bonding interaction (WBI=0.15), which could be considered as a weak donation of a formally 18-electron Cr(0) lone pair to its formally 16-electron Mn(I) neighbor. Nevertheless, the *anti* configuration exhibits a large HOMO–LUMO gap, suggesting significant stability, and consistently with the fact that the triplet state (not discussed here) lies much higher in energy. In the case of the cyclopentadienyl relatives [MCp][CrCp](Ind) (M = Rh, Ir) (Fig. 1 and Table 2), the *syn* configuration is highly disfavored for obvious steric reasons. It is worth noting the same behavior of Cp ligand as

**Fig. 2** Spin density plots of the *syn* and *anti* isomers of [RhCp][CrCp](Ind)

obtained in previous work of chromium dimers [71]. On the other hand, the *anti* ground state was found to be a triplet, with a 16-electron open-shell Cr(II) center and a 18-electron Rh(I) center as illustrated by the spin density plot of the

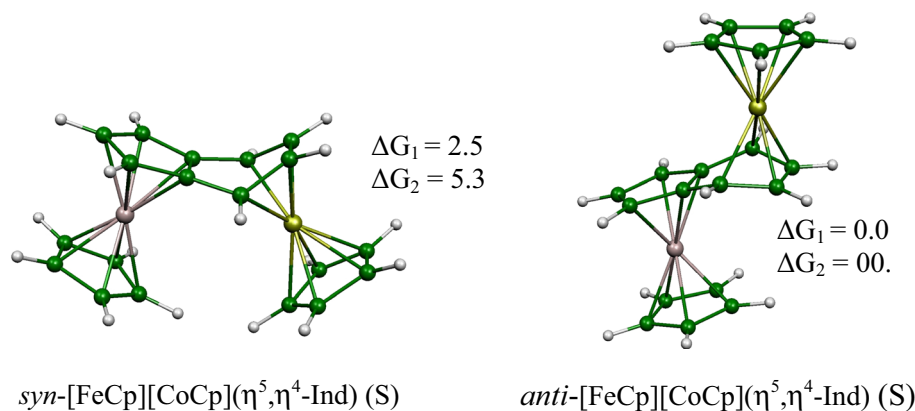
Fig. 3 The lowest BP86-optimized structures for the [FeCp][CoCp](Ind) 36-TNE complex (singlet state). The relative Gibbs free energies ΔG_1 and ΔG_2 are given in kcal/mol

Table 3 Selected energetic and geometrical parameters calculated for 36-TNE complexes

Hapticity Molecular symmetry	[Fe(Cp)] [Co(Cp)](Ind)			
	<i>syn</i>		<i>anti</i>	
	(η^5, η^4) (C _s) (S=0)	(η^5, η^4) (C _s) (S=1)	(η^5, η^4) (C _s) (S=0)	(η^5, η^4) (C _s) (S=1)
Δ_{HL1} (BP86) (eV)	1.04	–	1.13	–
Δ_{HL2} (B3LYP) (eV)	3.73	–	3.42	–
M ₁ –M ₂ (BP86- B3LYP) (Å)	4.108–4.098	3.830–4.155	–	–
M ₁ –M ₂ Wiberg Index (BP86)	0.052	0.185	–	–
M ₁ –C (C ₅ ring) (Å)				
Average	2.100	2.101	2.105	2.102
Range	2.056–2.136	2.021–2.187	2.065–2.127	2.054–2.154
M ₂ –C (C ₆ ring) (Å)				
Average	2.334	2.252	2.310	2.215
Range	1.977–2.920	2.061–2.443	2.000–2.809	2.125–2.305
Natural atomic charges (NBO)				
M ₁	0.18	0.20	0.12	0.22
M ₂	0.49	0.73	0.47	0.76

M₁ = Rh case in Fig. 2. The polar character of the complex is evidenced by the metal NAO charges (Table 1).

36-TNE complexes Hitherto, no experimental examples for 36-TNE complexes are known. We have investigated two hypothetical examples for this count, namely [Mn(CO)₃][Fe(CO)₃](Ind) and [FeCp][CoCp](Ind). The major results [FeCp][CoCp](Ind) are summarized in for Fig. 3 and Table 3. For such an electron count, both metals are 18-electron centers and no metal–metal bonding is expected. Both metals are now repelling each other in the *syn* configuration of [Mn(CO)₃][Fe(CO)₃](Ind), so that the *anti* structure becomes the most stable, and *a fortiori* in the case of [FeCp][CoCp](Ind) for steric reasons. In both cases, the 18-electron configuration of the metals is secured by a significant HOMO–LUMO gap.

38-TNE complexes The major results obtained for the hypothetical 38-TNE complexes [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind) and [CoCp][NiCp](Ind) are provided in Fig. 4 and Table 4. Their electron excess with respect to the 18-electron rule leads to partial decoordination of the indenyl ligand, with the metal centers shifted toward the external carbon atoms of the rings. The lowest energy is found for the *anti* configuration, in its singlet state for [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind), but in its triplet state for [CoCp][NiCp](Ind). The bonding in [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](Ind) can be described as made of an Fe(0) and a Co(I) metal (18- and 16-electron centers, respectively) in their singlet structures, while in the triplet structures, they both are of 17-electron centers. However for (Cp)Co(Ind) Ni(Cp) species, η^5 and η^2 coordination modes are adopted by the C₅ and C₆ rings bound to Co and Ni centers, respectively. The *anti* configuration in its triplet state is obtained as the global minimum (Table 4). From our calculations, the 38-TNE count appears to be the highest electron count

