

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI  
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie  
Département des sciences de la matière



N° d'ordre :

N° de série :

**Thèse :**

Présentée par

**M<sup>lle</sup> FADLI Soumia**

Pour obtenir le diplôme de :

**Doctorat**

**Option : Chimie des matériaux et environnement**

**Intitulée :**

***Mode de liaison et propriétés électroniques de complexes  
organométalliques et de clusters métalliques***

*Soutenu le 26/11 /2017 devant la commission de jury*

Mr M. Bouhenguel	Professeur. Université d'Oum el-Bouaghi	Président
Mr M. Merazig	Professeur. Université Constantine 1	Examineur
Mme K. Deramchi	MC. A. ENP-Alger	Examinatrice
Mr B. Zouchoune	Professeur. Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

2016/2017

## *Dédicace*

*Avec une Grande satisfaction et cœur ouvert, je dédie ce travail aux être  
les plus chers au monde mes parents :*

*En premier lieu mon père pour tout ce qu'il a fait de moi, pour son amour,  
son soutien moral et pour toute la confiance qu'il m'a toujours témoignée.  
Spécialement à la femme qui m'aide dans tous mes pats de ma vie, son  
amour, sons encouragements pour compléter mes études, je tu dis c'est  
pour toi*

*Ma chère mère.*

*A mes sœurs : Samra, Ahlem, Nadia, Meriem et la petite Sabrina pour  
les moments agréables à tout instant que l'on passe ensemble.*

*A mes oncles tout particulièrement Hacene et Fouzi et mes tantes*

*A Malek, Islem, Ishak et Loudjaine*

*A mon fiancé Bilel et ma belle-famille.*

*A mes amies et collègues: Ilhem, hadjer, Meriem, Narimene, Amina,  
Souhila, Elatera, Mimi, Youness, Sofiane, Housseem.....etc*

*A la mémoire de de ma très chère amie **NASRJ KAMJIJA***

## Remerciements

*Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné la patience, la volonté et la santé pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, dirigé par Monsieur le Professeur A. Bouchema, au sein du groupe de Chimie Théorique et Modélisation (responsable: Professeur Zouchoune Bachir).*

*Je tiens à remercier le directeur de l'unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale –URCHEMS- dirigé par Monsieur le Professeur Merazig Houcine à l'université de Constantine pour d'avoir accepté de réaliser une grande partie des calculs NBO au sein du groupe de Chimie Théorique.*

*En premier lieu je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Zouchoune Bachir, professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse et surtout pour ses précieuses orientations ainsi que ses conseils qui m'ont permis de découvrir la chimie théorique et la chimie de coordination et qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Bouhenguel Mustafa Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame Deramchi Karima, Maître de Conférences à l'Université d'Alger, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le déplacement à Oum El Bouaghi, pour participer au jury.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Merazig Houcine, Professeur à l'université Mentouri Constantine, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

*J'adresse également mes plus sincères remerciements à mes amies : Ilhem et hadjer, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de cette thèse. Je leurs souhaite une bonne continuation pour la réalisation de leurs thèse de doctorat.*

*Enfin, j'adresse mes remerciements à Mr Zendaoui Saber, à Ababsa Saida, à Zouchoune Fairouz, Mr Zaitar Hichem, à Merzoug Meriem, Bensalem Narimene et Bilel Makhoulf pour les discussions et les échanges constructifs que nous avons eus tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour leurs encouragements.*

*Un grand merci à l'ensemble des personnes du laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux : Lhadj et Safia, qui m'ont apporté leur soutien.*

*Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de*

## Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
HF	Hartree Fock
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
EVM	Electrons de Valence Métallique
BP86	Becke-Perdew 86
mPW1PW91	Perdew–Wang exchange functional and Perdew–Wang’s 91 gradient-correlation functional
ZORA	Zero Ordre Relativistic Approximation
LDA	Local density approximation
GGA	Gradient generalized approximation
LSD	Local spin density
Pyr	Ligand pyrène
Benz	Ligand benzène
PSEP	Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory
NBO	Natural Bond orbital
WBI	Wiberg Bond Index
SA	Spin-Symmetry Adapted
BS	Broken Symmetry

## Sommaire

Remerciements .....	
Abréviations .....	
Introduction générale.....	1
Références .....	3

### Chapitre I:

#### Effets des ligands $L_3$ donneur à six électrons sur les clusters triangulaires $Cp_3M_3$ : structure électronique et analyse de liaison

Introduction .....	4
I. La chimie des clusters.....	4
I.1. Définition des clusters.....	4
I.2. Clusters de métaux de transition .....	5
I.3. Les ligands .....	8
II. Les conditions de stabilité d'un système chimique .....	8
II.1. Le principe de la couche fermée .....	8
II.2. La règle des 18 électrons .....	10
II.3. Exemples de comptage électronique dans les clusters organométalliques .....	12
II.4. La théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres PESP .....	13
III. Structures moléculaires .....	14
III.1. Clusters à 48-EVM.....	15
III.1.1. $Cp_3Co_3L_3 / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	15
III.2. Clusters aux EVM > 48 (50) .....	19
III.2.1. $[Cp_3Ni_3L_3]^+ / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	19
III.2.2. $[Cp_3Co_3L_3]^2- / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	20
III.2.3. $Cp_3CoNi_2L_3 / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	21
III.3. Clusters aux EVM < 48 (36-46).....	28
III.3.1. $[Cp_3Co_3L_3]^2+ / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	28
III.3.2. $[Cp_3Fe_3L_3]^+ / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	29
III.3.3. $Cp_3Mn_3L_3 / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	31
III.3.4. $[Cp_3Cr_3L_3]^+ / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	37
III.3.5. $Cp_3V_3L_3 / [L_3 = (\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ .....	38
IV. Analyse orbitale .....	43
Conclusion.....	50
Détail des calculs.....	51
Références .....	52

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

#### Chapitre II: -Partie A-

#### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires non substitués de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

Introduction .....	56
I. La molécule de pyrène libre.....	56
II. Complexes $M_4(\text{Pyrène})_2$ .....	59
II.1. Modèle du titane .....	62
II.2. Modèle du Vanadium .....	63
II.3. Modèle du Chrome .....	67
II.4. Modèle du manganèse .....	68
II.5. Modèle du fer.....	71
II.6. Modèle du cobalt .....	72
II.7. Modèles de nickel, palladium et platine .....	76

#### Chapitre II: -Partie B-

#### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires substitués de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

I. Complexes $M_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ .....	84
I.1. Les complexes $\text{Ti}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ .....	84
I.2. Les complexes $\text{V}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ et $\text{Cr}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ .....	85
I.3. Les complexes $\text{Mn}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ et $\text{Fe}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ .....	88
I.4. Les complexes $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ et $\text{Ni}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ .....	90
Conclusion.....	95
Détail des calculs.....	97
Références .....	98

## Chapitre III:

### Etude des propriétés électroniques et structure moléculaire des complexes métalliques linéaires

Introduction .....	101
I. les complexes $[M_4(\mu_4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ .....	102
I.1. $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ (n = 2, 4).....	102
I.2. $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ (n = 2, 4).....	107
I.3. $[\text{Pt}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ (n = 2, 4) .....	113
Conclusion.....	115
Détail des calculs.....	116

Références .....	117
Conclusion Générale .....	120
Annexes .....	122
<b>Résumé (Français, Anglais et Arabe)</b>	
Résumé .....	154
Abstract .....	155
الملخص .....	156

# **Introduction Générale**

### Introduction générale

L'évolution de la chimie inorganique [1] et le regain d'intérêt que connaît la chimie de coordination sont dus à l'importance croissante du métal en biologie et en médecine ainsi qu'à l'immense développement des matériaux inorganiques. En effet, Le développement de la chimie organométallique a réalisé une grande avancée à la fois pratique et théorique, après la découverte du ferrocène [2] où les chimistes organométalliques ont permis l'élimination de la barrière existant entre la chimie organique et la chimie inorganique en traitant tous les composés inorganiques et organiques à un niveau moléculaire.

