

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES
ET
DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

Département des Sciences de la matière

THESE

Présentée par

Chekkal Faiza

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Option :

Chimie : Chimie Théorique

Intitulé :

*Etude des propriétés structurales et électroniques des complexes
organométallique à ligands riches en électrons π*

Soutenue le : 03 Mai 2017

Devant le jury d'Examen

Mr. Omari Mahmoud	Professeur	Université de Biskra	Président
Mr. Saillard Jean-Yves	Professeur	Université de Rennes 1	Examineur
Mr. Belaidi Salah	Professeur	Université de Biskra	Examineur
M ^{elle} . Deramchi Karima	M. C A	ENP-Alger	Examinatrice
Mr. Zouchoune Bachir	Professeur	Université-Oum Bouaghi	Encadreur

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à

l'Université Med Khider Biskra collaboré avec l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale –URCHEMS-, université Mentouri de Constantine, au sein du groupe de Chimie Théorique et Modélisation sous la direction de Mr. Le Professeur ZOUCOUNE Bachir

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade.

A Monsieur Bachir ZOUCOUNE qui m'a suivi et encadre depuis le magister, pour tout ce qu'il m'a appris, et pour être toujours disponible. Je le remercie aussi pour m'avoir permis de réaliser cette thèse de doctorat sous sa direction. Mon professeur, je te remercie pour ta disponibilité, ta générosité et le partage de tes connaissances.

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

Ma profonde gratitude et ma reconnaissance distinguée vont à Monsieur le professeur Mahmoud OMARI, Chef de département des sciences de la matière à l'Université de Biskra. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs et sincères remerciements pour avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Aussi, je remercie vivement les Professeurs SAILLARD Jean Yves, BELAIDI Saleh et DERAMCHI Karima, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Mme Djazzy de l'université de Skikda pour son enthousiasme et de Ses conseils et ses encouragements ont été d'une aide précieuse.

Mes remerciements chaleureux à tous mes collègues à l'université de Skikda pour ses encouragements

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

Mes remerciements chaleureuses a qui m'encourage à tous les moments de mes études, de préparation ma thèse je vous dis merci de tous ce que vous faites à moi

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

DEDICACES

DEDICACES

Je dédie ce travail a beaucoup de gens,

dans ma tentative de tous me les rappeler :

- ✚ A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes : Mon père.*
- ✚ A qui m'a encouragé à tous moment de ma vie et qui ont sacrifié pour me voir réussir : Ma mère.*
- ✚ A la personne qui par amour m'a toujours soutenue, encouragée et conseillée : mon très cher époux.*
- ✚ A mes frères Hichem, Slimane, Fouad et mes sœurs surtout Nadia qui m'a beaucoup soutenu et encouragé d'aller jusqu'au bout, Zineb, Imane, Leila, Asma.*
- ✚ A ma belle-famille qui m'a beaucoup soutenue et encouragée d'aller jusqu'au bout.*
- ✚ A mes amies au logement Noura, Hanane, Amina et Naima, Samia.*
- ✚ J'aimerai tant dédier ce travail en hommage à Mouni, oumhani et Hanane*
- ✚ A Tous ceux qui pensent à moi.*

Sommaire

REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
SOMMAIRE	
ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I

Théorie et méthodologie

Introduction	3
I.1 La Méthode Hartree-Fock	4
I.1.1 Le principe variationnel	4
I.1.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater	4
I.1.3 Les équations Hartree-Fock	5
I.1.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall	7
I.1.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF	8
I.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	8
I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
• PREMIER THEOREME : <i>preuve d'existence</i>	9
• SECOND THEOREME : <i>aplication du principe variationnel à la DFT</i>	10
I.2.2 L'approche Kohn-Sham	10
I.2.2.1. Principe	10
I.2.2.2 Les équations de Kohn-Sham	12
I.2.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham	14
I.3 Les différentes classes de fonctionnelles	15
I.3.1 Les fonctionnelles LDA	15
I.3.2 Les fonctionnelles GGA	16
I.3.3 Les fonctionnels hybrides	17
I.3.4 Brefs rappels sur les calculs relativistes	17
I.4 Les outils d'analyse de liaison	18
I.4.1 Les orbitales naturelles atomiques (NAO)	19
I.4.2 Les orbitales naturelles de liaison (NBO)	20
Références	22

Partie B : Décompte électronique dans les complexes		
	Introduction	24
I.1	Règle des dix-huit électrons	24
I.2	Décompte du nombre d'électrons	25
I.3	Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition	26
	Références	29

CHAPITRE II

Diversité structurale et de spin des complexes des métaux de transition

II.1	Introduction	31
II.2	Le formalisme du comptage des électrons	32
II.2.1	Le nombre total d'électrons (NTE)	32
II.2.2	Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM)	32
II.3	L'anion indényle libre	32
II.4	Complexes $M(\text{Ind})_2$	34
II.4.1	Complexes au NTE= 20 et 21	34
II.4.2	Complexes au NTE= 22	35
II.4.3	Complexes au NTE= 23	36
II.4.4	Complexes au NTE= 24	38
II.4.5	Complexes au NTE = 25	40
II.4.6	Complexes au NTE = 26	43
II.4.7	Complexes au NTE = 27	44
II.4.8	Complexes au NTE = 28	46
II.5	Conclusion	48
	Références	49

CHAPITRE III

Complexes Triple-deker avec le cycle COT carbocyclique

III.1	Introduction	52
III.2	Le ligand Cyclooctatetraene	54
III.3	Études structurales des complexes $\text{Cp}_2 \text{M}_2(\mu\text{-Cot})$	56
III.3.1	Les complexes $\text{Cp}_2 \text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Sc, Y)	56
III.3.2	Les complexes $\text{Cp}_2 \text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Ti, V, Cr)	56

III.3.2.1	Les complexes de titane $\text{Cp}_2 \text{Ti}_2(\mu\text{-Cot})$	56
III.3.2.2	Les complexes de vanadium $\text{Cp}_2 \text{V}_2(\mu\text{-Cot})$	60
III.3.2.3	Les complexes de Chrome $\text{Cp}_2 \text{Cr}_2(\mu\text{-Cot})$	61
III.3.3	Les complexes $\text{Cp}_2 \text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Mn, Fe)	61
III.3.3.1	Les complexes de Manganèse $\text{Cp}_2 \text{Mn}_2(\mu\text{-Cot})$	61
III.3.3.2	Les complexes de Fer $\text{Cp}_2 \text{Fe}_2(\mu\text{-Cot})$	63
III.4	Les complexes $\text{Cp}_2 \text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Co, Ni)	66
III.4.1	Les complexes de cobalt $\text{Cp}_2 \text{Co}_2(\mu\text{-Cot})$	66
III.5	Les complexes de cobalt $\text{Cp}_2 \text{Ni}_2(\mu\text{-Cot})$	66
III.6	Conclusion	71
III.7	Références	72

CHAPITRE IV

Complexes TME

IV.1	Introduction	75
IV.2	Le ligand tetramethyleneethane (TME))	77
IV.3	Structure des complexes au ligand TME	78
IV.3.1	Complexe $\text{TME} \text{Sc}_2(\text{CO})_n$ (n= 6, 8, 10)	78
IV.3.2	Complexe $\text{TMPM}_2(\text{CO})_n$ (M=Sc, Y, Ti, Zr) (n= 6, 8, 10)	85
IV.3.3	Complexe $\text{TMBM}_2(\text{CO})_n$ (M=Sc, Y, Ti, Zr) (n= 6, 8, 10)	100
IV.3.4	Conclusion	111
	Références	112

Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
EVM	Electrons de Valence Métallique
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr
NBO	Natural bond ordre
COT	Cyclooctatétraène
TME	Tetraméthylèneethane
TMP	Tetraméthylènepropane
TMB	Tetraméthylènebutane

Introduction générale

Les avancées méthodologiques de la physico-chimie théorique alliées à l'augmentation des ressources informatiques et des méthodes de calculs permettent aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. La structure électronique de l'atome, des molécules et des complexes organométalliques, l'évaluation de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques, la simulation de systèmes périodiques et des nanoparticules, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation.

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

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

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

Le deuxième chapitre est réservé à l'étude structurale d'une série de calculs en méthode DFT sur des complexes réels et hypothétiques de type CpM(Ind). Des études théoriques sont réalisées pour les atomes métalliques (M=Y, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni), permis de mieux comprendre le mode de coordination de l'Indényle variant entre (η^2 , η^9), grâce à la relation entre la structure et le compte électronique des complexes.

Dans le troisième chapitre nous avons abordé à l'étude de la coordination de ligand cyclooctatetraène (Cot) à Cp M et benzène M (M : métaux de transition de la première ligne

dans le tableau périodique allant de Sc au Ni sans oublier l'Yttrium). Nous évaluons la capacité

D'électro-donation ou acceptation de ce ligand organique et analysons, également, la nature de la liaison métal-ligand, M-M en fonction du nombre des électrons de valence, en fonction de NBO. Dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques. Pour donner un aperçu de la situation actuelle dans ce domaine de recherche

Pour le quatrième et dernier chapitre, nous avons choisi les complexes déficitaires en électrons de type $(CO)_n M_2 (CH_2)_n$ ($M = Sc, Y, La$) en variant le nombre de carbonyle de 5 à 3 avec l'augmentation de la chaîne carbonyle ($n = 1, 3$) pour avoir la relation entre eux. Ainsi, on cherche la nature de la liaison métal-ligand, M-M et en expliquant la relation entre la structure électronique et géométrique dans le but d'attirer quelques propriétés physico-chimique.

CHAPITRE : I

THEORIE ET METHODOLOGIE

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. Ces bases nous permettrons 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 :

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

1. La Méthode Hartree-Fock

1.1 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.

1.2 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.

1.3 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 déterminantale 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 .

1.4 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 :

$$\sum_v F_{\mu v} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_v S_{\mu v} C_{vi} \quad (20)$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

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

C :est la matrice des coefficients C_{iv} 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).

1.5 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.

2. 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.

2.1 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 :

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

Ou 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.

2.2 L'approche Kohn-Sham

2.2.1 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, data à

laquelle Kohn et Sham propose une approche éponyme permettant de pallier ce problème [16]. Jusqu'alors, seul la méthode de Thomas-Fermi [12] (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de 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 un 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, 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 électroniques 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.

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

2.2.2 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 :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (37) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_{iA}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe variationnel 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 permettons 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 autocohérente. 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 décorrélée 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 :

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

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

2.2.3 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] :

$$\varepsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (41)$$

L. Kleinman [32] à 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 testes 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.

2.3 Les différentes classes de fonctionnelles

2.3.1 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] :

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

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.

2.3.2 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.

2.3.3 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.

3. 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 orbitaire 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 prises 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.

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.

4. 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 .

4.1. 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 :

$\eta_{\mu}^{(NPA)} = \sum_{\mu \in \text{min}} \eta_{\mu}^A$. 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].

4.2. 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), associé aux seuls atomes A et B. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu d'orbitales propres $\gamma_{\mu}^A(\vec{r})$ 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.

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

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

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].

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, 11623.
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.

Introduction

La chimie organométallique [1] concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. [2] Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

I- Règle des dix-huit électrons :

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

La **règle de l'octet** signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique [3]. Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour $ns^2 np^6$.

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la **règle dite des 18 électrons** car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1) d^{10} ns^2 np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordinence.

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

II- Décompte du nombre d'électrons

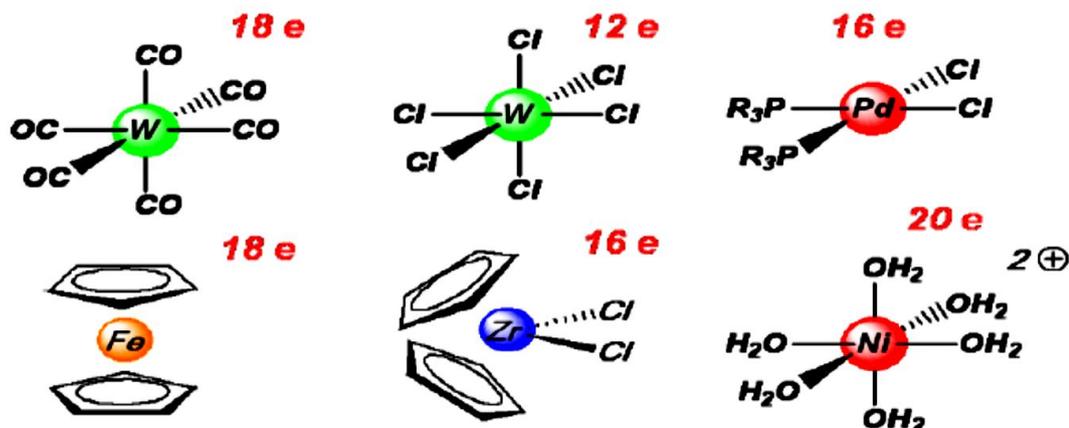


Schéma 1

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **Les électrons du métal de transition** : on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte $(n-1)d^x ns^y$ et par extension on note $d^{(x+y)}$.

Configuration du Fe : $3d^6 4s^2$

Noté $d^8 \Rightarrow$ 8 électrons de valence (EV, couche externe).

- **Les électrons des ligands** : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X des ligands neutres de type L :

- **Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (-) Halogénures, CH_3^- , H^- , RO^- , RS^- , R_2N^- , R_2P^- ...

- **Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO , PR_3 , NR_3 , ROR , RSR , oléfines...

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

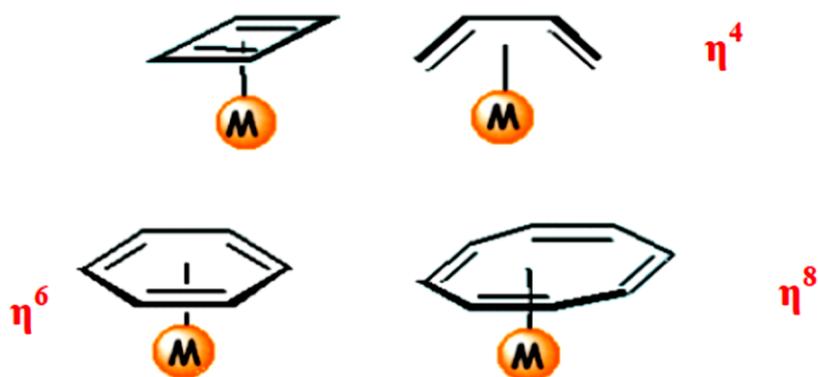


Schéma 2

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

- **NTE** (**N**ombre **T**otal d'**E**lectrons) : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et Les électrons de valence du métal.
- **EVM** (**n**ombre d'**E**lectrons de **V**alence du **M**étal) : 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.

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

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

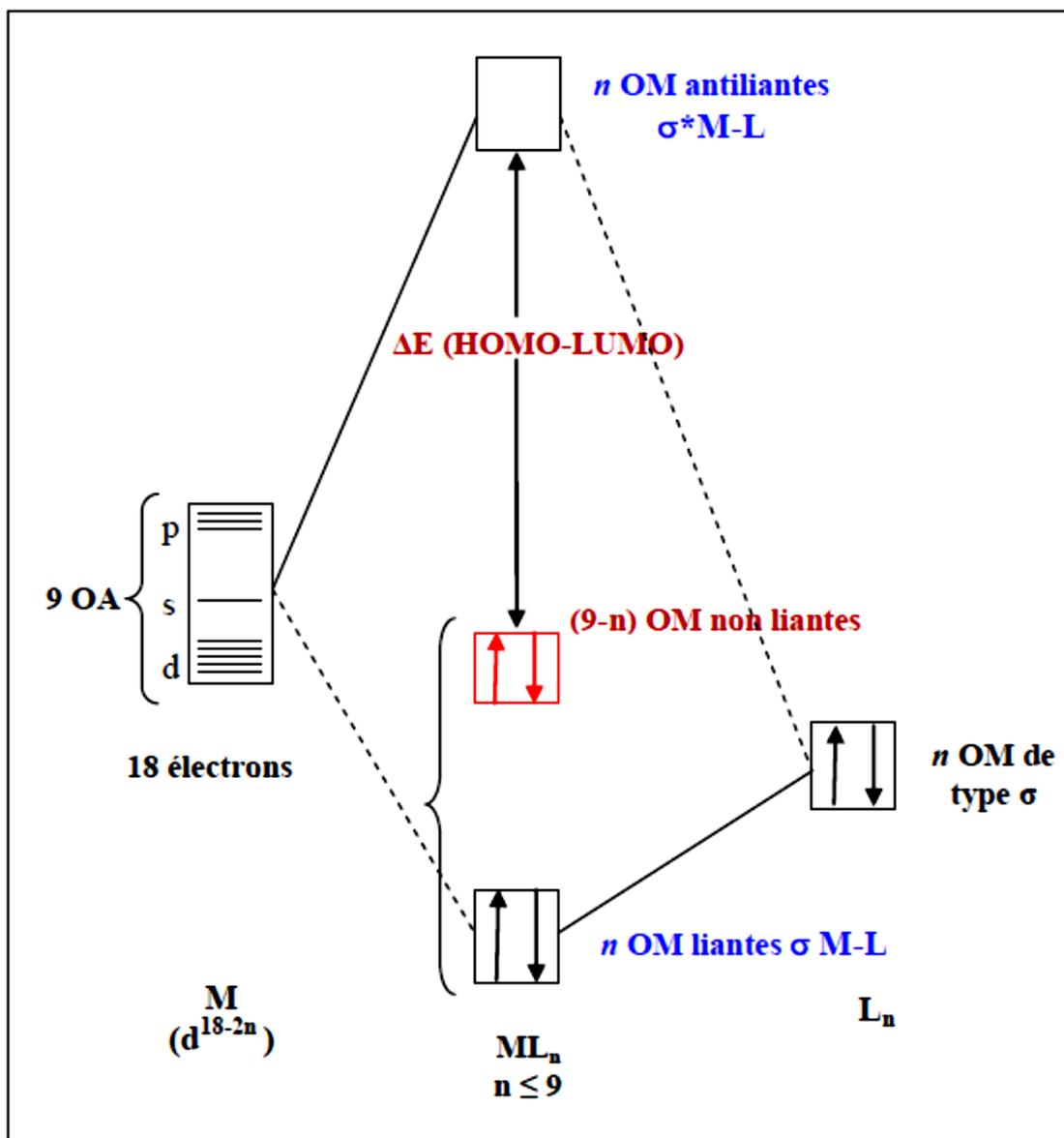


Figure1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets ζ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique). On distinguera alors deux types de ligands [7] :

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

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

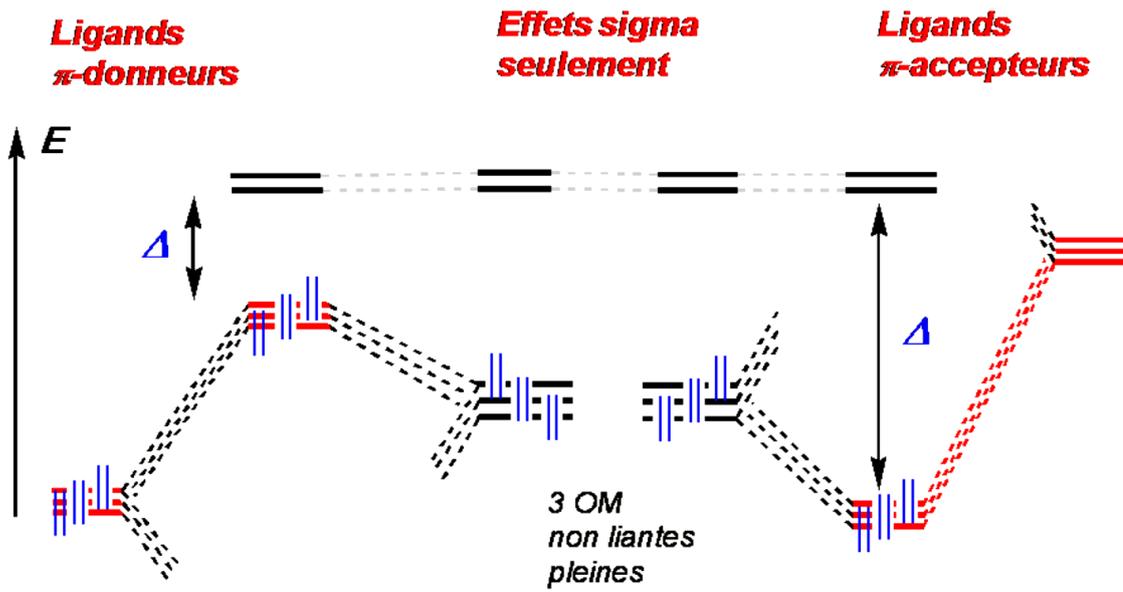


Figure 2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Références

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

CHAPITRE : II

*Diversité structurale et de spin des
complexes de métaux de transition
au ligand indenyle*

II.1. Introduction

Le ligand indényle est souvent comparé au cyclopentadiényle auquel il est lié, car il peut être considéré comme une espèce (benzénique) substituée par un cyclopentadiényle (Fig 1). Les Complexes de métaux de transition d'indényles sont tout à fait différents de leurs homologues du cyclopentadiényle à la fois du point de vue structural et selon leurs réactivités. Alternativement, l'anion indényle peut être également considéré comme un benzène substitué (Fig 1). En outre, contrairement à l'anion cyclopentadiényle ou le benzène qui est une espèce à 6 électrons π ; l'anion indényle est un système à 10 électrons π et, similaire à ses homologues isoélectronique bicycliques relatifs au naphthalène et azulène, il peut être coordonné à un ou plusieurs centres métalliques, à travers de tous ses atomes de carbone, et donner de 2 à 10 électrons selon la demande électronique du centre métallique⁽¹⁾. La chimie de coordination résulte de cette flexibilité et probablement dont une partie a été expérimentalement traitée, à ce jour. Suite à nos investigations théoriques antérieures sur la chimie de coordination du pentalène; de l'azulène et du naphthalène⁽²⁾. Nous rapportons ici une analyse basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des complexes $M(\text{Ind})_2$ (Ind = indényle, Sc-Ni et Y-Mo, Re, Ru-Pd). Bien que certaines de ces espèces aient été théoriquement étudiées, jusqu'à présent il n'y a eu aucune rationalisation complète de leur structure électronique et les propriétés de toute la série de ces composés. C'est ce que nous devons faire dans ce chapitre où de nouveaux modes de coordination et états de spin sont prévus par des calculs DFT.

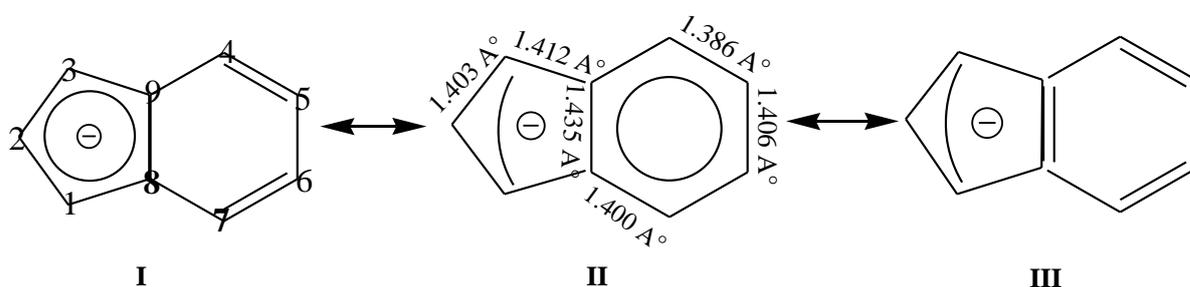


Schéma 1. Structures de Lewis de l'anion indényle avec la numérotation adoptée tout au long de ce chapitre. Les distances optimisées de l'anion libre de l'indényle sont données.

II.2. 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.

II.2.1. Le nombre total d'électrons (NTE)

Le nombre total d'électrons est la somme de tous les électrons qui peuvent être potentiellement donnés par les deux anions indényle (i.e. $2 \times 10 = 20$) avec les électrons de valence du métal dans leur état d'oxydation réel. Ainsi, dans le cas de $M(\text{Ind})_2$; $\text{NTE} = 20 + n$, où n est le nombre d'électrons de valence de $M(\text{II})$. NTE est indicatif de la richesse globale d'électrons de la molécule.

II.2.2. 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. Ce nombre dépend de l'haptacité d'indényle. Par exemple, dans le cas de l'espèce $M(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$, le premier ligand est donneur de 10 électrons, tandis que le second donne seulement 6 électrons, ainsi $\text{EVM} = 10 + 6 + n = 16 + n$. L'EVM indique la richesse du métal en électrons, il est souvent égale ou proche de 18 mais toujours inférieure ou égale à NTE.

II.3. Le ligand indényle

La structure moléculaire et électronique de l'indényle est très connue [3,4]. Afin de pouvoir la comparer aux distances optimisées sur les complexes, nous avons reporté sur le Schéma 1 les longueurs 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} , étant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle a été caractérisée par un calcul de fréquence des modes normaux de vibration.

On remarque que la HOMO π_5 de symétrie $2a_2$ est localisée essentiellement sur tous les atomes à l'exception de l'atome C(2), ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordonner fortement à un atome métallique.

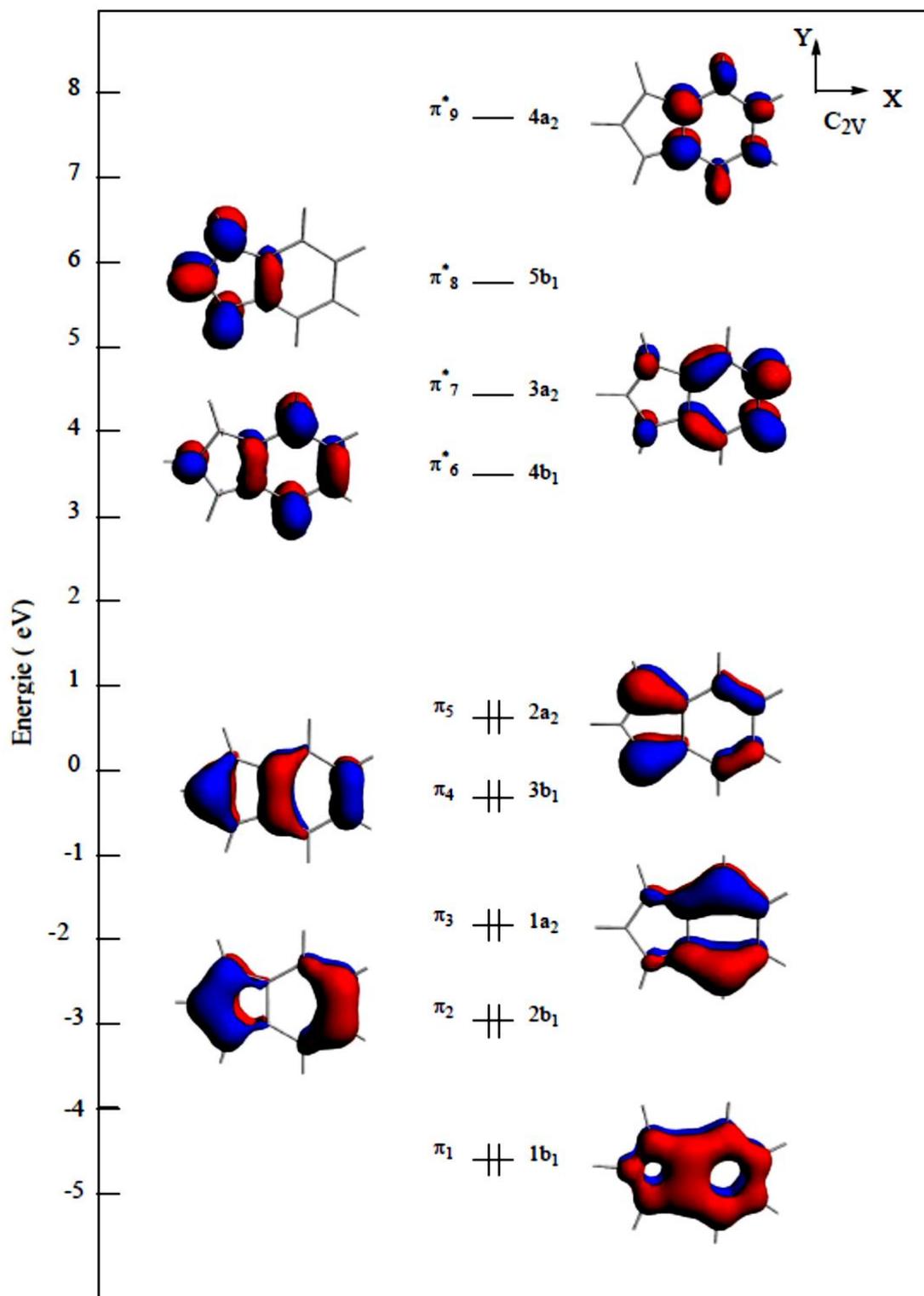


Figure 1. Diagramme des OM de l'indényle libre en symétrie C_{2v} .

II.4. Complexes M(Indényle)₂

Les complexes caractérisés structurellement de type M (Indényle)₂ ne sont pas rare⁴⁻¹⁰. Les premières structures cristallines pour M = Fe, Co et Ni⁷ ont été publiées en 1990 par Marder et ses collaborateurs. Une autre contribution importante à cette chimie vient du travail plus récent de Hanusa et ses collaborateurs,^{4,5} en particulier concernant l'étude des espèces à couche ouverte. Tous les composés expérimentalement rapportés ont des NTE compris entre 22 et 28, avec des centres métalliques ayant des configurations allant de d² à d⁸.

Les géométries optimisées décrites ci-dessous ont été obtenues en utilisant la fonctionnelle GGA-BP86, qui s'est révélée de reproduire efficacement les structures expérimentales de complexes apparentés. Une liste complète des distances de liaisons de toutes les structures optimisées est rassemblée dans les tableaux. La plupart des complexes calculés ont plusieurs états de spin possibles, les géométries calculées en BP86 ont été également effectuées avec la fonction hybride B3LYP, en raison du fait que les fonctionnelles GGA pures telle que BP86 sont connus pour leur surestimation de la stabilité relative des états de bas-spin par rapport aux états de haut-spin correspondants. Dans un nombre limité de cas, des optimisations de géométrie complètes ont également été réalisées en B3LYP (voir les détails de calcul).

II.4.1. Complexes au NTE= 20 et 21

Nous avons abordé dans notre étude les structures moléculaires et électroniques de complexes hypothétiques ayant un NTE égal à TNE = 20, qui est le compte le plus faible d'électrons théoriquement pour un complexe de métal de transition (M = d⁰). Le modèle d'étude hypothétique est [M(Ind)₂] (M = Sc, Y). Depuis deux composés ont conduit à des résultats qualitativement similaires ; seuls ceux correspondant à M = Y sont discutés. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 1. Les structures optimisées de [Y (Ind)₂]⁺ représentées sur la Figure 2.

Le métal coordonne le cycle C₅ de chaque indényle aussi bien que les atomes C₄ et C₇ du cycle C₆, bien qu'avec des distances de liaison de Y-C de 2,931 Å et de 3,048 Å plutôt longues, respectivement (Tableau 1). Les distances les plus courtes Y-C (~ 2,5 Å) impliquent la liaison des atomes C (8) et C (9). Ce mode de coordination heptahapto notée η^{5+2} pour la suite, il est important de mentionner que dans la chimie de coordination d'azulène, les modes de coordination η^{5+1} et η^{7+2} ont été caractérisés¹¹ et prédits^{2b}, respectivement. Dans ce cas, chaque anion indényle peut être représenté par la formule III de Lewis représentée sur la

figure 1 ; ainsi la donation de 8 électrons au centre métallique d^0 donnant un compte de 16 EVM. Cependant, ce cas déficient en électrons est assuré par un grand écart HOMO-LUMO (2,30 eV), où la LUMO est centré sur le métal, qui provient principalement des OA d_x^2 (ou d_y^2) du caractère équatoriale qui se situe à 0,75 eV au-dessous de la LUMO+1. Deux autres conformères $[Y(\eta^{5+2}\text{-Ind})]^+$ (non montrés ici) ont également été trouvés, à 6,2 kcal.mol⁻¹ et 11,5 kcal.mol⁻¹ (BP86) au-dessus du minimum global. Seul un autre minimum de faible énergie a un mode de coordination différent a été trouvé ; dans lequel un ligand est entièrement coordonné, et l'autre est coordonnée au cycle C₅ (fig. 2 et tableau 1). Cet isomère $[Y(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})]^+$ est de 5,2 kcal.mol⁻¹ (BP86) au-dessus du minimum $[Y(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2]^+$. La non-coordination d'un cycle est associée aux liaisons Y-C(2) et Y-C(5)/C(6) plutôt longues de (2.91 Å et 2.890/3.031 Å, respectivement). Cet isomère est aussi une espèce à 16 EVM, avec un écart HOMO-LUMO de 1,70 eV ou la LUMO est située à 1,17 eV dessous de la LUMO +1. Toutes les tentatives d'obtention des espèces à 18 EVM du type $[Y(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})]^+$ ou des pseudo 20-EVM, mais de vrai type $[Y(\eta^9\text{-Ind})_2]^+$ à 18-EVM (comme dans les espèces apparentés d^0 tel que $M(\eta^8\text{-pentalène})_2$)^{2a,12} ont échoué, le processus d'optimisation conduisant toujours à l'un des modes de coordination à 16-EVM décrits ci-dessus.

Du point de vue structural, la série neutre (NTE = 21) se comporte tout à fait semblable à celle cationiques. Les principaux résultats des complexes $Y(\text{Ind})_2$ sont présentés sur la figure 2 et tableau 1. Sans surprise, aucun état de haut spin de faible énergie n'a été trouvé, les isomères les plus bas en énergies étant des doublets à 17-EVM. Le minimum global est du type $[Y(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})]$ (BP86), tandis que le rotamère le plus bas $[Y(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2]^+$ se trouve seulement à 1,1 kcal.mol⁻¹ au-dessus. Les mêmes tendances ont été observées au niveau B3LYP.

II.4.2. Complexes au NTE= 22

Les complexes des métaux Ti et Zr présentent qualitativement des résultats similaires, ou seulement ceux qui correspondent à $M = \text{Zr}$ sont discutés (fig. 2 et tableau 1). Le minimum global est une conformation asymétrique du type $Zr(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$ ayant un configuration à 18-EVM. Un rotamère de conformation *anti* de symétrie C_s a été retrouvé seulement à 1.5 kcal.mol⁻¹ au-dessus (BP86). Ce mode de coordination a été montré qu'il existe expérimentalement par Chirik et ses Collaborateurs^{1k,6} et aussi prédit par Veiros au moyen de calculs en méthode DFT^{3b}. Un autre mode de coordination à 18-EVM, à savoir pour le complexe $Zr(\eta^9\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$ a été également trouvé, le rotamère de plus basse énergie étant à 6,0 kcal.mol⁻¹ au-dessus du minimum global (BP86). Un isomère semblable a été trouvé par Veiros dans sa recherche précédente sur la réactivité de $Zr(\text{Ind})_2$ ^{3b}. Il a

également prévu relativement des états singulets et triplet bas-spin d'isomères de type $Zr(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$ de 16-EVM (figure 2, tableau 1), l'optimisation du singulet correspondant au minimum global de $Zr(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})$. D'autre part, aucun isomère de type $Zr(\eta^6\text{-Ind})_2$ (singulet ou triplet) n'a pu être trouvé.