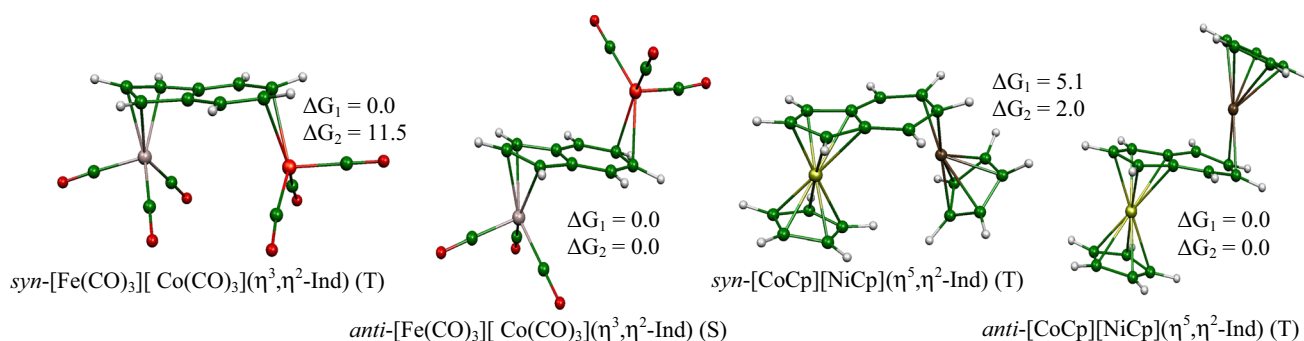
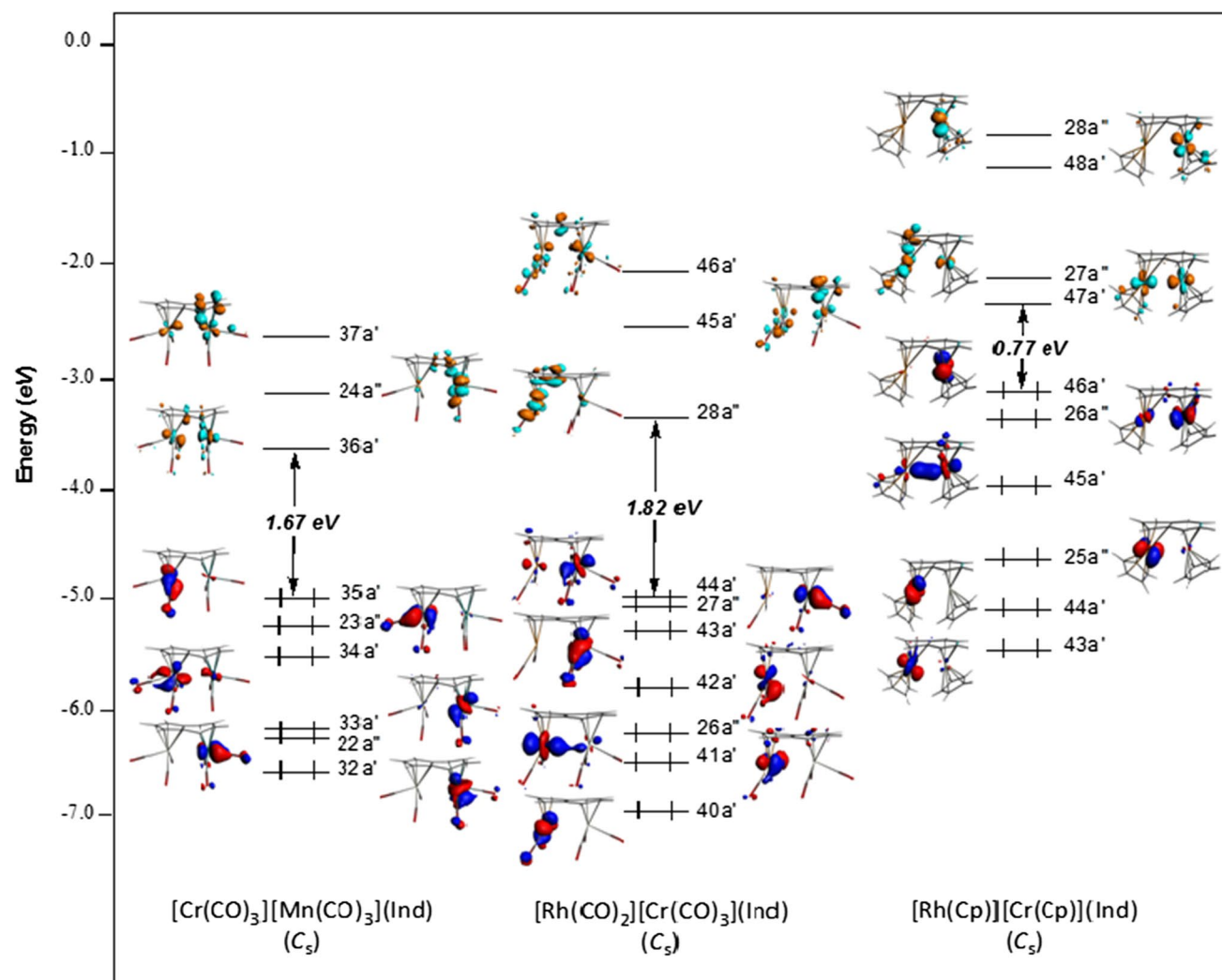


Fig. 4 The lowest BP86-optimized structures for the 38-TNE complexes [Fe(CO)₃][Co(CO)₃](η^3, η^2 -Ind) and [CoCp][NiCp](η^5, η^2 -Ind). S and T designate singlet and triplet states, respectively. The relative Gibbs free energies ΔG_1 and ΔG_2 are given in kcal/mol