Depuis de nombreuses années, Les complexes organométalliques et les complexes de coordination sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacré à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme, réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), optiques et magnétiques.

Au début de la chimie de coordination [3] , on tentait d'expliquer la structure et la formation de substances chimiques qui aujourd'hui sont extrêmement simples, mais qu'on appelait auparavant « composés complexes » à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20<sup>ème</sup> siècle car ces substances sont stables. Le concept de complexe de coordination a été développé par Werner au début du siècle dernier [4], mais c'est seulement dans les années 1930-1940 que l'existence de liaisons intermétalliques et des clusters fut reconnue grâce aux différentes méthodes d'analyse et notamment la diffraction des rayons X.

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

Dans cette thèse, nous rapportons l'essentiel des travaux de chimie théorique appliquée et des calculs entrepris pour l'étude du mode de liaison dans les complexes de métaux de transition pour la rationalisation de leur structure en fonction du compte électronique, pour cela nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à cette méthode dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition et à la chimie des clusters organométalliques qui ont littéralement explosées ces dernières années. Outre une introduction et une conclusion générales, nous avons consacré le premier chapitre aux rappels des clusters des métaux de transition sans oublier de faire appel aux règles de comptage électroniques dont la règle des dix-huit électrons qui régit dans la plupart des cas les complexes organométalliques et au décompte électronique dans les complexes de métaux de transition.

Les résultats obtenus dans ce chapitre décrivent la structure électronique et la nature des liaisons dans les clusters des métaux de transition de type  $Cp_3M_3L_3$  pour les comptes variant de 36 à 50 EVM, de même la relation structure-compte électronique est mise en évidence. Ainsi, nous nous sommes intéressés à une étude comparative de ces clusters avec les différents ligands étudiés, conformément à l'effet de donation et rétrodonation de ces derniers qui influent sur les distances métal-métal et métal-ligand.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand pyrène de formule ( $C_{10}H_{16}$ ). Nous évaluons la capacité de compléxation de ce ligand organique avec les métaux de transition (Ti-Ni avec Pd et Pt), également, la nature de la liaison métal-métal et métal-ligand, dans les espèces neutres en fonction du nombre des électrons de valence, ainsi que l'analyse de sa stabilité. La chimie de coordination du pyrène s'est révélée très intéressante vu la flexibilité de ce ligand et son adaptation aux besoins électroniques des métaux par des modes de coordination très variés et originaux.

Dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et de déduire leurs changements structuraux observés lors de leurs oxydations, nous avons consacré dans le troisième chapitre une étude théorique approfondie aux complexes tétranucléaires linéaires en chaîne de type  $[M_4(\mu_4-bpbbOH)_2]^{n+}$  ( $M = Ni, Pd$  et  $Pt$ ,  $bpbbOH = 1,2$ -bis(4-*p*-hydroxyphényle-1,3-butadiényle)benzène) et  $n = +2$  et  $+4$ ]. Une approche théorique est abordée pour étudier les structures électroniques et tirée des conclusions de l'influence de l'oxydation de ces complexes sur la liaison métal-métal et le mode de coordination.

### Références

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley (1995).
- [2] D. H. Busch, *Chem Rev.*, **93**, 847 (1993).
- [3] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature.*, **168**, 1039 (1951).
- [4] A. Z. Werner, *Anorg Chem.*, **3**, 267 (1893).

## **Chapitre I:**

# **Effets des ligands $L_3$ donneur à six électrons sur les clusters triangulaires $Cp_3M_3$ : structure électronique et analyse de liaison**

## Introduction

Le terme cluster a été défini dans les années 60 par F. A. Cotton comme groupe de plusieurs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal [1]. Cette chimie des clusters métalliques a connu un essor spectaculaire pendant les trois dernières décennies, à cause de la diversité structurale, et des propriétés inattendues [2].

Les clusters, de par leurs propriétés souvent inhabituelles, ont suscité un grand intérêt dans différents domaines de la chimie. Les clusters métalliques interviennent aussi bien en chimie de coordination, en chimie organométallique, qu'en chimie du solide et en physique [3]. Ils se sont avérés efficaces comme catalyseurs homogènes [4]. La description de leur structure a depuis longtemps fasciné les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur arrangement en fonction de leur mode de liaison.

Les clusters métalliques les mieux connus sont, sans aucun doute, les dérivés carbonylés [5] certainement dû à la facilité de leur synthèse. La substitution des ligands carbonyles par d'autres ligands s'est avérée être une bonne méthode pour obtenir de nouveaux composés comportant des nouvelles propriétés autant au niveau structural qu'au niveau électronique.

## I. La chimie des clusters

### I.1. Définition des clusters

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. Il a entrepris de nombreux travaux sur les liaisons des atomes dans les molécules, notamment dans les complexes de métaux de transition. Après l'étude de la théorie des liaisons dans les complexes mono et polynucléaires faite essentiellement sur des sels de cobalt et de chrome [6, 7] et avec la description de la structure du complexe Ta<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>.7H<sub>2</sub>O [8], a pu démarrer dès 1907 la chimie non wernerienne, celle des complexes polynucléaires dont les atomes métalliques sont liés les uns aux autres et auxquels le mot «cluster» a été attribué pour la première fois en 1966 par F. Albert Cotton (1930-2007). On appelle aussi parfois ces composés des agrégats [1(a), 9]. Le même auteur donna quelques années plus tard une définition plus générale: «Les clusters sont des composés dans lesquels un ensemble d'atomes forme un arrangement polygonal ou polyédrique entouré de ligands» [1(a)].

La chimie des clusters a connu un essor très important durant ces dernières années, en partie grâce à l'amélioration des instruments disponibles pour l'étude des propriétés tant


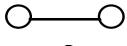
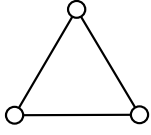
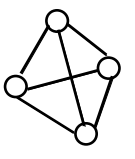
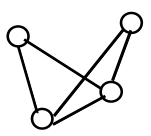
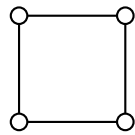
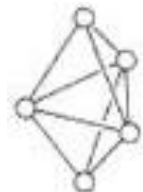
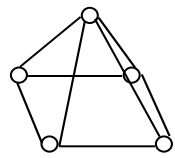
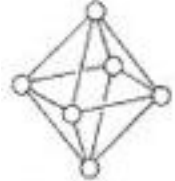
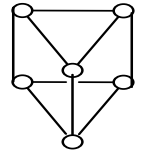
expérimentales que théoriques, en particulier la cristallographie aux rayons X, la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui ont rendu possible la caractérisation de structures moléculaires complexes, ainsi que les modèles théoriques qui donnent accès aux propriétés électroniques.