Tableau 1 : Moyennes et valeurs étendues (entre parenthèses) des distances de liaison métal-carbone calculées pour les isomères les plus bas de $[Y(Ind)_2]^+$, $Y(Ind)_2$ et $Zr(Ind)_2$ en A°

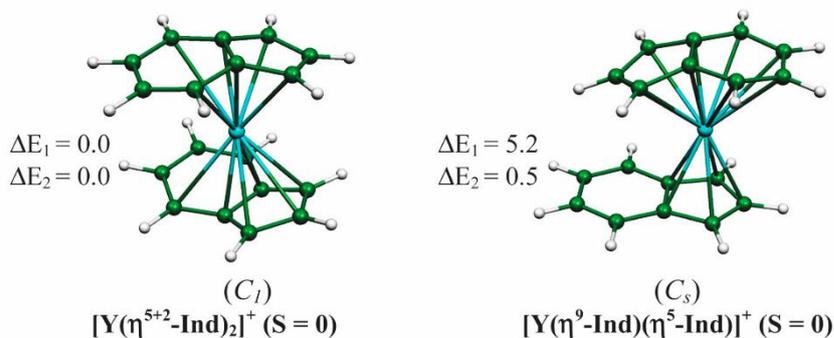
	M-C ($\eta^5\text{-Ind}$)	M-C ($\eta^6\text{-Ind}$)	M-C ($\eta^{5+2}\text{-Ind}$)	M-C ($\eta^9\text{-Ind}$)
$[Y(\eta^{5+2}\text{-Ind})]^+$; S=0(C_1)			2.735[2.475-3.048]	
$[Y(\eta^9\text{-Ind})(\eta^5\text{-Ind})]^+$; S=0 (C_s)	2.636[2.622-2.646]			2.809[2.493-3.031]
$Y(\eta^{5+2}\text{-Ind})_2$; S=0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

II.4.3. Complexes au NTE= 23

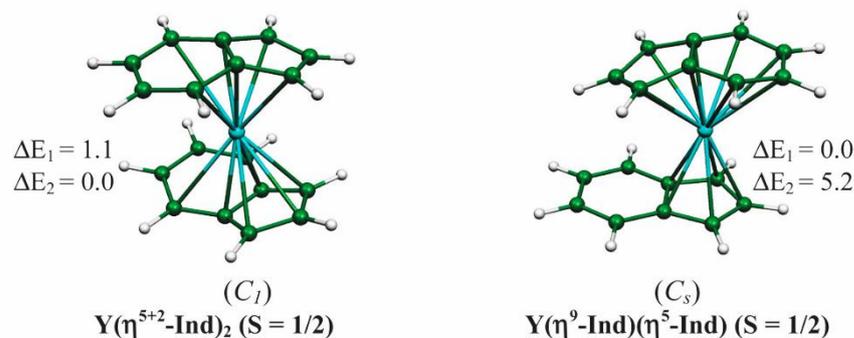
Lorsque $NTE > 22$, nous avons constaté que l'atome de métal ne se coordonne pas plus d'un cycle par le ligand indényle. Ainsi trois modes de coordination sont possibles (en supposant une coordination complète de chaque cycle) : (η^5, η^5) , (η^6, η^6) et (η^5, η^6) . Pour chacun de ces modes de coordination, trois orientations générales de rotation sont possibles : éclipsé ; gauche et décalés. Ainsi, pour chaque composé avec $NTE > 22$, neuf structures ont été optimisées pour chaque état de spin considéré. Dans le cas des espèces de vanadium et de niobium 23-NTE/15-EVM, deux différents états de spin ont été considérés : $S = 1/2$ (bas spin) et $S = 3/2$ (haut spin). Les plus basses rotations des isomères de chaque type de mode de coordination sont représentées sur la Fig. 3 Pour chaque état de spin et leurs principales distances de liaison sont rapportés dans le tableau 2. Comme on pouvait s'y attendre, les structures les plus stables correspondent à l'état quadruplet de $V(\eta^5\text{-Ind})_2$ mode de coordination, trois rotamères étant pratiquement isoénergétiques aux deux niveaux de calcul. Ce résultat est compatible aux structures de rayons X connus de plusieurs complexes de bis-indényle vanadium substitués qui adoptent les orientations de rotation différentes en fonction de leurs substituants et qui ont tous une un moment magnétique compatible avec l'état $S =$

$3/2^{5c}$. Les mêmes auteurs ont constaté également en utilisant les calculs DFT que les trois de spin élevé V (η^5 -Ind) $_2$ rotamères ont des énergies similaires.

TNE = 20



TNE = 21



TNE = 22

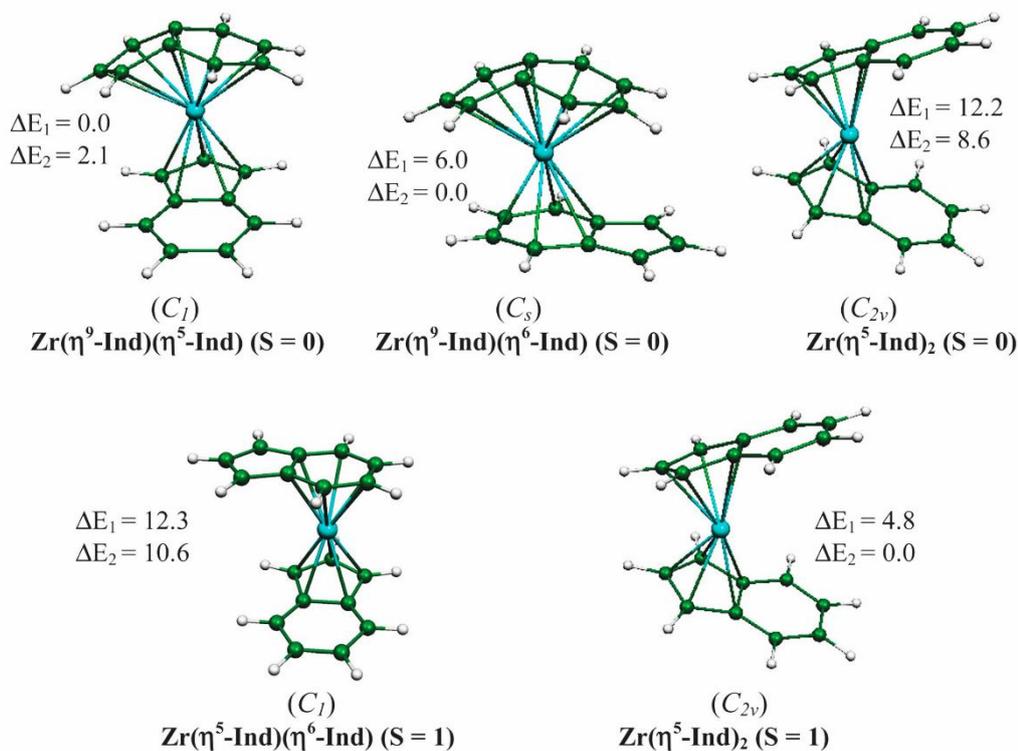


Figure.2. Optimisation des structures moléculaires des isomères [Y(Ind) $_2$] $^+$, Y(Ind) $_2$

et $Zr(Ind)_2$. De la plus basse énergie ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants B3LYP, respectivement.

Les deux énergies en BP86 et B3LYP conviennent pour prédire que les modes de coordination de $V(\eta^5-Ind)(\eta^6-Ind)$ devraient être accessibles à haut -spin dans l'état $S = 3/2$, à condition que le choix convenable des substituants est présent sur le Ligand indényle. Le mode de coordination de $V(\eta^6-Ind)_2$ s'avère moins favorisée, à l'état haut- spin (non montré ici) se trouvant à $\Delta E = \sim 0,28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ aux deux niveaux des calculs. Comme prévu, lors du passage de V à Nb la différence d'énergie entre le haut -spin et le bas spin est réduite (Fig. 3).

Tableau 2 : Moyennes et valeurs étendues (entre parenthèses) des distances de liaison métal-carbone calculées pour les isomères les plus bas de $V(Ind)_2$ en Å°

	V-C (η^5 -Ind)	V-C (η^6 -Ind)
$V(\eta^5-Ind)_2$; $S=1/2$ (C_{2v})	2.330[2.225-2.368]	
$V(\eta^5-Ind)(\eta^6-Ind)$; $S=1/2$ (C_s)	2.318[2.226-2.419]	2.279[2.75-2.285]
$V(\eta^6-Ind)_2$; $S=1/2$ (C_{2h})		2.239[2.272-2.307]
$V(\eta^5-Ind)$; $S=3/2$ (C_{2v})	2.278[2.172-2.387]	
$V(\eta^5-Ind)(\eta^6-Ind)$; $S=3/2$ (C_1)	2.332[2.299-2.376]	2.373[2.314-2.436]

II.4.4. Complexes au NTE= 24

Considérant que $Cr(Ind)_2$ est instable par rapport à la dimérisation,¹³ le dérivé perméthyle a été isolé⁷ et un important nombre de différents complexes bis-indényle du chrome substitués ont été caractérisés par Hanusa et ses collaborateurs.^{4a-c, 5a} Ils adoptent tous les modes de coordination $Cr(\eta^5-Ind)_2$ à 16-EVM avec les différentes conformations rotationnelles et de divers états de spin ($S = 1$ ou 2) en fonction de la nature des substituants. Plusieurs de ces dérivés présentent un comportement de croisement de spin à température ambiante. D'après ces auteurs, indépendamment l'un de l'influence électronique spécifique des divers substituants sur les ligands, l'orientation de rotation favorisant la situation haut- spin ($S = 2$) correspond à la conformation décalé, alors que la conformation gauche favorise l'état triplet ($S=1$) et la conformation éclipsée les systèmes de croisement de spin. Notre résultat hypothétique sur le complexe non substitué $Cr(\eta^5-Ind)_2$ ne prend pas en charge ce point de vue. Pour les deux états triplet et quintuplet les trois conformations rotationnelles sont très proches en énergie (leur différence ne dépasse pas 3 kcal.mol^{-1}) et la plus stable est celle éclipsé. Le triplet se trouve être le plus stable au niveau BP86, tandis qu'un quintet se trouve être le plus stable au niveau de la B3LYP (Fig. 4). Les modes de coordination de $Cr(\eta^5-$

$Ind)(\eta^6 - Ind)$ et $Cr(\eta^6 - Ind)_2$ ont été également étudiés pour $S = 1$ et 2 . Les isomères les plus faibles ($\Delta E < 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$) sont présentés dans sur la figure. 4 et le tableau 3. Il convient de noter que les optimisations de géométries complètes avec B3LYP des quatre isomères sur la figure. 4 changer leurs valeurs ΔE_2 de moins de $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

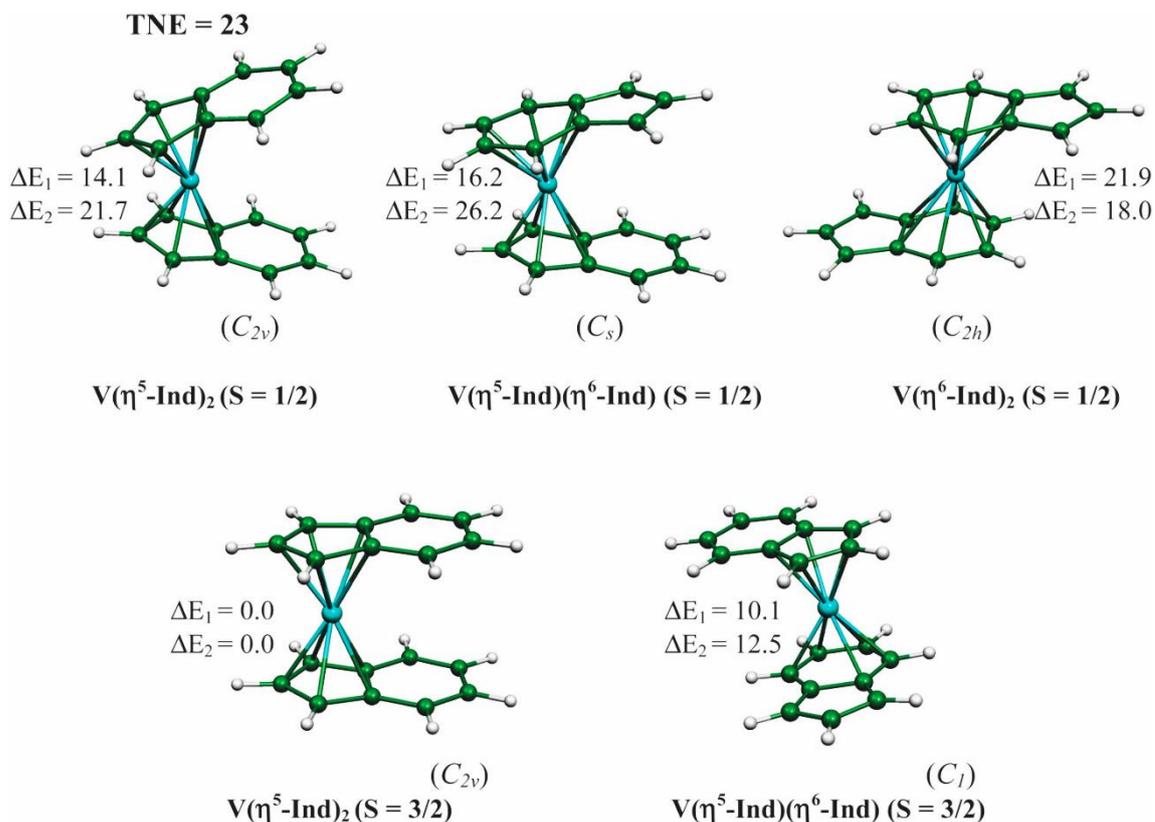


Figure 3 : Optimisation des structures moléculaires des isomères $V(Ind)_2$ De la plus basse energie. ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants à B3LYP, respectivement.

Ces résultats suggèrent que $Cr(\eta^5 - Ind)(\eta^6 - Ind)$ et $Cr(\eta^6 - Ind)_2$ devraient être possibles à l'état triplet. Pas d'énergie minimum a été trouvée pour l'état singulet. Allant aux dérivés du Mo jusqu'à présent hypothétiques, les états quintuplet sont défavorisés, alors que les isomères de l'état singulet apparaissent à des énergies plus faibles (Fig. 4 et table5). Cependant, comme pour $M=Cr$, l'état fondamental est un éclipsé triplet de $Mo(\eta^6 - Ind)_2$, se trouvant $\sim 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessous du singulet correspondant à une énergie minimum pour Les isomères $Mo(\eta^5 - Ind)(\eta^6 - Ind)(S = 0 \text{ et } 1)$ et $Mo(\eta^6 - Ind)_2$ apparaissent également à des énergies plutôt basses.

Table 3 : Moyennes et valeurs étendues (entre parenthèses) des distances de liaison métal-carbone calculées pour les isomères les plus bas de $Cr(Ind)_2$ et $Mo(Ind)_2$ en Å

	M-C (η^5 -Ind)	M-C (η^6 -Ind)
Cr (η^5 -Ind) ₂ ; S=1 (C _{2v})	2.224[2.132-2.317]	
Cr (η^5 -Ind) ₂ ; S=2 (C _{2v})	2.400[2.264-2.554]	
Cr (η^5 -Ind) (η^6 -Ind); S=1 (C _s)	2.239[2.157-2.326]	2.242[2.196-2.319]
Cr (η^6 -Ind) ₂ ; S=1 (C _{2h})		2.260[2.214-2.332]
Mo (η^5 -Ind) ₂ ; S=1 (C _{2v})	2.347[2.282-2.472]	
Mo (η^5 -Ind) ₂ ; S=0 (C _{2v})	2.340[2.291-2.403]	
Mo (η^5 -Ind) (η^6 -Ind); S=1 (C _s)	2.388[2.311-2.472]	2.370[2.311-2.447]
Mo (η^5 -Ind) (η^6 -Ind); S=0 (C _s)	2.379[2.329-2.448]	2.354[2.329-2.373]
Mo (η^6 -Ind) ₂ ; S=0 (C ₂)		2.342[2.215-2.425]

II.4.5. Complexes au NTE = 25

Le complexe $Mn(Ind)_2$ n'a pas encore été isolée, mais plusieurs dérivés du bis-indényle manganèse substitués ont été complètement caractérisés.^{4d} Ils adoptent tous un mode de coordination $Mn(\eta^5 - Ind)_2$ à 17-EVM et présentent un état fondamental à haut spin (S = 5/2). Nos calculs B3LYP sont similaires à cette étude, pour laquelle encore l'orientation de l'indényle a peu d'effet sur les isomères et l'énergie varie de moins de 2 kcal.mol⁻¹ pour chaque état de spin (Fig. 5 et tableau 4).

Dans ce système, la coordination d'un ou deux cycle (s) de C₆ n'est pas favorisée. Le changement de Mn par Re inverse complètement la préférence de spin. L'état S = 1/2 est maintenant fortement favorisé (figure 5 et table 4). La conformation la plus stable est du type de $Re(Ind)_2$, mais les isomères du type $Re(\eta^5 - Ind)(\eta^6 - Ind)$ sont proches en énergie.

TNE = 24

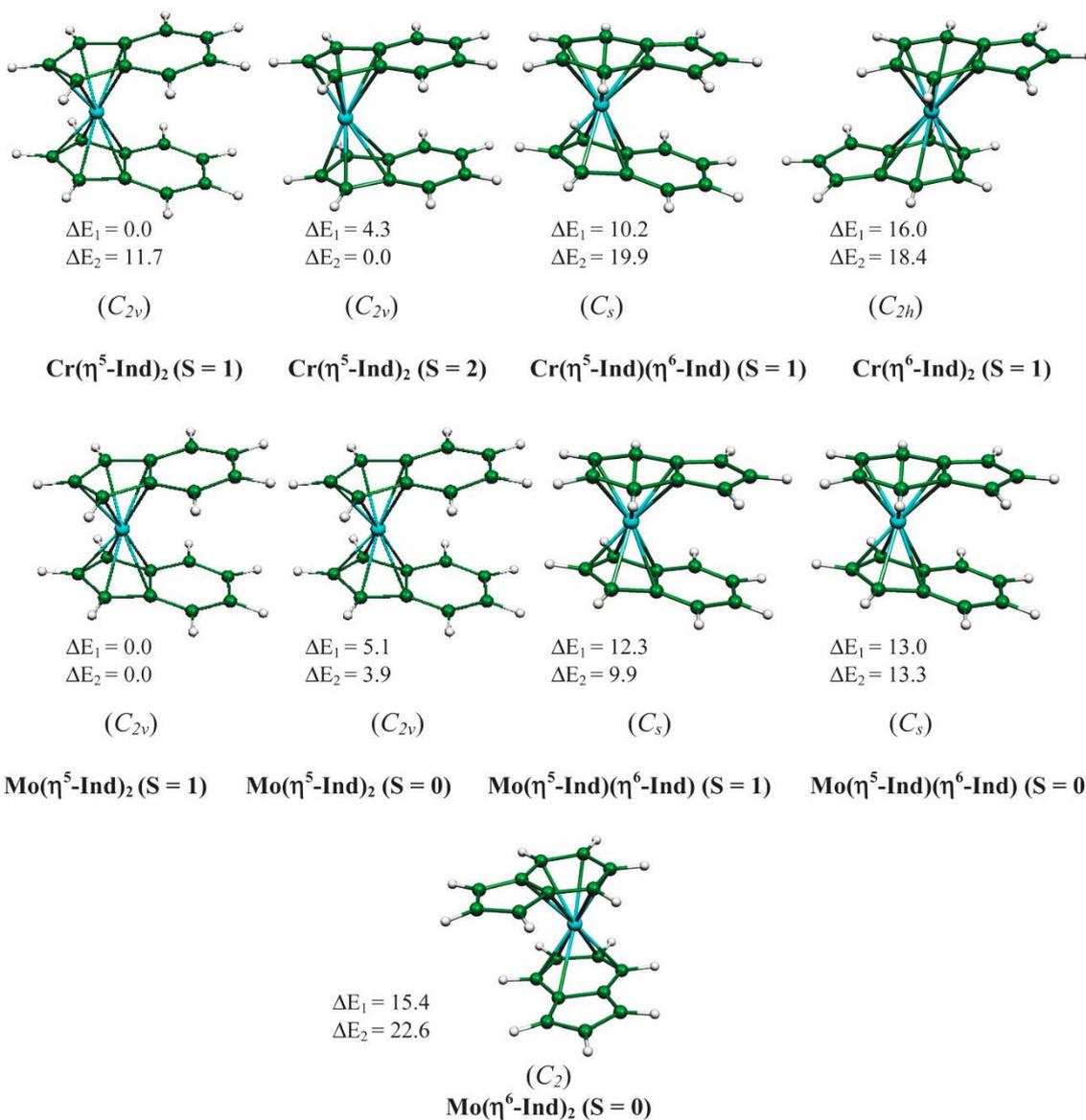
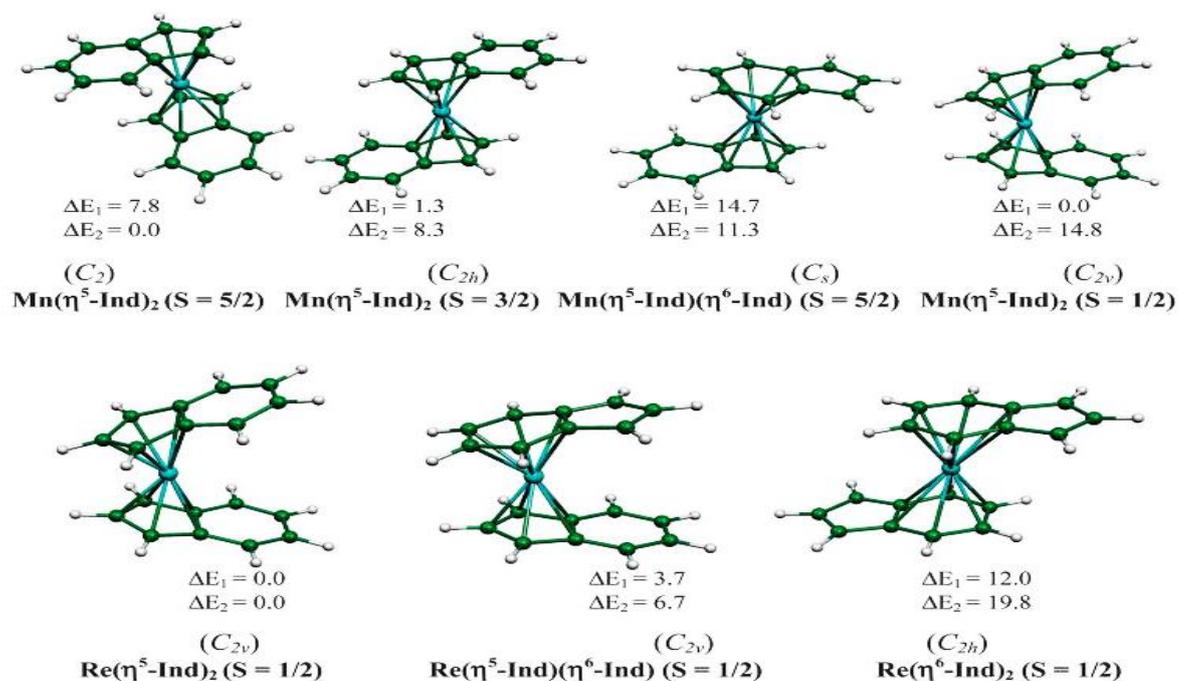


Figure.4 : Optimisation des structures moléculaires des isomères $\text{Cr}(\text{Ind})_2$ et $\text{Mo}(\text{Ind})_2$ de plus basses énergies. ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants à B3LYP, respectivement.

Table 4 : Valeurs moyenne et série (entre parenthèses) des distances de liaison de métal-carbone calculées pour les plus bas isomères du $\text{Mn}(\text{Ind})_2$ et $\text{Re}(\text{Ind})_2$ (en Å)

	M-C (η^5 -Ind)	M-C (η^6 -Ind)
$\text{Mn}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=5/2 (C_2)	2.458[2.261-2.601]	
$\text{Mn}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=3/2 (C_{2h})	2.306[2.112-2.517]	
$\text{Mn}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; S=5/2 (C_s)	2.452[2.281-2.600]	2.549[2.319-2.76]
$\text{Mn}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=1/2 (C_{2v})	2.174[2.088-2.262]	
$\text{Re}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=1/2 (C_{2v})	2.277[2.248-2.319]	
$\text{Re}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; S=1/2 (C_{2v})	2.293[2.261-2.336]	2.289[2.263-2.314]
$\text{Re}(\eta^6\text{-Ind})_2$; S=1/2 (C_{2h})		2.312[2.285-2.348]

TNE = 25

**Figure. 5** : Optimisation des structures moléculaires des isomères $\text{Mn}(\text{Ind})_2$ et $\text{Re}(\text{Ind})_2$ de plus basses énergies. ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants B3LYP, respectivement.

II.4.6. Complexes au NTE = 26

Les dérivés du bis-indényle de fer sont connus.⁸⁻¹⁰ ils sont diamagnétiques et adoptent une structure de type ferrocène à 18-EVM. Les calculs précédents effectués par Calhorda et Veiros sur $\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})_2$ ont montré que la différence d'énergie entre les rotamères est négligeable.^{3a} ce résultat est reproduit par nos calculs sur $\text{Fe}(\text{ind})_2$, qui reproduisent aussi la confirmation expérimentale éclipsée du dérivé non substitué⁷ (Fig. 6 et Tableau 5). Les calculs prédisent aussi le mode de coordination $\text{M}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind}) \sim 13\text{kcal.mol}^{-1}$ au-dessus du minimum global (BP86). Il est intéressant de noter que les calculs single point B3LYP trouve que l'état fondamental à être l'état triplet de conformation éclipsée $(\eta^5 - \text{Ind})_2$. Bien que la fonctionnelle hybride soit connue pour favoriser de basses énergies pour des états a haut-spin¹⁴, ce résultat est inattendu et nous a conduit à réaliser des optimisations de géométries complètes au niveau de B3LYP de l'état singulet et triplet sur les structures $\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})_2$.

Ces calculs ont confirmé les résultats single point B3LYP de l'état fondamental éclipsé triplet (C_{2v}) calculé $\sim 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessous de son état singulet correspondant. Il est bien clair que, au moins pour le cas de $\text{M} = \text{Fe}$, calculs B3LYP sous-estiment l'énergie de haute-spin¹⁴ puisque le $\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})_2$ est diamagnétique.⁸

Toutefois, il est possible que l'état triplet de $\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})_2$ le plus bas soit plutôt faible. A titre de comparaison, l'optimisation de la géométrie B3LYP de ferrocène trouve l'état triplet soit $52,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus de l'état fondamental singulet ($30,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (BP 86)).

Table 5 : Valeurs moyenne et série (entre parenthèses) des distances de liaison de métal-carbone calculées pour les plus bas isomères du $\text{Fe}(\text{Ind})_2$ et $\text{Ru}(\text{Ind})_2$ (en Å)

	M-C ($\eta^5\text{-Ind}$)	M-C ($\eta^6\text{-Ind}$)
$\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=0 (C_{2v})	2.105[2.063-2.153]	
$\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=1 (C_{2v})	2.229[2.125-2.362]	
$\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; S=0 (C_s)	2.094[2.049-2.148]	2.273[2.143-2.368]
$\text{Ru}(\eta^5\text{-Ind})_2$; S=0 (C_{2v})	2.265[2.228-2.309]	
$\text{Ru}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$; S=0 (C_s)	2.277[2.222-2.340]	2.352[2.213-2.524]

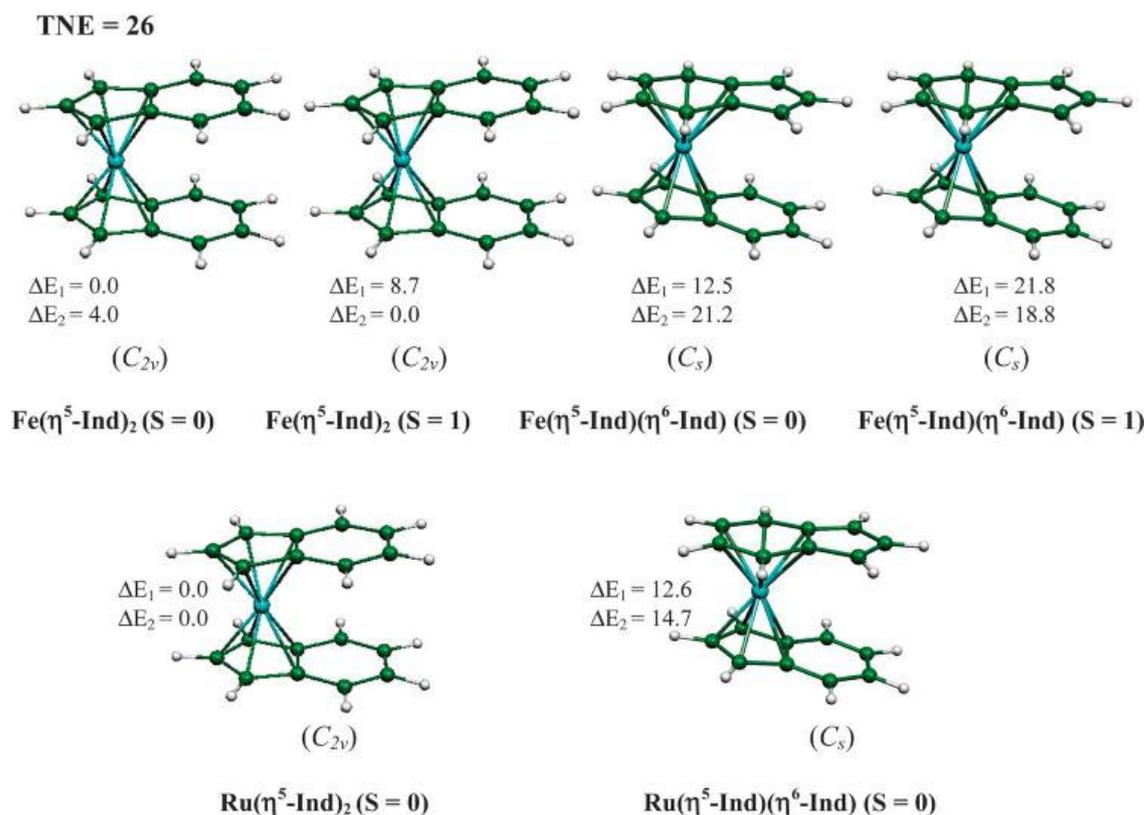


Figure. 6 : Optimisation des structures moléculaires des isomères $\text{Fe}(\text{Ind})_2$ et $\text{Ru}(\text{Ind})_2$ de plus basses énergies. ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants B3LYP, respectivement.

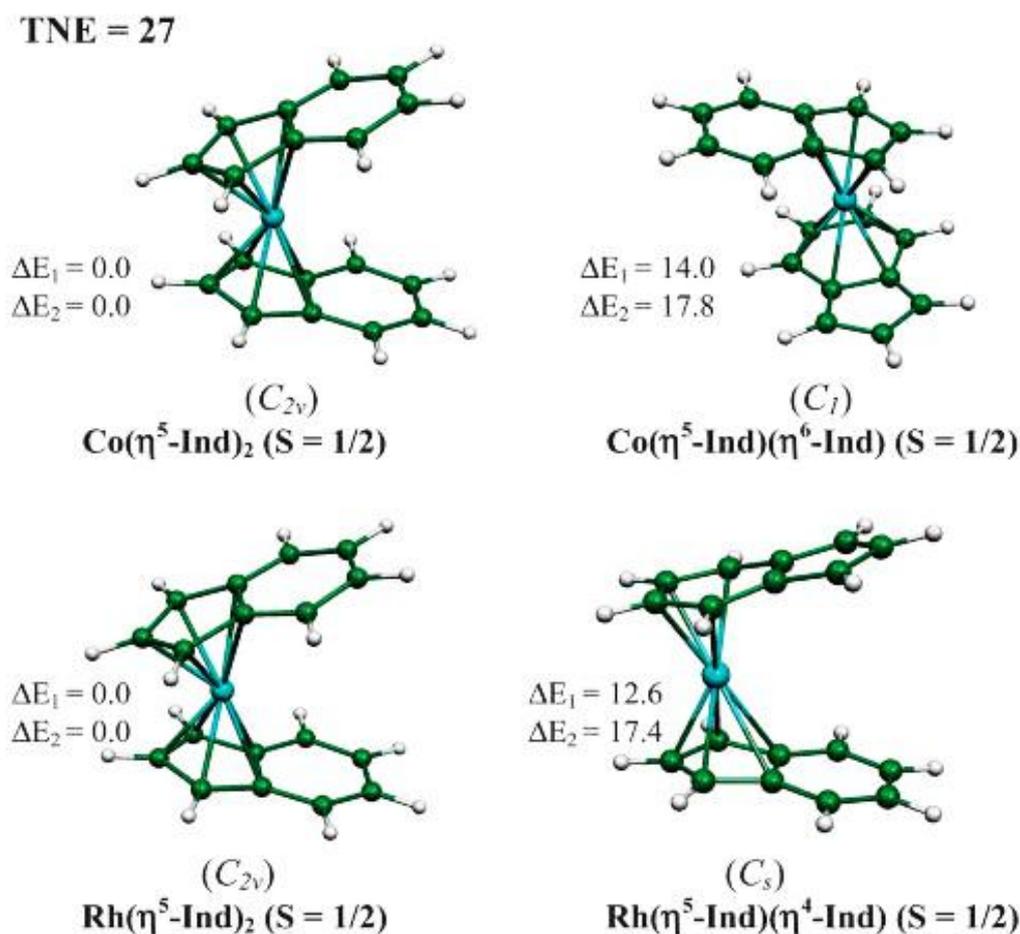
II. 4.7. Complexes au 27-NTE

Les complexes bis-indényle cobalt expérimentalement caractérisé adoptent une structure de type métallocène à 19-EVM avec un mode de coordination pentahapto légèrement déformé vers trihapto.^{7, 8}

Cette distorsion résulte de la présence d'un électron supplémentaire dans une orbitale antiliante du métal – ligand, ayant localisation significative sur C (8) et C (9).^{1f, 3a} Nos calculs confirment que pour les deux Co et Rh l'état bas spin ($S = 1/2$) est de loin le plus stable. Les isomères de l'énergie plus basse sont représentés sur la Fig. 7 et dans le tableau 6. En accord avec les calculs théoriques^{3a} et expérimentales^{7, 8}, l'état fondamental de $\text{Co}(\text{Ind})_2$ adopte une conformation éclipsée pentahapto déformée vers trihapto. Le prochain isomère stable est du type $\text{Co}(\eta^5\text{-Ind})(\eta^6\text{-Ind})$, avec une tendance à décaler vers tri- et tétra-coordination des cycles C_5 et C_6 , respectivement. Des isomères semblables sont trouvés pour $M=\text{Rh}$ mais dans le cas le moins stable, le cycle C_6 est mieux décrit comme tétracoordinés, c'est à dire, complexe Rh $(\eta^5\text{-Ind})(\eta^4\text{-Ind})$, à 17-EVM.

Table 6 : Valeurs moyenne et intervalle (entre parenthèses) des distances de liaison métal-carbone calculées pour isomères de plus basses énergies du $\text{Co}(\text{Ind})_2$ et $\text{Rh}(\text{Ind})_2$ (en Å)

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

**Figure 7** : Optimisation des structures moléculaires des isomères $\text{Co}(\text{Ind})_2$ et $\text{Rh}(\text{Ind})_2$ de la plus basse énergie. ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants B3LYP, respectivement.

II.4.8. Complexes au NTE= 28

Ni(Ind)₂ adopte le mode de coordination Ni(η³-Ind)₂ décalée dans l'état solide,⁸ avec une certaine distorsion faible vers une liaison pentahapto. Il est diamagnétique et peut être comparé au complexe de nickel de bis-allyl à 16-EVM. La liaison en Ni(Ind)₂ a déjà été étudiée théoriquement par Calhorda et al.^{1f.3 a.} y compris l'hypothèse de l'isomère Ni(η⁵-Ind)₂ (S = 1) 20-EVM qui peut être considéré comme un nickelocène substitué. Dans notre investigation, nous considérons en outre la possibilité du nickel à se lier au cycle C₆. Nos principaux résultats sont indiqués dans la Fig. 8 et le tableau 7.