Table 4 Selected energetic and geometrical parameters calculated for complexes of 38-TNE

Hapticity Molecular symmetry	[Fe(CO) ₃][Co(CO) ₃](Ind)				[Co(Cp)][Ni(Cp)](Ind)			
	<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=0)	(η^3, η^2) (C _s) (S=1)	(η^5, η^2) (C _s) (S=0)	(η^5, η^2) (C _s) (S=1)	(η^5, η^2) (C _s) (S=0)	(η^5, η^2) (C _s) (S=1)
Δ_{HL1} (BP86) (eV)	0.70	–	0.78	–	0.42	–	0.45	–
Δ_{HL2} (B3LYP)	3.34	–	1.92	–	1.68	–	1.72	–
M ₁ –M ₂ (BP86- B3LYP) (Å)	4.713–2.784	4.764–4.924	–	–	4.338–4.274	4.303–4.308	–	–
M ₁ –M ₂ Wiberg Index (BP86)	0.196	0.018	–	–	0.213	0.100	–	–
M ₁ –C (C ₅ ring) (Å)								
Average	2.509	2.357	2.251	2.356	2.115	2.171	2.164	2.180
Range	2.086–2.965	2.137–2.617	2.079–2.442	2.151–2.595	2.072–2.217	2.001–2.355	2.006–2.609	2.098–2.329
M ₂ –C (C ₆ ring) (Å)								
Average	3.158	3.077	2.785	3.246	2.682	2.682	2.587	2.089
Range	2.567–3.716	2.307–3.952	2.149–3.377	2.540–3.899	2.015–3.330	2.015–3.330	2.017–3.135	2.089–2.987
M ₁	–0.15	–0.11	–0.18	–0.13	0.54	0.59	0.50	0.52
M ₂	0.19	0.30	0.21	0.34	0.73	0.77	0.79	0.83

**Fig. 5** Kohn–Sham MO diagrams of 34-TNE complexes

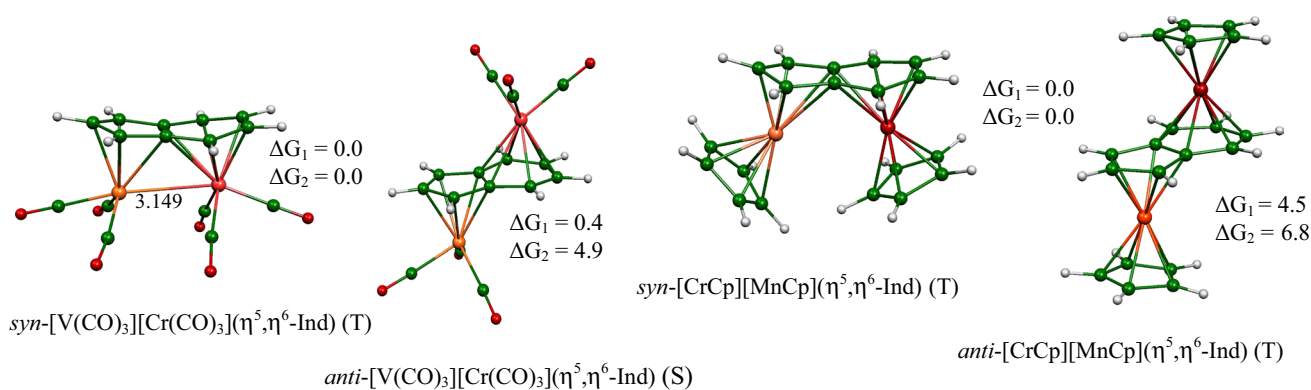


Fig. 6 The lowest BP86-optimized structures for 32-TNE complexes. S and T designate singlet and triplet states, respectively. The relative Gibbs free energies ΔG_1 and ΔG_2 are given in kcal/mol

possible for such species. Below we investigate cases with $TNE < 36$.

The 32-TNE complexes Going from 34 to 32 TNEs results in the depopulation of the HOMO of the 34-TNE species (Fig. 5). In both $[V(CO)_3][Cr(CO)_3](Ind)$ and $[CrCp][MnCp](Ind)$ complexes its weak π -antibonding character does not affect the M–M bonding and is not sufficient to create a single π bond so that the triplet state is found to be the ground state in both configurations and for both functionals. In both compounds, the lowest energy corresponds to the *syn* configuration in its triplet state (Fig. 6 and Table 5), with a

rather long M–M distance (3.149 and 3.3106 Å for $[V(CO)_3][Cr(CO)_3](Ind)$ at the BP86 and B3LYP level, respectively). Similar values are found for $[CrCp][MnCp](Ind)$ (Table 5). In each case, the two unpaired electrons are located on the metal center bound to the C_5 ring as illustrated by the spin density values of 1.88 and 2.39 (Fig. 7) obtained for vanadium V(I) and chromium Cr(II) in *syn*- $[V(CO)_3][Cr(CO)_3](Ind)$ and *syn*- $[CrCp][MnCp](Ind)$ complexes, respectively, attaining the 16-MVE configuration.