## I.2. Clusters de métaux de transition

Les clusters de métaux de transition présentent des géométries très variées: triangulaires, tétraédriques, octaédriques ou des polyèdres encore plus complexes où chaque arrangement structural du squelette est associé à un compte électronique (EVM) (Tableau 1) [10]. La grande spécificité des composés à clusters se situe au niveau de leur caractère moléculaire qui leur confère une réactivité chimique et des propriétés physiques très particulières.

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèses et de caractérisation [11]. Ce n'est qu'après 1960 que la synthèse et la caractérisation de clusters ont été développées par des techniques physico-chimiques modernes. En particulier grâce aux travaux de cristallographe tel que ceux de Dahl [12]. Il est souvent commode de classer ce genre de composés en deux grandes catégories selon les ligands soient donneurs ou accepteurs. Les clusters à ligands donneurs sont généralement constitués d'éléments de transition situés à droite du tableau périodique, ils s'associent à des ligands tel : O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> et OR<sup>-</sup>, le métal étant le plus souvent dans les états d'oxydation (+II) ou (+IV). La seconde catégorie, celle des clusters à ligands accepteurs, et celle qui a été la plus étudiée. Les structures moléculaires à ligands du type CO, NO<sup>+</sup>, CNR, PR<sub>3</sub> ou C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> sont extrêmement variées et la compréhension de leur stabilité a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [13-15].

**Tableau 1.** Relation entre le nombre d'électrons de valence du cluster et sa structure

Type de squelette et nombre d'atome métalliques	Figures de clusters	EVM
Métal unique <b>1</b>		<b>18</b>
Linéaire <b>2</b>		<b>34</b>
Triangle fermé <b>3</b>		<b>48</b>
Tétraèdre <b>4</b>		<b>60</b>
Papillon <b>4</b>		<b>62</b>
Carré <b>4</b>		<b>64</b>
Bipyramide trigonal <b>5</b>		<b>72</b>
Pyramide carrée <b>5</b>		<b>74</b>
Octaèdre <b>6</b>		<b>86</b>
Prisme Triangulaire <b>6</b>		<b>90</b>

Au sein de cette famille, les clusters de cœur M<sub>3</sub>L<sub>n</sub> (M = métal de transition et L = ligands) font l'objet de notre étude. Les clusters organométalliques M<sub>3</sub>L<sub>n</sub> à base triangulaire métallique régulière ont principalement un compte total d'électrons de valence métalliques (EVM) égal à 48, respectant ainsi la règle des 18 électrons, en considérant les liaisons M-M comme des liaisons simples de type  $\sigma$  à deux centres-deux électrons (Tableau 2). Des exemples de composés M<sub>3</sub>L<sub>n</sub> ayant moins de 48-EVM ont néanmoins reportés dans le Tableau 2. Leur stabilité peut être en général comprise par la présence de liaisons multiples localisés ou délocalisées. L'addition de deux électrons à un système à 48-EVM devrait conduire à l'ouverture d'une liaison M-M. Il existe néanmoins des exemples des clusters triangulaires ayant 50, 52 et 53-EVM (Tableau 2). Les liaisons métal-métal dans cette série sont généralement plus longues qu'attendues dans un schéma localisé deux électrons/deux centres. Dans tous ces clusters, le triangle métallique est ponté de façon  $\mu^2$  ou  $\mu^3$  par des ligands. L'existence de ces ponts permet d'expliquer la stabilité de ces complexes à liaisons M-M faibles [16].

**Tableau 2.** Clusters de type M<sub>3</sub>L<sub>n</sub> à différents comptes EVM avec les longueurs de liaison M-M.

Composés	Distances M-M (Å)	EVM	Références
<b>Systèmes M<sub>3</sub> à EVM = 48</b>			
Cp <sub>3</sub> *Co <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -NO) <sub>2</sub>	2.423	48	[17]
[Co <sub>2</sub> Mo( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )( $\mu_3$ -CCH <sub>2</sub> Ph)(CO) <sub>8</sub> ]	/	48	[18]
[Ru <sub>3</sub> ( $\mu$ -CO) <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> ]	2.922	48	[16]
<b>Systèmes M<sub>3</sub> à EVM &gt; 48</b>			
Rh <sub>3</sub> ( $\mu$ -PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub>	3.123 3.222 3.083	50	[19]
[Ru <sub>3</sub> ( $\mu$ -CO) <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>	3.102	50	[16]
[Ni <sub>3</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -S) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2.536 2.536 3.145	52	[20]
Ni <sub>3</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -S) <sub>2</sub>	2.80	53	[20]
<b>Systèmes M<sub>3</sub> à EVM &lt; 48</b>			
[Cp <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -NPh)( $\mu$ -NPh) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	2.53 2.55 2.561	42	[21]
Cp <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -NPh)( $\mu$ -NPh) <sub>3</sub>	/	43	[21]
Pd <sub>3</sub> ( $\mu$ -SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CNBu <sup>t</sup> ) <sub>3</sub>	2.734 2.734 2.760	44	[22]
[( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -H) <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -O)] <sup>+</sup>	2.79 2.74 2.74	47	[23]

### I.3. Les ligands

Les ligands interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée :

- Liaison bicentrique: certains ligands peuvent établir une liaison bicentrique M-L, provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand formant ainsi une liaison  $\sigma$  dative. Les ligands concernés par ce type de liaison sont des bases de Lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont *purement*  $\sigma$  *donneurs* (NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, ...). Les liaisons M-H et M-R (R = Alkyle) peuvent être décrites selon (M<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>) et (M<sup>+</sup>, R<sup>-</sup>), ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.

Les ligands tels que H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, OH<sup>-</sup>, SR<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup> ont une ou deux orbitales de symétrie  $\pi$  occupées. Ce sont des paires libres appartenant à des atomes électronégatifs qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes et un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont  $\sigma$  et  $\pi$  *donneurs*.

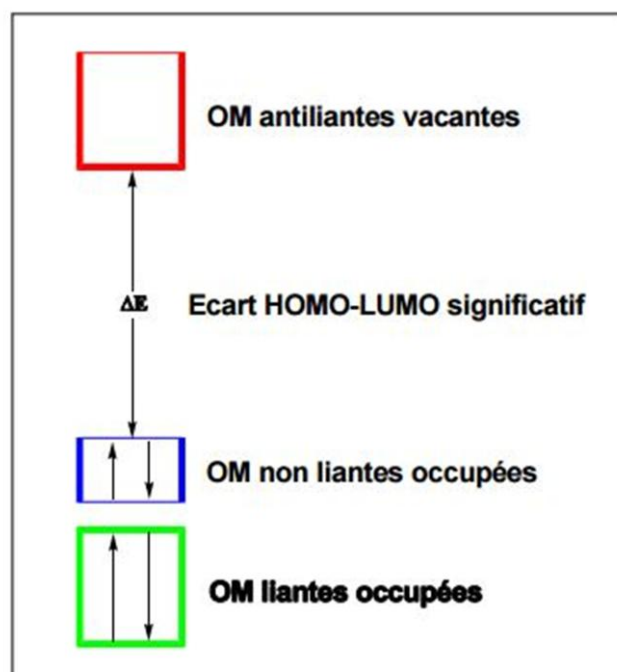
Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie  $\pi$  vacantes à basse énergie : c'est le cas de : CH<sub>2</sub>, CO, CN<sup>-</sup> et NO ou (NO<sup>+</sup>, CO et CN<sup>-</sup>). Ces trois derniers possèdent également des orbitales  $\pi$  occupées à basse énergie, ces ligands sont  $\sigma$  *donneurs* et  $\pi$  *accepteurs*.