Ils sont d'accord avec les résultats de Calhorda MP2,^{3a} y compris la plus basse énergie du nickelocène comme l'état triplet (5,8 kcal.mol⁻¹), comparativement à la plus grande séparation triplet-singulet du nickelocène (12,9 et 19,2 kcal.mol⁻¹, aux niveaux BP83 et B3LYP, respectivement ; l'état fondamental triplet). Nous avons également constaté que les rotamères plutôt basses en énergies à 16-EVM du type Ni(η³-Ind)(η⁴-Ind) dans lequel le cycle C₆ est impliqué dans la liaison. Les mêmes isomères singulet bas ont été trouvés dans le cas de M = Pd (Fig. 8 et tableau 7). Sans surprise, l'état triplet était retrouvé à l'énergie beaucoup plus élevée.

Table 7 : Valeurs moyenne et série (entre parenthèses) des distances de liaison de métal-carbone calculées pour les plus bas isomères du Ni(Ind)₂ et Pd(Ind)₂ (en Å)

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

TNE = 28

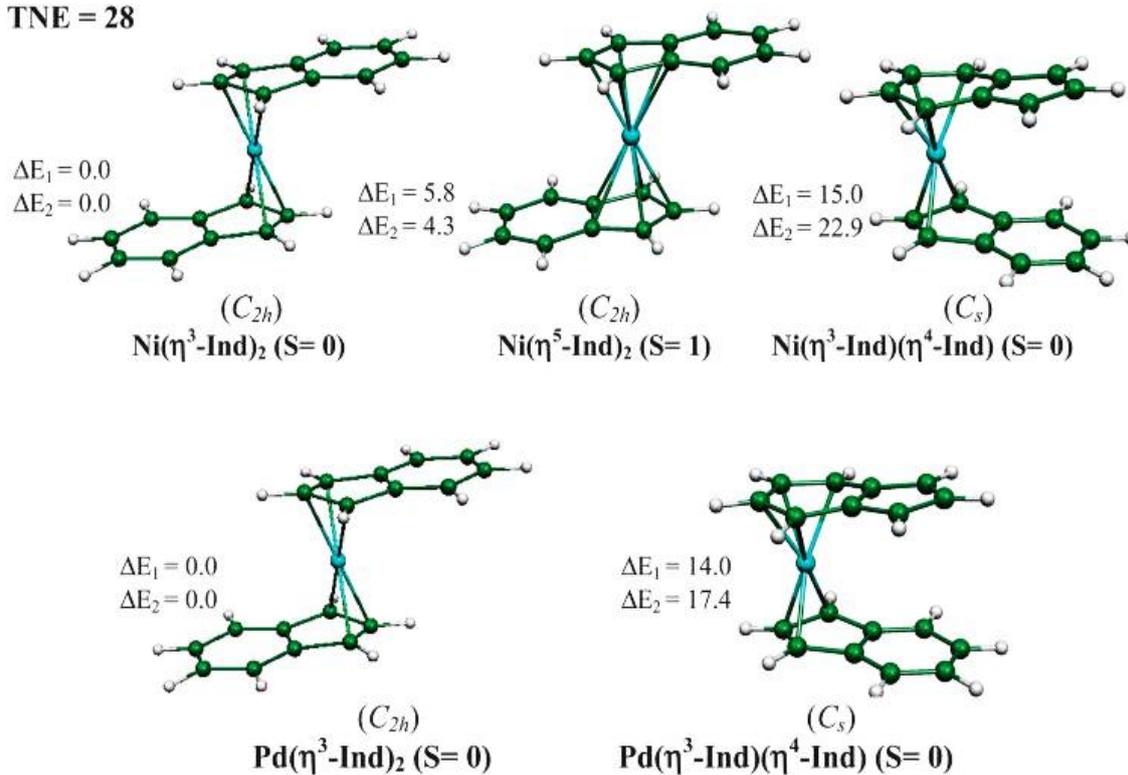


Figure 8 : Optimisation des structures moléculaires des isomères Ni(Ind)₂ et Pd(Ind)₂ de plus basses énergies. ΔE_1 et ΔE_2 leurs énergies relatives obtenues à partir des optimisations BP86 et des calculs correspondants à B3LYP, respectivement.

II.5. Conclusion

Les résultats rapportés indiquent ci-dessus clairement que la chimie de coordination de l'indényle est plus riche et flexible que celle du cyclopentadienyl. L'indényle n'est pas un cyclopentadienyl substitué simple, puisque la coordination totale ou partielle du cycle C₆ apparaît être possible, non seulement dans le cas des complexes ayant NTE < 22 (Fig.2), mais aussi pour d'autres espèces riches en électrons. En effet, pour certains des composés étudiés, il devrait être possible d'observer en solution des équilibres entre les isomères des différents hapticities, certains d'entre eux montrant au moins un η^6 -indényle. Avec un choix approprié des substituants volumineux sur les ligands d'indényle, un tel complexe de bis-indényle de chrome devrait être, par exemple, caractérisé. La versatilité de l'indényle dans son aptitude à favoriser plusieurs états de spin à faible énergie dans la série du chrome bis-indényle a été mise en évidence par les travaux de Hanusa et ses collaborateurs^{4a-c, 5a}. Nos résultats reproduisent cette constatation et en plus suggèrent que les espèces à haut spin du fer et du nickel bis-indényle doivent également être stabilisés, permettant le choix approprié de substituants sur les ligands

En fin, nos résultats indiquent que le plus souvent l'orientation rotationnelle des ligands indényle a peu d'effet énergétique, au moins sur l'espèce non substituée

Références

1. (a) M. E. Rerek and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5908.
(b) J. M. O'Connor and C. P. Casey, *Chem. Rev.*, 1987, 307.
(c) H. Sitzmann, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 214, 287.
(d) F. G. N. Cloke, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 233.
(e) O. T. Summerscales and F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1122.
(f) M. J. Calhorda, V. Félix and L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 49.
(g) D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 233, 157.
(h) R. B. King, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, 17, 393.
(i) M. Stradiotto and M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 219, 311.
(j) A. Ceccon, S. Santi, L. Orian and A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 683 ; (k) P. J. Chirik, *Organometallics*, 2010, 29, 1500.
2. (a) S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bevilion and J.-Y. Saillard, *Chem. –Eur. J.*, 2006, 12, 2048.
(b) H. Korichi, F. Zouhoune, S.-M. Zendaoui, B. Zouhoune and J.-Y. Saillard, *Organometallics*, 2010, 29, 1693.
(c) K. Deramchi, B. Maouche, L. Fadel, S. Kahlal and J.-Y. Saillard, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 391, 98.
3. (a) M. J. Calhorda and L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 635, 197 ;
(b) L. F. Veiros, *Chem. –Eur. J.*, 2005, 11, 2505.
(c) L. F. Veiros, *Organometallics*, 2006, 25, 2266.
(d) C. A. Bradley, L. F. Veiros, D. Pun, E. Lobkovsky, I. Keresztes and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16600.
(e) C. A. Bradley, L. F. Veiros and P. J. Chirik, *Organometallics*, 2007, 26, 319.
4. (a) E. D. Brady, J. S. Overby, M. B. Meredith, A. B. Mussman, M. A. Cohn, T. P. Hanusa, G. T. Yee and M. Pink, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9556.
(b) M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, N. R. Brook, B. E. Kucera and V. G. Young Jr, *Organometallics*, 2006, 25, 4945.
(c) M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, W. W. Brennessel and V. G. Young Jr, *Organometallics*, 2008, 27, 5464.
(d) J. A. Crisp, R. M. Meier, J. S. Overby, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold and W. W. Brennessel, *Organometallics*, 2010, 29, 2322.
5. (a) J. S. Overby, T. P. Hanusa, S. P. Sellers and G. T. Yee, *Organometallics*, 1999, 18, 3561.
(b) J. A. Crisp, M. B. Meredith, T. P. Hanusa, G. Wang, W. W. Brennessel and G. T. Yee, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 172.
(c) J. A. Crisp, PhD Dissertation, Vanderbilt University, Nashville, USA, 2009.

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

CHAPITRE : III

Complexes Triple-deker au ligand cyclooctatetraene

III.1. Introduction

L'origine de la chimie des complexes de métaux du cyclooctatétrène provient de l'observation de Cope¹ et Hochstein en 1950 où le cyclooctatétrène forme un additif cristallin avec du nitrate d'argent, qui a été plus tard caractérisé structuralement par Mathews et Lipscomb². Peu de temps après, trois groupes³⁻⁶ de recherche indépendants ont synthétisé le premier complexes cyclooctatétrène métal carbonylés à l'issue de la réaction de carbonyles du fer avec cyclooctatétrène (Figure 1),

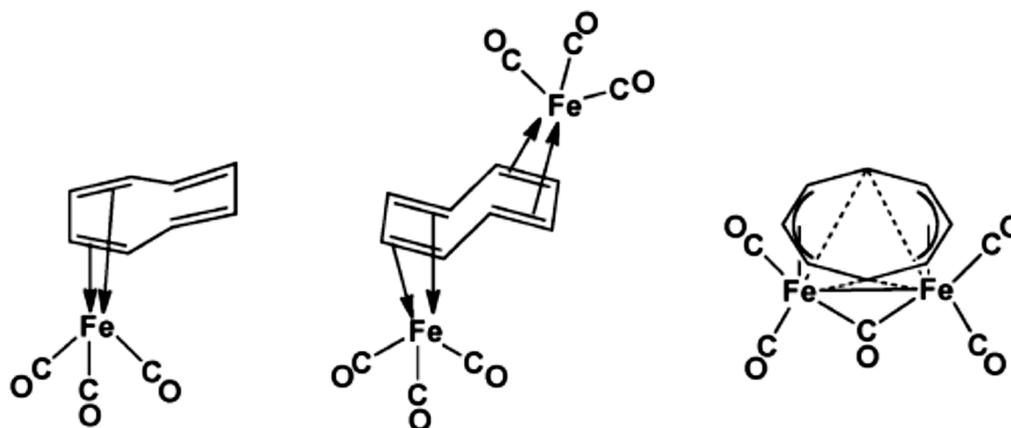


Figure 1 : Trois produits à l'origine obtenus à partir des carbonyles de fer et du cyclooctatétrène

Cette réaction a été à l'origine de trois produits, à savoir, le mononucléaire $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ comme produit principal ainsi que les deux dérivés binucléaires $(\eta^4, \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ et *cis* $(\eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ comme produits minoritaires.

Après quelques années de leur découverte originale, ces trois produits ont été caractérisés structuralement par diffraction des rayons X⁷⁻⁹.

La synthèse de composés avec fragments cyclopentadiényle a connu un développement considérable par rapport à celle avec les fragments carbonyles métalliques lié au cycle cyclooctatétrène. Ainsi, peu de temps après la découverte des dérivés carbonylés du fer mentionné ci-dessus, la réaction analogue du $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) avec le cyclooctatétrène a été découverte pour donner à la fois le composé mononucléaire $\text{CpCo}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8)$ et le *trans*-binucléaire $(\text{CpCo})_2(\eta^{2,2}, \eta^{2,2}\text{-C}_8\text{H}_8)$ (Fig 2).¹⁰

Bien que le fragment CpCO soit isoélectronique et isolobal avec le fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$, le mode de coordination du cycle C_8H_8 avec les fragments CpCO ont été trouvés nettement différent de celui du fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Il existe deux types de configuration pour les complexes métalliques binucléaires du cyclooctatétraène. Dans les complexes *trans* (ou antifacial), les deux métaux sont situés sur des côtés opposés du cycle de sorte que les deux atomes métalliques sont trop éloignés pour former une liaison directe métal-métal.

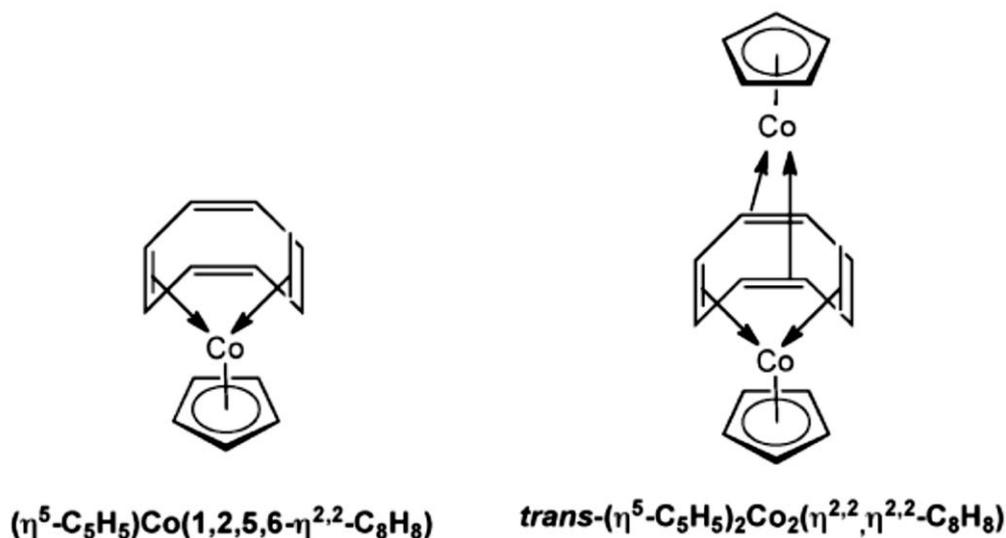


Figure 2 : Produits de la réaction de $\text{CpCo}(\text{Co})_2$ avec cyclooctatétraène.

Ces complexes sont plus favorables pour les métaux de transition situés à gauche du tableau périodique où le cyclooctatétraène peut fournir suffisamment d'électrons au métal pour favoriser la configuration à dix-huit électrons sans liaison métal-métal. Pour les métaux de transition situés à droite du tableau périodique ayant moins d'électrons que ceux situés à gauche, la satisfaction de la règle des dix-huit électrons exige la formation de liaison métal-métal pour compenser cette déficience. Les premiers exemples de complexes binucléaires au ligand cyclooctatétraène illustrant deux configurations correspondent aux complexes carbonylés du fer de configurations $\textit{trans}\text{-}(\eta^4,\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ et $\textit{cis}\text{-}(\eta^5,\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (Figure 1).

Pour les dérivés binucléaires cyclopentadiényle-métal du cyclooctatétraène sans carbonyles, la configuration *trans* est observée pour le complexe dicobalt $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\eta^{2,2},\eta^{2,2}\text{-C}_8\text{H}_8)$ (Figure 2). Un composé du nickel $(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ni}_2\text{-}(\text{C}_8\text{H}_8)$ a été synthétisé par la suite, mais n'a pas été caractérisé structuralement.¹¹ Plus récemment, le composé *cis*- $\text{Cp}_2\text{M}_2(\eta^5,\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)$ ($\text{M} = \text{V},^{12-14} \text{Cr}^{15-18}$) et ses dérivés ont été synthétisés (Figure 3).

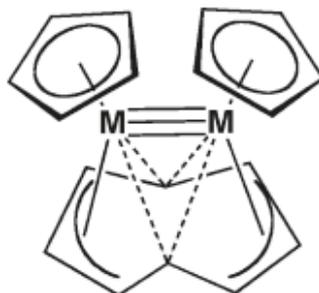


Figure 3 : Structures des dérivés connus *cis* - $\text{Cp}_2\text{M}_2 (\eta^5, \eta^5 - \text{C}_8\text{H}_8)$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}$)

Ces derniers composés présentent de courtes distances M-M, ce qui suggère une liaison multiple qui a été discutée après.

Ce chapitre décrit une investigation systématique des dérivés de $\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$ en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Un objectif important de ce travail est la compréhension de la stabilité relative des structures *cis* et *trans* en fonction du mode de coordination métal-cycle et l'ordre de liaison formel métal-métal ceci en relation avec la nature du métal de transition allant du scandium au nickel.

III.2. Le ligand Cyclooctatétraène

Dans la chimie de coordination le cyclooctatétraényle C_8H_8 est beaucoup plus riche. Sa forme dianionique $\text{COT}^{2-} = \text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ est considéré comme ligand donneur de 10 électrons π ayant fort pouvoir de donation et un mode de coordination octatétraényle $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)^{2-}$.

Nous illustrons sur la figure 4, la structure du ligand cyclooctatétraényle $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ obtenue en symétrie D_{8h} .

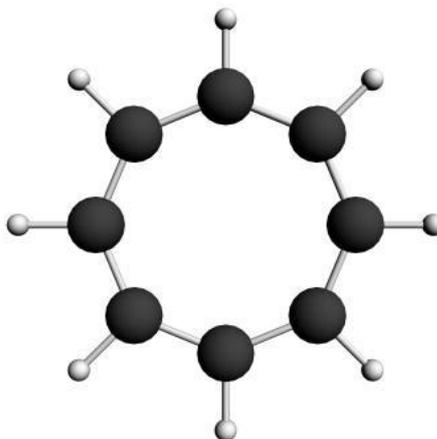


Figure 4 : Le ligand cyclooctatétraényle C_8H_8 en symétrie D_{8h}

Nous avons déterminé sa structure électronique pour comprendre son mode de coordination et analyser les OM donatrices et acceptrices. Sur la figure 5, nous représentons le diagramme des OM frontières obtenues par calcul DFT.

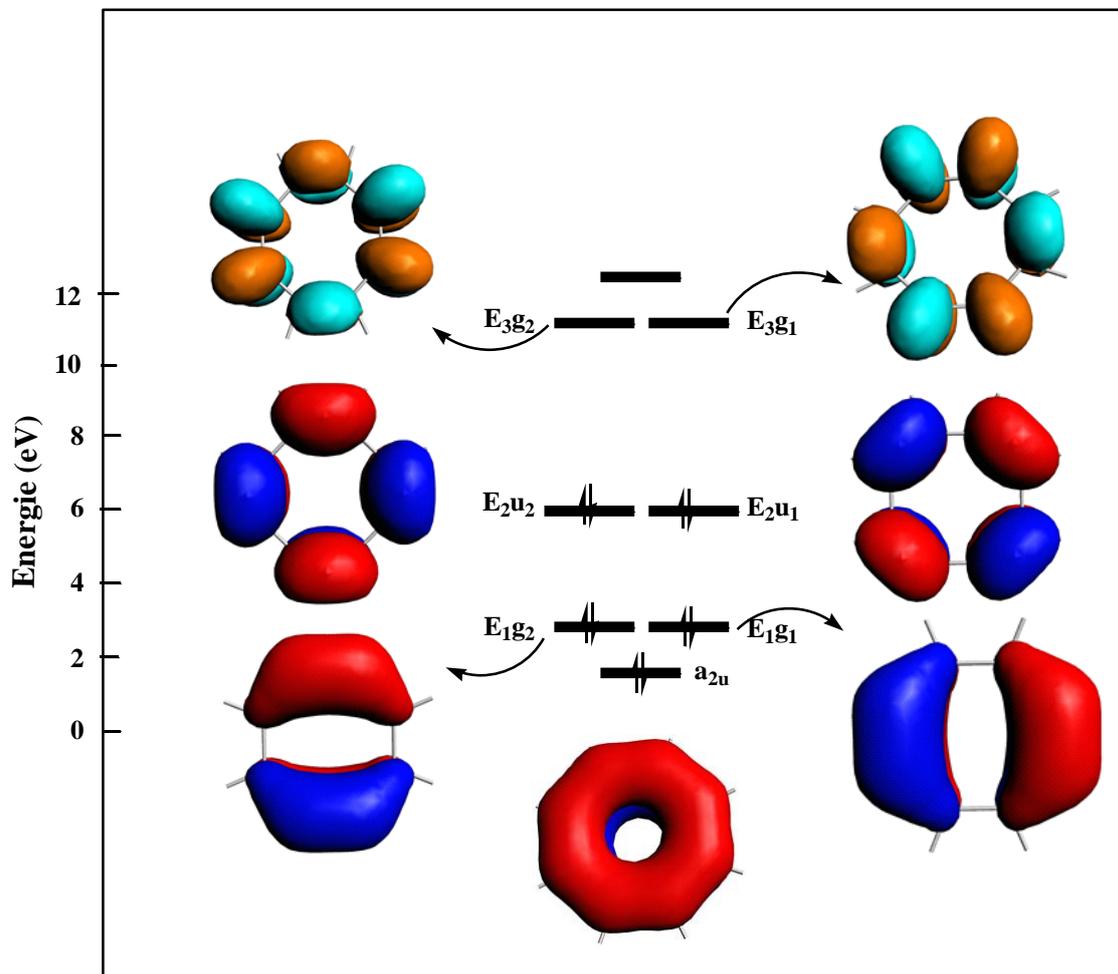


Figure 5 : Diagramme qualitatif des OM du ligand $(C_8H_8)^{2-}$ en symétrie D_{8h} montrant la localisation des dix électrons π .

Les OM frontières π_1 et π_2 sont dites donatrices ou responsables de la donation $C_8H_8^{2-} \rightarrow Metal$ et celle notées π_3 sont de nature anti-liantes et sont le lieu de la rétro-donation $M \rightarrow C_8H_8^{2-}$. Le peuplement de ces dernières OM par rétro-donation, entrainerait des allongements des liaisons C-C du cycle en question. Il faut noter en outre, le large écart énergétique HOMO-LUMO calculé pour le cycle qui témoigne de sa stabilité chimique due à l'aromaticité des 10 électrons π .

III.3. Etudes structurales des complexes $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-Cot})$

III.3.1. Les complexes $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Sc, Y)

Nous nous sommes contentés d'étudier des exemples hypothétiques ayant un NTE égal à 24, le plus faible de toute la série étudiée. Les structures ont été optimisées dans leurs conformations *syn* et *anti* de symétrie (C_{2h}) et (C_2), respectivement. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 1 et les structures optimisées sont représentées sur la Figure 6. Dans ce cas d'optimisation les deux complexes conduit à l'état singulet en position *anti* comme état fondamental. L'état triplet est calculé moins stable que l'état fondamental de 8.52 et 20.09 kcal/mol, pour le scandium en position *anti*. Pour les symétries C_{2h} et C_2 correspondant à la configuration *syn* de 18.1 kcal/mol respectivement, ainsi pour l'yttrium de 5.85 en C_{2h} et de 24.17 kcal/mol à l'état singulet en position *syn*.

Les distances M-M optimisées de 3.26, 3.56 et 4.02 Å indiquent l'absence de liaison pour les deux conformations *anti*. Par contre les conformations *syn*. Indiquent qu'ils existent une liaison de 2.558 Å, les calculs en BP86 montrent et que les deux conformations *anti* et *syn* ont des énergies comparables où la différence n'excède pas 6.0 kcal/mol en faveur de l'état singulet de la conformation *anti*, ainsi que les calculs en B3LYP gardent la même tendance.

III.3.2. Les complexes $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Ti, V, Cr)

III.3.2.1. Les complexe de titane $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-Cot})$

Le dérivé du titane $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-Cot})$ à la différence des dérivés du vanadium et du chrome, n'a été jamais synthétisé. Cependant, le composé sandwich $\text{CpTi}(\eta\text{-Cot})$ a été synthétisé¹⁹ et caractérisé structuralement par diffraction des rayons²⁰.

Les structures triplet et singulet sont prédites respectivement pour les conformations *syn* et *anti* (figure 7 et tableau 2), où elles sont situées à 24 kcal/mole l'une de l'autre. Aucun exemple expérimental approprié des composés avec les liaisons multiples Ti-Ti n'est connu pour fournir une base expérimentale pour comparer nos résultats théoriques pour les structures $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-Cot})$. Si on assume que les atomes de titane dans l'état singulet ont seulement une configuration à 16 électrons, comme ceux rencontrés dans certains composés très stables tel que $\text{CpTi}(\eta\text{-C}_7\text{H}_7)$ ²¹ et Cp_2TiCl_2 ^{22,23}, alors une liaison triple Ti-Ti est attendue.

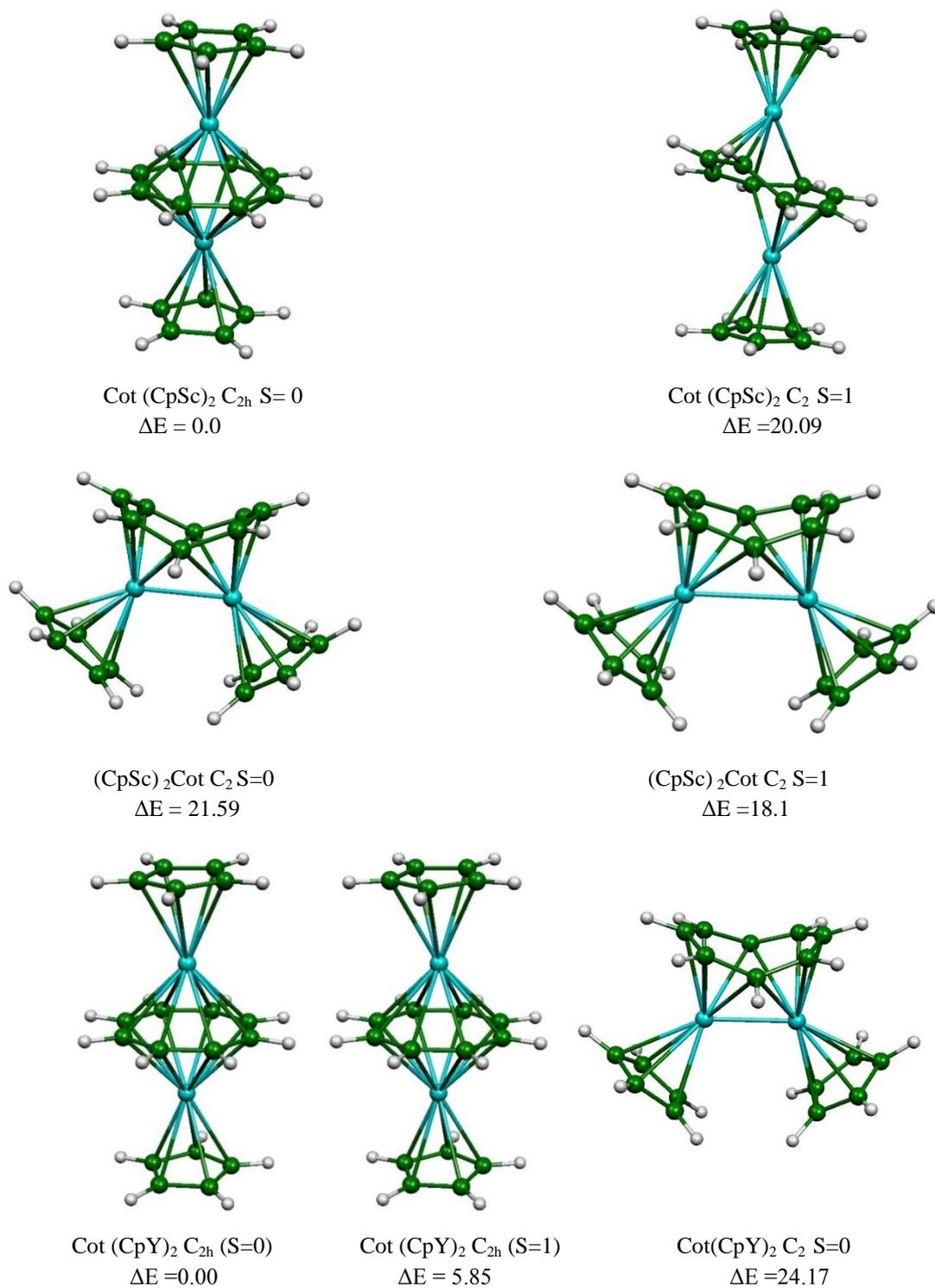


Figure 6 : Géométries optimisées pour les complexes [(CpM)₂Cot] (M : Sc, Y).

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 1 : Principales données calculées pour les complexes $[(CpM)_2 Cot]$ (M : Sc, Y) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	[[CpSc] ₂ Cot]					[[CpY] ₂ Cot]		
	NTE =24							
haptacité et symétrie moléculaire	Syn		Anti			Syn	Anti	
	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S=0)	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S=1)	($\eta^8-\eta^8$) C _{2h} (S=0)	($\eta^8-\eta^8$) C _{2h} (S=1)	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S=1)	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S=0)	($\eta^8-\eta^8$) C _{2h} (S=0)	($\eta^8-\eta^8$) C _{2h} (S=1)
Ecart HO/LU (eV)	0.703	-	0.852	-	-	0.79	0.818	-
$\Delta E1$	21.59	18.1	0.0	8.52	20.09	24.17	0.00	5.85
$\Delta E2$	15.14	15.37	0.00	12.51	14.42	27.99	0.00	7.85
M-M (Å)	2.558	2.558	3.262	3.564	4.020	2.558	3.804	4.106
M-C (cycle C ₅) (Å)								
Moyenne	2.522	2.528	2.531	2.492	2.499	2.686	2.722	2.66
Intervalle	[2.491-2.549]	[2.524-2.533]	[2.525-2.536]	[2.445-2.531]	[2.453-2.537]	[2.679-2.698]	2.722	[2.629-2.673]
M-C (cycle C ₈ (Cot)) (Å)								
Moyenne	2.41	2.558	2.475	2.576	2.485	2.621	2.666	2.772
Intervalle	[2.352-2.464]	[2.452-2.713]	[2.469-2.481]	[2.565-2.591]	[2.394-2.627]	[2.547-2.73]	[2.658-2.674]	[2.712-2.833]
C-C (Cot) Å								
Moyenne	1.445	1.426	1.425	1.424	1.437	1.437	1.430	1.427
Intervalle	[1.409-1.481]	[1.410-1.442]	[1.424-1.427]	[1.422-1.426]	[1.422-1.455]	[1.413-1.461]	1.430	[1.425-1.430]
Dihedral	47.37	33	0.000	2	28.17	37.9	1.4	1.9
	Population de recouvrement M---M							
	0.502	0.495	-	-	-		-	-

La distance Ti-Ti calculée de 2.62 Å pour le singulet est réellement plus courte que 2.80 Å obtenue dans une étude récente²⁴ pour une liaison triple Ti-Ti dans la molécule inconnue expérimentalement $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_6$. La distance Ti-Ti de 2.57 Å prévue pour le $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-Cot})$ triplet est très semblable à celle déterminée pour le singulet correspondant. La comparaison de cette distance Ti-Ti de 2.57 Å dans le $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ triplet avec la distance 2,80 Å beaucoup plus longue pour une triple liaison Ti-Ti prédite pour $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_6$ suggère la possibilité d'une liaison quadruple Ti-Ti dans $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ triplet, en conférant à l'atome du titane une configuration à 17 électrons pour la structure binucléaire triplet.

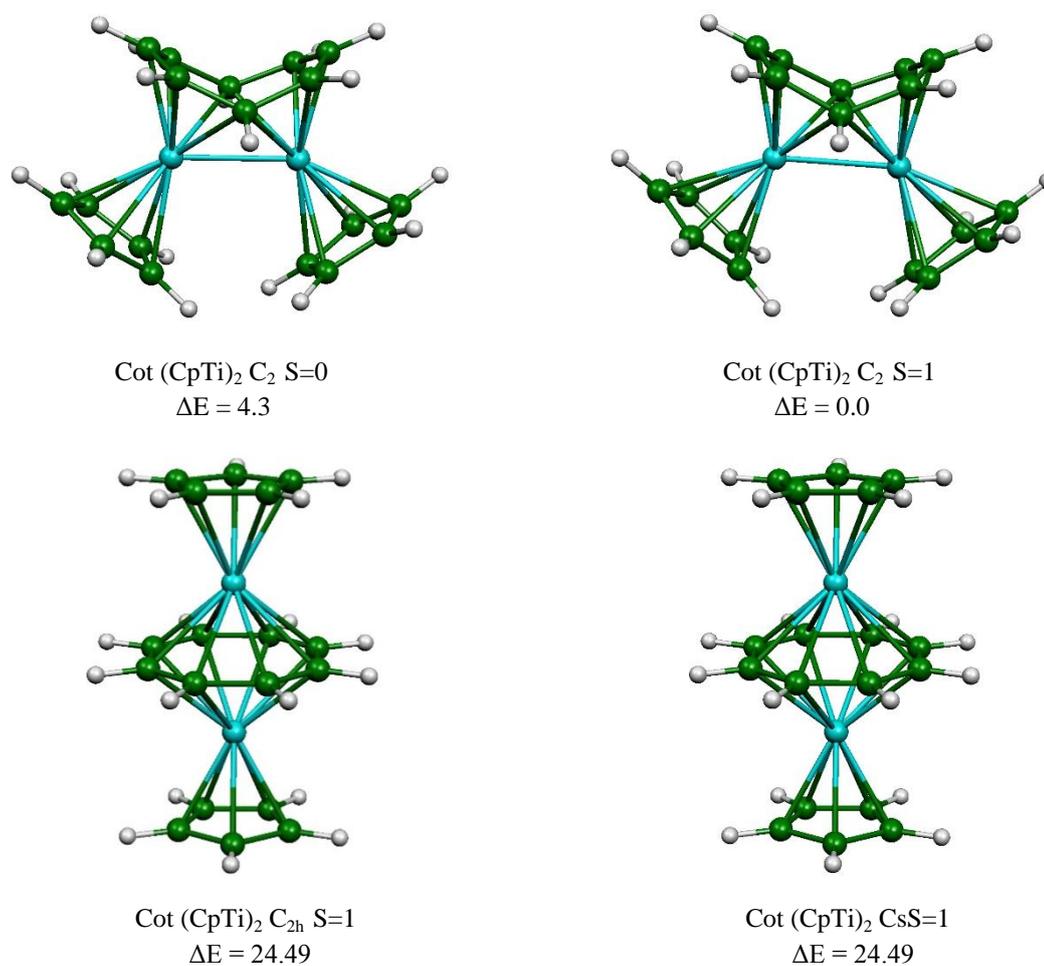


Figure 7 : Géométries optimisées pour les complexes $\text{Cot}(\text{CpTi})_2$. Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 2 : Principales données calculées pour les complexes [(CpTi)₂Cot].