The 30-TNE complexes Going formally from 34 to 30 TNEs is expected to result in the depopulation of the HOMO and

Table 5 Selected energetic and geometrical parameters calculated for binuclear complexes of 32-TNE

Hapticity Molecular symmetry	$[V(CO)_3][Cr(CO)_3](Ind)$				$[Cr(Cp)][MnCp](Ind)$			
	<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^6) (C_s) ($S=0$)	(η^5, η^6) (C_s) ($S=1$)	(η^5, η^4) (C_s) ($S=0$)	(η^5, η^6) (C_s) ($S=1$)
Δ_{HL1} (BP86) (eV)	0.53	–	0.68	–	0.41	–	0.29	–
Δ_{HL2} (B3LYP) (eV)	2.17	–	2.03	–	2.71	–	2.10	–
M_1 – M_2 (BP86– B3LYP) (Å)	3.068–3.106	3.149–3.318	–	–	2.910–3.337	3.218–3.444	–	–
M_1 – M_2 Wiberg Index (BP86)	0.101	0.092	–	–	0.191	0.139	–	–
M_1 –C (cycle C_5) (Å)								
Average	2.408	2.464	2.345	2.345	2.298	2.342	2.206	2.225
Range	2.341–2.501	2.318–2.621	2.328–2.370	2.328–2.370	2.097–2.521	2.046–2.657	2.162–2.278	2.143–2.322
M_2 –C (cycle C_6) (Å)								
Average	2.332	2.342	2.302	2.302	2.207	2.184	2.145	2.149
Range	2.229–2.489	2.220–2.523	2.237–2.409	2.237–2.409	2.089–2.384	2.091–2.324	2.119–2.181	2.114–2.205
Natural atomic charges (NBO)								
M_1	0.52	0.54	0.59	0.59	0.30	0.55	0.31	0.56
M_2	–0.06	–0.02	–0.07	–0.05	–0.09	–0.01	–0.09	–0.02

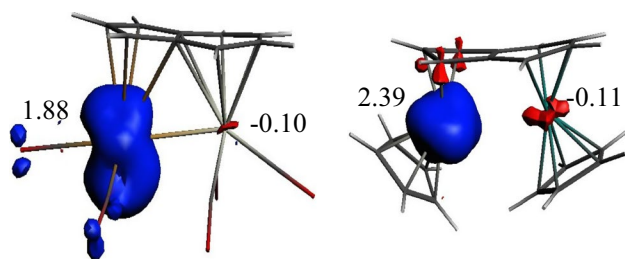


Fig. 7 Spin density plots for the $[\text{V}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ and $[\text{Cr}(\text{Cp})][\text{Mn}(\text{Cp})](\text{Ind})$ complexes

HOMO-1 of the 34-TNE closed-shell species (Fig. 5). However, these two MOs are not sufficiently antibonding in the computed models $[\text{Ti}(\text{CO})_3][\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ and $[\text{VCp}][\text{CrCp}](\text{Ind})$, so that the triplet state of the *syn* configuration corresponds to the lowest energy at both BP86 and the B3LYP levels of calculation (Fig. 8 and Table 6). The spin density plot for the $[\text{Ti}(\text{CO})_3][\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$ complex shows a localization on both Ti(0) and V(I) centers corresponding to 17- and 15-EMV configurations, respectively, while that of $[\text{VCp}][\text{CrCp}](\text{Ind})$ complex shows a localization of the two unpaired electrons only on the V(I) center as illustrated in Fig. 9.

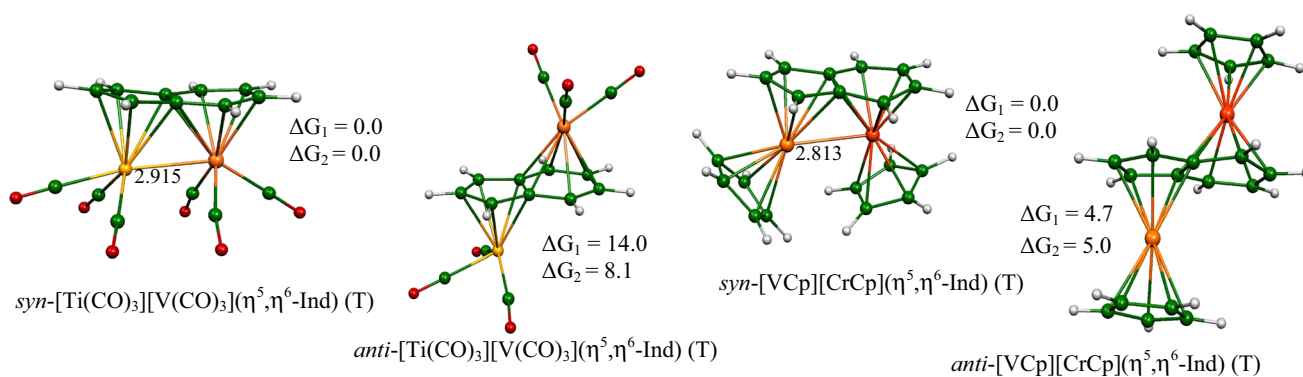


Fig. 8 The lowest BP86-optimized structures for transition metal complexes of 30-TNE. S and T designate singlet, triplet and quintuplet states, respectively. The relative Gibbs free energies ΔG_1 and ΔG_2 are given in kcal/mol

Table 6 Selected energetic and geometrical parameters calculated for binuclear complexes of 30-TNE

Hapticity Molecular symmetry	$[\text{Ti}(\text{CO})_3][\text{V}(\text{CO})_3](\text{Ind})$				$[\text{V}(\text{Cp})][\text{Cr}(\text{Cp})](\text{Ind})$			
	<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^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) ($S=1$)
$\Delta_{\text{HL}1}$ (BP86) (eV)	0.44	–	0.20	–	0.42	–	0.12	–
$\Delta_{\text{HL}2}$ (B3LYP) (eV)	1.2	–	0.58	–	2.08	–	1.34	–
M_1 – M_2 (BP86–B3LYP) (Å)	2.720–2.974	2.915–3.042	–	–	2.664–2.599	2.813–2.662	–	–
M_1 – M_2 Wiberg Index (BP86)	0.547	0.258	–	–	0.792	0.830	–	–
M_1 –C (C_5 ring) (Å)								
Average	2.438	2.464	2.376	2.399	2.250	2.250	2.187	2.337
Range	2.390–2.506	2.415–2.535	2.349–2.382	2.384–2.423	2.160–2.363	2.160–2.364	2.165–2.225	2.326–2.354
M_2 –C (C_6 ring) (Å)								
Average	2.372	2.397	2.376	2.362	2.209	2.220	2.162	2.212
Range	2.327–2.501	2.318–2.526	2.292–2.454	2.312–2.461	2.161–2.283	2.161–2.283	2.121–2.228	2.134–2.280
Natural atomic charges (NBO)								
M_1	0.02	0.07	0.02	0.07	0.33	0.62	0.36	0.66
M_2	–0.76	–0.74	–0.79	–0.78	–0.09	–0.06	–0.10	–0.06