- Liaisons polycentriques : d'autres ligands interagissent par des orbitales (souvent  $\pi$ ) délocalisées sur deux ou plusieurs atomes, dans ce cas la liaison métal-ligand est polycentrique, plusieurs atomes du ligand étant liés au métal : le nombre n de ces atomes est appelé *hapticité* de l'interaction symbolisé par  $\eta^n$ . Ici encore ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction, les principaux ligands de ce type sont l'éthylène, l'anion allyle, le butadiène, le cyclopentadiényle et le benzène [25].

## II. Les conditions de stabilité d'un système chimique

### II.1. Le principe de la couche fermée

Les règles de comptage électronique qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée (en Anglais closed-shell requirement principle). Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement antiliantes. Cette situation générale est schématisée sur la Figure 1.



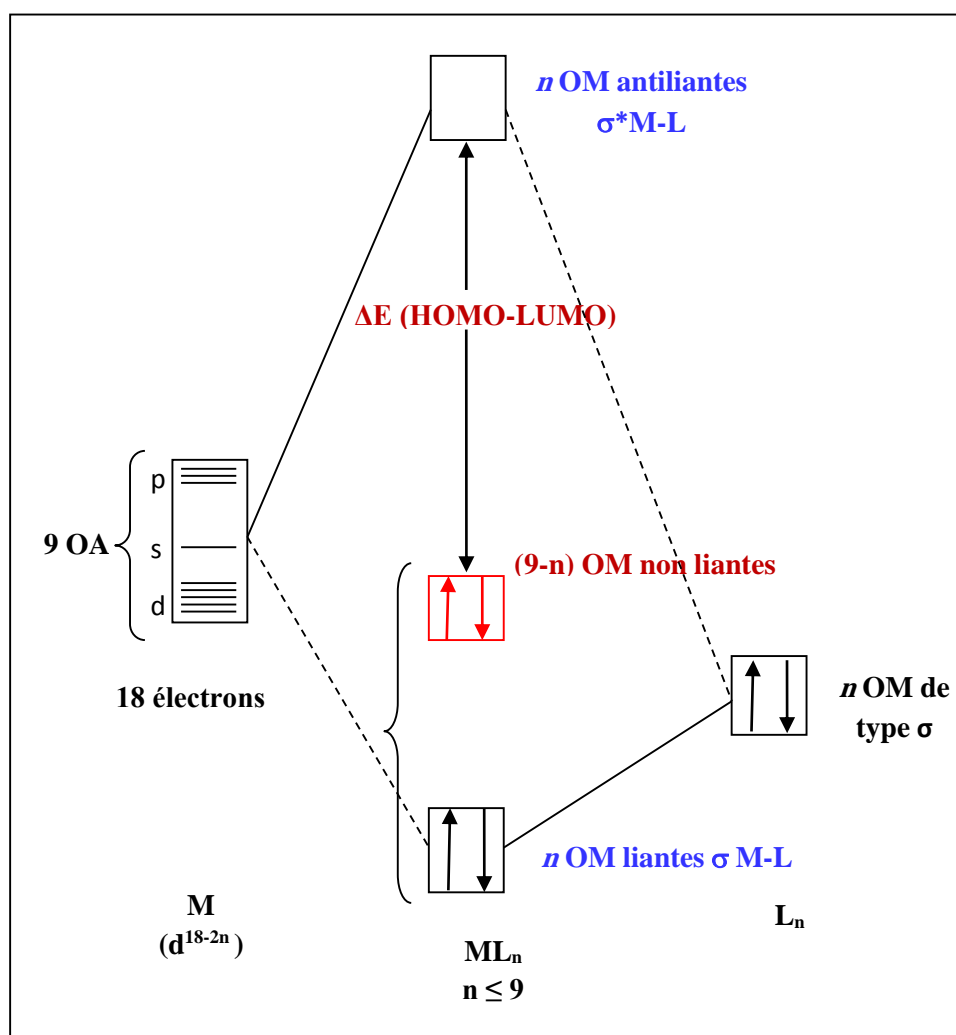
**Figure 1.** Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable

Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [26], l'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [27] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égal au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la Figure 1 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement (Tableau 1). Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique, car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

## II.2. La règle des 18 électrons

De façon générale: dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (la règle de l'octet pour les composés organiques), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (la règle des 18 électrons).

Cette règle dite E.A.N en Anglais (Effectif Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [28], pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe ML<sub>n</sub> (L : un ligand donneur d'un doublet électronique,  $n \leq 9$ ) représenté sur la Figure 2 [29]. Cette figure montre les interactions orbitales des n combinaisons des orbitales frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (1s, 3p et 5d) conduisant à la formation de n OM liantes et n OM antiliantes. Les (9-n) OA du métal non engagées dans les liaisons forment les OM non liantes. La stabilité du complexe ML<sub>n</sub> impose l'occupation des niveaux liants et non liants, soit:  $n + (9 - n) = 9$  orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons



**Figure 2.** Diagramme d'interaction général pour un complexe ML<sub>n</sub>

Selon cette règle, le compte électronique de ce complexe est égal à 18 électrons qui représentent aussi le nombre d'électrons de valence métallique EVM dans le complexe. Le EVM d'un métal correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'hapticité du ligand et déterminé par la relation :

$$\text{EVM} = n_M + 2n_L + n_X - q$$

Où  $n_M$  : nombre d'électrons initialement présente dans la couche de valence du métal.

$n_L$  : nombre des ligands L (ligand L : donne deux électrons au métal).

$n_X$  : nombre des ligands X (ligand X : donne un seul électron au métal).

q : charge du complexe.

Les liaisons dans les clusters sont décrites en termes d'arêtes localisées (liaisons à deux électrons et deux centres). Le compte électronique ou le nombre d'électrons de valence associé au squelette de la cage métallique est donné par la relation :

$$EVM = 18 \times V - 2 \times E$$

Où V : représente le nombre de sommets (nombre des atomes métalliques).

E : représente le nombre d'arêtes (nombre des liaisons métal-métal).

Cette relation est valable pour les petits clusters (di, tri, tétra et pentamétalliques). Pour les clusters octaédriques M<sub>6</sub> et les clusters plus gros ne se conforment pas à ce schéma qui conduit souvent à de mauvais résultats en raison de la grande connectivité présente dans ces clusters [30].

Il y a cependant des exceptions bien connues de complexes diamagnétiques thermodynamiquement stables à 18 électrons, comme par exemple les complexes plans à 16 électrons qui présentent un écart HOMO-LUMO significatif [31,32]. Ces systèmes respectent en fait le principe de la couche fermée bien que certaines OM non liantes soient vacantes. Pour des raisons particulières, ces dernières sont placées à haute énergie et l'écart HOMO-LUMO du complexe est significatif.

Plus récemment, une chimie de complexes à moins de 18 électrons et à couche ouverte ou faible écart HOMO-LUMO s'est développée [33], ce qui montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules.