[(CpTi) ₂ Cot]				
NTE =26				
haptacité et symétrie moléculaire	Syn		Anti	
	(η^5 - η^5) C ₂ (S = 0)	(η^5 - η^5) C ₂ (S = 1)	(η^8 - η^8) C _{2h} (S = 1)	(η^8 - η^8) C _s (S = 1)
Ecart HO/LU (eV)	0.25	-	-	-
$\Delta E1$ (Kcal/mol) (BP86)	4.0	0.00	24.73	24.49
$\Delta E2$ (Kcal/mol) (B3LYP)	0.51	0.00	32.05	31.83
M-M (Å)	2.62	2.57	3.18	3.16
M-C (cycle C ₅) (Å)				
Moyenne	2.42	2.43	2.37	2.37
Intervalle	[2.41-2.43]	[2.40-2.45]	2.37	2.37
M-C (cycle C ₈ (Cot)) (Å)				
Moyenne	2.302	2.321	2.44	2.44
Intervalle	[2.23-2.374]	[2.24-2.40]	[2.38-2.50]	[2.42-2.46]
C-C (Cot) Å				
Moyenne	1.45	1.44	1.42	1.42
Intervalle	[1.41-1.48]	[1.41-1.47]	1.42	1.42
Dihedral	50.35	48.52	0.00	0.00
Population de recouvrement M---M				
	1.034	0.786	-	-

III.3.2.2. Les complexes du vanadium Cp₂V₂(μ -Cot)

Le complexe du vanadium, en l'occurrence le Cp₂V₂(μ -C₈H₈) a été caractérisé expérimentalement¹²⁻¹⁴ et étudié théoriquement aux niveaux CASSCF^{25,26} et SCF^{27,29}. Nos calculs en méthode DFT donnent la structure à l'état triplet V-T comme étant le minimum global situé à 16,4 (B3LYP) ou 1,7 kcal/mol (BP86) au-dessous de V-2S (Figure 7 et tableau 3). Habituellement, la méthode B3LYP prédit une énergie relative plus faible pour l'état triplet que la méthode BP86³⁰. Ainsi, nos résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les deux structures de spin singulet et triplet de Cp₂V₂(μ -C₈H₈) sont prévues pour avoir les cycles μ -C₈H₈ avec des angles dièdres de 50° semblables aux structures Cp₂Ti₂(μ -C₈H₈) discutées ci-dessus (figure 6 et Tableau 2). La distance V-V de 2.30 Å (BP86), indique une triple liaison attribuant à chaque atome de V une configuration à 17 électrons. Cette distance prévue pour la liaison V-V est comparable à la distance expérimentale de 2.439 Å, comme déterminé par la diffraction des rayons-X¹². La distance de liaison triple V-V dans structure triplet est également proche de la distance expérimentale de

liaison triple de 2.459 Å dans $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_5$. La distance de la liaison quadruple de l'état singulet est prédite pour être nettement plus courte que dans le triplet, à savoir 2,333 Å (BP86). Ceci suggère que la liaison quadruple formelle attribuée à chaque atome de vanadium dans la structure singulet la configuration favorisée à 18-électrons.

III.3.2.3. Les complexes du Chrome $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-Cot})$

Les structures optimisées pour les complexes $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ (figure 8 et tableau 3) sont analogues à celles des complexes du titane et du vanadium décrits précédemment. La structure singulet $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ est connue expérimentalement¹⁵⁻¹⁸. Cette étude théorique donne les structures singulet et triplet très proches en énergie. La méthode BP86 prévoit que le singulet inférieure par 4.1 kcal/mol, tandis que la méthode de B3LYP prévoit triplet pour être inférieure par 2.51 kcal/mol. Comme attendu, la méthode B3LYP tend à favoriser les structures à haut spin contrairement à la méthode BP86 comme établie précédemment³⁰.

Dans le tableau 3, la distance théorique Cr-Cr de 2.324 Å (BP86) pour le singulet est proche de la valeur expérimentale de 2.390 Å, déterminée par diffraction des rayons X, et peut correspondre à une liaison triple nécessaire aux deux atomes de chrome dans le singulet pour atteindre la configuration favorisée à 18 électrons. La distance Cr-Cr dans le triplet est significativement plus longue à 2.506 Å (BP86) et peut donc correspondre à une double liaison nécessaire pour donner les deux atomes de chrome configurations 17 électrons, où les deux électrons célibataires sont localisés sur les atomes métalliques.

III.3.3. Les complexes $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Mn, Fe)

III.3.3.1. Les complexes de Manganèse $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-Cot})$

Trois structures pour $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ ont été trouvées (figure 8 et tableau 4) comme étant des minimums de l'énergie. Deux de ces structures ont des conformations anti, tandis que la troisième est une structure syn. Pour la structure triplet *syn*- $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$, la distance Mn-Mn de 2.673 Å (BP86) est nettement plus longue que la distance métal-métal dans les dérivés de métaux de transition situés à gauche du manganèse tels que $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ (M = Ti, V, Cr). En outre, la distance Mn-Mn de la structure triplet est nettement plus courte que celle obtenue expérimentalement qui est de 2,92³¹ ou 2,895 Å³² dans $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ déterminée par cristallographie aux rayons X.

La deuxième et la troisième structures $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ singulet et triplet correspondent à des configurations *anti* (figure 8 et tableau 4). En effet, le manganèse est le premier métal de transition pour lequel les structures *anti*- $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ sont obtenues à des énergies

compétitives. La principale caractéristique est que les atomes métalliques sont enfilés sur le côté du cycle C_8H_8 , qui se distord en deux fragments C_4 presque plans.

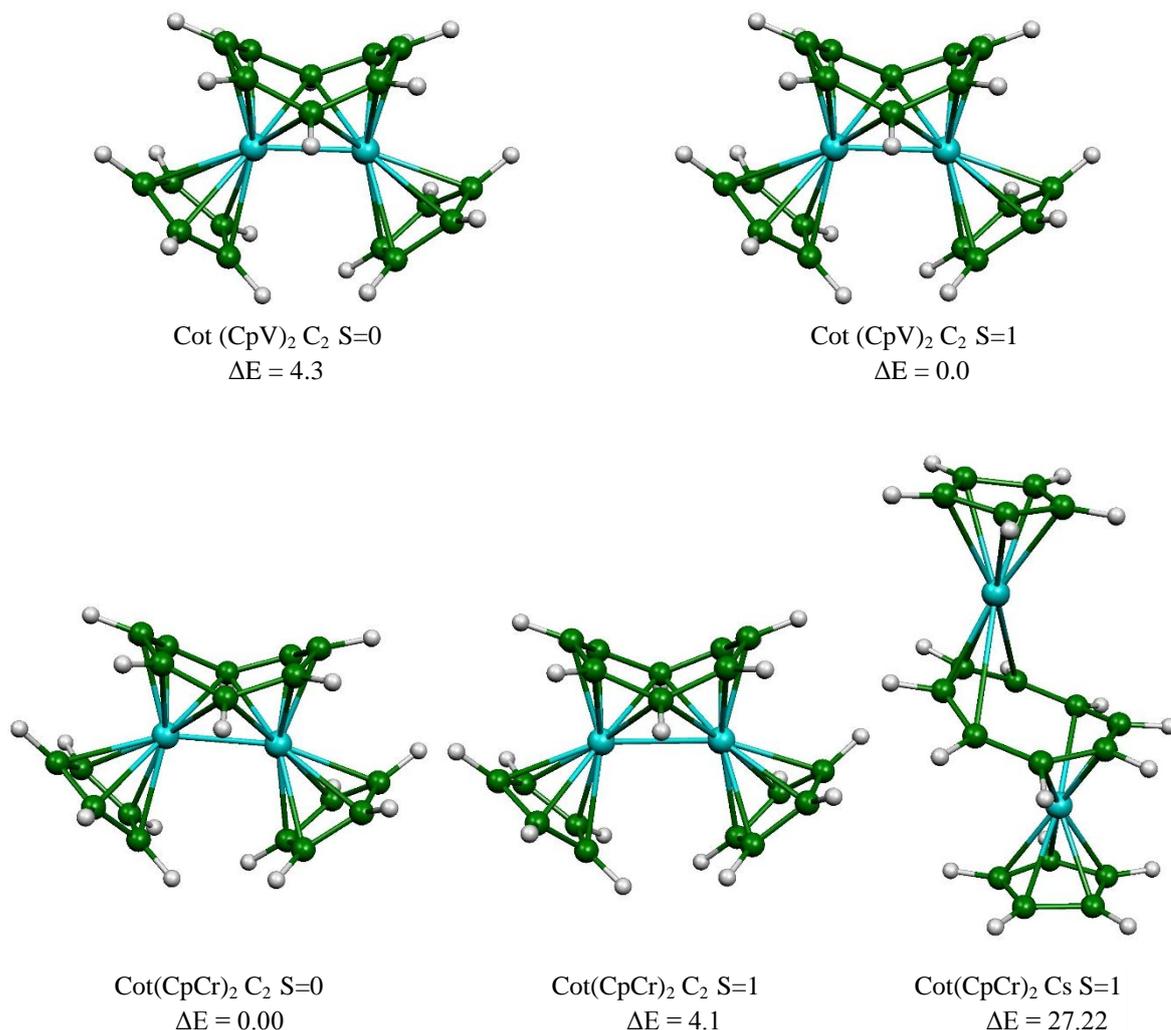


Figure 8 : Géométries optimisées pour les complexes **Cot (CpM)₂ (M= V, Cr)**

Les énergies Relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

La conformation anti du Mn à l'état singulet et triplet et de la conformation de torsion le cycle C_8H_8 force les atomes de manganèse au-delà de la distance de liaison, qui est, la distance Mn-Mn est 3.75 pour singulet et de 3.646 Å pour triplet. Cependant, chaque atome de manganèse est à distance de liaison de cinq à huit atomes de carbone du cycle C_8H_8 , de sorte que deux des atomes de carbone sont partagées par les deux atomes de manganèse. La conformation de torsion de cycle C_8H_8 permet à trois centres de deux électrons (3c-2e), la liaison de deux atomes de carbone du cycle à deux atomes de manganèse de telle sorte que le cycle C_8H_8 (considéré comme un ligand neutre) peuvent fonctionner en tant que donneur de cinq

électrons efficace pour chaque atome de métal. Ainsi, les atomes de manganèse ont chacun la configuration 17 d'électrons pour un binucléaire

III.3.3.2. Les complexes de Fer $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-Cot})$

Cinq structures pour les complexes $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ ont été obtenues en tant que minimums de l'énergie. La structure singulet de symétrie C_{2v} a été trouvée comme le minimum global avec une configuration *cis*, où le cycle de cyclooctatétraène à une forme bateau (Schéma 9 et Tableau 5). Quatre carbones adjacents du cycle C_8H_8 sont liés à un atome de fer et les quatre autres restants sont liés à l'autre atome de fer, de sorte qu'aucun carbone C_8H_8 ne soit partagé par les deux atomes métalliques. Cette structure est isoélectronique avec le cation connu³³ $[\text{CpRh}(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]^+$ et le dication connu³⁴ $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{Co}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)]^{2+}$. La distance Fe-Fe de $\sim 3.049 \text{ \AA}$ à l'état singulet peut être interprétée formellement comme une liaison simple, qui est allongée en raison de la configuration du cycle C_8H_8 . La structure de Fer singulet est apparentée à celle de la structure du composé connu⁹ $(\eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})$, dans laquelle, cinq au lieu de quatre des carbones C_8H_8 sont à distance de liaison de chaque atome de fer. La liaison simple Fe-Fe de 2.742 \AA dans $(\eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{CO})$ est significativement plus courte que celle du fer singulet, probablement à cause de la différence de la conformation du cycle C_8H_8 .

Une deuxième structure singulet $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ montrant une géométrie distordue du cycle C_8H_8 plutôt que "bateau" (figure 8 et le tableau 5) qui se trouve à 14.8 kcal/mol (B3LYP) ou 20.2 kcal/mol (BP86) au-dessus du premier. Comme pour la structure *anti*- $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$, cinq atomes de carbone du cycle C_8H_8 distordu correspondent à des distances de liaisons de chaque atome de fer, de sorte que $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ est donneur de cinq électrons à chaque centre métallique. La configuration *anti* place les deux atomes de fer à 3.801 \AA l'un de l'autre, donc il n'y a aucune liaison directe Fe-Fe, donnant lieu à des centres dicationique Fe(II) ayant une configuration électronique à 18-EVM.

La structure triplet correspondant à $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$, montre des ressemblances à celle obtenue pour l'état singulet et se trouve à 6.5 kcal/mol (B3LYP) ou 20.8 kcal/mol (BP86) au-dessus du minimum global. Cependant, la longue distance Fe-Fe de 3.839 \AA n'indique pas directement une liaison entre les deux atomes de Fe, donnant ainsi à chaque atome de Fe la configuration à 17 électrons. La structure triplet de l'*anti*- $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ est à 1.2 kcal/mol (B3LYP) ou 18.8 kcal/mol (BP86) au-dessus du minimum global.

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes $[(CpM)_2Cot]$ (M : V, Cr).

	[(Cp V) ₂ Cot]		[(Cp Cr) ₂ Cot]		
	NTE =28				
hapticité et symmetrie moléculaire	Syn		Syn		Anti
	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S =0)	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S = 1)	($\eta^8-\eta^8$) C ₂ (S = 0)	($\eta^5-\eta^5$) C ₂ (S = 1)	($\eta^2-\eta^4$) C _s (S = 1)
Ecart HO/LU (eV)	0.747	-	0.66	-	-
$\Delta E1$ (Kcal/mol) (BP86)	0.00	0.81	0.00	4.1	27.22
$\Delta E2$ (Kcal/mol) (B3LYP)	13.87	0.00	2.51	0.00	29.8
M-M (Å)	2.307	2.30	2.324	2.474	4.78
M-C (cycle C ₅) (Å)					
Moyenne	2.359	2.355	2.266	2.266	2.385 - 2.248
Intervalle	[2.34-2.38]	[2.344-2.364]	[2.232-2.303]	[2.256-2.278]	[2.355-2.43] – [2.225-2.273]
M-C (cycle C ₈ (Cot)) (Å)					
Moyenne	2.238	2.255	2.197	2.214	3.18 -2.742
Intervalle	[2.166-2.292]	[2.19-2.321]	[2.110-2.305]	[2.126-2.311]	[2.27-3.869]-[2.136-3.544]
C-C (Cot) Å					
Moyenne	1.424	1.438	1.437	1.436	1.424
Intervalle	[1.412-1.436]	[1.413-1.464]	[1.422-1.452]	[1.415-1.459]	[1.412-1.436]
Dihedral	48.52	45	42.23	46.58	20.7
	Population de recouvrement M---M				
	1.897		1.409	0.76	-

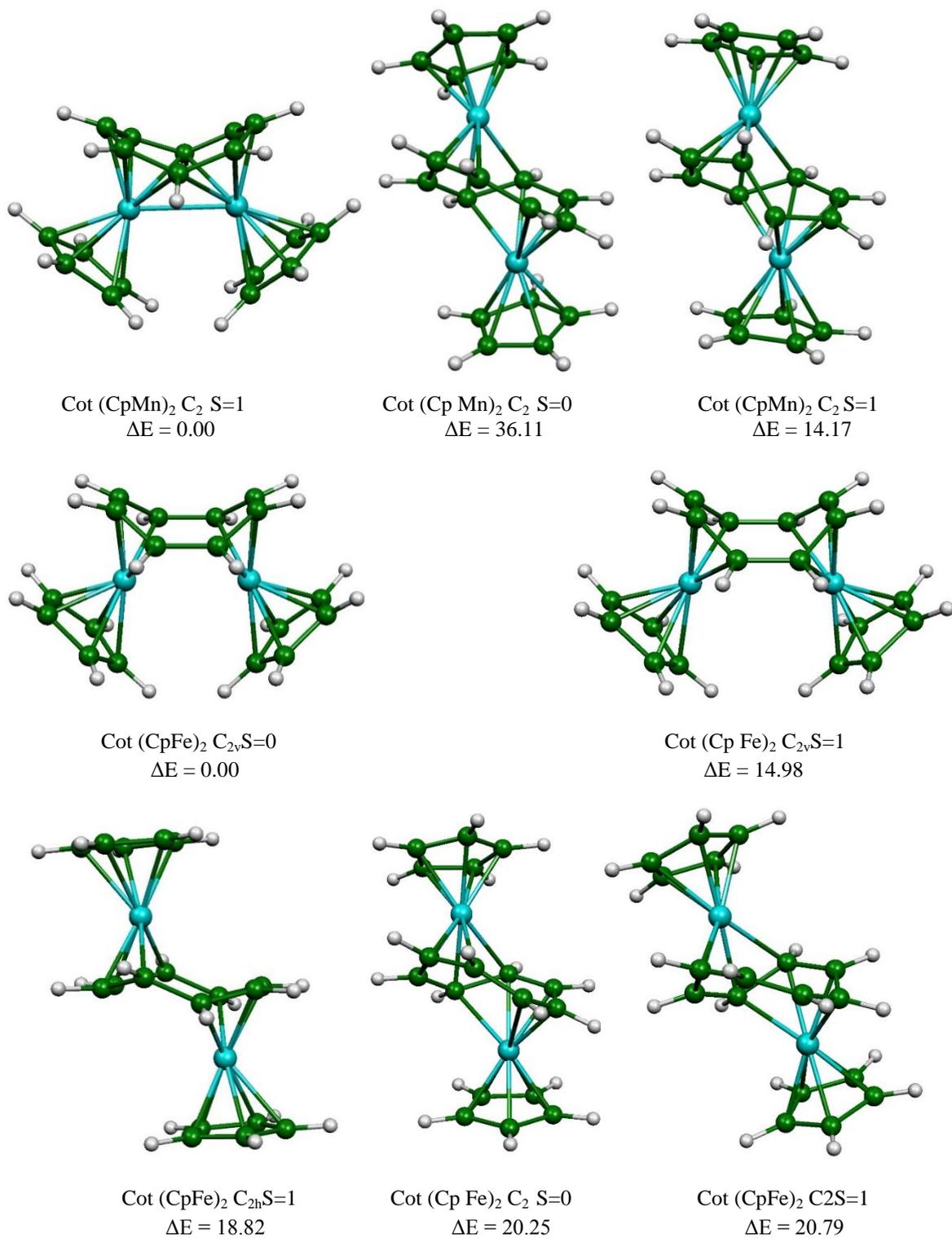


Figure 9 : Structures optimisées pour les complexes $\text{Cot}(\text{CpM})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$).

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol.

La structure à une géométrie sous forme chaise du cycle $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ dans lequel quatre atomes de carbone sont liés à un atome de fer et les quatre atomes de carbone restants sont liés à l'autre atome de fer.

III.3.4. Les complexes $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-Cot})$ (M : Co, Ni)

III.3.4.1. Les complexes de cobalt $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu\text{-Cot})$

Cinq structures de basse énergie ont été trouvées pour $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ (figure 10 et tableau 5). L'atome de cobalt n'a besoin que de neuf électrons à partir des ligands externes. Une structure $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ avec configuration syn de symétrie C_2 a été trouvée plus stable par rapport à celle de symétrie C_s de 15.3 kcal/mol en (BP86), les deux atomes de cobalt sont liés à des ensembles distincts de quatre atomes de carbone dans le cycle $\mu\text{-C}_8\text{H}_8$. La distance Co-Co de 3.863 Å est beaucoup trop longue pour une liaison métal-métal. Cependant, pour la structure C_s la structure $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu^3\text{-C}_8\text{H}_8)$ a une liaison Co-Co de 2.558 pour atteindre la configuration à 18 électrons.

Une troisième structure anti- $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu^3\text{-C}_8\text{H}_8)$ à l'état singulet de symétrie C_s a été trouvé dans ce travail à 3.99 kcal/mol (BP86) au-dessus du minimum global (Figure 10 et tableau 5), ainsi que la structure de symétrie C_2 a été trouvée à l'état singulet et triplet ont 9.7 et 11.3 kcal/mol (BP86) respectivement au-dessus du minimum global. La dernière structure de symétrie C_{2h} a été trouvée à 39 kcal/mol (BP86) du minimum global. Par contre, la méthode B3LYP favorise la configuration *anti* de l'état triplet de symétrie C_2 .

III.3.4.2. Les complexes de nickel $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-Cot})$

Le cycle cyclooctatétraène dans les complexes $\text{Cp}_2\text{M}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ de métaux de transition riches en électron à savoir ; Fe, Co et Ni, se sépare en deux unités diènes symétriques liés aux atomes métalliques à travers une hapticité tétrahapto pour les dérivés de du Fe et du Co, mais en hapticité trihapto dans le cas du Ni. L'environnement local des atomes du nickel dans les structures $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ la plus basse énergie est très similaire à celle de dérivé trihapto-allyle connu^{64,65} $\text{CpNi}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ à 18-EVM. Cinq structures énergétiquement basses sont trouvées pour $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ (figure 10 et tableau 5). Le minimum global a une configuration anti de symétrie C_2 . Chaque atome de nickel dans le complexe $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu^3\text{-Cot})$ C_2 (S=0) atteint la configuration favorable de 18 électrons en recevant trois électrons du cycle $\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ et six électrons du cycle Cp.

Tableau 4 : Principales données calculées pour les complexes [(CpM)₂Cot] (M : Mn, Fe).

	[(Cp Mn) ₂ Cot]			[(Cp Fe) ₂ Cot]				
	NTE =30							
hapticité et symmetrie moléculaire	Syn	Anti		Syn		Anti		
	(η^5 - η^5) C ₂ (S=1)	(η^5 - η^5) C ₂ (S=0)	(η^5 - η^5) C ₂ (S=1)	(η^4 - η^4) C _{2v} (S=0)	(η^4 - η^4) C _{2v} (S=1)	(η^4 - η^4) C _{2h} (S=1)	(η^5 - η^5) C ₂ (S=0)	(η^5 - η^5) C ₂ (S=1)
Ecart HO/LU (eV)	-	0.318	-	1.60	-	-	0.88	-
$\Delta E1$ (Kcal/mol) (BP86)	0.00	36.11	14.17	0.00	14.98	18.82	20.25	20.79
$\Delta E2$ (Kcal/mol) (B3LYP)	0.00	32.51	3.32	0.00	0.04	1.16	14.8	6.48
M-M (Å)	2.673	3.750	3.646	3.49	3.510	4.063	3.801	3.839
M-C (cycle C ₅) (Å)								
Moyenne	2.191	2.143	2.197	2.128	2.176	2.179	2.094	2.164
Intervalle	[2.158-2.217]	[2.076-2.213]	[2.16-2.241]	[2.088-2.158]	[2.171-2.195]	[2.193-2.271]	[2.077-2.111]	[2.110-2.233]
M-C (cycle C ₈ (Cot)) (Å)								
Moyenne	2.198	2.287	2.136	2.089	2.072	2.069	2.126	2.104
Intervalle	[2.097-2.393]	[2.044-2.945]	[2.095-2.221]	[2.043-2.136]	[2.031-2.114]	[2.044-2.095]	[2.02-2.179]	[2.004-2.114]
C-C (Cot) Å								
Moyenne	1.463	1.445	1.453	1.434	1.444	1.448	1.435	1.441
Intervalle	[1.423-1.45]	[1.378-1.519]	[1.412-1.529]	[1.425-1.449]	[1.424-1.479]	[1.419-1.501]	[1.404-1.504]	[1.369-1.511]
Dihedral	40.1	48.10	55.56	35.52	40.9	37.9	33.98	75.98
	Population de recouvrement M---M							
	0.443	-	-	-	-	-	-	-

La deuxième structure triplet $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu^2-\text{C}_8\text{H}_8) \text{C}_{2h}$ est située à 15.45 kcal/mol ou (BP86) 23.09 (B3LYP) au-dessus du minimum global (figure 10 et tableau 5), ayant une configuration anti et de coordination η^2, η^2 de cycle C_8H_8 lié à chaque centre métallique.

La structure $\text{syn-Cp}_2\text{Ni}_2(\mu-\text{C}_8\text{H}_8)$ à l'état singulet de symétrie C_{2v} est à 21 kcal/mol (BP86) ou 22.61 kcal/mol (B3LYP) au-dessus de la structure la plus basse en énergie (figure 10 et tableau 5), a une liaison Ni-Ni de 2.723 Å pour atteindre une configuration à 18-EVM. Une structure triplet $\text{syn-Cp}_2\text{Ni}_2(\mu-\text{C}_8\text{H}_8) \text{C}_2$ se trouve également à 13.73 kcal/mol (BP86) ou 5.97 kcal/mol (B3LYP) au-dessus de la structure la plus stable énergie, où les deux atomes de nickel sont liés à des ensembles distincts de quatre atomes de carbone dans le cycle $\mu-\text{C}_8\text{H}_8$. La distance Ni - Ni de 3.986 Å est beaucoup trop longue pour une liaison de Nickel–Nickel. Cependant, dans structure $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu^3-\text{C}_8\text{H}_8)$ de symétrie C_s a une liaison Ni-Ni de 2.558 pour réaliser une configuration favorable à 18 électrons.

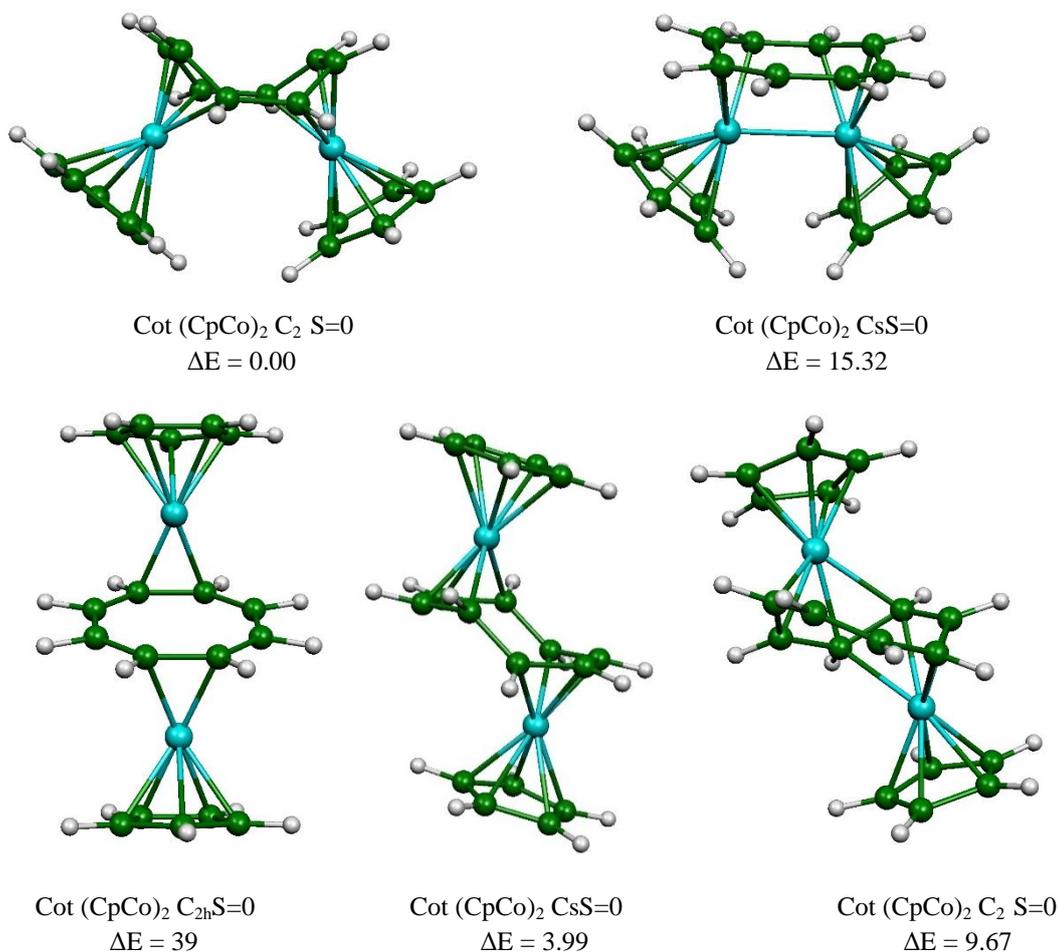


Figure 10 : Géométries optimisées pour les complexes $\text{Cot}(\text{CpM})_2$ ($\text{M} = \text{Co}$).

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol.

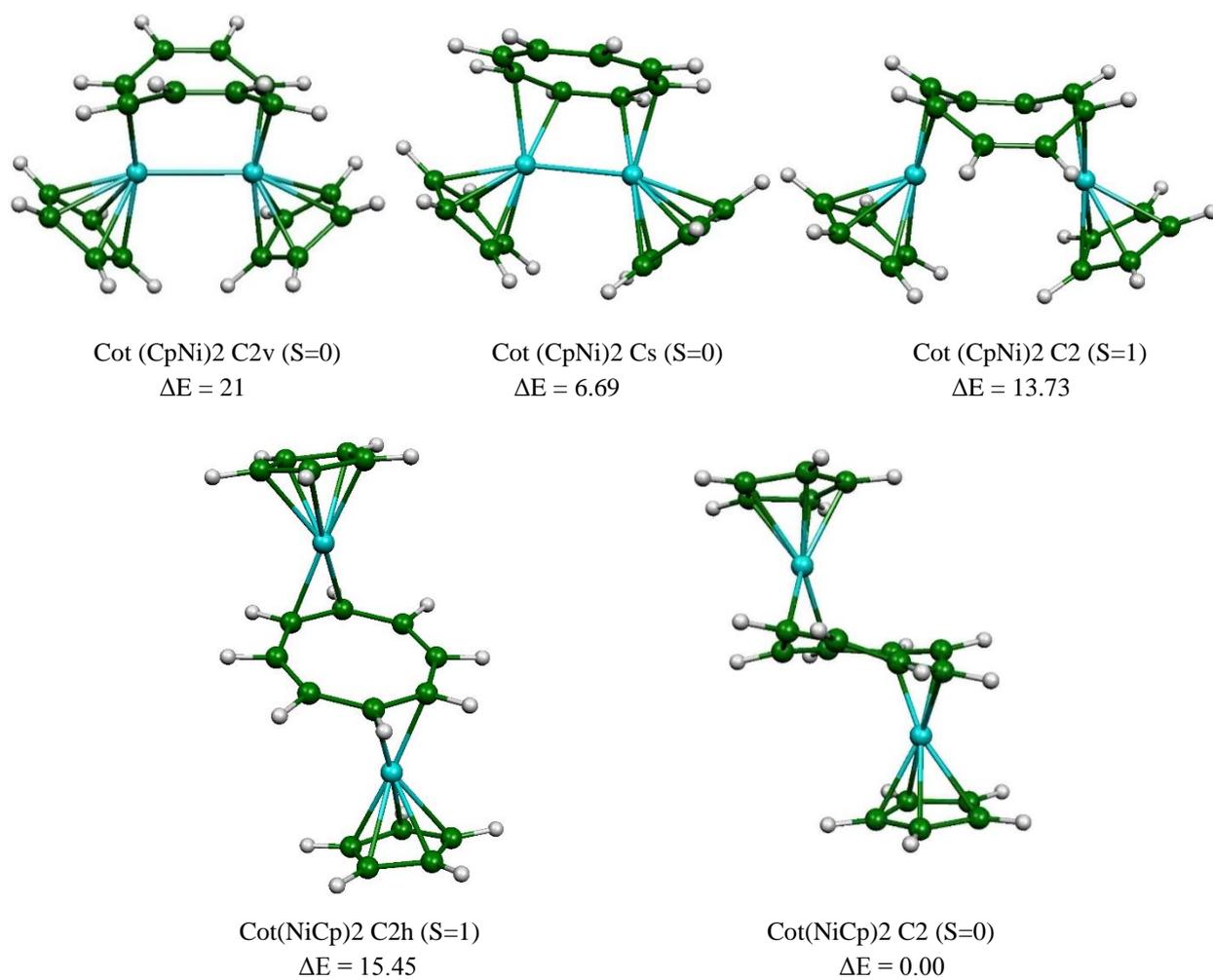


Figure 11 : Géométries optimisées pour les complexes Cot(CpM)₂(M= Ni).

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 5 : Principales données calculées pour les complexes [(CpM)₂Cot] (M : Co, Ni)

	[(CpCo) ₂ Cot]						[(pNi) ₂ Cot]					
	NTE =30											
hapticité et symmetrie moléculaire	Syn		Anti				Syn			Anti		
	($\eta^3-\eta^3$) C _s (S=0)	($\eta^4-\eta^4$) C ₂ (S=0)	($\eta^2-\eta^2$) C _{2h} (S=0)	($\eta^3-\eta^3$) C _s (S=0)	($\eta^4-\eta^4$) C ₂ (S=0)	($\eta^4-\eta^4$) C ₂ (S=1)	($\eta^2-\eta^2$) C _{2v} (S=0)	($\eta^2-\eta^2$) C _s (S=0)	($\eta^2-\eta^2$) C ₂ (S=1)	($\eta^3-\eta^3$) C _{2h} (S=0)	($\eta^2-\eta^2$) C ₂ (S=1)	
Ecart HO/LU (eV)	0.86	1.432	0.276	1.68	0.721	-	0.55	0.73	-	-	1.083	
ΔE1 (Kcal/mol) (BP86)	15.32	0.00	39	3.99	9.67	11.34	21	6.69	13.73	15.45	0.00	
ΔE2 (Kcal/mol) (B3LYP)	31.75	2.09	41.51	4.19	11.78	0.00	22.61	8.81	5.97	23.09	0.00	
M-M (Å)	2.558	3.863	-	4.217	3.889	3.872	2.723	2.558	3.986	5.424	4.614	
M-C (cycle C ₅) (Å)												
Moyenne	2.166	2.136	2.119	2.134	2.131	2.153	2.253	2.233	2.223	2.207	2.197	
Intervalle	[2.145-2.206]	[2.114-2.174]	[2.056-2.121]	[2.103-2.176]	[2.084-2.156]	[2.142-2.164]	[2.179-2.293]	[2.175-2.320]	[2.183-2.259]	[2.193-2.223]	[2.157-2.264]	
M-C (cycle C ₈ (Cot)) (Å)												
Moyenne	2.282	2.046	2.324	2.03	2.091	2.168	2.060	2.45	2.225	2.45	2.29	
Intervalle	[2.00-2.830]	[1.996-2.099]	[2.026-2.623]	[2 - 2.061]	[1.970-2.164]	[2.024-2.387]	2.060	[2.025-2.923]	[2.047-2.485]	[2.051-2.850]	[1.961-2.947]	
C-C (Cot) Å												
Moyenne	1.425	1.444	1.426	1.445	1.315	1.433	1.427	1.423	1.426	1.426	1.43	
Intervalle	[1.3711-1.449]	[1.422-1.477]	[1.404-1.437]	[1.422-1.499]	[1.369-1.445]	[1.404-1.505]	[1.351-1.467]	[1.374-1.449]	[1.401-1.448]	[1.374-1.454]	[1.377-1.457]	
Dihedral	13.42	44.39	1.48	42	55.47	44.7	31	4	31	2	11.06	

Conclusion

Les structures préférées pour les complexes binucléaires $\text{Cp}_2\text{M}_2 (\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ des métaux de transition de la première rangée dépendent de la demande en électrons des métaux de transition. Ainsi, pour les métaux situés à droite à savoir Ti, V, Cr, Mn préfèrent les structures de configuration *cis* avec pliage du cycle C_8H_8 pour un angle dièdre de $\sim 130^\circ$.

Les distances métal-métal calculées pour cette première série sont courtes, suggérant des liaisons multiples requises pour la satisfaction de la sphère métallique, afin d'atteindre la configuration favorisée à 18-EVM pour les structures à couche fermée et 17-EVM pour celles à couche ouverte. Ces structures prédites sont proches des structures expérimentales pour les cas de $\text{Cp}_2\text{M}_2 (\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$).

Pour les métaux de transition ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) situés à gauche, ils adoptent des structures de configuration *trans*- $\text{Cp}_2\text{M}_2 (\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ avec un cycle C_8H_8 distordu.

La coordination du cycle COT à chaque atome métallique varie de cinq avec Mn et quatre avec le Fe et trois avec Co et le Ni.