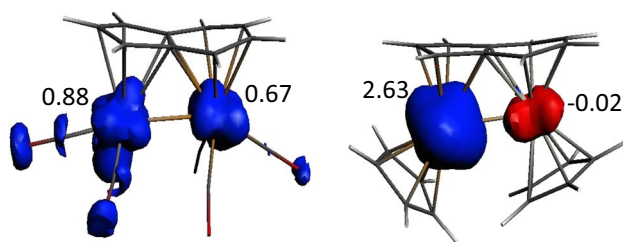


Fig. 9 Spin density plots for the *syn* [Ti(CO)₃][V(CO)₃](Ind) and [V(Cp)][Cr(Cp)](Ind) complexes

28-TNE complexes The [Sc(CO)₃][Ti(CO)₃](Ind) and [TiCp][VCp](Ind) model complexes have the lowest electron count considered in this work. Their *syn* configuration in the single state is found to be of lowest energy, with both σ^* and π^* d-type combinations being depopulated. Their weak antibonding character does not significantly modify the metal–metal bond strength and the resulting HOMO–LUMO gaps (0.53 and 0.35 eV at the BP86 level, respectively) are moderate (Table 7). The relatively short M–M' distances (2.858 and 2.699 Å (BP86) or 2.884 and 2.619 Å (B3LYP)), and corresponding WBI values of 0.641 and 1.225 obtained for the global minimum of [Sc(CO)₃][Ti(CO)₃](Ind) and [TiCp][VCp](Ind) are consistent with multiple bonding (Fig. 10).

4 Conclusion

We have investigated the coordination ability of indenyl to bind to two different transition-metal atoms in complexes of the type [M(CO)₂][M'(CO)₃](Ind), [MCp][M'Cp](Ind) and [M(CO)₃][M'(CO)₃](Ind) with different total number of electrons varying from 28 to 38. The bonding of known compounds has been rationalized, as well as hypothetical ones which should be stable enough to be isolated. Depending on the electron count and the nature of the metals, various hapticities are adopted by the indenyl ligand ($\eta^5-\eta^6$, $\eta^5-\eta^4$, $\eta^3-\eta^6$, $\eta^3-\eta^4$, $\eta^5-\eta^2$ and $\eta^3-\eta^2$). In the investigated complexes of total number of electrons lower than 34, the metal–metal bonding is competing with metal–indenyl bonding, where M–L bonding is often largely preferred over M–M bonding depending on how the electrons in M–M' bond are assigned. The fact that the two metal atoms are different with different oxidation states confers to these systems a polarity of the metal–metal bonding in accord with the electronegativity of the metals. The electronic communication between two metal centers in these species where no M–M' bond is present is also investigated favouring the *anti* configuration. It has been shown that the less electronegative metal is bonded to the C₅ ring, while the more electronegative one is bonded to the C₆ ring. For the [M(CO)₂][M'(CO)₃](Ind) and [M(CO)₃][M'(CO)₃](Ind) of 34-TNE, the *syn* configuration is slightly preferred than the *anti* one, allowing some M–M' bonding interaction. Whereas, for the [MCp][M'Cp](Ind) species

Table 7 Selected energetic and geometrical parameters calculated for 28-TNE complexes

Hapticity Molecular symmetry	[Sc(CO) ₃][Ti(CO) ₃](Ind)				[Ti(Cp)][V(Cp)](Ind)			
	<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^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)
Δ_{HL1} (BP86) (eV)	0.53	–	0.13	–	0.35	–	0.24	–
Δ_{HL2} (B3LYP) (eV)	1.52	–	1.49	–	2.08	–	1.34	–
M ₁ –M ₂ (BP86– B3LYP) (Å)	2.858–2.884	2.916–2.959	–	–	2.629–2.619	2.783–3.238	–	–
M ₁ –M ₂ Wiberg Index (BP86)	0.641	0.450	–	–	1.225	0.716	–	–
M ₁ –C (C ₅ ring) (Å)								
Average	2.521	2.592	2.496	2.498	2.339	2.406	2.274	2.341
Range	2.491–2.556	2.529–2.676	2.470–2.529	2.483–2.521	2.312–2.383	2.266–2.546	2.120–2.491	2.336–2.348
M ₂ –C (C ₆ ring) (Å)								
Average	2.447	2.453	2.408	2.416	2.253	2.313	2.238	2.253
Range	2.397–2.546	2.403–2.521	2.349–2.481	2.364–2.519	2.179–2.307	2.210–2.480	2.179–2.411	2.189–2.325
Natural atomic charges (NBO)								
M ₁	0.44	0.45	0.46	0.45	0.80	0.72	0.79	0.73
M ₂	–0.49	–0.38	–0.51	–0.39	–0.03	–0.01	–0.04	–0.02