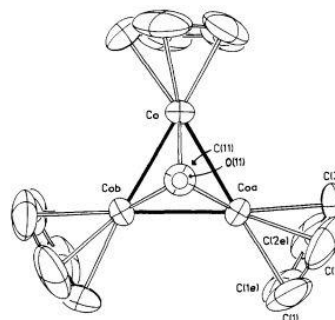
### II.3. Exemples de comptage électronique dans les clusters organométalliques

Pour compter les électrons de squelette d'un cluster (ML<sub>n</sub>)<sub>x</sub>E<sub>y</sub>, on doit tenir compte uniquement des électrons qui occupent les orbitales frontières des fragments métalliques (ML<sub>n</sub>) et des électrons qui occupent les orbitales frontières de l'entité E.

### Le cluster [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Ce cluster possède 3 fragments CpCo à 14 électrons et 3 entités CO à 6 électrons, donc le nombre d'électrons de valence métallique est la somme de tous ces électrons et égal 48 EVM, comme il est montré ci-dessous :

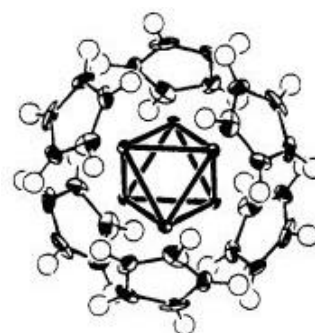
	EVM
<b>3 CoCp</b>	<b>3x14</b>
<b>3 CO</b>	<b>3x2</b>
<b>Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub></b>	<b>48 EVM</b>



### Le cluster [Cp<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>]<sup>+</sup>

Ce cluster possède 6 fragments CpNi à 15 électrons et une charge +1, donc le nombre d'électrons de valence métallique est la somme de tous ces électrons moins la charge de ce cluster et égal 89 EVM, comme il est montré ci-dessous :

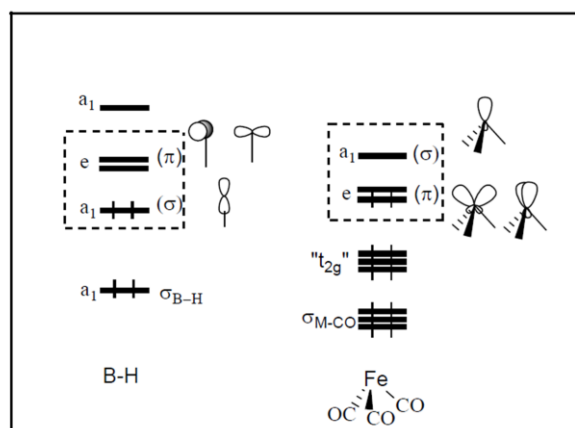
	EVM
<b>6 NiCp</b>	<b>6x15</b>
<b>Charge</b>	<b>-1</b>
<b>[Cp<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>]<sup>+</sup></b>	<b>89 EVM</b>



## II.4. La théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres PESP

Différentes règles empiriques de comptage électronique ont été établies. Citons la règle des 18 électrons [34], qui décrit les liaisons dans les clusters en termes d'arêtes localisées (liaison à deux électrons et deux centres). Par conséquent, elle conduit à de mauvais résultats en raison de la grande connectivité présente dans les clusters. Pour rationaliser la structure de ce genre de clusters, il faut faire appel à des théories tenant compte de la délocalisation électronique sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les considérer comme des liaisons bicentriques. Dans ce contexte, l'approche théorique la plus récente et la plus complète est celle des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (*PSEP*) en anglais, Polyédral Skeletal Electron Pair theory [35,36] a été proposée par Wade en 1971 puis développée par Mingos quelques années plus tard [37,38]. Elle vient pallier les limites d'application de la règle de l'octet pour les clusters du groupe principal et de la règle des 18 électrons pour les clusters

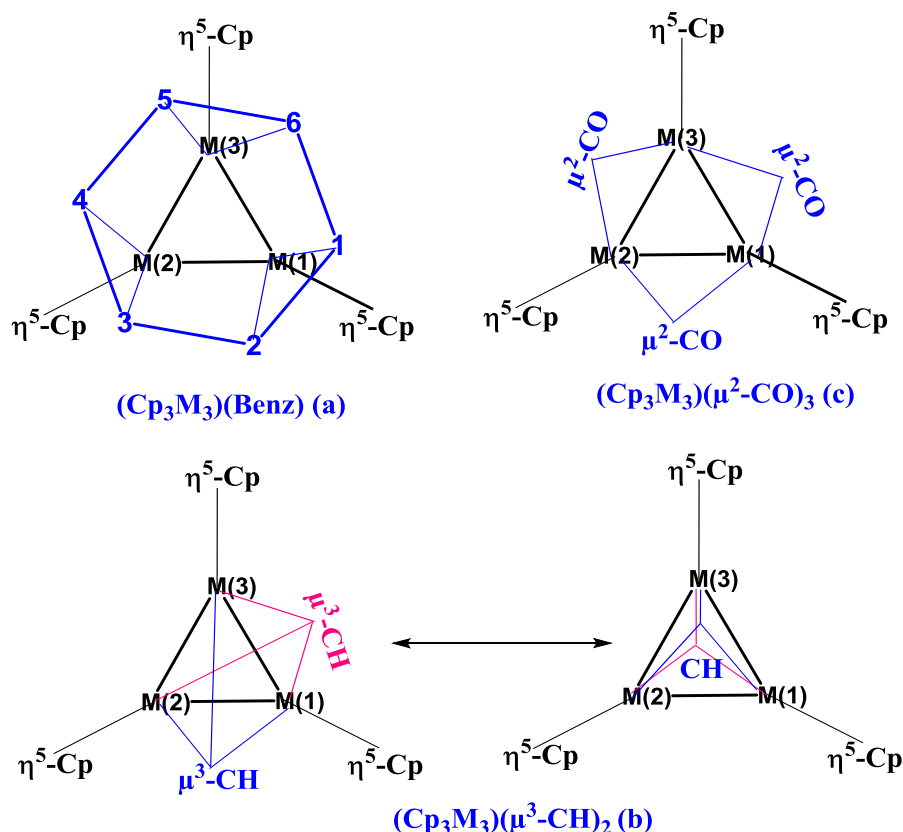
métalliques. Les règles de cette théorie ont d'abord été établies pour les clusters boranes et étendues ensuite aux carboranes puis à un très grand nombre de clusters moléculaires, en particulier organométalliques à l'aide de l'analogie isolobale [39] entre un fragment BH et divers fragment ML<sub>n</sub>, rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons (Figure 3).



**Figure 3.** Comparaison des fragments BH et Fe(CO)<sub>3</sub>

### III. Structures moléculaires

Les différentes capacités des liaisons des fragments Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub> résultent des orbitales frontières des ligands qui lui sont associées (benzène, (CH)<sub>2</sub> et (CO)<sub>3</sub>) et qui sont différentes. Ces orbitales ont des énergies et des formes différentes. Ces différences influent sur les longueurs de liaison métal-métal et l'ordre de stabilité de ces clusters isoélectronique. Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub> sont susceptibles d'adopter la même géométrie de manière différente comme illustrée sur le Schéma 1. Chaque ligand doit fournir deux électrons à chaque centre métallique, pour que ces métaux satisfassent la règle des 18 électrons (EVM). Nous nous sommes intéressés à l'étude théorique, au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle BP86, en utilisant le logiciel ADF, de la structure électronique et de la stabilité relative d'une très grande série de clusters organométalliques triangulaires hypothétiques de formule général [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>n</sup>, où M = V-Ni, Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>] et [n = -2, 0, +1 et +2].