Références

1. Cope, A. C.; Hochstein, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 2515.
2. Mathews, F. S.; Lipscomb, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 4745.
3. Manuel, T. A.; Stone, F. G. A. *Proc. Chem. Soc., London* 1959, 90.
4. Manuel, T. A.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 366.
5. Rausch, M. D.; Schrauzer, G. N. *Chem. Ind. (London)* 1959, 957.
6. Nakamura, A.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1959, 32, 880.
7. Dickens, B.; Lipscomb, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 4862.
8. Dickens, B.; Lipscomb, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 489.
9. Fleischer, E. B.; Stone, A. L.; Dewar, R. B. K.; Wright, J. D.; Keller, C. E.; Pettit, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 3158.
10. Fritz, H. P.; Keller, H. Z. *Naturforsch.* 1961, 16b, 348.
11. Wilke, G.; Fuss, B.; Khouzamik, F.; Gersdorf, J. J. *Organomet. Chem.* 1985, 290, 77.
12. Elschenbroich, C.; Heck, J.; Massa, W.; Nun, E.; Schmidt, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2905.
13. Weber, J.; Chermette, H.; Heck, J. *Organometallics* 1989, 8, 2544.
14. Bachmann, B.; Friedemann, H.; Heck, J.; Wunsch, M. *Organometallics* 1989, 8, 2523.
15. Breil, H.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1966, 5, 898.
16. Mueller, J.; Holzinger, W.; Köhler, F. H. *Chem. Ber.* 1976, 109, 1222.
17. Elschenbroich, C.; Heck, J.; Massa, W.; Schmidt, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1983, 22, 330.
18. Heck, J.; Rist, G. J. *Organomet. Chem.* 1988, 342, 45.
19. Van Oven, H. O.; de Liefde Meijer, H. J. J. *Organomet. Chem.* 1969, 19, 373.
20. Kroon, P. A.; Helmholdt, R. B. J. *Organomet. Chem.* 1970, 25, 461.
21. Zeinstra, J. D.; de Boer, J. L. J. *Organomet. Chem.* 1973, 54, 207.
22. Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 4281.
23. Clearfield, A.; Warner, D. K.; Saldarriaga-Molina, C. H.; Ropal, R.; Bernal, I. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1622.
24. Zhang, X.; Li, Q.-S.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1961.
25. Richter, U.; Heck, J.; Reinhold, J. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 77.
26. Richter, U.; Heck, J.; Reinhold, J. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 658.
27. Pombga, C.; Daniel, C.; Benard, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1090.
28. Luthi, H. P.; Bauschlicher, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2046.
29. Mougnot, P.; Demuyneck, J.; Benard, M.; Bauschlicher, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 4503.
30. Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* 2001, 107, 48.
31. Dahl, L. F.; Rundle, R. E. *Acta Crystallogr.* 1963, 16, 419.
32. Martin, M.; Rees, B.; Mitschler, A. *Acta Crystallogr.* 1981, B38, 6.
33. Bieri, J. H.; Egolf, T.; Philipsborn, W. V.; Piantini, U.; Prewo, R.; Ruppli, U.; Salzer, A.

Organometallics 1986, 5, 2413.

34. Edwin, J.; Geiger, W. E.; Bushweller, C. H. Organometallics 1988, 7, 1486.

CHAPITRE : IV

Complexes TME

IV.1. Introduction

Les complexes de métaux de transition contenant l'allyle sont parmi les premiers exemples connus des complexes organométalliques.¹ Ces types de composés ont connu un intérêt accru en raison de leur importance dans la chimie organique préparatoire et dans les réactions catalytiques ; l'activité catalytique élevée est en partie due à la flexibilité de la coordination de la liaison métal-allyle².

D'une manière générale, les composés organométalliques contenant l'entité allyle (C_3H_5) peuvent être classés comme suit : σ -allyle, où un atome de carbone terminal est coordonné à un atome métallique par le biais d'une liaison de type σ avec une liaison double localisée entre les deux atomes de carbone restants. par exemple, $(\sigma-C_3H_5)Mn(CO)_5$;³ μ -allyle, où le groupe allyle pontre deux atomes métalliques et en se liant d'une façon avec un seul atome métallique par un carbone terminal et avec le deuxième atome métallique par l'interaction de la liaison double de l'allyle avec les orbitales métalliques, par exemple, $(C_3H_5)_4Cr_2$;⁴ ou π -allyle, où la liaison entre le groupe allyle et l'atome métallique est délocalisée et multicentrique, par exemple, $(\pi-C_3H_5)_2Ni$.⁵ Dans certains cas, la conversion d'une liaison de type σ en π est possible par chauffage ou par irradiation UV.

Le ligand C_3H_5 a été largement étudié, et beaucoup de complexes organométalliques monométalliques ont été synthétisés démontrant le comportement intéressant dans les réactions catalytiques, l'échange de ligand, et la polymérisation, et comme réactif en chimie organique.⁶ Les complexes allyle-métal peuvent être pur type π -allyle, tel que $(\pi-C_3H_5)_2Ni$,⁵ $(\pi-C_3H_5)_3Co$,⁷ ou $(\pi-C_3H_5)_4Zr$.⁸

Ils peuvent également impliquer d'autres ligands ; les exemples qui incluent des carbonyles $(\pi-C_3H_5)Co(CO)_3$,⁹ une triphénylphosphine $(\pi-C_3H_5)Ir(CO)(PPh_3)$,¹⁰ η^5 cyclopentadienyl $(\pi-C_3H_5)Ni(\eta^5-Cp)$. Le fragment allyle peut également lier à des substituants $(\pi-C_3R_5)$, en faisant partie d'un cycle hydrocarbure.

Les complexes bimétalliques contenant deux centres métalliques liés par un ligand ponteur peuvent soutenir des interactions métal-métal selon la nature des ligands. Les propriétés physiques et chimiques d'un des centres métalliques qui peuvent changer sensiblement en raison de la proximité de l'autre.¹¹ ces systèmes peuvent trouver des applications dans des processus biologiques, l'électronique moléculaire, et les études théoriques des processus de transferts d'électrons.¹²

Nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions métal-métal dans les systèmes bimétalliques contenant un pont sur des parties allylique. Un exemple d'un ligand capable de se lier à deux centres métalliques est : 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (TMEH2) puisque la

proximité des deux fragments allyles devrait faciliter la communication des centres métalliques ; les quelques complexes organométalliques connus avec les fragments TME connectés d'une façon η^1, η^1 et η^3, η^3 sont représentés sur la figure 1.

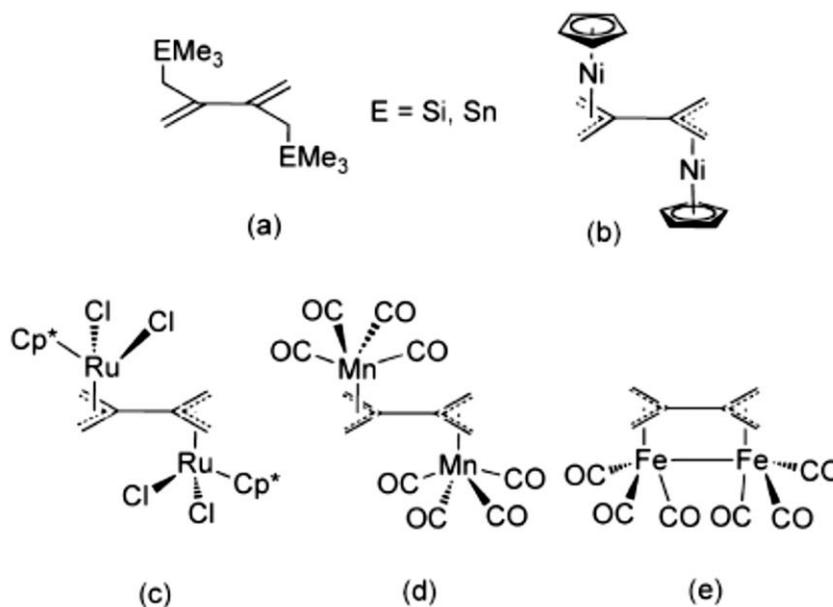


Figure 1 : Représentation des complexes expérimentaux du ligand TME : (a) ($\eta^1:\eta^1$ -TME) $[E(CH_3)_3]_2$ (E=Si, Sn), (b) ($\eta^3:\eta^3$ -TME) $[NiCp]_2$, (c) ($\eta^3:\eta^3$ -TME) $[RuCp^*Cl_2]_2$, (d) ($\eta^3:\eta^3$ -TME)- $[Mn(CO)_4]_2$, (e) ($\eta^3:\eta^3$ -TME) $[Fe(CO)_3]_2$.

Dans le complexe (a), chaque élément du groupe principal est lié à un fragment allyle par une liaison σ d'une façon η^1 . Les composés au TME contenant deux centres métalliques qui sont liés à l'allyle à travers un mode de coordination $\eta^3-\eta^3$. Les données structurales pour ces complexes connus montrent la planéité du ligand^{13,14} et sont conformes aux calculs qui démontrent la délocalisation complète des électrons π à travers le squelette des atomes de carbone, qui devrait favoriser la communication entre les centres métalliques. Cependant, aucune étude de telle interaction métal-métal n'a été encore entreprise.

La méthode la plus commune pour la synthèse des complexes au TME est la combinaison des fragments métalliques réactifs, c.-à-d., la photolyse du $M(CO)_6$ avec l'allène,^{14,17} mais avec des rendements faibles (< 20%) qui ne permettent pas de synthétiser des systèmes plus complexes. Etant donné les limitations de cette approche synthétique, il a été procédé à l'utilisation du précurseur dipotassium 2,3-bis(méthylène)-1,3-butanediyl de TME, également désignée sous le nom du tetraméthylèneethane de potassium (TMEK2). Le TMEK2 peut être vu en tant qu'un donneur de six électrons π à un centre en métallique ou donneur d'une paire de trois électrons π dans un complexe homobimétallique. Plusieurs

auteurs ont étudié le potentiel d'employer TMEK2 dans la chimie organique avec divers réactifs électrophiles, ce qui a donné un succès considérable.¹⁸ en dépit de ceci, aucune étude décrivant la combinaison directe de TMEK2 avec des précurseurs métallique n'a été publié.

Depuis le $(C_3H_5)Br$ a été largement répandu pour la synthèse de beaucoup de complexes organométalliques importants comme $(\pi-C_3H_5)Co(CO)_3$,¹⁹ 2,3bis(bromométhyl)-1,3-butadiène (TMEBr2).

Par une étude théorique au moyen de la méthode DFT utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP, nous tenterons dans ce chapitre de discuter le mode de coordination des ligands TME (tétraméthylène-éthane), TMP (tétraméthylène-propane) et TMB (tétraméthylène-butane) liés aux entités bimétalliques de formule $(CO)_nM-M(CO)_n$ ($M = Sc, Y, Ti, Zr$ et $n = 3, 4, 5$). Nous essayerons aussi de voir l'influence de l'allongement de la chaîne organique sur les liaisons M-C et l'ordre de liaison métal-métal en allant du TME (la chaîne la plus courte) au TMB (la chaîne la plus longue). La stabilité des complexes étudiés sera discutée en fonction de l'état de spin des différents complexes.

IV.2. Le ligand tétraméthylène-éthane (TME)

Le ligand tétraméthylèneéthane (TME) est d'un intérêt crucial en fournissant les deux unités η^3 -allyle dans la proximité suffisamment étroite pour faciliter la coordination à une paire d'atomes métallique (Figure 2).

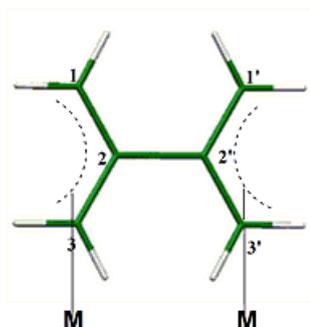


Figure 2. Tétraméthylèneéthanebiradical libre (TME) et sa liaison à une unité bimétallique (M_2) comme bis(trihapto) ligand.

Nous avons déterminé sa structure électronique pour comprendre son mode de coordination et d'identifier les OM donatrices et acceptrices. Sur la figure 3, nous avons représenté le diagramme des OM frontières obtenu par calcul DFT, où un large écart énergétique sépare les orbitales moléculaires à caractère π liantes et non liantes des orbitales antiliantes. La HOMO est localisée sur les groupes allyles, alors que la LUMO est localisée

préférentiellement sur la liaison centrale C-C de l'éthane. Il faut mentionner que l'état triplet du TME correspondant à un biradical est calculé plus stable de 4,8 kcal/mol, en accord avec le faible écart énergétique HOMO-LUMO.

IV.3. Structures des complexes au ligand TME

IV.3.1. Complexe (TME)Sc₂(CO)_n (n= 6, 8, 10)

Les structures relatives à (TME)Sc₂(CO)₆ ont été optimisées avec des symétries différentes ; à savoir C_{2v}, C_s et C₂. Les résultats obtenus montrent que les structures de symétrie C_{2v} sont situées à hautes énergies comparées à celles obtenues en C_s et C₂, pour cela elles ne sont pas discutées dans cette partie. Les données rassemblées dans le Tableau 1 montrent que les structures de l'état triplet sont calculées relativement plus stables que celles de l'état singulet.

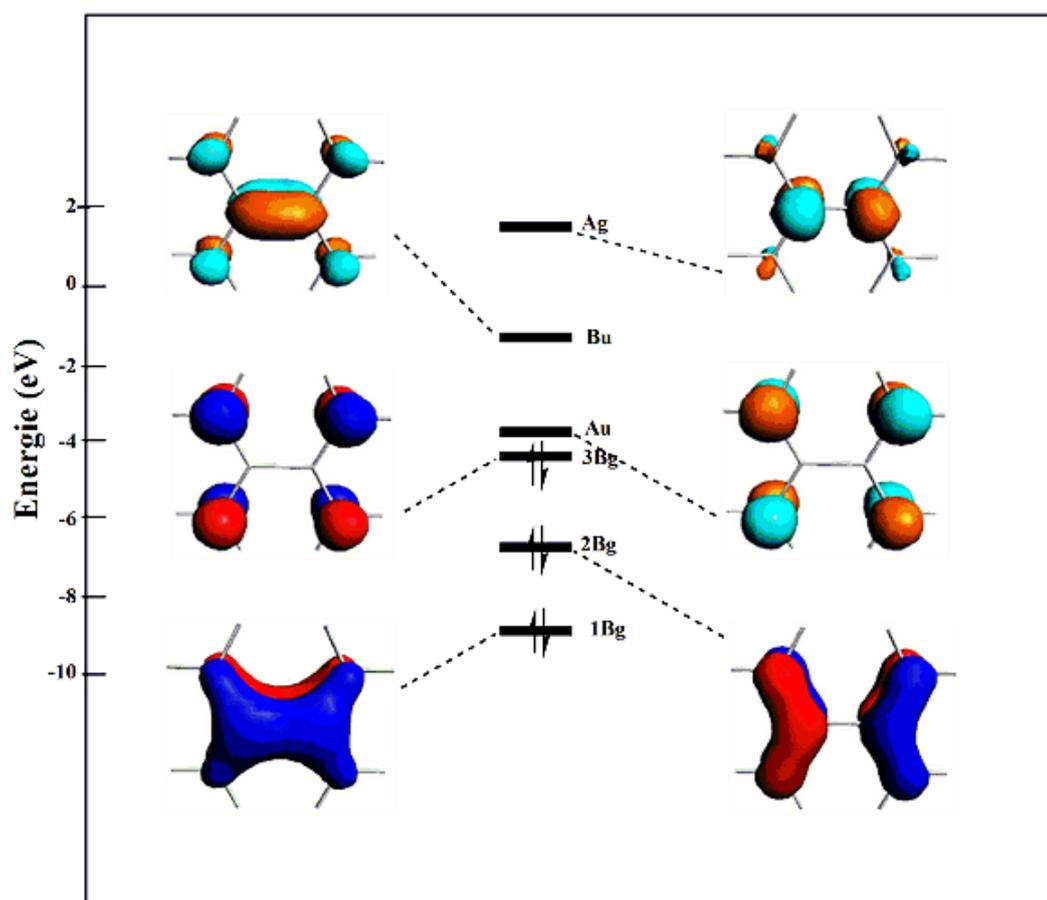


Figure 3 : Diagramme énergétique des OM pour le TME libre et neutre.

Les structures de l'état triplet sont plus stables que celles de l'état singulet quelque soit la symétrie et la méthode utilisée. En effet, les structures (TME)Sc₂(CO)₆ à l'état triplet de symétries C_s sont situées à 5.9, 7.4 et 2.0 (BP86) ou 12.4, 31.9 et 3.1 (B3LYP) kcal/mol respectivement au-dessus de la structure triplet où deux des six carbonyles sont ponteurs avec

des distance de liaisons Sc₁-C et Sc₂-C' de 2.557 et 2.188 Å, respectivement. Les structures singulet présentent de très petits écarts énergétiques HOMO-LUMO ne dépassant pas 0.40 eV (Voir Tableau 1) prévoyant ainsi une meilleure stabilité pour les structures à haut spin. Quelque soit l'état de spin, chaque centre métallique est lié au ligand TME en coordonnant le groupe allylique d'une façon η^3 , considéré comme un anion partageant ainsi ses quatre électrons π avec le métal. Chaque scandium considéré en tant que cation Sc(I) possède une charge de +0.65, entouré de trois ligands carbonyles et connecté au ligand TME supposé comme un anion en plus de la liaison Sc-Sc qui pourrait être considérée à la limite d'une double liaison en accord avec l'indice de Wiberg de 0.47, donc le Sc(I) se voit entouré de 14 électrons dans son état singulet. Les quatre électrons π de chaque anion allyle sont délocalisés sur les trois atomes de carbone en référence aux longueurs de liaisons C-C qui se trouvent dans l'intervalle 1.407-1.415 Å correspondant à des ordres de liaisons de 1,5. Par contre l'ordre de liaison diminue dans le cas de l'état triplet à un, en harmonie avec l'allongement de la distance de la liaison Sc-Sc et l'indice de Wiberg qui devient 0.10. Dans la structure triplet, chaque cation Sc(II) possède une configuration électronique à 13-EVM, où les deux électrons célibataires sont localisés sur les centres métalliques.

Pour les structures (TME)Sc₂(CO)₈, chaque centre métallique est lié à un ligand CO supplémentaire. L'addition d'un ligand carbonyle entraîne un allongement de la de liaison Sc-Sc pour la structure de symétrie C_s, mais d'une façon moindre pour la structure C₂. Notons que la structure (TME)Sc₂(CO)₈ singulet de symétrie C_s présente un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.77 eV est obtenue plus stable plus que les autres isomères quelque soit la méthode utilisée. basse énergie est (η^3, η^3 -TME)-Sc₂(CO)₈ singulet en symétrie C_s avec une distance Sc-Sc de 3.367 Å (BP et B3LYP) (figure 4 Table 1), suggérant une simple liaison. Cela donne à chaque atome de scandium une configuration à 14 électrons. Les structures (TME)Sc₂(CO)₈ singulet en symétrie C₂ et les triplets en symétries C_s et C₂ sont situées respectivement à 16.25 Kcal/mol, 8.2 kcal/mol et 4.11 kcal/mol.

A la fin de cette série on trouve que la symétrie C₂ est la plus stable pour le complexe TMESc₂(CO)₁₀, qui donne pour chaque métal une configuration de 17 électrons favorisés (figure 4 Table 1). Les structures TMESc₂(CO)₁₀ singulet en symétrie C_s et les triplets en symétries C_s et C₂ sont situées respectivement à 5.22 Kcal/mol, 4.11 kcal/mol, 2.14 Kcal/mol.

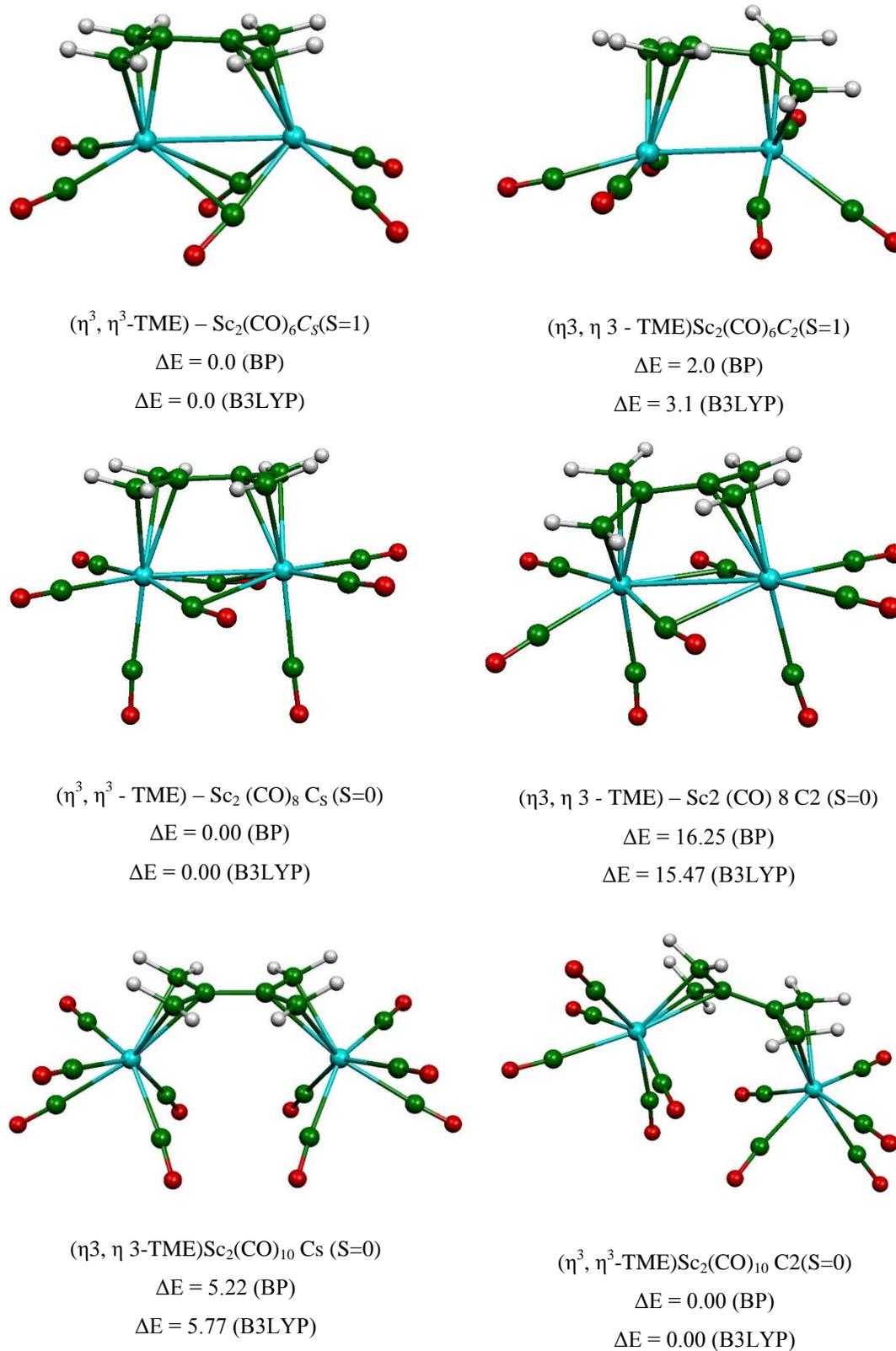


Figure 4 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TME})\text{Sc}_2(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$).

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 1 : Principales données calculées pour les complexes TME $\text{Sc}_2(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en kcal/mol.

	(TME) $\text{Sc}_2(\text{CO})_6$				(TME) $\text{Sc}_2(\text{CO})_8$				(TME) $\text{Sc}_2(\text{CO})_{10}$			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.218	-	0.226	-	0.764	-	0.31	-	0.606	-	0.667	-
$\Delta E1$	5.95	0.00	7.37	0.03	0.00	8.2	16.25	4.11	5.22	4.11	0.00	2.14
$\Delta E2$	12.42	0.00	31.96	3.1	0.00	4.54	15.42	26.18	5.77	13.14	0.00	10.40
M-M	3.199	3.488	3.154	3.426	3.367	3.619	3.317	3.552	5.302	4.009	5.143	4.198
	Liaison moyenne Sc-C (Allyle)											
	2.382	2.422	2.467	2.475	2.476	2.481	2.438	2.53	2.501	2.561	2.497	2.51
	Liaison moyenne Sc-C' (Allyle)											
	2.429	2.438	2.467	2.475	2.538	2.543	2.438	2.53	2.503	2.506	2.497	2.51
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.420	1.418	1.411	1.412	1.415	1.413	1.420	1.412	1.414	1.414	1.411	1.412
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.426	1.414	1.411	1.412	1.419	1.414	1.420	1.412	1.414	1.414	1.411	1.412
C ₂ -C ₂ '	1.499	1.509	1.512	1.508	1.500	1.505	1.491	1.505	1.510	1.501	1.503	1.502
Angle dièdre 3-2-2'-1'	15.24	12.3	9.4	19.5	6.6	7.6	9.9	24.4	4.6	2.4	39.1	19.5

Pour les structures $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_6$, les isomère de bas spin et de haut spin obtenues en symétrie C_s sont très proches en énergies, ce qui suggère un équilibre en solution contrairement à leurs homologues $(\text{TME})\text{Sc}_2(\text{CO})_6$ qui sont favorisés en haut spin. Par contre des tendances comparables sont observées entre $(\text{TME})\text{Sc}_2(\text{CO})_6$ et $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_6$ en matière de mode de coordination entre les métaux et les anions allyles, de la configuration électroniques des centres métalliques et l'ordre de liaison entre les deux centres métalliques, ainsi que les écarts énergétiques HOMO-LUMO. Il est à noter que les distances Y-Y et Y-C sont plus longues que celles de Sc-Sc et Sc-C, en accord avec l'ordre croissant des rayons de covalence $\text{Sc} < \text{Y}$.

Les structures $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_8$, affichent les mêmes tendances observées pour $(\text{TME})\text{Sc}_2(\text{CO})_8$ en matière de mode de coordination entre les métaux et les allyles anioniques, l'ordre de stabilité entre les isomères, de la configuration électroniques des centres métalliques et l'ordre de liaison entre les deux centres métalliques, ainsi que les écarts énergétiques HOMO-LUMO. Il est très important de noter que l'augmentation du nombre de carbonyles autour de chaque métal de 3 à 4 induit de légères modifications concernant les distances de liaisons Y-Y et Y-C. Par conséquent, l'ordre de liaison est gardé inchangé, c'est-à-dire 2 et 1 pour les structures singulet et triplet, respectivement. Ces ordres de liaisons proposés sont basés sur les valeurs des indices de Wiberg qui sont de 0,47 et 0,11 pour les ordres formels de 1 et 2, respectivement.

Les données regroupées dans les Tableaux 1 et 2, montrent des similitudes entre les structures $(\text{TME})\text{Sc}_2(\text{CO})_{10}$ et $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_{10}$, où celle de bas spin $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_{10}$ de symétrie C_2 est trouvée plus stable que les autres isomères de même symétrie et celles de symétrie C_s , ceci en (BP86) et (B3LYP). En effet la structure $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_{10}$ affiche un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.65 eV montrant la cassure de la liaison Y-Y qui devient 4.104 Å. Remarquablement, en allant de $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_6$ à $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_{10}$, les distances de liaisons Y-C augmentent progressivement, mais correspondent toujours à des distances de liaisons.

Pour les complexes $(\text{TME})\text{Ti}_2(\text{CO})_6$ et $(\text{TME})\text{Zr}_2(\text{CO})_6$ dont leurs structures ont été optimisées en symétries C_{2v} , C_s et C_2 , montrent que les structures C_s sont obtenues plus stables que celles obtenues en C_2 comme montré sur les Tableaux, par contre celles relatives à la symétrie C_{2v} ne sont pas données parce qu'elles sont situées plus haut en énergies. Les structures singulet et triplet desymétrie C_s sont proches en énergie, où la différence ne dépasse pas 3,0 kcal/mol obtenue avec B3LYP, une valeur qui pourrait être négligeable au niveau du

calcul théorique considéré. La structure $(\text{TME})\text{Ti}_2(\text{CO})_6 C_s$ présente un écart énergétique de 0,60eV avec des distances Ti-C moyenne de 2,344 Å et des liaisons moyennes C-C de 1,418 à l'intérieur des groupes allyles synonyme de délocalisation des électrons π , alors que la distance entre les deux

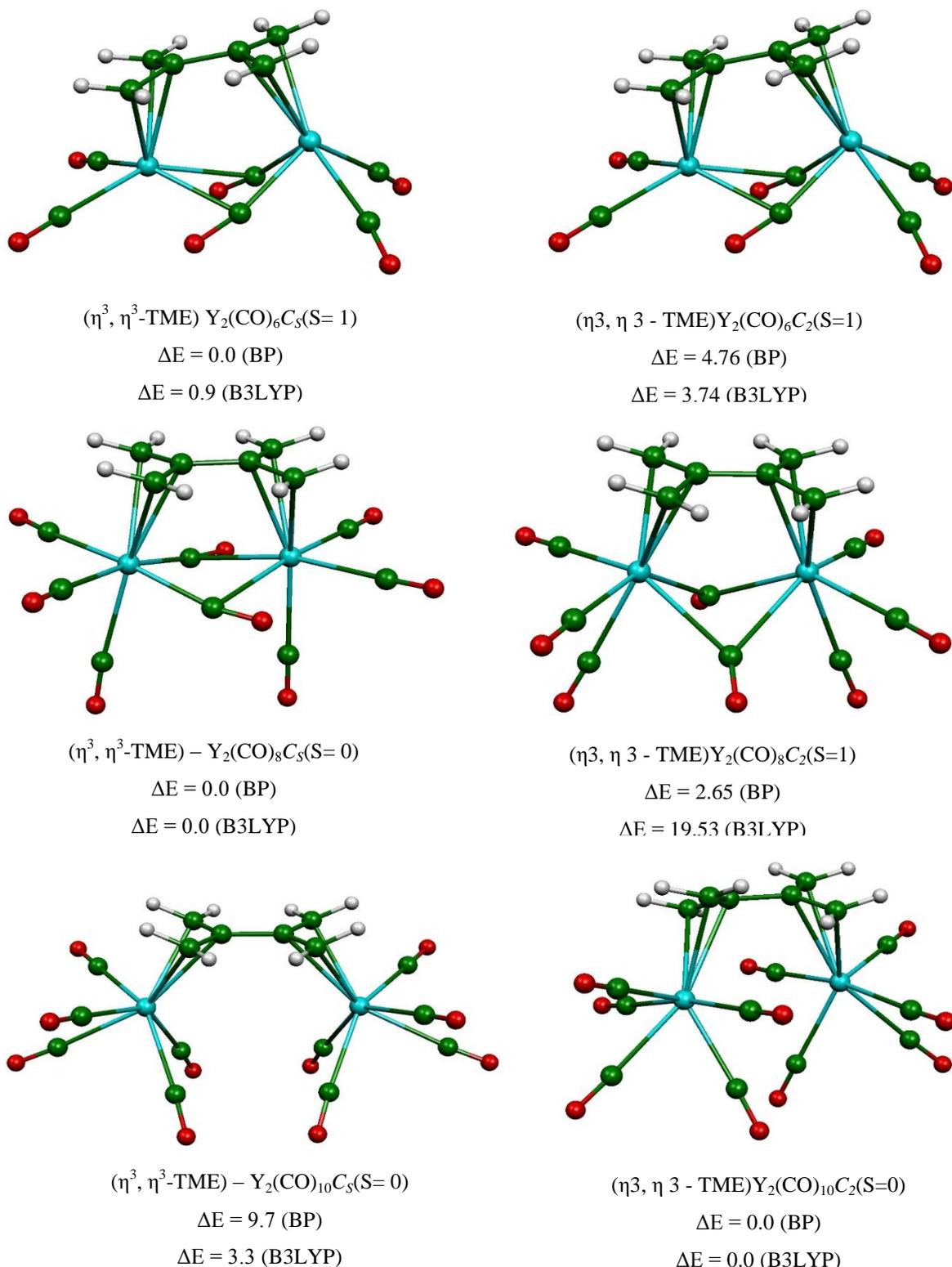


Figure 5 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TME})\text{Y}_2(\text{CO})_n (n=6, 8, 10)$. Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 2: Principales données calculées pour les complexes $TMEY_2(CO)_n$ ($n= 6, 8, 10$) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TME)Y ₂ (CO) ₆				(TME)Y ₂ (CO) ₈				(TME)Y ₂ (CO) ₁₀			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.33	-	0.233	-	0.67	-	0.397	-	0.456	-	0.646	-
$\Delta E1$	0.00	3.75	11.01	4.76	0.00	6.72	19.5	2.65	9.7	15.16	0.00	6.38
$\Delta E2$	0.9	0.00	32.94	3.74	0.00	1.4	19.89	19.53	3.33	12.31	0.00	4.66
M-M	3.746	3.769	3.436	3.567	3.647	3.895	3.624	3.845	5.289	4.813	4.104	4.047
	Liaison moyenne Y-C (Allyle)											
	2.599	2.580	2.642	2.661	2.632	2.629	2.598	2.677	2.658	2.675	2.689	2.73
	Liaison moyenne Y-C' (Allyle)											
	2.642	2.621	2.642	2.661	2.696	2.704	2.598	2.677	2.662	2.675	2.689	2.73
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.415	1.417	1.410	1.409	1.414	1.413	1.419	1.411	1.412	1.413	1.413	1.405
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.411	1.414	1.410	1.409	1.417	1.413	1.419	1.411	1.412	1.413	1.413	1.405
C ₂ -C ₂ '	1.518	1.514	1.514	1.511	1.508	1.511	1.497	1.509	1.511	1.505	1.496	1.511
Angle dièdre 3-2-2'-1'	10.9	10.7	15.6	27	5.6	7.2	9.1	25.9	1.1	0.00	18.6	30.7

Allyles est de 1,535 Å, ce qui suggère la présence d'une vraie liaison simple. Pour cette structure, la distance Ti-Ti est de 3,041 Å correspondant à une valeur de l'indice de Wiberg de 0,15 pourrait être considérée comme une liaison simple Ti-Ti, où chaque métal acquiert une charge positive de +0,43, ce qui conduit au groupe allyle d'agir en tant qu'anion donneur de quatre électrons. Basée sur le mode de coordination η^3 avec l'anion allylique, la liaison simple métal-métal et les six électrons apportés par les six carbonyles, chaque centre Ti atteint une configuration électronique de 14-EVM. Le passage de l'état singulet à l'état triplet est accompagné d'un allongement de distance de la liaison Ti-Ti de 3,041 à 3,252 Å, ce qui correspond à sa cassure. Les mêmes tendances ont été observées pour les structures (TME)Zr₂(CO)₆ comme résumé dans le Tableau 3. Il est intéressant de mentionner que complexes (TME)Ti₂(CO)₆ et (TME)Zr₂(CO)₆ sont isoélectronique avec le (TME)V₂(Cp)₂, mais le dernier adopte un mode de coordination de type η^4, η^4 entre les métaux et les allyles et un ordre de liaison V-V plus élevé relative à une courte distance tel que obtenu par R. Bruce King et ses collaborateurs.

Les complexes (TMP)M₂(CO)_n (M = Sc, Y, T, Zr et n = 6, 8, 10)

Les structures (TMP)Sc(CO)₆ et (TMP)Y(CO)₆ de symétrie C_{2v} et C_s sont isoénergétiques et correspondent à des minimums de l'énergie, où celles de bas spin sont obtenues en tant que minimum global par les deux méthodes BP86 et B3LYP. Pour la structure (TMP)Sc₂(CO)₆ de bas spin ayant un écart énergétique HOMO-LUMO de 0,99 eV est calculée plus stable de 17,3 (BP86) ou 14,1 kcal/mol (B3LYP) que celle à haut spin. Une distance moyenne de 2,595 Å est calculée pour les liaisons Sc-C qui sont considérées en tant que courtes, mettant en évidence une coordination de type η^3 -allylique apportant ainsi quatre électrons à chaque centre métallique Sc(I). La distance Sc-Sc de 2,730 Å est courte et pourrait correspondre à une liaison multiple ; en se référant aux valeurs des indices de liaisons de Wiberg de 0,48, cette liaison peut être considérée comme double appuyée sur les caractères σ et π liants des orbitales HOMO et HOMO-1 (Schéma 1).

Chaque métal est lié au ligand TMP à travers une coordination de type η^3 se liant aux trois atomes de carbone composant chaque anion allylique. Le tableau 5 montre que les structures de symétries C_s et C_2 sont différentes par le fait que celle de symétrie C_s est favorisée à l'état bas spin en BP86 qui affiche un écart énergétique significatif est calculée plus stable que celle de l'état triplet de 13,3 kcal/mol, mais en B3LYP la structure à haut spin est favorisée par rapport à celle de bas spin de 19,6 kcal/mol.