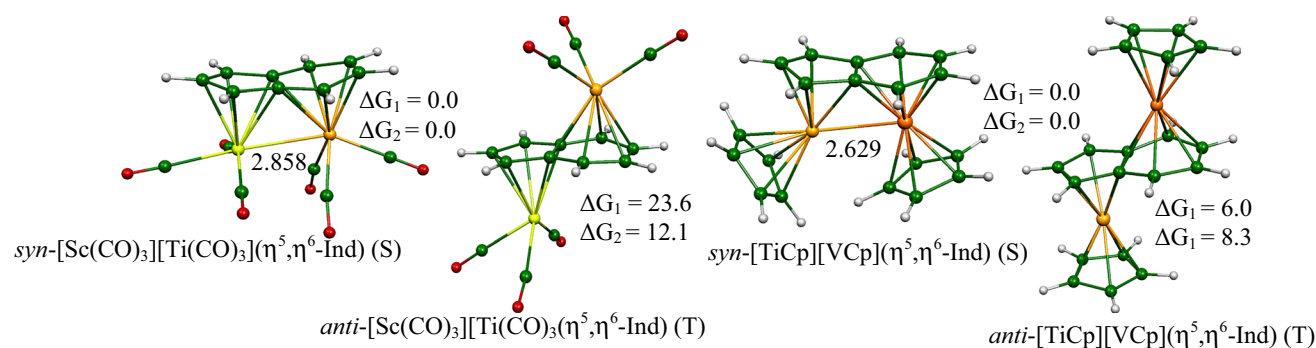


Fig. 10 The lowest BP86-optimized structures for 28-TNE complexes. S and T designate singlet and triplet states, respectively. The relative Gibbs free energies ΔG_1 and ΔG_2 are given in kcal/mol

with the same 34-TNE, the *syn* configuration is disfavored due to steric reasons of Cp ligands.

Acknowledgements The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) for Financial support.

References

- Creutz C (1983) Mixed valence complexes of d^5 – d^6 metal centers. *Prog Inorg Chem* 30:1
- Richardson DE, Taube H (1984) Mixed-valence molecules: electronic delocalization and stabilization. *Coord Chem Rev* 60:107–129
- Crutchley RJ (1994) Intervalence charge transfer and electron exchange studies of dinuclear ruthenium complexes. *Adv Inorg Chem* 41:273–325
- Constable EC (1994) Higher oligopyridines as a structural motif in metallocene chemistry. *Prog Inorg Chem* 42:67
- Ward MD (1995) Metal-metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed valency; molecular wires and switches. *Chem Soc Rev* 24:121–134
- Shriver DF, Kaesz HD, Adams RD (1990) The chemistry of metal cluster complexes. Wiley, Weinheim
- Deramchi K, Maouche B, Fadel L, Kahlal S, Saillard JY (2012) On the structure and fluxionality of mononuclear complexes of naphthalene: a DFT investigation of (naphthalene)MCp ($M = \text{Sc, V, Mn, Fe, Ni}$) and related complexes. *Inorg Chim Acta* 391:98–104
- Bendjaballah S, Kahlal S, Costuas K, Bévilion E, Saillard JY (2006) The versatility of pentalene coordination to transition metals: a density functional theory investigation. *Chem Eur J* 12:2048–2065
- Korichi H, Zouchoune F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2010) The coordination chemistry of azulene: a comprehensive DFT investigation. *Organometallics* 29:1693–1706
- Wang H, Sun S, Wangab H, King RB (2015) Binuclear cyclooctatetraene-iron carbonyl complexes: examples of fluxionality and valence tautomerism. *New J Chem*. <https://doi.org/10.1039/c5nj02307f>
- Jin R, Chen X, Du Q, Feng H, Xie Y, King RB, Schaefer HF III (2016) Binuclear iron carbonyl complexes of thialene. *RSC Adv* 6:82661–82668
- Wang H, Sun Z, Xie Y, King RB, Schaefer HF III (2010) Unsaturation and variable hapticity in binuclear azulene iron carbonyl complexes. *Organometallics* 29:630–641
- Merzoug M, Zouchoune B (2014) Coordination diversity of the phenazine ligand in binuclear transition metal sandwich complexes: theoretical investigation. *J Organomet Chem* 770:69–78
- Bensalem N, Zouchoune B (2016) Coordination capabilities of anthracene ligand in binuclear sandwich complexes: DFT investigation. *Struct Chem* 27:1781–1792
- Zendaoui SM, Zouchoune B (2013) Molecular properties and electronic structure of phenazine ligand in binuclear molybdenum and manganese metal complexes: a density functional theory study. *Polyhedron* 51:123
- Nail N, Zouchoune B (2017) Structural diversity of homobinuclear transition metal complexes of the phenazine ligand: theoretical investigation. *Struct Chem*. <https://doi.org/10.1007/s11224-017-1064-2>
- Erker G, Kerh G, Fröhlich R (2004) Developing some functional group chemistry at the Group 4 bent metallocene frameworks. *J Organomet Chem* 689:1402–1412
- Prashar S, Antifiole A, Otero A (2006) Insights into group 4 and 5 ansa-bis(tricyclopentadienyl) complexes with single-atom bridge. *Coord Chem Rev* 250:133–154
- Royo B, Peris E (2012) Cyclopentadienyl-, indenyl- and fluorenyl-functionalized N-heterocyclic carbene metal complexes: synthesis and catalytic applications. *Eur J Inorg Chem* 2012:1309–1318
- Calhorda MJ, Félix V, Veiros LF (2002) Bonding and structural preferences of indenyl complexes: MInd_2L_n ($n = 0-3$). *Coord Chem Rev* 230:49–64
- Calhorda MJ, Veiros LF (2001) Bis(indenyl) complexes of Fe, Co, and Ni: electronic structure and preference. *J Organomet Chem* 635:197–203
- Veiros LF (2005) Zirconium bis(indenyl) sandwich complexes with an unprecedented indenyl coordination mode and their role in the reactivity of the parent bent-metallocenes: a detailed DFT mechanistic study. *Chem Eur J* 11:2505–25018
- Veiros LF (2006) Substituent effects on haptotropic rearrangements of bis(indenyl)zirconium sandwich complexes. *Organometallics* 25:2266–2273
- Bradley CA, Veiros LF, Pun D, Lobkovsky E, Keresztes I, Chirik PJ (2006) Carbon-oxygen bond cleavage with η^9, η^5 -bis(indenyl) zirconium sandwich complexes. *J Am Chem Soc* 128:1600–1612
- Bradley CA, Veiros LF, Chirik PJ (2007) C–O and C–S bond cleavage in chelating diethers and thioethers promoted by η^9, η^5 -bis(indenyl)zirconium sandwich complexes: a combined experimental and computational study. *Organometallics* 26:3191–3200
- Brady ED, Overby JS, Meredith MB, Mussman AB, Cohn MA, Hanusa TP, Yee GT, Pink M (2002) Spin-state alteration from