**Schéma 1.** Projections des espèces  $(Cp_3M_3)(Benz)$  (a),  $(Cp_3M_3)(CH)_2$  (b) et  $(Cp_3M_3)(CO)_3$  (c).

Nous commençons notre analyse par l'étude des clusters à 48 EVM, qui va nous servir comme référence pour les autres comptes électroniques.

### III.1. Clusters à 48-EVM

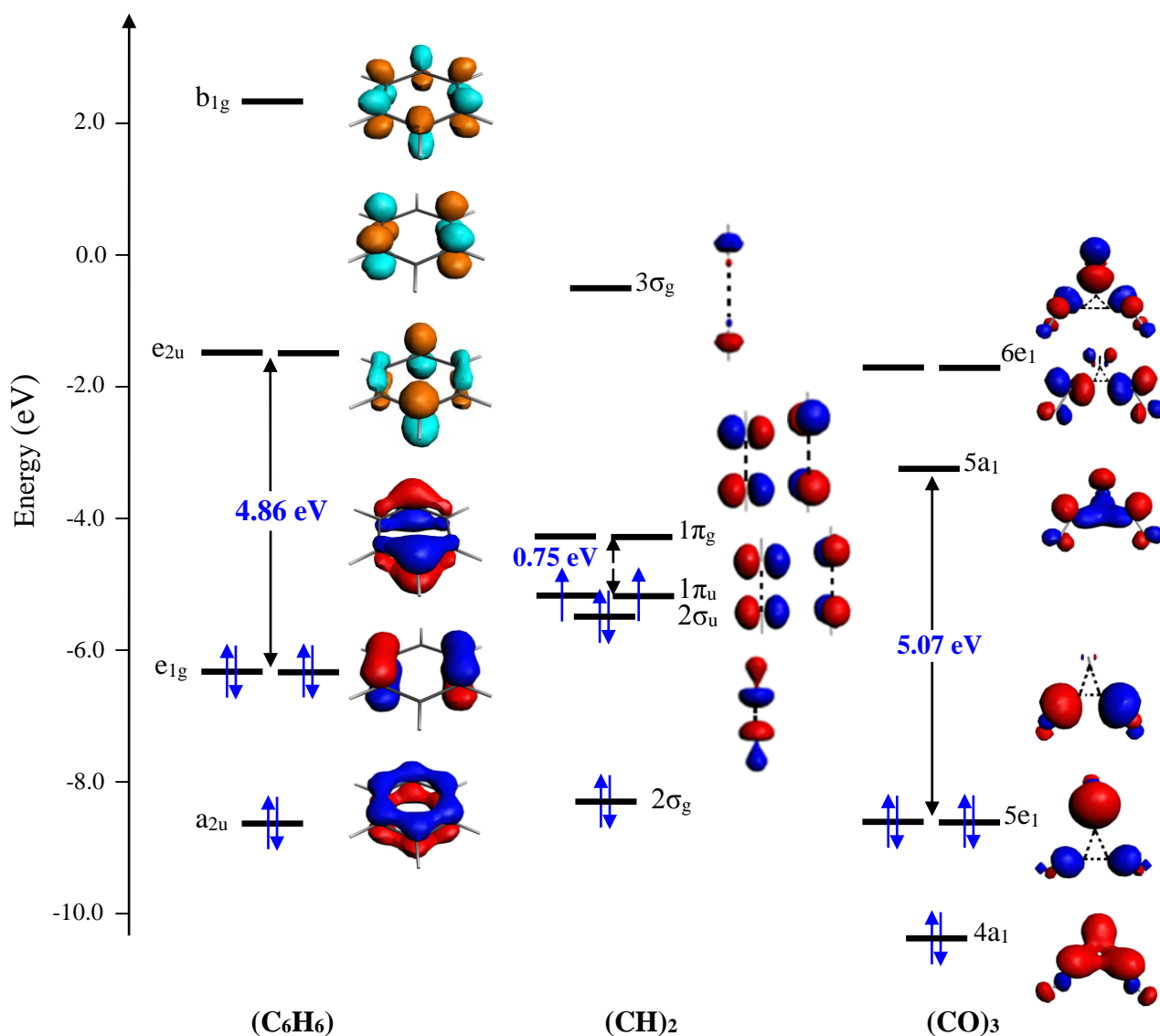
#### III.1.1. Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = ( $\mu_3-\eta^2,\eta^2,\eta^2$ -Benz), ( $\mu_3-CH$ )<sub>2</sub> et ( $\mu_2-CO$ )<sub>3</sub>]

L'optimisation complète de la géométrie avec différentes symétries ont été effectuées sur Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_3-\eta^2,\eta^2,\eta^2$ -Benz), Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_3-CH$ )<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_2-CO$ )<sub>3</sub> dans leurs états singulet et triplet pour explorer leurs structures électroniques. Chaque cluster étudié possède 48-EVM, donnant ainsi à chaque Co considéré comme centre Co(I) cationique ayant la configuration 18-EVM supposant que les distances Co-Co sont des liaisons simples.

Pour chaque cluster Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_3-\eta^2,\eta^2,\eta^2$ -Benz), Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_3-CH$ )<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_2-CO$ )<sub>3</sub>, l'état fondamental correspond au singulet (Figure 5 et Tableau 4) présentant un écart énergétique HOMO-LUMO plus ou moins modéré mais significatif de 0.77, 1.48 et 0.8 eV, respectivement. En effet, les espèces singulets Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_3-\eta^2,\eta^2,\eta^2$ -Benz), Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>( $\mu_3-CH$ )<sub>2</sub> et

Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub> sont trouvés plus stable que leurs triplets correspondants de 2.7, 23.3 et 13.4 kcal/mol, respectivement, et présentent des faibles valeurs de contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 2.05, 2.05 et 2.03 respectivement, elles sont proche à la valeur idéale de 2 ce qui confirme la fiabilité de ces structures. Cette situation obtenue montre que les plus longues distances Co-Co de 2.596 et 2.600 Å correspondent au cluster du benzène. Les plus courtes distances Co-Co de 2.419 et 2.420 Å correspondent au cluster du carbyne, elles sont en accord avec celles de cluster caractérisé expérimentalement Co<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CO)(μ<sub>3</sub>-NH) (2.419 Å) [40], mais sous-estimées que celles dans les clusters expérimentaux Co<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CO)<sub>2</sub> (2.37 Å) [41], Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub> (2.39 Å) [42] et Co<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.369 Å) [43] et surestimées que celles observées dans le cluster Cp\*<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sup>3</sup>-NO)<sub>2</sub> (Co-Co sont dans l'intervalle de 2.416 à 2.425 Å) [44]. Cependant, des distances de liaison Co-Co intermédiaires de 2,465 Å sont calculées pour les espèces pontées par des carbonyles.