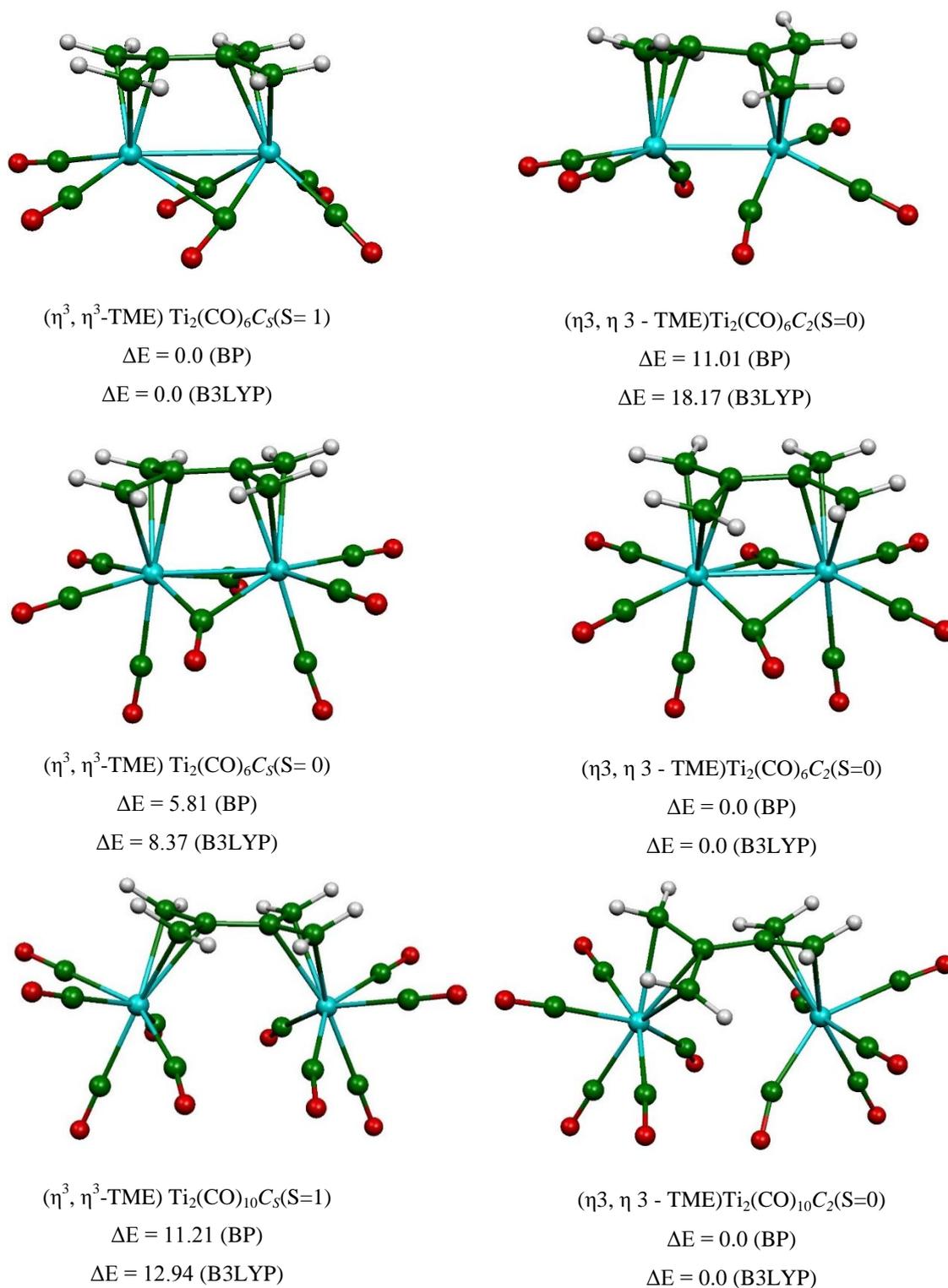


Figure 6 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TME})\text{Ti}_2(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$).
 Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol.

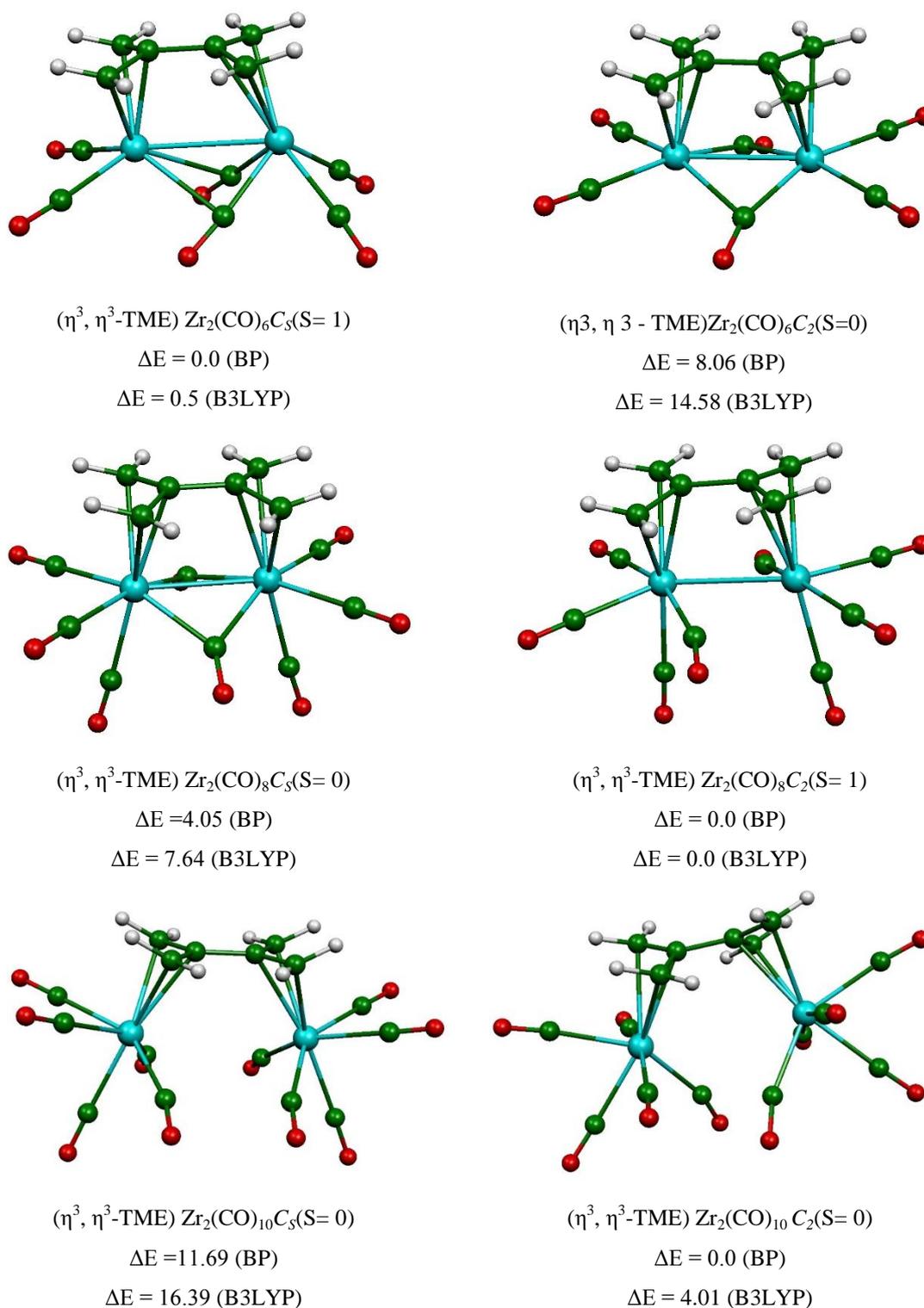


Figure 7 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TME})\text{Zr}_2(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$).

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 3: Principales données calculées pour les complexes $\text{TME Ti}_2(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	$(\text{TME})\text{Ti}_2(\text{CO})_6$				$(\text{TME})\text{Ti}_2(\text{CO})_8$				$(\text{TME})\text{Ti}_2(\text{CO})_{10}$		
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32		
hapticité et symétrie moléculaire	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.6	-	0.508	-	0.656	-	0.878	-	-	0.731	-
$\Delta E1$	0.73	0.00	11.01	13.79	5.81	10.45	0.00	10.74	11.21	0.00	125.59
$\Delta E2$	3.15	0.00	18.17	14.26	8.37	9.12	0.00	9.05	12.94	12.77	0.00
M-M	3.041	3.352	2.77	2.884	2.742	2.934	2.813	3.154	5.283	4.281	4.047
	Liaison moyenne Ti-C (Allyle)										
	2.108	2.054	2.09	2.085	2.188	2.265	2.210	2.203	2.123	2.114	2.119
	Liaison moyenne Ti-C' (Allyle)										
	2.297	2.28	2.09	2.085	2.180	2.136	2.210	2.203	2.112	2.114	2.119
	Liaison moyenne C-C (Allyle)										
	1.434	1.417	1.422	1.415	1.421	1.420	1.421	1.420	1.415	1.413	1.413
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)										
	1.418	1.415	1.422	1.415	1.421	1.420	1.421	1.420	1.415	1.413	1.413
C ₂ -C ₂ '	1.493	1.507	1.493	1.510	1.481	1.488	1.485	1.489	1.509	1.496	1.511
Dihedral 3-2-2'-1'	16.7	12.9	7.7	9.9	13.2	11.4	18.2	12.4	7.7	30.9	54.1

Tableau 4: Principales données calculées pour les complexes $\text{TMEZr}_2(\text{CO})_n$ ($n= 6, 8, 10$) au moyen de la fonctionnelle BP86.

Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en kcal/mol.

	$(\text{TME})\text{Zr}_2(\text{CO})_6$				$(\text{TME})\text{Zr}_2(\text{CO})_8$				$(\text{TME})\text{Zr}_2(\text{CO})_{10}$			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.707	-	0.731	-	0.669	-	0.772	-	0.699	-	0.879	-
$\Delta E1$	0.00	2.48	8.06	15.43	4.05	11.46	0.00	8.36	11.69	14.81	0.00	5.64
$\Delta E2$	0.50	0.00	14.58	18.46	7.64	8.22	0.00	22.85	16.39	9.73	4.01	0.00
M-M	3.26	3.578	3.054	3.111	3.029	3.157	3.089	3.604	4.436	5.445	4.19	5.268
	Liaison moyenne Zr-C (Allyle)											
	2.429	2.438	2.473	2.467	2.519	2.506	2.523	2.562	2.572	2.578	2.588	2.601
	Liaison moyenne Zr-C' (Allyle)											
	2.382	2.422	2.473	2.467	2.522	2.560	2.523	2.562	2.572	2.578	2.588	2.601
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.436	1.420	1.426	1.414	1.420	1.419	1.420	1.432	1.420	1.415	1.412	1.408
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.421	1.416	1.426	1.414	1.420	1.421	1.420	1.432	1.420	1.415	1.412	1.408
C ₂ -C ₂ '	1.496	1.508	1.482	1.483	1.489	1.495	1.495	1.504	1.492	1.510	1.494	1.508
Angle Dièdre 3-2-2'-1'	15.2	12.3	8.2	6.2	12.3	11	16.7	4.8	1.6	5.3	35.1	57.3

La structure C2 est trouvée plus stable en triplet qu'en singulet de 2.5 (BP86) ou 5.3 kcal/mol (B3LYP), bien que ces différences ne soient pas assez significatives au niveau de calculs théoriques.

Les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP donnent des résultats comparables entre (TMP)Sc₂(CO)₈ et (TMP)Y₂(CO)₈ concernant l'ordre de stabilité, l'ordre de grandeur des écarts énergétiques HOM-LUMO, le mode de coordination et les valeurs des distances métal-métal. Les deux fragments M(CO)₄ (M = Sc, Y) sont relativement loin l'un de l'autre ne permettant pas d'interactions entre les deux centres métalliques. Pour les structures de bas spin, chaque centre M(I) a une configuration à 14-EVM, par contre pour les structures à haut spin les distances M-M sont plus courtes et pourraient correspondre à une liaison simple donnant lieu à des centres métalliques à 15-EVM.

Pour les complexes (TMP)M₂(CO)₁₀ (M = Sc, Y), les deux centres M(I) (M = Sc, Y) ont une configuration à 18-EVM rencontrée dans les complexes à couche-fermée. Il faut noter la rareté d'exemples de complexes organométalliques avec des métaux cationiques d² obéissant à la règle des dix-huit électrons, comme rencontré dans ce cas. Les structures obtenues par la méthode B3LYP sont isoénergétiques. En effet, quelque soit la symétrie et l'état de spin les différents isomères se trouvent sur une hypersurface d'énergie potentielle plate. Alors que la méthode BP86 favorise largement les structures à bas spin correspondant à de larges écarts énergétiques HOMO-LUMO aux environs de 1.0 eV (Tableau 5-6). D'une manière surprenante, l'augmentation du nombre de carbonyles dans la sphère métallique devrait augmenter les distances de liaisons Sc-Sc et Y-Y, alors c'est le contraire qui s'est produit, où ces liaisons se sont raccourcies jusqu'aux environs de 2.70, ce qui correspond à une très courte distance donnant lieu à une liaison double Sc-Sc et Y-Y, en conformité avec la valeur de l'indice de Wiberg de 0,53.

Les géométries optimisées des complexes (TMP)M₂(CO)₆ (M = Ti, Zr) de symétries C_s et C₂ sont légèrement plus stables à l'état singulet comparativement à l'état triplet. Le Tableau 7-8 montre que les structures à couche ouverte sont faiblement défavorisées indépendamment de la symétrie et de la fonctionnelle utilisée. Les structures à bas spin correspondent aux couches fermées présentant des écarts énergétiques relativement petits de 0,49 et 0,70 pour les structures Ti et Zr, respectivement. Les complexes (TMP)M₂(CO)₆ (M = Ti, Zr) présentent des distances de liaisons courtes Ti-Ti et Zr-Zr de 2,873 et 3,070 Å, respectivement, qui correspondent aux structures singulet de symétrie C_s, corroborée par des valeurs des indices de Wiberg de 0,40 et

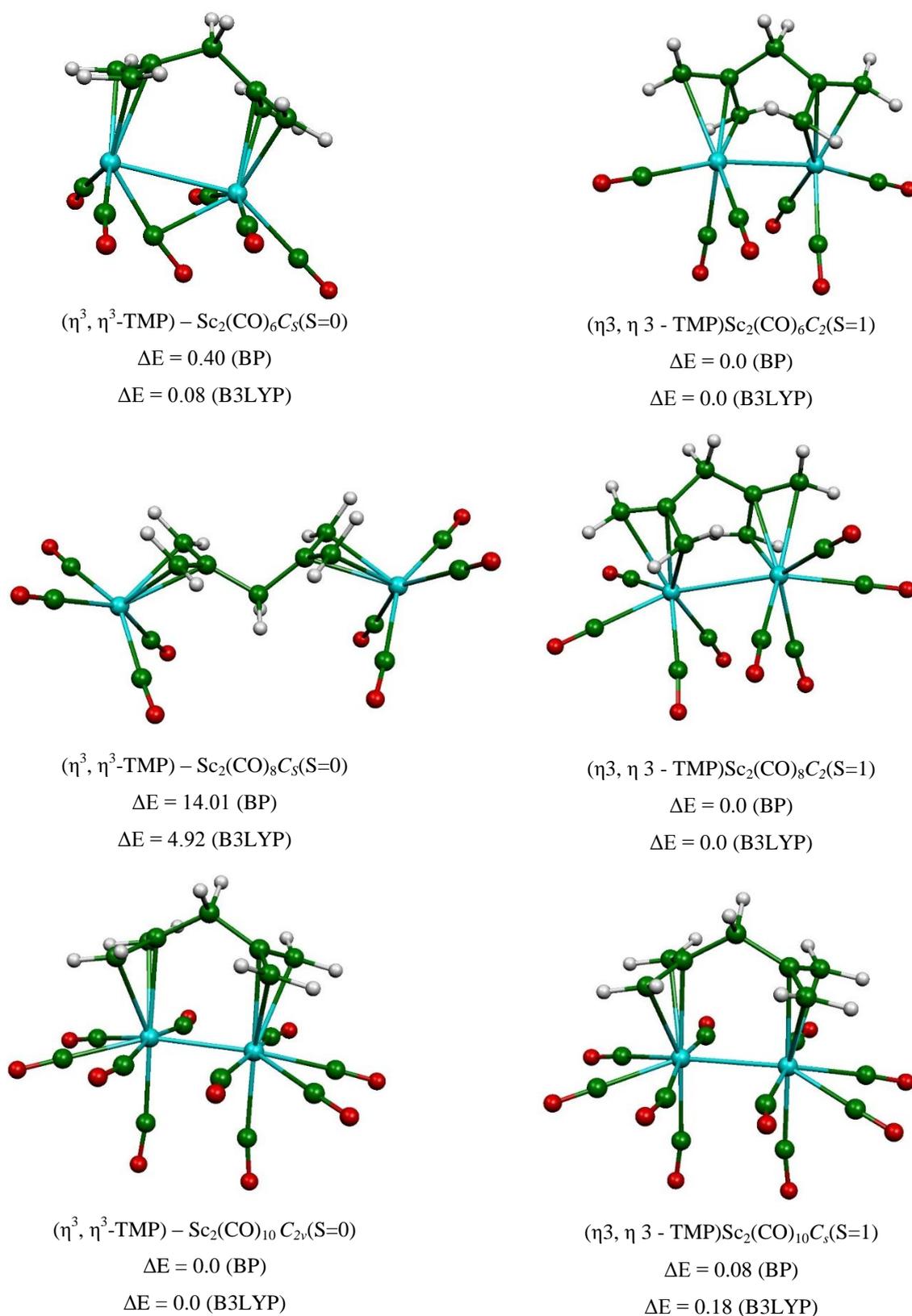


Figure 8 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMP})\text{Sc}_2(\text{CO})_n$ ($n = 6, 8, 10$).

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 5: Principales données calculées pour les complexes $\text{TMPSc}_2(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	$(\text{TMP})\text{Sc}_2(\text{CO})_6$				$(\text{TMP})\text{Sc}_2(\text{CO})_8$				$(\text{TMP})\text{Sc}_2(\text{CO})_{10}$			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _{2v} (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _{2v} (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	1.012	-	0.279	-	0.655	-	0.184	-	0.994	-	0.994	-
$\Delta E1$	0.40	10.09	2.3	0.00	14.01	16.51	1.89	0.00	0.00	17.34	0.08	13.42
$\Delta E2$	0.08	5.61	4.16	0.00	4.92	6.59	8.26	0.00	0.00	14.1	0.18	17.67
M-M	3.22	3.316	2.931	3.053	7.102	7.051	3.157	3.223	2.730	2.73	2.729	2.729
	Liaison moyenne Sc-C (Allyle)											
	2.506	2.454	2.510	2.509	2.449	2.449	2.537	2.548	2.595	2.602	2.597	2.62
	Liaison moyenne Sc-C' (Allyle)											
	2.219	2.496	2.510	2.509	2.449	2.292	2.285	2.283	2.595	2.602	2.594	2.66
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.405	1.409	1.416	1.414	1.408	1.406	1.409	1.408	1.405	1.406	1.405	1.402
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.404	1.406	1.416	1.414	1.408	1.408	1.409	1.408	1.405	1.406	1.406	1.406
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.536-1.534	1.536-1.533	1.524	1.524	1.527	1.529-1.527	1.523	1.524	1.530	1.527	1.530	1.522-1.536
Dihedral 2-4-2'-1'	-	-	64	63.6	-	-	61.4	60.4	-	-	-	-
Angle de valence 2-4-2'	120.7	121	111.0	111.1	109.4	109.7	112.8	112.5	119.9	120	119.9	118.5

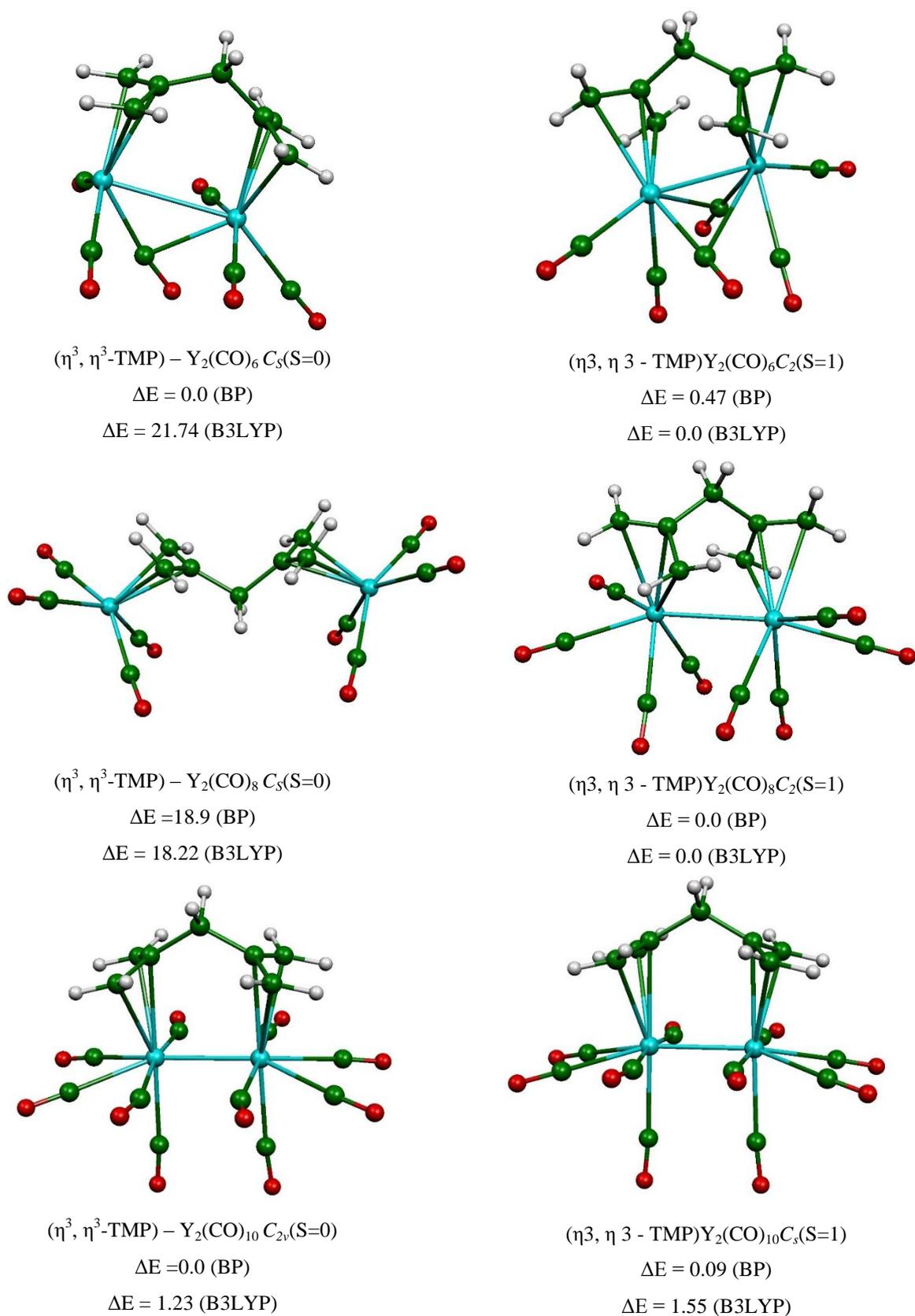


Figure 9 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMP})\text{Y}_2(\text{CO})_n$ ($n = 6, 8, 10$)

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 6: Principales données calculées pour les complexes $\text{TMPY}_2(\text{CO})_n$ ($n= 6, 8, 10$) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en kcal/mol.

	$(\text{TMP})\text{Y}_2(\text{CO})_6$				$(\text{TMP})\text{Y}_2(\text{CO})_8$				$(\text{TMP})\text{Y}_2(\text{CO})_{10}$			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ Cs (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C ₂ (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _{2v} (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _{2v} (S = 1)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 0)	$(\eta^3-\eta^3)$ C _s (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.978	-	0.295	-	0.746	-	0.17	-	1.017	-	1.018	-
$\Delta E1$	0.00	13.28	2.47	0.47	18.9	21.9	2.17	0.00	0.00	15.9	0.09	15.98
$\Delta E2$	21.74	2.07	5.28	0.00	18.22	17.78	7.8	0.00	1.23	0.00	1.55	-
M-M	3.474	3.75	3.17	3.312	7.39	7.391	3.372	3.438	2.73	2.73	2.729	2.729
	Liaison moyenne Y-C (Allyle)											
	2.663	2.661	2.695	2.692	2.604	2.603	2.694	2.701	2.732	2.713	2.732	2.715
	Liaison moyenne Y-C' (Allyle)											
	2.660	2.657	2.695	2.692	2.604	2.624	2.694	2.701	2.732	2.713	2.732	2.732
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.407	1.407	1.416	1.415	1.408	1.407	1.411	1.411	1.405	1.405	1.405	1.405
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.405	1.405	1.416	1.415	1.408	1.408	1.411	1.411	1.405	1.405	1.405	1.405
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.537-1.534	1.539-1.534	1.525	1.526	1.528	1.530-1.528	1.526	1.525	1.530	1.530	1.530	1.530
Dihedral 2-4-2'-1'	-	-	61.6	61.2	-	-	118	50.5	-	-	-	-
Angle de valence 2-4-2'	121.4	122.7	112.6	112.7	109.4	109.6	113.7	113.5	119.5	118.9	119.5	118.9

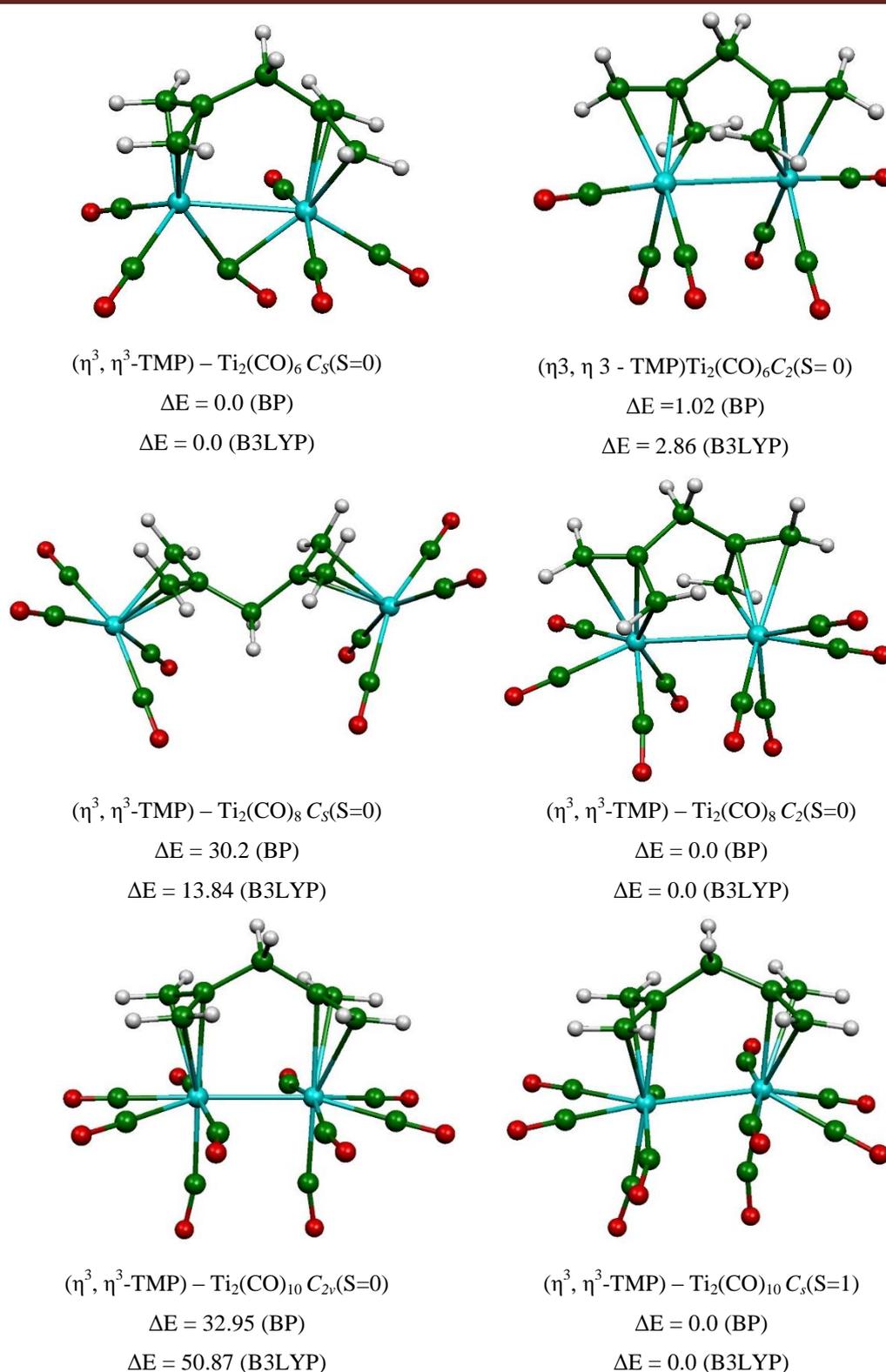


Figure 10: Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMP})\text{Ti}(\text{CO})_n$ ($n= 6, 8, 10$)
 Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 7: Principales données calculées pour les complexes (TMP)Ti₂(CO)_n(n= 6, 8, 10) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives ΔE1 (BP86) et ΔE2 (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TMP)Ti ₂ (CO) ₆				(TMP)Ti ₂ (CO) ₈			(TMP)Ti(CO) ₁₀		
	NTE = 24				NTE = 28			NTE = 32		
haptacité et symétrie moléculaire	(η ³ -η ³) C _s (S = 0)	(η ³ -η ³) C _s (S = 1)	(η ³ -η ³) C ₂ (S = 0)	(η ³ -η ³) C ₂ (S = 1)	(η ³ -η ³) C _s (S = 1)	(η ³ -η ³) C ₂ (S = 0)	(η ³ -η ³) C ₂ (S = 1)	(η ³ -η ³) C _{2v} (S = 0)	(η ³ -η ³) C _s (S = 0)	(η ³ -η ³) C _s (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.485	-	0.59	-	-	0.672	-	0.798	0.787	-
ΔE1	0.00	3.88	1.02	1.16	30.2	0.00	10.57	32.95	28.89	0.00
ΔE2	0.00	2.56	2.86	5.72	13.84	0.00	10.66	50.87	46.72	0.00
M-M	2.873	2.949	3.005	2.787	6.806	3.15	3.245	2.728	2.729	2.729
	Liaison moyenne Ti-C (Allyle)									
	2.307	2.361	2.368	2.41	2.400	2.453	2.461	2.522	2.484	2.586
	Liaison moyenne Ti-C' (Allyle)									
	2.424	2.426	2.368	2.41	2.4	2.453	2.461	2.522	2.545	4.561
	Liaison moyenne C-C (Allyle)									
	1.421	1.409	1.417	1.413	1.410	1.409	1.409	1.410	1.405	1.405
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)									
	1.405	1.410	1.417	1.413	1.410	1.409	1.409	1.410	1.414	1.392
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.535-1.526	1.530-1.538	1.522	1.524	1.528	1.522	1.519	1.516	1.513-1.535	1.535-1.526
Angle Dièdre 2-4-2'-1'	-	-	62.9	66.3	-	58.8	58.7	-	-	-
Angle de valence 2-4-2'	119	121.4	110	110	108.6	112.1	113.062	120.5	120.7	121.7

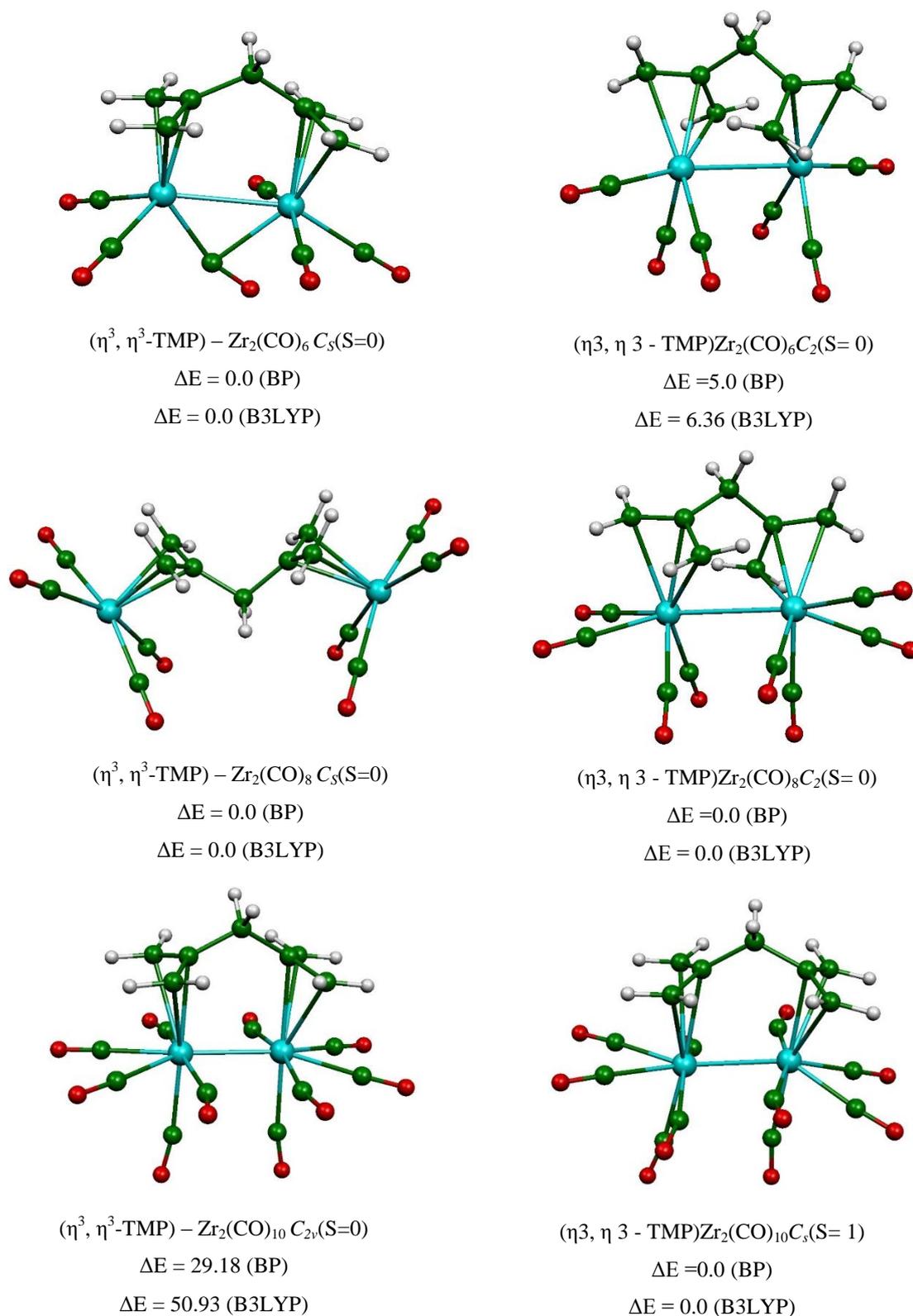


Figure 11 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMP})\text{Zr}(\text{CO})_n$ ($n = 6, 8, 10$)
 Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 8: Principales données calculées pour les complexes **TMP Zr₂ (CO)_n (n= 6, 8, 10)** au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TMP)Zr ₂ (CO) ₆				(TMP)Zr ₂ (CO) ₈				(TMP)Zr ₂ (CO) ₁₀			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) C _{2v} (S = 0)	(η^3 - η^3) C _{2v} (S = 1)	(η^3 - η^3) C _s (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.701	-	0.635	-	0.07	-	0.625	-	0.349	-	0.478	-
$\Delta E1$	0.00	7.42	5.00	12.28	42.12	36.15	0.00	10.62	29.18	33.8	24.58	0.00
$\Delta E2$	0.00	3.45	6.36	10.03	42.42	27.88	0.00	9.59	50.93	51.15	43.26	0.00
M-M	3.070	3.283	3.202	3.262	7.009	7.055	3.314	3.342	2.73	2.73	2.729	2.729
	Liaison moyenne Zr-C (Allyle)											
	2.471	2.559	2.539	2.565	2.506	2.521	2.597	2.622	2.642	2.726	2.597	2.753
	Liaison moyenne Zr-C' (Allyle)											
	2.555	2.552	2.539	2.565	2.506	2.521	2.597	2.622	2.642	2.726	2.698	4.621
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.421	1.411	1.42	1.419	1.414	1.410	1.41	1.413	1.410	1.405	1.406	1.403
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.406	1.406	1.42	1.419	1.414	1.411	1.41	1.413	1.410	1.405	1.412	1.392
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.537-1.529	1.542-1.531	1.524	1.524	1.531	1.528	1.525	1.521	1.522	1.527	1.518-1.536	1.534-1.526
Dihedral 2-4-2'-1'	-	-	60.2	60.5	-	-	50.8	50.9	-	-	-	-
Angle de valence 2-4-2'	120.8	121.8	112.1	111.5	106.9	108.2	113.6	113.5	121.6	121	121	120