- sterically enforced ligand rotation in bis(indenyl)chromium(II) complex. *J Am Chem Soc* 124:9556–9566
27. Meredith MB, Crisp JA, Brady ED, Hanusa TP, Yee GT, Brook NR, Young Kucera BE, Jr VG (2006) High-spin and spin-crossover behavior in monomethylated bis(indenyl)chromium(II) complexes. *Organometallics* 25:4945
 28. Meredith MB, Crisp JA, Brady ED, Hanusa TP, Yee GT, Pink M, Brennessel WW, Young VG Jr (2008) Tunable spin-crossover behavior in polymethylated bis(indenyl)chromium(II) complexes: the significance of benzo-ring substitution. *Organometallics* 27:5464–5473
 29. Crisp JA, Meier RM, Overby JS, Hanusa TP, Rheingold AL, Brennessel WW (2010) Indenyl complexes of manganese(II). Conformational flexibility of the manganese(II)–($R_nC_9H_{7-n}$) bond. *Organometallics* 29:2322–2331
 30. Brady ED, Overby JS, Meredith MB, Mussman AB, Cohn MA, Hanusa TP, Yee GT, Pink M (2002) Spin-state alteration from sterically enforced ligand rotation in bis(indenyl)chromium(II) complexes. *J Am Chem Soc* 124:9556–9566
 31. Bradley CA, Keresztes I, Lobkovsky Young EVG, Chirik PJ (2004) Zirconium sandwich complexes with η^9 indenyl ligands: well-defined precursors for zirconocene-mediated coupling reactions. *J Am Chem Soc* 126:16937–16950
 32. Westcott SA, Kakkar AK, Stringer G, Taylor NJ, Marder TB (1990) Flexible coordination of indenyl ligands in sandwich complexes of transition metals. Molecular structures of $[(\eta-C_9R_7)_2M]$ ($M = Fe, R = H, Me; M = Co, Ni, R = H$): direct measurement of the degree of slip-fold distortion as a function of d-electron count. *J Organomet Chem* 394:777–794
 33. O'Hare D, Murphy VJ, Kaltsosyannis N (1993) Synthesis and characterisation of permethylindenyl complexes of cobalt and chromium: crystal structures of $[Cr(\eta^5-C_9Me_7)_2]$, $[Co(\eta^5-C_9Me_7)_2][PF_6]$ and $[Cr(\eta^5-C_9Me_7)_2][PF_6]$. *Dalton Trans* 3:383–392
 34. Fern GM, Klaib S, Curnow OJ, Lang H (2004) Trimethylsilyl-functionalised bis(indenyl)iron(II) complexes: solid-state structure of $[\eta^5-1,3-(SiMe_3)_2C_9H_5]_2Fe$. *J Organomet Chem* 689:1139–1144
 35. Fern GM, Curnow OJ (2005) Synthesis, structures and spectroelectrochemistry of methyl-substituted bis(η^5 -indenyl)iron(II) complexes. *J Organomet Chem* 690:3018–3026
 36. Guo S, Balog I, Hauptmann R, Nowotnyand M, Schneider JJ (2009) Synthesis and structure of mono- and dinuclear cyclopentadienyl–indenyl complexes of iron(II) and further reactions to mixed tri- and tetranuclear iron–cobalt complexes. *J Organomet Chem* 694:1027–1035
 37. Chekkal F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2013) Structural and spin diversity of $M(\text{indenyl})_2$ transition-metal complexes: a DFT investigation. *New J Chem* 37:2293–2302
 38. Bonifaci C, Cecon A, Gambaro A, Ganis P, Santi S, Valle G, Venzo A (1993) Heterobimetallic indenyl complexes. Synthesis and structure of $cis-[Cr(CO)_3(\text{indenyl})RhL_2]$ ($L_2 = \text{norbornadiene}, (CO)_2$). *Organometallics* 12:4211–4214
 39. Bonifaci C, Carta G, Cecon A, Gambaro A, Santi S, Venzo A (1996) heterobimetallic indenyl complexes. kinetics and mechanism of substitution and exchange reactions of $trans-[Cr(CO)_3\text{-indenyl-Rh(CO)}_2]$ with Olefins. *Organometallics* 15:1630–1636
 40. Cecon A, Gambaro A, Santi S, Venzo A (1991) On different chemical and catalytic behavior of (η -indenyl)- $Rh(\eta^4\text{-COD})$ and $Cr(CO)_3(\mu\text{-}\eta\text{-}\eta\text{-indenyl})Rh(\eta^4\text{-COD})$ complexes. *J Mol Catal* 69:L1–L6
 41. Cecon A, Gambaro A, Santi S, Valle G, Venzo A (1989) Synthesis and characterization of $\eta^6\text{-Cr(CO)}_3\text{-indenyl-}\eta^3\text{-rhodium-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$: an $\eta^3\text{-}\eta^6$ co-ordination for the indenyl ligand. *J Chem Soc Chem Commun* 1:51–53
 42. Cecchetto P, Cecon A, Gambaro A, Sant S, Ganis P, Gobetto R, Valle G, Venzo A (1998) Heterobimetallic indenyl complexes. synthesis and carbonylation reaction of anti- $[Cr(CO)_3\text{-}\mu, \eta\text{-}\eta\text{-indenyl-Ir(COD)}]$. *Organometallics* 17:752–762
 43. Mutseneck EV, Petrovskii PV, Kudinov AR (2004) Synthesis of slipped μ -indenyl triple-decker complexes containing $(C_4Me_4)Co$ and $(C_5Me_5)Ru$ fragments. *Izv Akad Nauk Ser Khim* 2003–2004 [Russ Chem Bull 53:2090–2091 (Engl Transl)]