D'après les diagramme orbitales des ligands (benzène et (CO)<sub>3</sub>) représentés sur la Figure 6, de grands écarts énergétiques de 4.86 et 5.07 eV séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes, ce qui signifie une très bonne stabilité thermodynamique de ces molécules. Le ligand carbyne présente un petit écart énergétique de 0.75 eV par rapport aux deux autres ligands. Une comparaison des trois ligands isoélectroniques montre qu'ils ont chacun un groupe de trois orbitales liantes de symétries a<sub>2u</sub> + e<sub>1g</sub> (benzène), σ<sub>g</sub> + σ<sub>u</sub> + π<sub>u</sub> (CH)<sub>2</sub> et a<sub>1</sub> + e<sub>1</sub> (CO)<sub>3</sub>, leurs contreparties antiliantes sont de symétrie e<sub>2u</sub> et b<sub>1g</sub> (benzène), σ<sub>g</sub> et π<sub>g</sub> (CH)<sub>2</sub> et a<sub>1</sub> et e<sub>1</sub> (CO)<sub>3</sub> en symétrie D<sub>6h</sub>, D<sub>∞</sub> et C<sub>3v</sub>, respectivement. Elles sont préparées pour interagir avec des fragments organométalliques pour compléter la sphère de coordination du métal. La principale différence entre ces ligands réside dans l'énergie du groupe des orbitales liantes et antiliantes. Cette différence réside dans le fait que le ligand (CO)<sub>3</sub> possède un groupe d'orbitales π\* acceptrices basses en énergie (a<sub>1</sub> et e<sub>1</sub>), tandis que dans le benzène, les orbitales π\* sont très hautes en énergie, ce qui confère à ce ligand un fort effet donneur et faible effet accepteur.



**Figure 5:** Diagramme des orbitales moléculaires des ligands libres benzène, (CH)<sub>2</sub> et (CO)<sub>3</sub>.

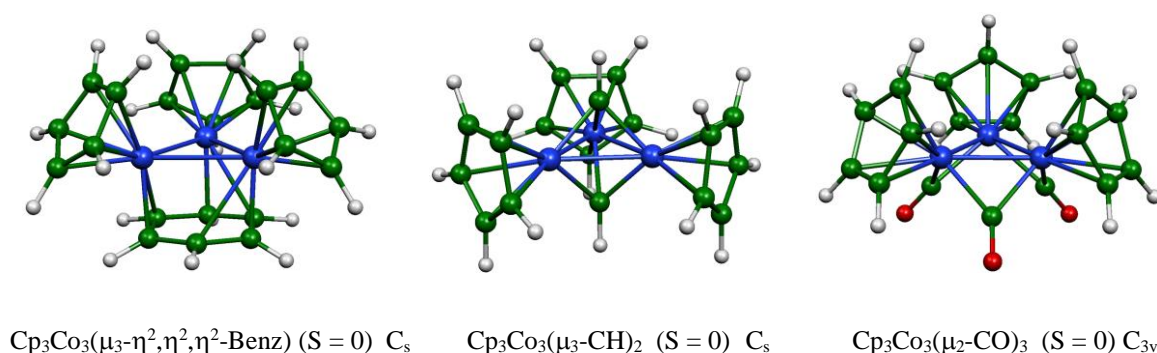
Les propriétés communes de ces clusters consistent de l'état singulet et le grand écart HOMO-LUMO calculé. L'instabilité relative de la structure triplet est expliquée par le fort caractère antiliant de la LUMO, particulièrement celles 30a", 25a" et 8a<sub>2</sub> pour Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>, respectivement, et conduit à de légères modifications structurales comme l'allongement des distances moyennes Co-Co à 2.623, 2.456 et 2.504 Å et Co-C de 2.157, 1.874 et 1.900 à 2.169, 1.886 et 1.909 Å, respectivement. Les LUMOs du complexes Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub> qui sont localisées à 69% et 66%, respectivement, sur le cœur métallique avec aucune contribution des carbynes et des carbonyles,

elles sont séparées de la LUMO+1 de 0,83 et 1,09 eV, respectivement, offrant la possibilité à un compte électronique élevé et ce par réduction de ces espèces.

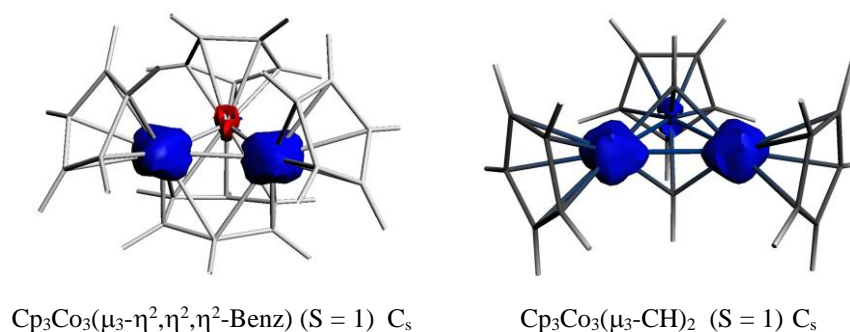
Pour la structure singulet Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) (C<sub>s</sub>), chaque centre de cobalt est coordonné au cycle du benzène à partir un mode η<sup>2</sup> par des courtes et des longues distances Co-C (Tableau 2 d'annexe), tandis que les distances de liaison Co-Co de 2,596 et 2,600 Å sont calculées correspondant à des liaisons simples, conformément aux valeurs de WBI de 0,383 et 0,380, respectivement.

Dans la structure Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>, la localisation des OM montre la présence d'une simple liaison métallique (trois liaisons σ de symétrie 15a<sub>1</sub> et 20e<sub>1</sub>), en accord avec les distances de la liaison Co-Co de 2,465 Å et des valeurs de WBI de 0.318, ce qui conduit à un complexe stable à 18-/18-/18-EVM.

Les calculs DFT des structures triplets Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) et Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> (C<sub>s</sub>) présentent des densités de spin de 1.02 et 0.86, respectivement, ce qui implique la délocalisation des deux électrons célibataires sur les deux centres métalliques Co(1) et Co(2), cette densité de spin est illustré sur la Figure 6.



**Figure 4.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>.



**Figure 6.** Densité de spin pour les clusters de Co avec une isosurface à 0,02 a.u.

### III.2. Clusters aux EVM > 48 (50)

L'addition de 2 électrons à un système à 48-EVM devrait entraîner l'élongation des liaisons métal-métal, conduisant ainsi à un triangle M<sub>3</sub> fermé. Pour le système 50- EVM, les 2 électrons supplémentaires sont situés dans une OM antiliant. Les différents systèmes étudiés à 50-EVM obtenus pour [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> et Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>L<sub>3</sub> sont affichés sur les figures 7, 8 et 9.

#### III.2.1. [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>, et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Les espèces à 50 EVM possèdent deux électrons supplémentaires qui peuplent donc un niveau métal-métal antiliant. L'occupation du niveau doublement dégénéré e'\* induit soit un comportement paramagnétique, soit une distorsion de type Jahn-Teller du premier ordre correspondant à l'ouverture d'une liaison M-M [16]. Le calcul montre que dans toutes les espèces à 50 EVM étudiées, l'orbitale antiliante occupée par ces deux électrons supplémentaires est le niveau non dégénéré a<sub>2</sub>\*. Les calculs effectués sur les espèces [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (Figure 7 et Tableau 4) montrent que le minimum global est un triplet de symétrie C<sub>3v</sub> et C<sub>s</sub>, respectivement, dans lequel les distances moyennes Ni-Ni sont de 2.637 et 2.556 Å, respectivement, correspondant à des liaisons simples Ni-Ni. Ces liaisons donnent aux deux centres Ni(1) et Ni(2) une charge formelle positive Ni(+1) atteignant la configuration attendue de 19 EVM, alors que le troisième atome de nickel Ni(3) possède une configuration 18 EVM avec une charge formelle positive Ni(+2). Cependant, ces deux isomères possèdent des valeurs idéales de contamination de spin (<S<sup>2</sup>> de 2,02 et 2.01), ce qui conduit à des structures fiables.