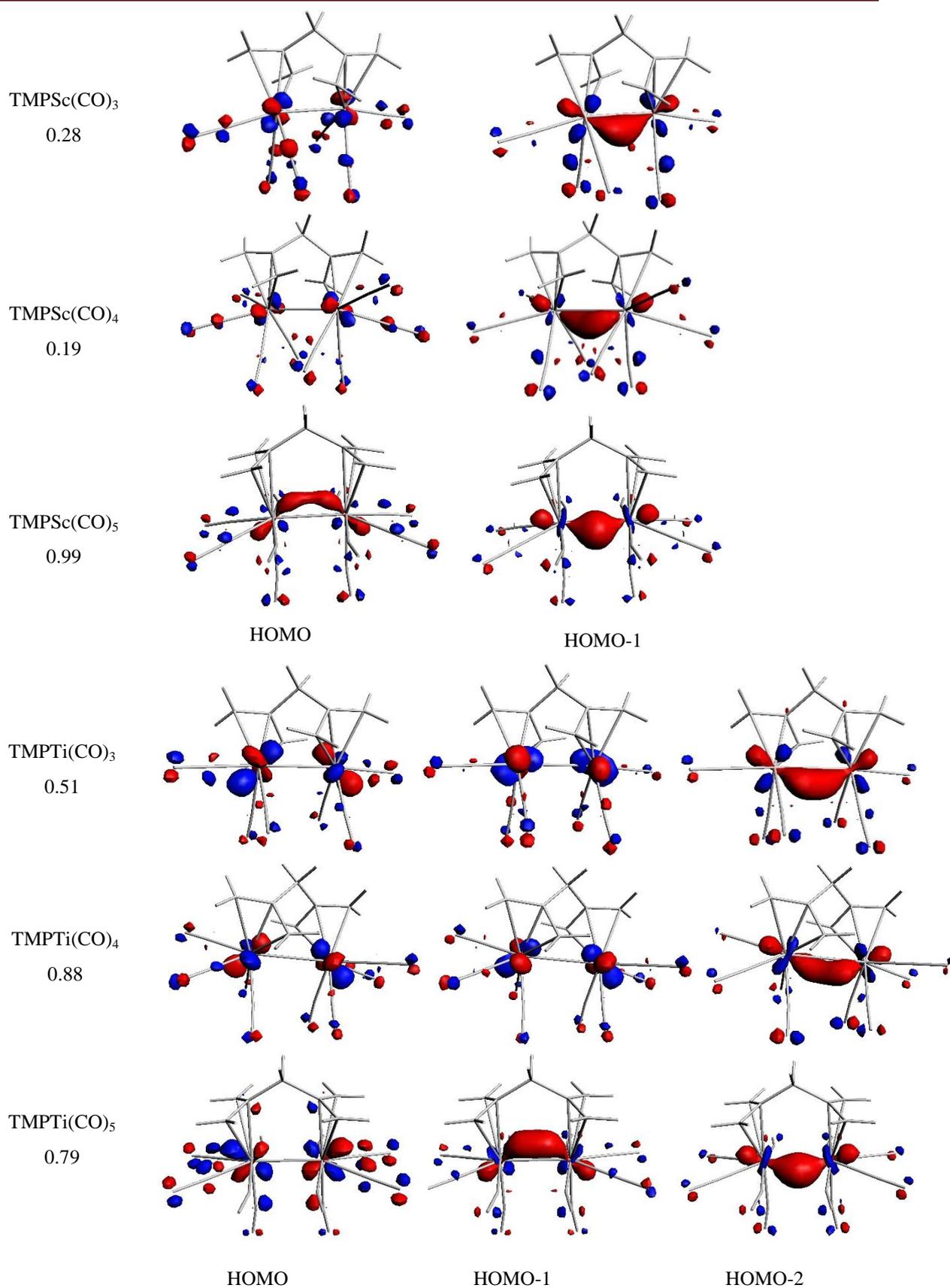


Schéma1 : Les Orbitales moléculaires pour les complexes TPM2(CO)_n

(M=Sc,Ti) (n= 3, 4,5)

0,61, alors que ces distances augmentent à l'état triplet donnant lieu à des centres métalliques Ti(I) ayant une configuration 14-EVM en considérant une liaison simple Ti-Ti de 2.891 Å avec un indice de Wiberg de 0,27. De même pour les structures de symétrie C_s qui correspondent à des minimums de l'énergie, mais calculées moins stables que celles de symétrie C_2 comme montré sur le Tableau 7.

Les complexes (TMB) M_2 (CO) n (M = Sc, Y, T, Zr et n = 6, 8, 10)

Des optimisations de géométries ont été effectuées sur les complexes (TMB) Sc_2 (CO) n (n = 6, 8, 10) en symétries C_{2v} , C_s et C_2 , seules celles qui correspondent à C_s et C_2 sont discutées, puisque celles relatives à la symétrie C_{2v} sont situées à hautes énergies. Les données calculées qui sont rassemblées dans le Tableau 9 montrent que la structure (TMB) Sc_2 (CO) $_6$ C_2 à l'état triplet est obtenue en tant que minimum global et plus stable que tous les autres isomères quelque soit la fonctionnelle utilisée, où chaque métal est lié à trois ligands carbonyles porteur chacun de deux électrons et coordonné à une unité allylique d'une façon η^3 . Les quatre électrons π de chaque anion allyle sont délocalisés sur les trois atomes de carbone en référence aux longueurs de liaisons C-C qui se trouvent dans l'intervalle 1.407-1.415 Å correspondant à des ordres de liaisons de 1,5. En plus, la courte distance Sc-Sc de 3.074 Å et l'indice de Wiberg de 0,12 prévoyant la présence d'une liaison simple ; de ce fait, chaque centre métallique se retrouve dans un environnement à 13-EVM. Dans cette structure, la géométrie est distordue de façon à ce que les deux unités allyliques se retrouvent face-face, afin de permettre la formation d'une liaison Sc-Sc. Cependant, la structure de bas spin se trouve à 5,4 (BP86) ou 13,5 kcal/mol (B3LYP) au-dessus de celle à haut spin, en accord avec le faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0,1 eV. Pour les structures optimisées en C_s , elles sont moins stables que celles en C_2 , où on observe un allongement des distances Sc-Sc à 3,245 (S = 0) et à 3,321 Å (S = 1) obtenues en BP86. L'ajout d'un carbonyle à la sphère métallique donne lieu aux complexes (TMB) Sc_2 (CO) $_8$, où la structure de symétrie C_2 correspond aux isomères de plus basses énergies comme montré sur le Tableau 9. En effet, la structure à couche fermée est trouvée comme étant le minimum global présentant un écart énergétique HOMO-LUMO de 0,62 eV, où on remarque que l'allongement de la chaîne ne permet plus un contact direct Sc-Sc, ce qui confère une configuration électronique à 14-EVM. Des tendances comparables sont observées pour les structures (TMB) Sc_2 (CO) $_{10}$, où l'isomère de l'état singulet est obtenu en tant que minimum global et il est calculé plus stable que tous les autres isomères. Chaque métal se retrouve dans une configuration électronique à 16-EVM, en accord avec l'écart énergétique modéré de 0,72 eV. Pour la structure de symétrie C_2 .

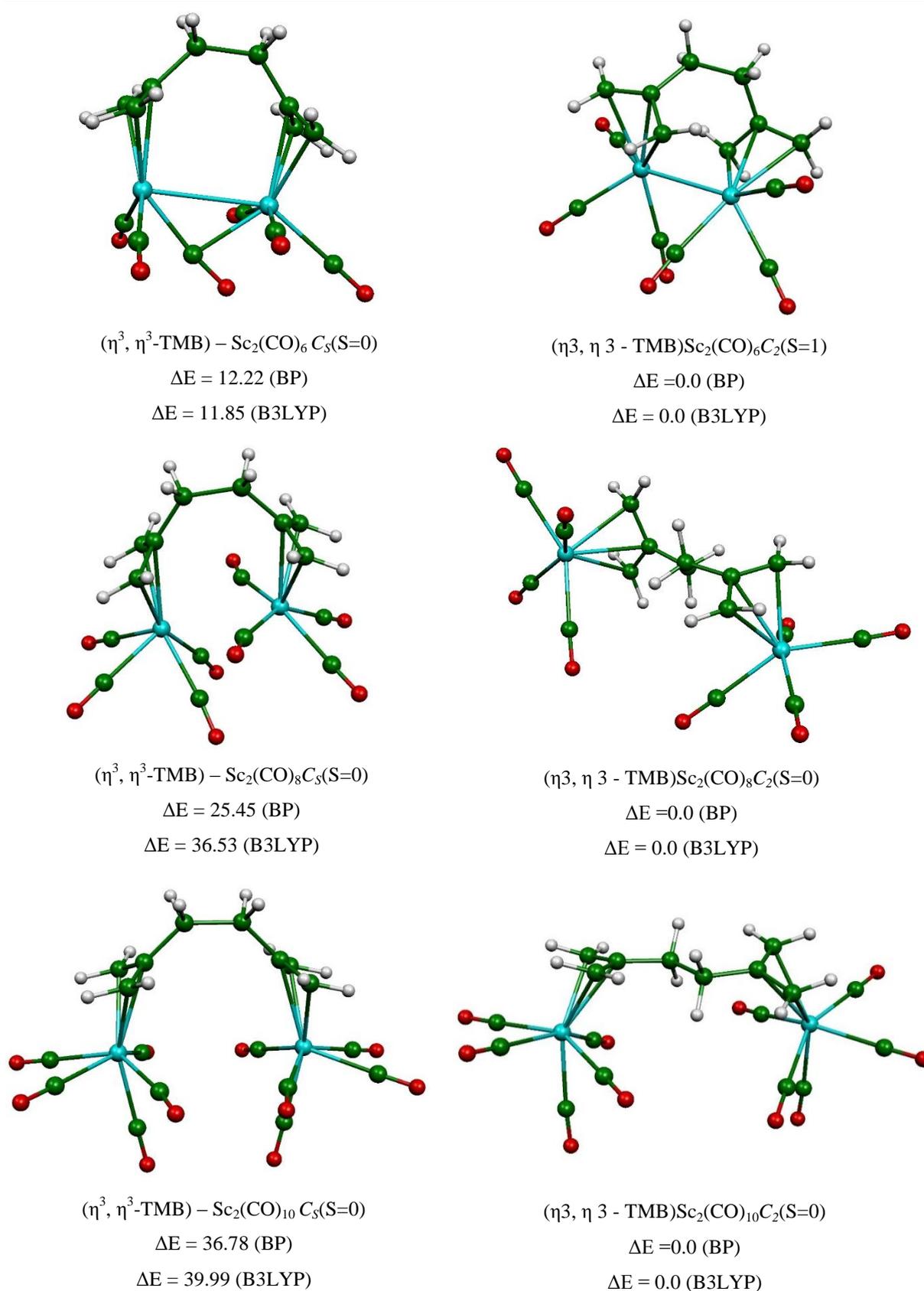


Figure 12 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMB})\text{Sc}(\text{CO})_n$ ($n= 6, 8, 10$)
 Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 9 : Principales données calculées pour les complexes **TMB Sc₂ (CO)_n** (**n= 6, 8, 10**) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TMB)Sc ₂ (CO) ₆				(TMB)Sc ₂ (CO) ₈				(TMB)Sc ₂ (CO) ₁₀			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.933	-	0.074	-	0.155	-	0.62	-	0.562	-	0.73	-
$\Delta E1$	12.22	20.96	5.4	0.00	25.45	24.08	0.00	7.3	36.78	40.92	0.00	11.9
$\Delta E2$	11.85	17.84	13.35	0.00	36.53	34.18	0.00	14.2	39.99	50.67	0.00	19.68
M-M	3.245	3.321	3.034	3.074	3.393	3.455	7.134	6.813	5.274	4.426	7.089	6.664
	Liaison moyenne Sc-C (Allyle)											
	2.497	2.457	2.499	2.491	2.535	2.538	2.454	2.451	2.514	2.554	2.499	2.528
	Liaison moyenne Sc-C' (Allyle)											
	2.508	2.491	2.499	2.491	2.464	2.453	2.454	2.451	2.513	2.555	2.499	2.528
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.407	1.410	1.414	1.415	1.406	1.408	1.409	1.408	1.409	1.407	1.406	1.405
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.407	1.408	1.414	1.415	1.408	1.408	1.409	1.408	1.409	1.407	1.406	1.405
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.535-1.533	1.534-1.532	1.530	1.530	1.539-1.527	1.542-1.527	1.523	1.522	1.539	1.536-1.537	1.525	1.526
C ₄ -C ₅	1.582	1.585	1.535	1.537	1.589	1.588	1.535	1.535	1.594	1.584	1.528	1.530
Dihedral 2-3-4-2'	-	-	9.4	9.9	-	-	10.4	5.4	-	-	7.6	3.2
Angle de valence 2-3-4	-	-	118.6	118.9	-	-	116.7	116.5	-	-	116.5	116.6

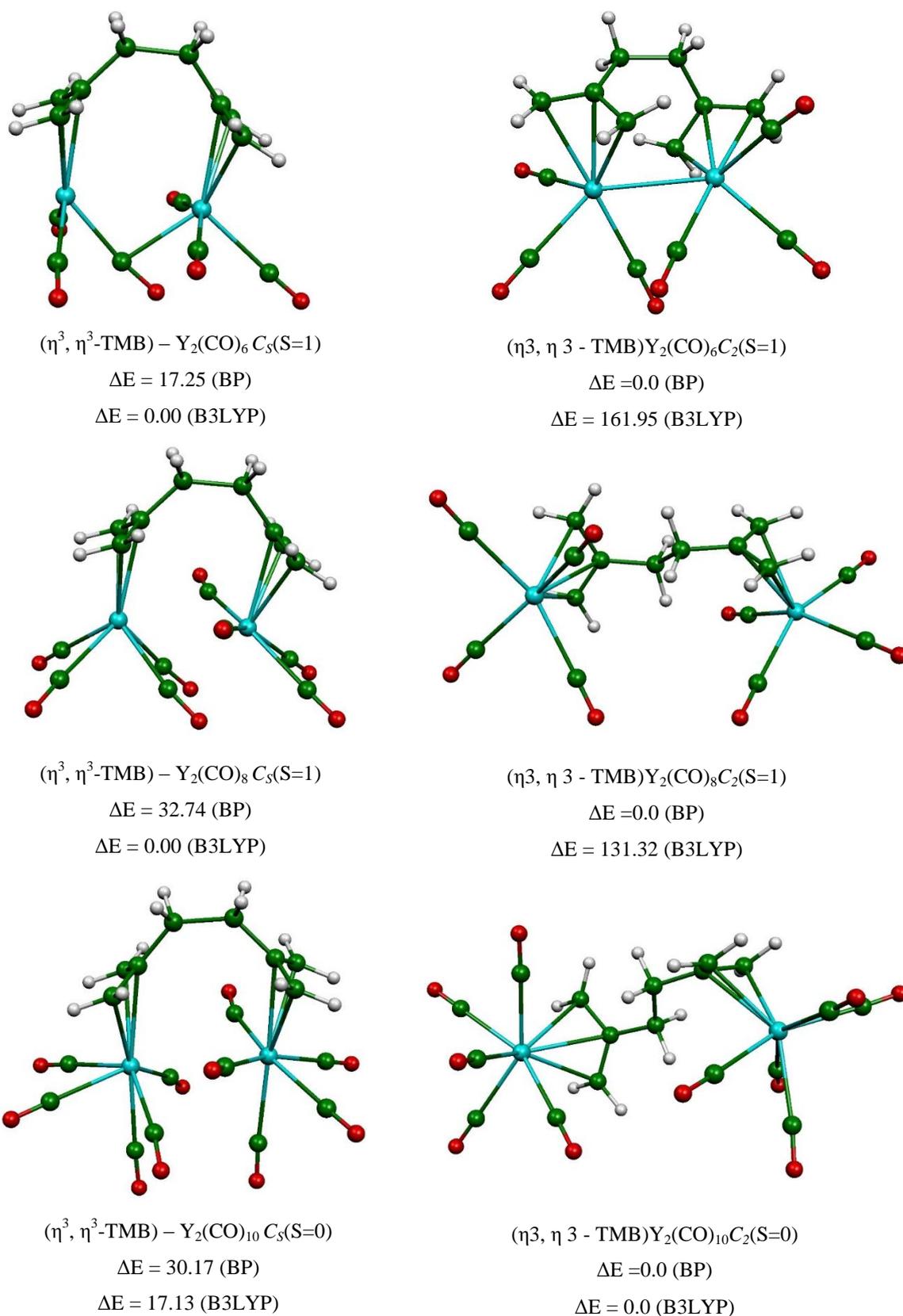


Figure 13 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMB})\text{Y}(\text{CO})_n$ ($n= 6, 8, 10$)
 Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 10 : Principales données calculées pour les complexes **TMB Y₂ (CO)_n** (n= 6, 8, 10) au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TMB)Y ₂ (CO) ₆				(TMB)Y ₂ (CO) ₈				(TMB)Y ₂ (CO) ₁₀			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
hapticité et symétrie moléculaire	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) Cs (S = 1)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 0)	($\eta^3-\eta^3$) C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.963	-	0.089	-	0.462	-	0.693	-	0.612	-	0.668	-
$\Delta E1$	9.53	17.25	4.52	0.00	30.3	32.74	14.89	0.00	30.17	35.79	0.00	11.55
$\Delta E2$	172.81	0.00	172.57	161.95	166.43	0.00	144.90	131.32	17.13	//////	0.00	35.74
M-M	3.493	3.563	3.307	3.293	3.526	3.602	7.263	3.446	3.772	4.282	7.363	7.437
	Liaison moyenne Y-C (Allyle)											
	2.659	2.649	2.663	2.664	2.681	2.687	2.611	2.723	2.690	2.700	2.648	2.672
	Liaison moyenne Y-C' (Allyle)											
	2.667	2.625	2.663	2.664	2.662	2.616	2.611	2.723	2.741	2.699	2.648	2.672
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.407	1.409	1.415	1.415	1.410	1.408	1.408	1.410	1.407	1.408	1.407	1.406
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.409	1.411	1.415	1.415	1.407	1.409	1.408	1.410	1.407	1.408	1.407	1.406
C ₂ -C ₄ (C ₂ '-C ₅)	1.533-1.537	1.536-1.533	1.532	1.532	1.542-1.532	1.541-1.531	1.523	1.527	1.530-1.545	1.536	1.523	1.525
C ₄ -C ₅	1.582	1.586	1.536	1.537	1.592	1.588	1.534	1.544	1.591	1.583	1.534	1.537
Dihedral 2-3-4-2'	-	-	61.2	62.2	-	-	9.5	64.4	-	-	7.00	11.2
Angle de valence 2-3-4	-	-	119.0	119.7	-	-	116.6	116.4	-	-	116.26	116.5

les atomes du ligand TMB appartiennent à un plan, par contre pour celle de symétrie C_s , les atomes de carbone tendent à se cycliser comme montré sur la Figure 12.

Les complexes $(TMB)Y_2(CO)_6$ adoptent des structures comparables à celles de $(TMB)Sc_2(CO)_6$ en terme de mode de coordination entre les fragments métalliques $Y(CO)_3$ et le ligand TMB concernant aussi la liaison métal-métal et que les géométries sont tributaires de la symétrie moléculaire. La structure de symétrie C_2 triplet est obtenue comme le minimum global qui se trouve plus bas en énergie de 4.5, 9,5 et 17.3 kcal/mol que les structures C_2 ($S = 0$), C_s ($S = 0$) et C_s ($S = 1$), respectivement. Pour ce minimum global, le ligand TMB est distordu de façon à ce que les deux fragments $Y(CO)_3$ se rapprochent l'un de l'autre, ainsi permettre la formation d'une liaison simple Y-Y de 3,293 Å pour une valeur de l'indice de Wiberg de 0,11. La représentation des OM de le Schéma 2 montre bien la présence d'une orbitale de type σ liante. Notons que la structure $(TMB)Y_2(CO)_6$ de bas spin présente un écart énergétique HOMO-LUMO très petit de 0,1 eV, ce qui favorise les structures à haut spin. Les géométries optimisées pour les complexes $(TMB)Y_2(CO)_8$ sont représentées sur la Figure 13, elles montrent des ressemblances avec celles du scandium. En effet, la chaîne du ligand TMB dans $(TMB)Y_2(CO)_8$ est plus ouverte comparativement à celles rencontrées pour $(TMB)Y_2(CO)_6$ qui conduit à un éloignement des deux fragments $Y(CO)_4$. D'une manière surprenante, la géométrie du complexe $(TMB)Y_2(CO)_{10}$ est totalement différente de celle de $(TMB)Sc_2(CO)_{10}$, où un des deux fragments $Y(CO)_5$ se déplace à l'extérieur du ligand TMB en évitant leurs interactions. La structure $(TMB)Y_2(CO)_{10}$ présente un écart énergétique HOMO-LUMO modéré de 0,67 eV, où les cations métalliques Y(I) ont une configuration électronique à 16-EVM.

Les géométries optimisées des complexes $(TMB)M_2(CO)_{10}$ ($M = Ti, Zr$) sont plus stables à l'état triplet en symétrie C_2 . Le Tableau montre que les structures à couche fermée sont situées à hautes énergies indépendamment de la symétrie, du nombre de ligands lié aux métaux et de la fonctionnelle utilisée. Aussi, les structures à haut spin correspondent aux couches fermées présentent des écarts énergétiques très petits favorisant ainsi les structures triplet plutôt que singulet. Parmi les complexes $(TMB)Ti_2(CO)_n$, seuls ceux des $(TMB)Ti_2(CO)_3$ présentent des liaisons simples Ti-Ti, où la plus courte de 2,723 Å correspond à la structure triplet de symétrie C_2 , corroborée par une valeur de l'indice de Wiberg de 0,20, alors que cette distance augmente pour la structure de l'état singulet donnant lieu à des centres métalliques Ti(I) ayant une configuration 14-EVM en considérant une liaison simple Ti-Ti de 2.891 Å avec un indice de Wiberg de 0,27.

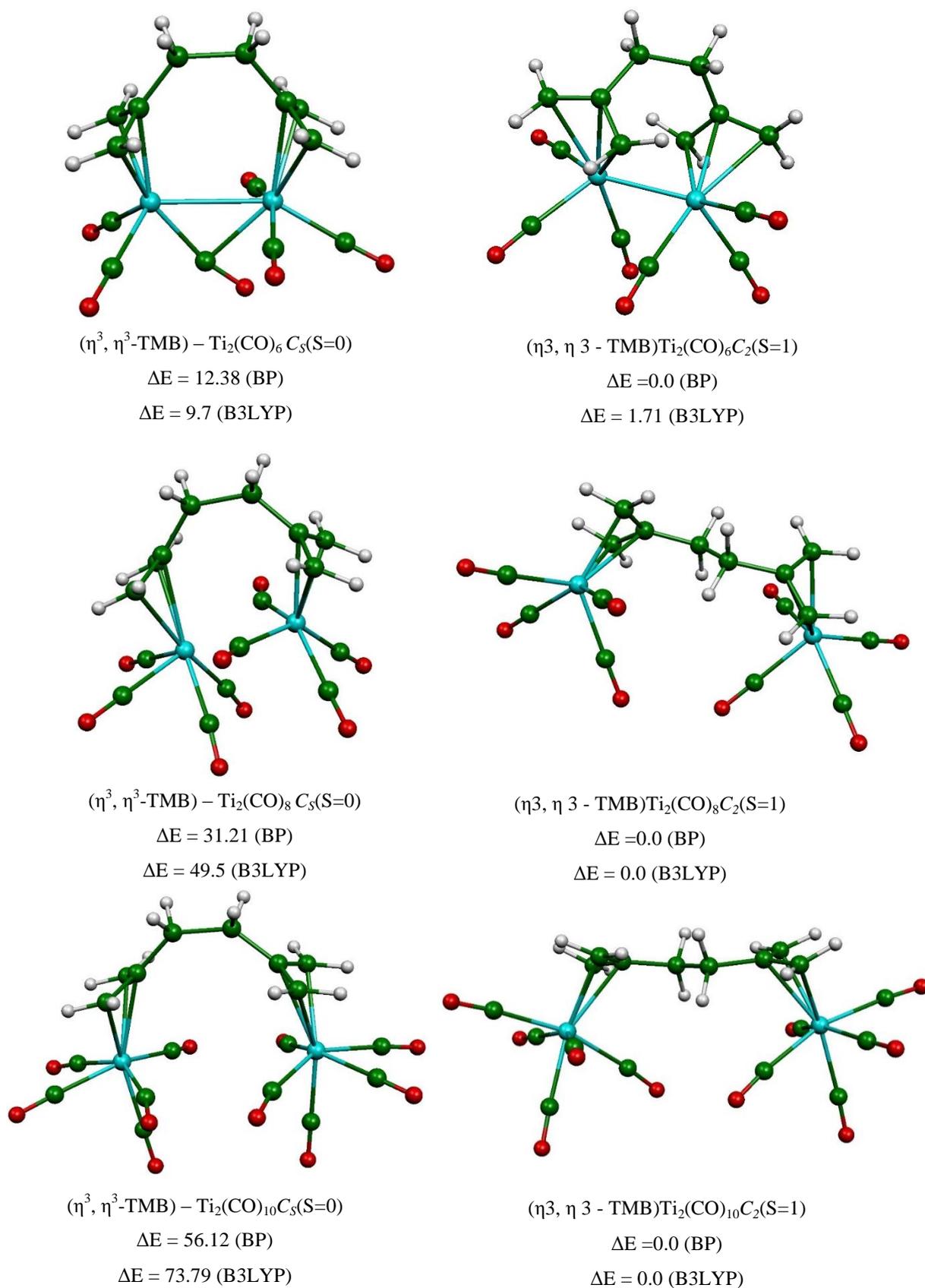


Figure 14 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMB})\text{Ti}(\text{CO})_n$ ($n=6, 8, 10$)

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 11 : Principales données calculées pour les complexes **TMB Ti₂ (CO)_n(n= 6, 8, 10)** au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TMB)Ti ₂ (CO) ₆				(TMB)Ti ₂ (CO) ₈				(TMB)Ti ₂ (CO) ₁₀			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
haptacité et symétrie moléculaire	(η^3 - η^3) C _s (S = 0)	(η^3 - η^3) C _s (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) C _s (S = 0)	(η^3 - η^3) C _s (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) C _s (S = 0)	(η^3 - η^3) C _s (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV(eV)	0.488	-	0.471	-	0.58	-	0.036	-	0.150	-	0.018	-
$\Delta E1$	12.38	17.25	1.51	0.00	31.21	40.93	7.37	0.00	56.12	52.72	6.57	0.00
$\Delta E2$	9.7	11.29	0.00	1.71	49.5	53.27	18.99	0.00	73.79	59.13	18.3	0.00
M-M	2.928	3.21	2.891	2.723	3.035	3.341	6.556	6.74	5.387	5.754	6.978	6.995
	Liaison moyenne Ti-C (Allyle)											
	2.421	2.425	2.379	2.413	2.553	2.539	2.357	2.359	2.497	2.495	2.448	2.451
	Liaison moyenne Ti-C' (Allyle)											
	2.317	2.382	2.379	2.413	2.331	2.347	2.357	2.359	2.497	2.496	2.448	2.451
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.407	1.406	1.415	1.414	1.407	1.408	1.409	1.409	1.407	1.408	1.409	1.408
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.421	1.411	1.415	1.414	1.409	1.409	1.409	1.409	1.407	1.408	1.409	1.408
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.527-1.531	1.530-1.537	1.528	1.527	1.545-1.523	1.548-1.524	1.521	1.522	1.539	1.542	1.526	1.527
C ₄ -C ₅	1.578	1.581	1.541	1.533	1.590	1.588	1.533	1.533	1.595	1.605	1.530	1.530
Dihedral 2-3-4-2'	-	-	22.1	21.7	-	-	2.6	6.7	-	-	12.4	11.2
Angle de valence 2-3-4	-	-	118.8	117.8	-	-	116.4	116.4	-	-	116.3	116.3

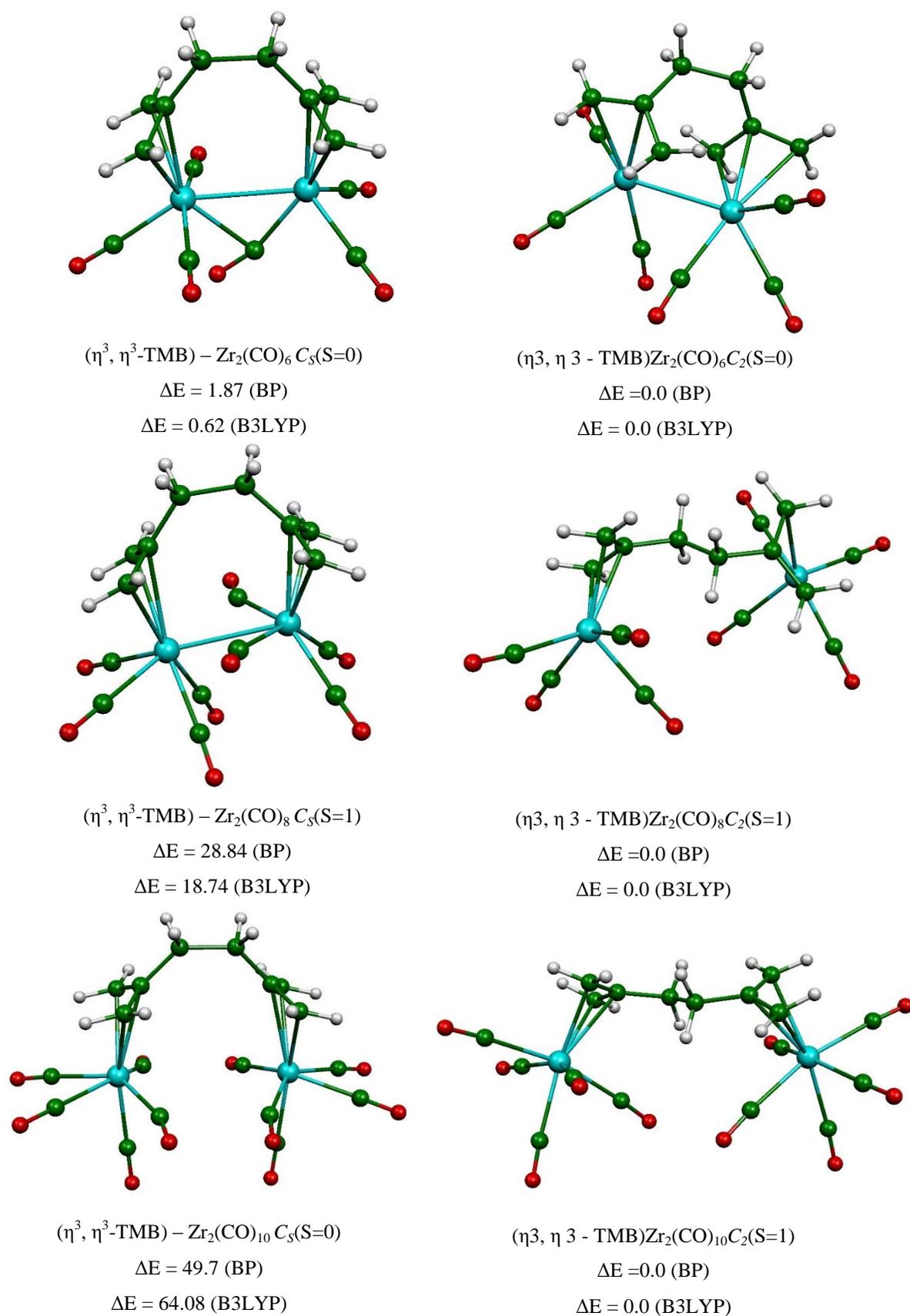


Figure 15 : Structures optimisées pour les complexes $(\text{TMB})\text{Zr}(\text{CO})_n$ ($n = 6, 8, 10$)

Les énergies relatives ΔE entre les isomères sont données en kcal/mol

Tableau 12 : Principales données calculées pour les complexes **TMB Zr₂ (CO)_n (n= 6, 8, 10)** au moyen de la fonctionnelle BP86. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86) et $\Delta E2$ (B3LYP) entre les isomères sont données en Kcal/mol.