 44. Mutseneck EV, Starikova ZA, Lyssenko KA, Petrovskii VP, Zanello P, Corsini M, Kudinov AR (2006) Slipped μ -indenyl triple-decker complexes containing $(C_4Me_4)Co$ and $(C_5R_5)Ru$ fragments. *Eur J Inorg Chem* 4519–4527
 45. Kudinov R, Petrovski PV, Yu A, Struchkov T, Yanovskii AL, Rybinskaya MI (1991) Synthesis of slipped triple- and tetra-decker cationic ruthenium complexes with the $\mu, \eta^5: \eta^6$ -indenyl ligand. X-ray structure of $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)Ru(\mu, \eta^5: \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7\text{-Ru}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5))]PF_6$. *J Organomet Chem* 421:91–115
 46. Jonas K, Rüsseler W, Krüger C, Raabe E (1986) Synthesis of diindenyldivanadium—a new variant of the reductive degradation of metallocenes and related compounds. *Angew Chem Int Ed Engl* 25:928–929
 47. Hung-Low F, Bradley CA (2011) Indenyl ligands as supports for reactive, low-valent cobalt(I) fragments. *Organometallics* 30:2636–2639
 48. Zendaoui MS, Saillard JY, Zouchoune B (2016) Ten-electron donor indenyl anion in binuclear transition-metal sandwich complexes: electronic structure and bonding analysis. *Chem Select* 5:940–948
 49. Green MLH, Lowe ND, O'Hare D (1986) Synthesis, characterisation, and reactivity of (η^6 -indene)(η -indenyl)rhenium: a precursor to hetero-bimetallic ($\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^6$ -indenyl) derivatives. *J Chem Soc Chem Commun* 1547–1548
 50. Green MLH, Lowe ND, O'Hare D (1988) Synthesis, characterisation and reactivity of $[Re(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$, a precursor to $\mu_2\text{-}\eta^3\text{-}\eta^5$ -indenyl derivatives. *J Organomet Chem* 355:315–321
 51. Werlé C, Hamdaoui M, Bailly C, Le Goff XF, Brelot L, Djukic JP (2013) Electron-deficient η^1 -Indenyl, η^3 -allylpalladium(II) complexes stabilized by fluxional non-covalent interactions. *J Am Chem Soc* 135:1715–1718
 52. ADF2012.01, SCM, Theoretical chemistry. Vrije Universiteit, Amsterdam. www.scm.com
 53. Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973) Self-consistent molecular Hartree–Fock–Slater calculations I. The computational procedure. *Chem Phys* 2:41–51
 54. te Velde G, Baerends EJ (1992) Numerical integration for polyatomic systems. *J Comput Phys* 99:84–98
 55. Fonseca Guerra C, Snijders JG, te Velde G, Baerends EJ (1998) Towards an order-N DFT method. *Theor Chem Acc* 99:391–403
 56. Bickelhaupt FM, Baerends EJ (2000) Kohn–Sham DFT: predicting and understanding chemistry. *Rev Comput Chem* 15:1–86
 57. te Velde G, Bickelhaupt FM, Fonseca Guerra C, van Gisbergen SJA, Baerends EJ, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931–967
 58. Vosko SD, Wilk L, Nusair M (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Chem* 58:1200–1211
 59. Becke AD (1986) Density functional calculations of molecular bond energies. *Chem Phys* 84:4524–4529
 60. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys Rev A* 3:3098–3100
 61. Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33:8822–8824
 62. Perdew JP (1986) Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 34:7406
 63. Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5642–5648

64. Lee C, Yang W, Parr RG (1998) Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789
65. Harvey JN (2006) On the accuracy of density functional theory in transition metal chemistry. *Annu Rep Prog Chem Sect C Phys Chem* 102:203–226
66. Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. *Chem Phys* 96:9005–9012
67. Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls. *Phys Chem* 96:6937–6941
68. Flükiger P, Lüthi HP, Portmann S, Weber J (2001) MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001. <http://www.cscs.ch/molekel/>
69. Weinhold F, Landis CR (2005) Valency and bonding: a natural bond order donor acceptor perspective. Cambridge University Press, Cambridge
70. Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Weinhold F (2001) Natural bond orbitals “analysis programs” theoretical chemistry institute. University of Wisconsin, Madison
71. Zouchoune B, Zendaoui SM, Saillard JY (2018) Why is bis-indenylchromium a dimer? A DFT investigation. *J Organomet Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.035>