	(TMB)Zr ₂ (CO) ₆				(TMB)Zr ₂ (CO) ₈				(TMB)Zr ₂ (CO) ₁₀			
	NTE = 24				NTE = 28				NTE = 32			
hapticité et symétrie moléculaire	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)	(η^3 - η^3) Cs (S = 0)	(η^3 - η^3) Cs (S = 1)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 0)	(η^3 - η^3) C ₂ (S = 1)
Ecart HO-BV (eV)	0.715	-	0.483	-	0.623	-	0.020	-	0.296	-	0.011	-
$\Delta E1$	1.87	9.81	0.00	3.45	17.87	28.84	6.54	0.00	49.7	47.44	5.86	0.00
$\Delta E2$	0.62	3.86	0.00	5.52	149.69	18.74	14.64	0.00	64.08	///////	14.86	0.00
M-M	3.111	3.315	3.107	3.106	3.118	3.21	6.647	6.663	4.98	5.115	7.117	7.087
	Liaison moyenne Zr-C (Allyle)											
	2.559	2.56	2.541	2.555	2.665	2.628	2.534	2.539	2.635	2.678	2.575	2.575
	Liaison moyenne Zr-C' (Allyle)											
	2.477	2.561	2.541	2.555	2.48	2.543	2.534	2.539	2.632	2.562	2.575	2.575
	Liaison moyenne C-C (Allyle)											
	1.408	1.407	1.418	1.416	1.407	1.409	1.408	1.408	1.407	1.409	1.410	1.409
	Liaison moyenne C'-C' (Allyle)											
	1.421	1.412	1.418	1.416	1.412	1.412	1.408	1.408	1.407	1.411	1.410	1.409
C ₂ -C ₄ (C ₂ -C ₅)	1.531-1.533	1.530-1.539	1.530	1.528	1.540-1.525	1.543-1.532	1.522	1.522	1.536-1.535	1.550-1.531	1.525	1.524
C ₄ -C ₅	1.581	1.582	1.542	1.537	1.588	1.590	1.537	1.535	1.586	1.598	1.530	1.529
Dihedral 2-3-4-2'	-	-	57.6	60.9	-	-	1.6	0.2	-	-	14.7	13.1
Angle de valence 2-3-4	-	-	119.7	119	-	-	115.7	116	-	-	116.9	117

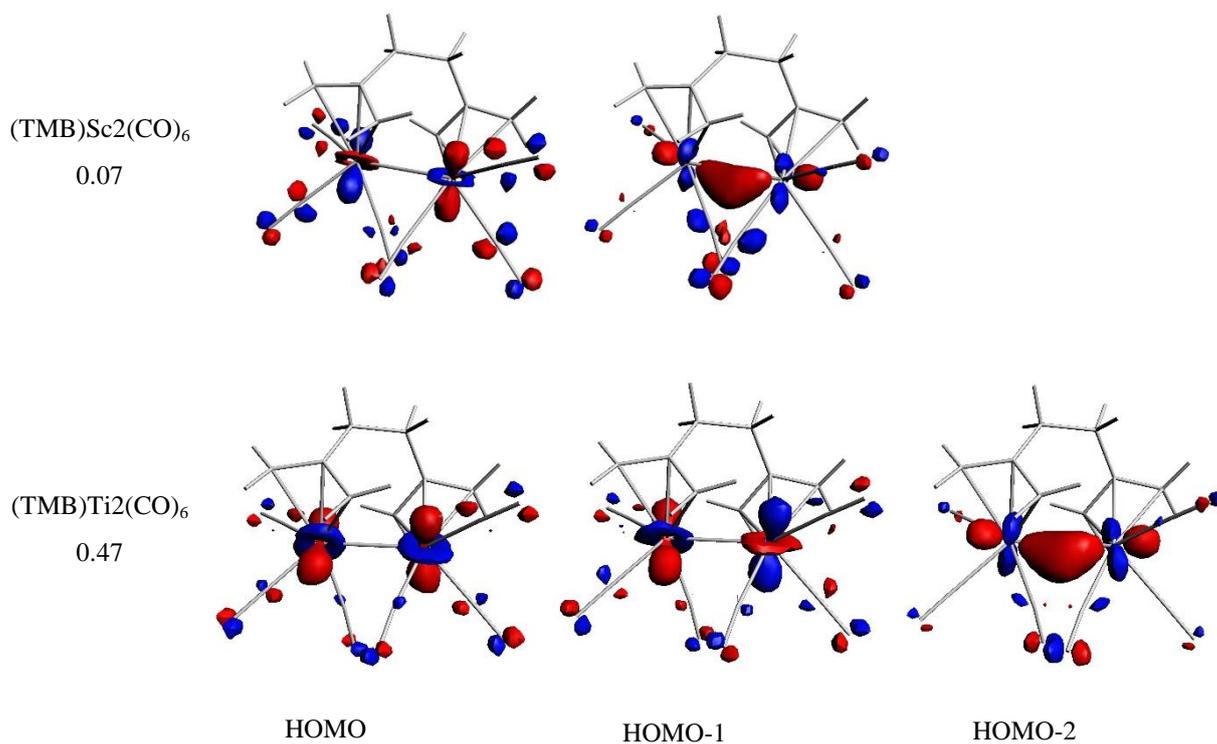


Schéma2 : Les Orbitales moléculaires pour les complexes TPM2(CO)₃
(M=Sc,Ti)

De même pour les structures de symétrie C_s qui correspondent à des minimums de l'énergie, mais calculées moins stables que celles de la symétrie C_2 comme montré sur le Tableau 9.

Conclusion

Cette partie a été consacrée à la chimie de coordination des ligands constitués de groupes allyles, en l'occurrence les ligands TME, TMP et TMB, où nos résultats ont que les groupes allyles se comporte comme unité anionique avec quatre électrons π et se coordonnant toujours en η^3 au métal-carbonylé, contrairement au cas du métal-cyclopentadiényle où il y a présence d'un mode de coordination η^4 . D'une manière surprenante pour le TMP, l'augmentation du nombre de carbonyles et l'allongement de la chaîne devrait conduire à des espèces sans liaisons métal-métal, alors c'est le contraire qui s'est produit, où on assiste à des complexes à 18-EVM ayant des gaps significatifs et des liaisons courtes. Il a été démontré aussi que la symétrie moléculaire joue un rôle très important et influe sur la structure moléculaire et la structure électronique des complexes étudiés.

Références

1. Wilke, G.; Bogdanov, B.; Hardt, P.; Heimbach, P.; Keim, W.; Kroner, M.; Oberkirch, W.; Tanaka, K.; Steinrueck, E.; Walter, D.; Zimmermann, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1966, 5, 151.
2. Clarke, H. L. *J. Organomet. Chem.* 1974, 80, 369.
3. Clarke, H. L.; Fitzpatrick, N. J. *J. Organomet. Chem.* 1972, 40.
4. Aoki, T.; Furusaki, A.; Yujiro Tomiie, Y.; Ono, K.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969, 42, 545.
5. Clarke, H. L. *J. Organomet. Chem.* 1974, 80, 155.
6. (a) Betz, P.; Dohring, A.; Emrich, R.; Goddard, R.; Jolly, P. W.; Kruger, C.; Romao, C. C.; Schonfelder, K. U.; Tsay, Y. H. *Polyhedron* 1993, 12, 2651. (b) Nieman, J.; Pattiasina, J. W.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* 1984, 262, 157. (c) Bogdanovi, B.; Borner, P.; Breil, H.; Hardt, P.; Heimbach, P.; Herrmann, G.; Kaminsky, H. J.; W. Keim, W.; Kröner, M.; Müller, H.; Müller, E. W.; Oberkirch, W.; Schneider, J.; Stedefeder, J.; Tanaka, K.; Weyer, K.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1963, 2, 105. (d) Kurosawa, H. *J. Organomet. Chem.* 1987, 334, 243. (e) Gren, C. K.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W. *Polyhedron* 2006, 25, 286. (f) Ray, B.; Neyroud, T. G.; Kapon, M.; Eichen, Y.; Eisen, M. S. *Organometallics* 2001, 20, 3044. (g) Carlson, C. N.; Smith, J. D.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W.; Young, V. G. *J. Organomet. Chem.* 2003, 683, 191.
7. Bonneman, H.; Grard, C.; Kopp, W.; Pump, W.; Tanaka, K.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 964.
8. Beconsa, J. K.; Job, B. E.; O'Brien, S. J. *Chem. Soc.* 1967, 423.
9. Heck, R. F.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 750.
10. Brown, C. K.; Mowat, W.; Yagupsky, G.; Wilkinson, G. J. *Chem. Soc.* 1971, 850.
11. (a) Bencini, A.; Ciofini, I.; Daul, C. A.; Ferretti, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 11418. (b) Esponda, E.; Adams, C.; Burgos, F.; Chavez, I.; Manriquez, J. M.; Delpech, F.; Castel, A.; Gornitzka, H.; Riviere-Baudet, M.;
12. (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 1996, 96, 759. (b) Belser, P.; Bernhard, S.; Blum, C.; Beyeler, A.; De Cola, L.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 192, 155. (c) De Cola, L.; Belser, P. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 177, 301. (d) Low, P. J.; Roberts, R. L.; Cordiner, R. L.; Hartl, F. J. *Solid State Electrochem.* 2005, 9, 717. (e) Newton, M. D. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 1991, 91, 767. (f) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178, 431. (g) Sarkar, B.; Laye, R. H.; Mondal, B.; Chakraborty, S.; Paul, R. L.; Jeffery, J. C.; Puranik, V. G.; Ward, M. D.; Lahiri, G. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 2097.

13. Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 879
14. Lin, W. B.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* 1997, 16, 2356.
15. Leyendecker, M.; Kreiter, C. G. *J. Organomet. Chem.* 1984, 260, C67.
16. Kerber, R. C.; Miran, M. J.; Waldbaum, B.; Rheingold, A. L. *Organometallics* 1995, 14, 2002.
17. (a) Arce, A. J.; Chierotti, M.; De Sanctis, Y.; Deeming, A. J.; Gobetto, R. *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 3799. (b) Kreiter, C. G.; Kogler, J.; Nist, K. *J. Organomet. Chem.* 1986, 310, 35.

Conclusion générale

La description théorique de la liaison métal-ligand est depuis quelques décennies un véritable défi pour la communauté des chimistes. En effet, le développement des méthodes combiné à celui de la puissance informatique a permis un essor appréciable des résultats théoriques sur de nombreux systèmes d'intérêt chimique qui n'ont pu, jadis, être modélisés. Cependant le questionnement concernant la nature de la liaison chimique et plus particulièrement celle formée par un métal de transition et un ligand est assez ancien. Déjà Roald Hoffmann, précurseur de l'étude théorique de l'interaction métal-ligand, propose dans les années 1975. Des directions de travail sur la compréhension de l'interaction métal-ligand, M-M et sur les rapports existants entre la géométrie des complexes et la nature de ces interactions.

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

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des complexes du ligand indenyle. Les résultats rapportés indiquent que la chimie de coordination de l'indenyl est plus riche et flexible que celle de cyclopentadienyl. L'optimisation de la géométrie complète n'a été réalisée pour tous les isomères de faible énergie de M (indenyl)₂ (M = Sc-Ni, Y-Mo, Re, Ru-Pd). Selon la richesse de la molécule en électron, l'indenyle adopte diverses hapticités, certains d'entre eux impliquant une coordination totale ou partielle du cycle. Nos résultats suggèrent que le choix judicieux des substituants sur les ligands devrait conduire à la stabilisation des coordonnés η⁶. Indenyle est également montré pour être assez souple par rapport à l'état fondamental de spin. Les espèces substituées de fer et de nickel bis-indenyle devraient être caractérisable dans leur état triplet.

Le troisième chapitre a trait à l'étude des complexes triple decker bimétalliques de Cyclooctatetraene (Cot) de type [M(Cp)₂ Cot] [M(Benz)₂ Cot] et sous la forme de deux conformations anti et syn pour les atomes métalliques (M = Sc, Y, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni). L'étude théorique des complexes Triple decker montré que le mode de coordination aux deux atomes métalliques se fait selon la participation des orbitales frontières du ligand. La

communication électronique entre les deux centres métalliques dans l'espèce dinucléaire où la liaison métal-métal est présente, est également à étudier. La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature des liaisons M-L et M-M, qui est confirmé avec l'analyse NBO.

Le quatrième chapitre de ce travail à concerne une étude détaillée des structures électroniques et moléculaires des complexes de types $(CO)_n [(CH)_n M_2]$. Dans cette étude on basant sur la variation de ligand carboxylique et l'augmentation de la chaîne carbonique pour y avoir l'influence de la longueur de chaîne sur la liaison M-M, tant que les métaux utilisés déficitaires en électrons tel que Sc, Y et Ti, Zr. Sachant qu'on a utilisé les complexes TME (tetramethylethyl) au premier temps.

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

Cite this: DOI: 10.1039/c3nj00196b

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

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

Received (in Montpellier, France)

20th February 2013,

Accepted 23rd April 2013

DOI: 10.1039/c3nj00196b

www.rsc.org/njc

1. Introduction

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

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

2. Preliminary considerations

2.1 Electron counting formalism

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

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

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

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

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

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

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

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

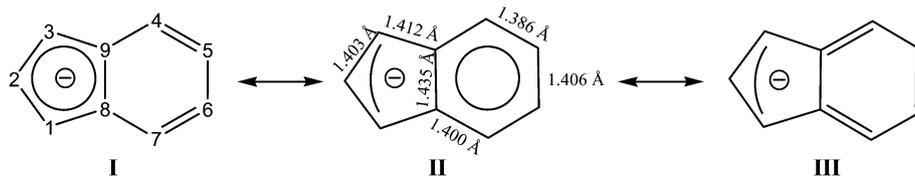


Fig. 1 Lewis canonical structures of the indenyl anion with the atom labeling used throughout this paper. The optimized bond distances of the free indenyl anion are also reported.

2.2 The free indenyl anion

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

3. Results and discussion

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

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

3.1 TNE = 20 and 21

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

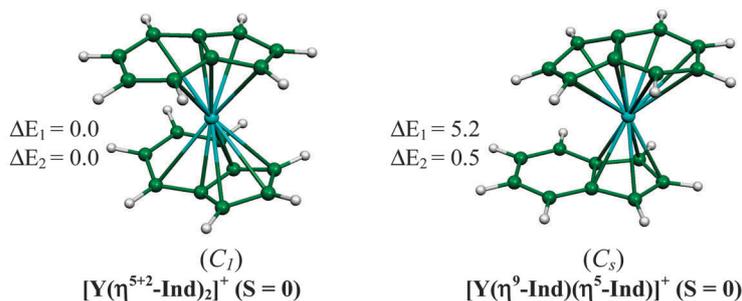
noteworthy to mention that in azulene coordination chemistry, related η^{5+1} and η^{7+2} modes have been characterized¹¹ and predicted,^{2b} respectively. In this situation, each indenyl anion can be represented by the Lewis formula III in Fig. 1, thus formally donating 8 electrons to the d^0 metal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

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

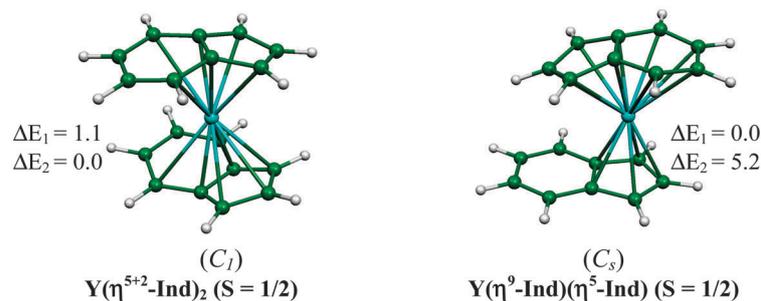
3.2 TNE = 22

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

TNE = 20



TNE = 21



TNE = 22

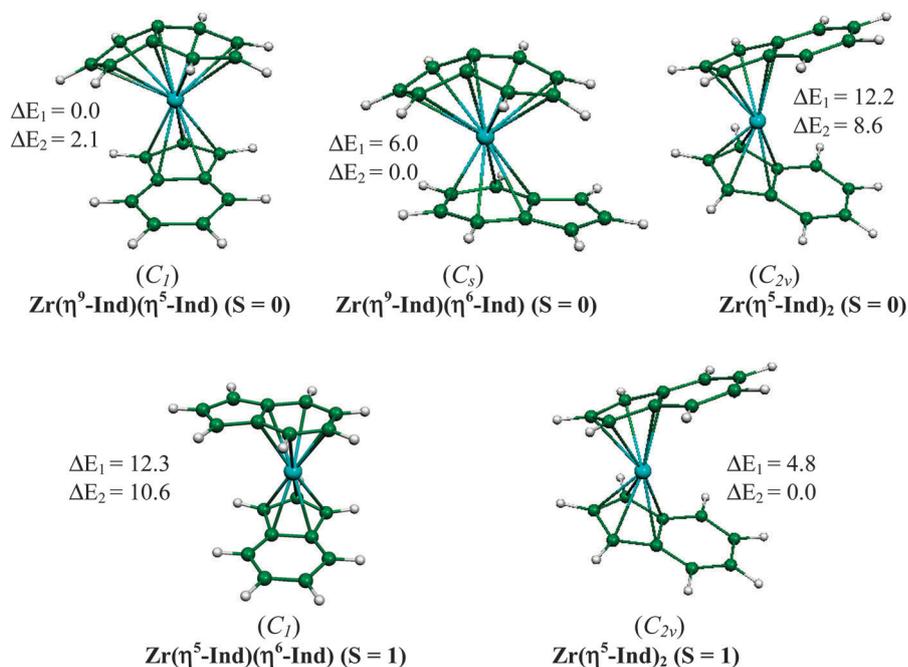


Fig. 2 Optimized molecular structures of the $Y(\text{Ind})_2^+$, $Y(\text{Ind})_2$ and $Zr(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

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

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

3.3 TNE = 23

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

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

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

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

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

3.4 TNE = 24

Whereas Cr(Ind)₂ is unstable with respect to dimerization,¹³ the permethylated derivative has been isolated⁷ and a substantial number of various substituted chromium bis-indenyl complexes have been subsequently characterized by Hanusa and collaborators.^{4a-c,5a}

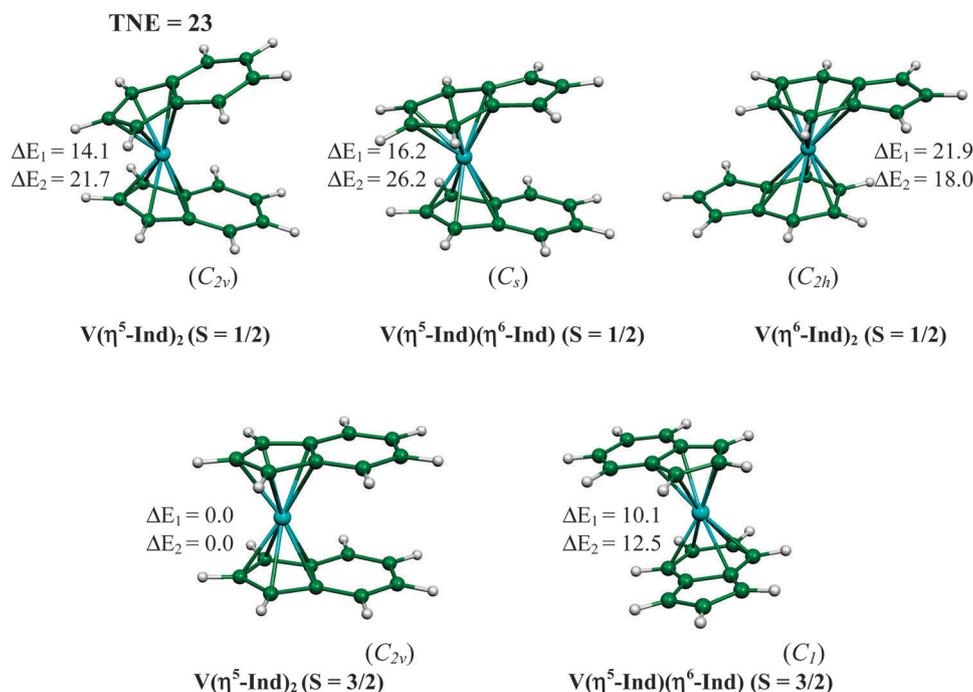


Fig. 3 Optimized molecular structures of the $V(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

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

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

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

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

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

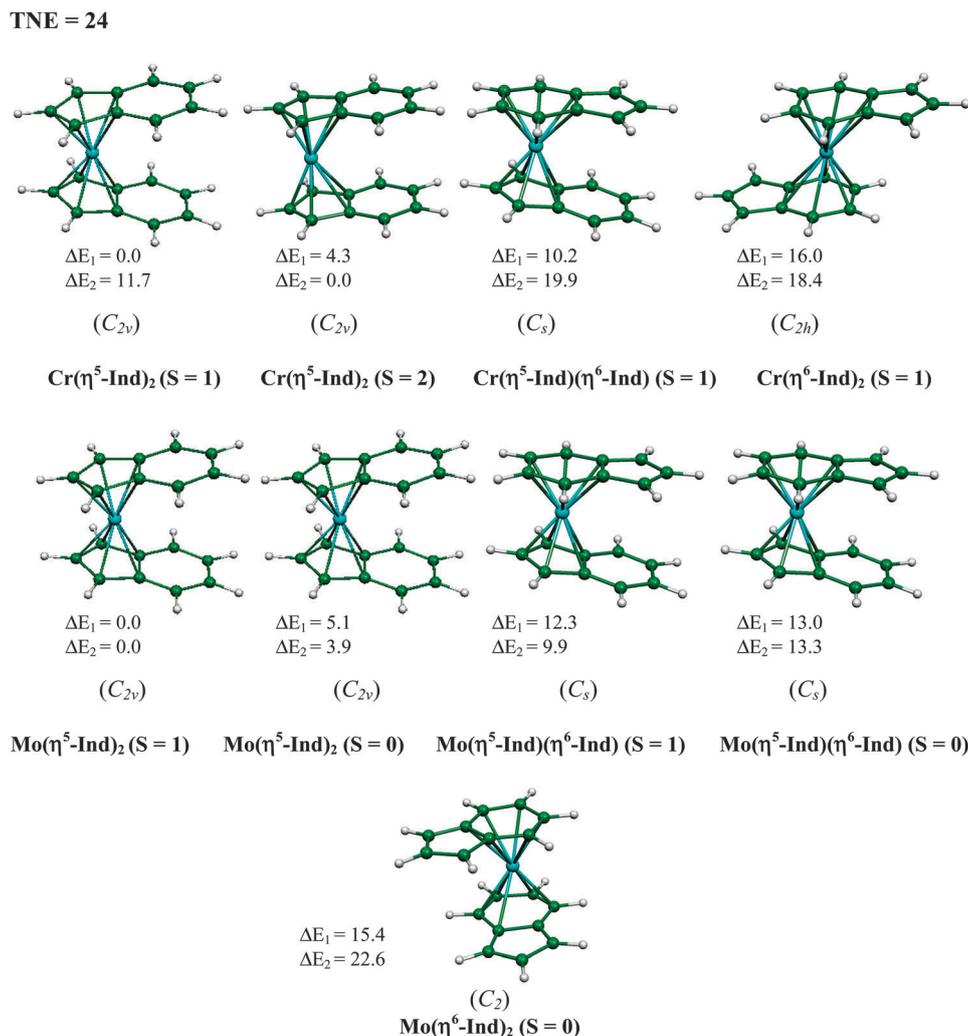
**Fig. 4** Optimized molecular structures of the $\text{Cr}(\text{Ind})_2$ and $\text{Mo}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

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

	M–C(η^5 -Ind)	M–C(η^6 -Ind)
Cr(η^5 -Ind) ₂ ; $S = 1$ (C_{2v})	2.224 [2.132–2.317]	
Cr(η^5 -Ind) ₂ ; $S = 2$ (C_{2v})	2.400 [2.264–2.554]	
Cr(η^5 -Ind)(η^6 -Ind); $S = 1$ (C_s)	2.239 [2.157–2.326]	2.242 [2.196–2.319]
Cr(η^6 -Ind) ₂ ; $S = 1$ (C_{2h})		2.260 [2.214–2.332]
Mo(η^5 -Ind) ₂ ; $S = 1$ (C_{2v})	2.374 [2.282–2.472]	
Mo(η^5 -Ind) ₂ ; $S = 0$ (C_{2v})	2.340 [2.291–2.403]	
Mo(η^5 -Ind)(η^6 -Ind); $S = 1$ (C_s)	2.388 [2.311–2.472]	2.370 [2.311–2.447]
Mo(η^5 -Ind)(η^6 -Ind); $S = 0$ (C_s)	2.379 [2.329–2.448]	2.354 [2.329–2.373]
Mo(η^6 -Ind) ₂ ; $S = 0$ (C_2)		2.342 [2.215–2.425]

lying ~ 4 kcal mol⁻¹ below the corresponding singlet. Low energy isomers **Mo**(η^5 -Ind)(η^6 -Ind) ($S = 0$ and 1) and **Mo**(η^6 -Ind)₂ ($S = 0$) appear also at rather low energy.

3.5 TNE = 25

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

the **Re**(η^5 -Ind)₂ type, but isomers of type **Re**(η^5 -Ind)(η^6 -Ind) are close in energy.

3.6 TNE = 26

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

TNE = 25

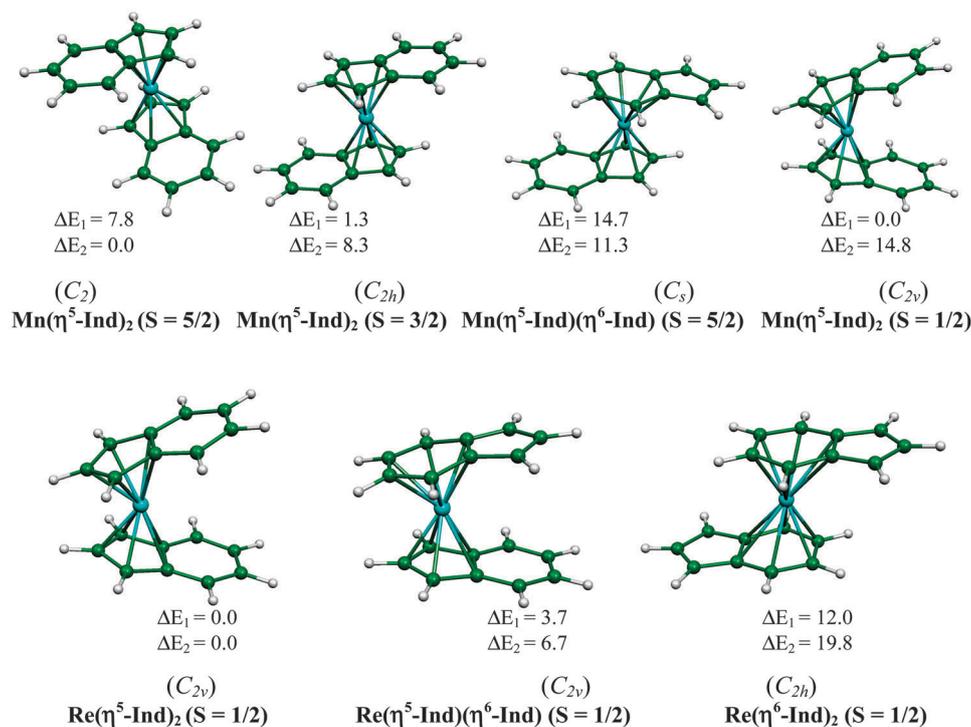
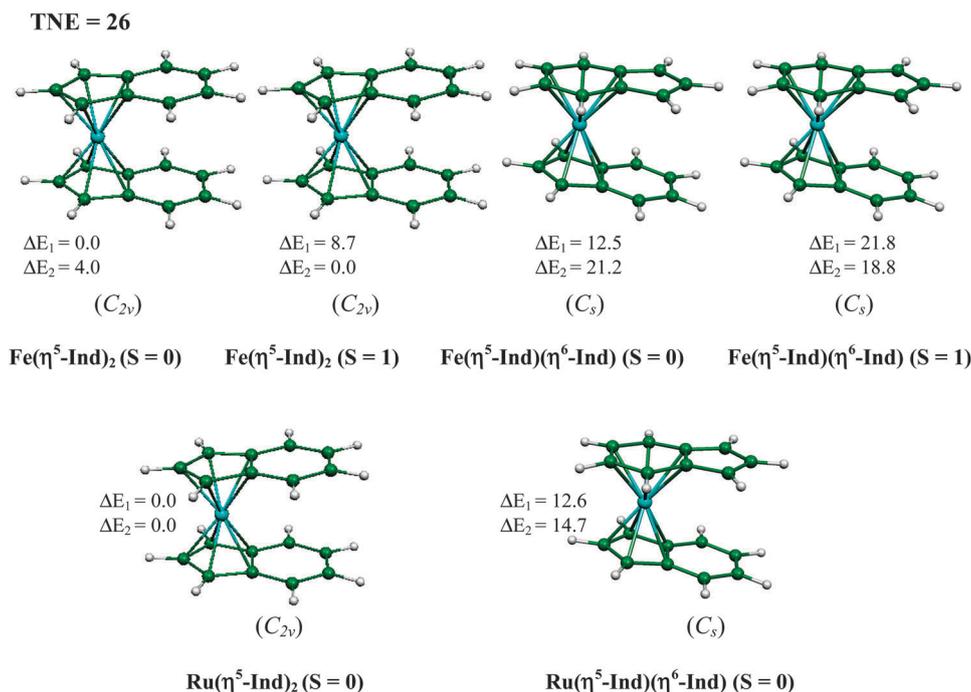
**Fig. 5** Optimized molecular structures of the Mn(Ind)₂ and Re(Ind)₂ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

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

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

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

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

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

3.7 TNE = 27

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

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

3.8 TNE = 28

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

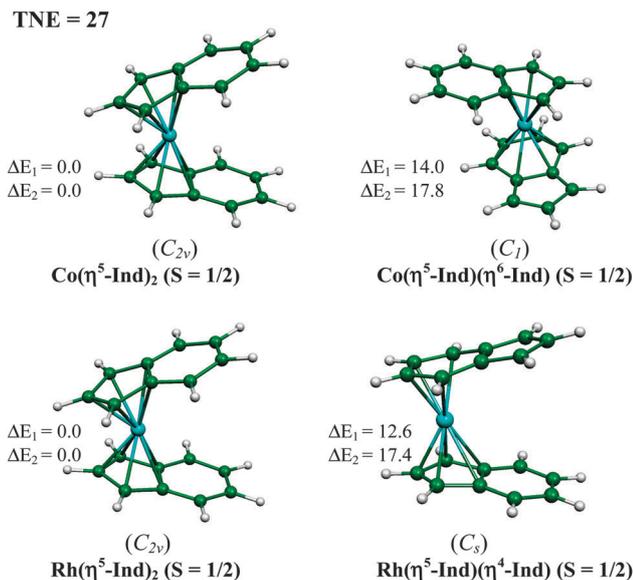


Fig. 7 Optimized molecular structures of the $\text{Co}(\text{Ind})_2$ and $\text{Rh}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

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

4. Conclusion

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

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

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

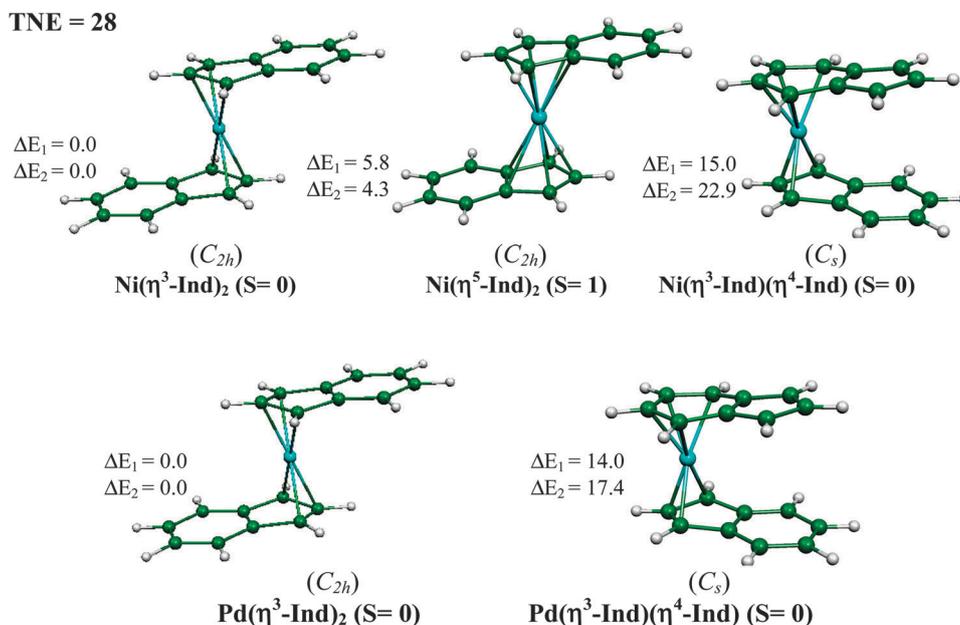


Fig. 8 Optimized molecular structures of the $\text{Ni}(\text{Ind})_2$ and $\text{Pd}(\text{Ind})_2$ isomers of lowest energy. ΔE_1 and ΔE_2 are their relative energies obtained from BP86 optimizations and the corresponding B3LYP single-point calculations, respectively (see Computational details).

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

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

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

5. Computational details

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

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

Acknowledgements

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

References

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

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

Cette thèse présente une étude théorique au niveau DFT des structures électroniques et moléculaires des complexes bimétalliques synthétisées et hypothétiques. Après une introduction générale aux méthodes de chimie théorique employées pour traiter la relation entre le compte électronique, le mode de coordination des complexes bimétalliques.

Les ligands indényle et cyclooctatetraene sont riches en électrons, se sont révélés être de très bons candidats en chimie de coordination. Par notre étude théorique effectuée sur les complexes $M(\text{Indényle})_2$ et $\text{Cot}(\text{MCp})_2$, nous avons montré la flexibilité de ces ligands et leur adaptabilité aux besoins électroniques des différents métaux. 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 différents modes de coordination. La chimie des complexes binucléaires, quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auquel des propriétés magnétiques sont souvent associées.

Le tetramethyleneethane (TME) dérivé carbonyle de fer est connu depuis longtemps, notre étude a montré que le groupe allyle des ligands TME, TMP et TMB se comporte comme unité anionique avec quatre électrons p et se coordonnant toujours en η^3 au métal-carbonylé, contrairement au cas du métal-cyclopentadiényle où il y a présence d'un mode de coordination η^4 . D'une manière surprenante pour le TMP, l'augmentation du nombre de carbonyles et l'allongement de la chaîne devrait conduire à des espèces sans liaisons métal-métal, alors c'est le contraire qui s'est produit, où on assiste à complexes à 18-EVM avec des liaisons courtes. Il a été démontré aussi que la symétrie moléculaire joue un rôle et influe sur la structure moléculaire et la structure électronique des complexes étudiés.

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

Abstract

This memory has a theoretical level DFT study of the electronic and molecular structures of synthesized and hypothetical bimetallic complex. After a general introduction to theoretical chemistry methods used to treat the relationship between the electronic account, mode of coordination bimetallic complex.

Indenyl and cyclooctatetraene ligands are electron rich, why we made a theoretical study of complex $[M(\text{indenyl})]_2$, $\text{Cot}(\text{MCp})_2$ for transition metals. As a result,

the structural chemistry of this family is richer than what we see in the light of the experimental data with different modes of coordination. The chemistry of binuclear complexes, in turn, allows a large number of electronic accounts, with or without metal-metal bond, in which the magnetic properties are often associated.

The tetramethyleneethane (TME) iron carbonyl compound has long been known. Our study in this section is based on the TME first, by increasing the carbon chain with the carbonyl number, to see the relationship between electronic structure and method of TME coordination complexes. and existence Metal-Metal

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

ملخص

نقدم في هذه الرسالة دراسة نظرية باستخدام DFT للبنية الإلكترونية والجزيئية للمعقدات ثنائية المعدن المجربة منها والنظرية. بعد مقدمة عامة لأساليب الكيمياء النظرية المستخدمة لعلاج العلاقة بين البنية الإلكترونية وطرق الربط التناسقي للمعقدات ثنائية المعدن.

الرواق العطرية اندينيل (indenyle) و الحلقة اوكتايتيغان (Cot) غنية بالالكترونات، لهذا الغرض قمنا بدراسة نظرية للمعقدات من النوع $[M(Indényle)_2, Cot (MCp)_2]$ للمعادن الانتقالية. نستنتج ان الكيمياء البنوية لهذه العائلة هو أغنى مما نراه في ضوء البيانات التجريبية مع أنماط مختلفة من الربط التناسقي. في المقابل كيمياء المعقدات ثنائية المعدن تسمح لعدد كبير من الحسابات الإلكترونية مع او دون رابطة معدن - معدن، والتي غالبا ما ترتبط بالخواص المغناطيسية

رباعي ميثل ايثيل (TME) مشتق الكربونيل للحديد معروف منذ القدم. في هذا الجزء دراستنا تعتمد على رباعي ميثاايثيل (TME) أولا ثم قمنا بزيادة سلسلة الكربون مع عدد الكربونيل لمعرفة العلاقة بين البنية الإلكترونية وطرق الربط التناسقي للمعقدات رباعي ميثاايثيل (TME) ووجود الرابطة معدن - معدن