Les structures singulet [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> présentent de faible et significatif écarts énergétiques HOMO-LUMO de 0.25 et 0.9 eV, respectivement, elles se trouvent à 2.1 et 18.3 kcal/mol au-dessus du minimum global.

La structure la plus basse calculée pour [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> est un singulet de symétrie C<sub>3v</sub> montrant un écart énergétique HOMO-LUMO modéré de 0.63 eV. Elle présente des liaisons simples Ni-Ni de 2.477 Å en accord avec les valeurs de WBI de 0.158, elles correspondent donc à un triangle fermé. Ces distances interatomiques calculées sont plus longues que celles observées dans les structures synthétisées [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CO)<sub>2</sub>] (Ni-Ni = 2.389 Å), [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CS)(μ<sub>3</sub>-CO)] (Ni-Ni = 2.383 Å) et [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CS)<sub>2</sub>] (Ni-Ni = 2.375 Å) [45], plus courtes que [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Ni-Ni est dans l'intervalle 2.536-3.145 Å) et [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>]

(Ni-Ni = 2.801 Å) [46]. Cet arrangement structural est plus stable de 8.8 kcal/mol que l'isomère triplet correspondant qui subit un certain allongement des distances Ni-Ni et Ni-C qui n'excèdent pas 0.03 et 0.01 Å, respectivement.

Les calculs effectués sur le cluster [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup> montrent une distance moyenne relativement longue des liaisons Ni-C de 2.246 Å comparée à celles calculées pour [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> qui sont de 1.896 et 1.955 Å, respectivement.

### III.2.2. [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Passer du tricobalt neutre au tricobalt dianionique, cela revient à occuper les LUMOs (30a"), (25a") et (8a<sub>2</sub>) des structures [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)], [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>] et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>], respectivement. Ces occupations conduisent à des modifications géométriques importantes.

Pour le cluster [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2-</sup>, l'isomère singulet de symétrie C<sub>3v</sub> est moins stable que l'état triplet de symétrie C<sub>s</sub> de 8.2 kcal/mol. Cette instabilité est due au faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0.29 eV, donc l'isomère le plus stable est un triplet caractérisé par une faible contamination de spin <S<sup>2</sup>> de 2.18 pour une valeur idéal de 2, ce qui donne une structure fiable. Les distances Co-Co de 2.769 et 2.831 Å sont acceptables qu'ils existent des liaisons métalliques M-M, en accord avec les valeurs de WBI obtenues de 0.334 et 0.198, respectivement, avec une configuration de 19-/19-/18-EVM. Cette configuration donne à Co(3) une charge formelle (+1), alors que Co(1) et Co(2) sont considérés comme neutres. L'isomère triplet de symétrie C<sub>3v</sub> se trouve seulement à 2.1 kcal/mol au-dessus de minimum global, une valeur qui est insignifiante au niveau de la théorie et les distances Co-Co sont allongées à 2.798 Å correspondant à de faibles indices de Wiberg de 0.27.

L'addition de deux électrons aux structures [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>] et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>] provoque des modifications structurales notoires, consistant à l'allongement des liaisons M-M. Tous les paramètres géométriques sont regroupés dans le Tableau 5 et les structures optimisées les plus stables sont schématisées sur la Figure 8. L'optimisation des géométries [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> montrent que les isomères singulets sont plus stables que ceux des triplets correspondants par 2.3 et 2.6 kcal/mol, et caractérisés par des écarts énergétiques HOMO-LUMO modéré et significatif de 0.51 et 1.11 eV, respectivement. Pour ces deux isomères, Co(1) et Co(2) sont considérés comme des centres neutres respectant la règle des 18 électrons, tandis que Co(3) est un centre monoanionique ayant une configuration de 20-EVM.

Les valeurs de WBI obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> de 0.27 et 0.322 permettent de considérer les distances Co-Co de 2.545 et 2.635 Å, respectivement, comme des liaisons simples formant un triangle fermé. Ces distances sont plus courtes que celles observées pour le complexe isoélectronique [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2-</sup>.

Le passage à l'état triplet conduit à un allongement des liaisons Co-C de 1.88 et 1.875 à 1.892 et 1.905 Å, respectivement. Le changement structural majeur observé est l'élongation des distances de liaison Co-Co de 0.18, 0.13 et 0.17 Å pour les structures [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2-</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, respectivement, par rapport aux modèles neutres. Il est évident que cette faible variation des longueurs de liaison métal-métal lors de la réduction de ces clusters reflète la faiblesse des interactions métal-métal par rapport aux fortes interactions métal-ligand dans ces clusters triangulaires.

### III.2.3. Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Le compte de 48 électrons semble donc être le compte idéal pour les clusters de type Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>. On peut s'attendre à ce que des électrons supplémentaires provoquant un allongement des distances métal-métal. Donc pour un compte de 50 électrons, cela revient à remplacer deux atomes de cobalt (d<sup>9</sup>) par deux atomes de nickel (d<sup>10</sup>). La recherche du minimum de l'énergie pour les complexes [Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)], [Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>] et [Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>] conduit à deux isomères (un singulet et un triplet) de symétrie C<sub>s</sub> pour chaque structure. Les principales données structurales sont données dans le Tableau 6 et les structures les plus stables sont représentées sur la Figure 9.

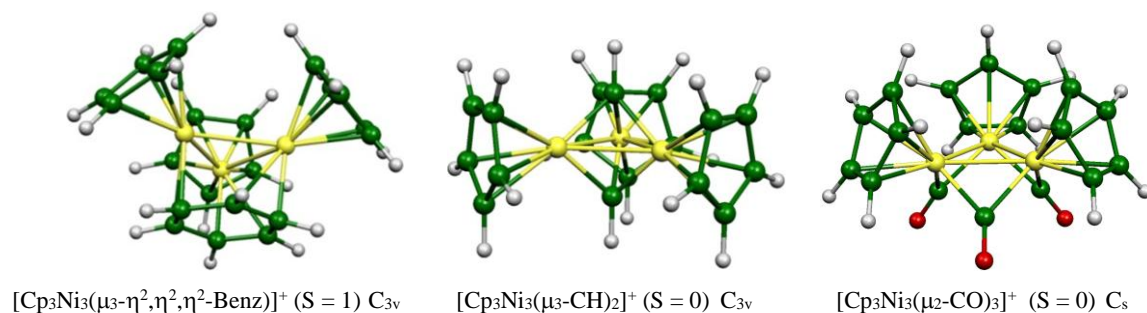
Les structures optimisées Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) pour les états de spin singulet et triplet se révèlent isoénergétiques (Figure 9 et Tableau 6). La structure triplet Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) est un triangle isocèle avec une courte et deux longues liaisons M-M de 2,551 et 2,721 Å, indiquant clairement la présence des liaisons directes nickel-cobalt et nickel-nickel confirmées par le calcul NBO de 0,21 et 0,191, respectivement (Tableau 6), conduisant à une configuration 19-EVM pour les deux centres Ni(1) et Ni(2), alors que le centre monovalent Co(3) atteint la configuration de 18-EVM.

Dans les structures de Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>, on prédit que l'isomère singulet est un minimum global, qui est situé au-dessous du triplet correspondant à 11,7 et 12,7 kcal/mol, respectivement (Tableau 6). Les deux modèles affichent des grands écarts HOMO-LUMO de 1.00 et 0,97 eV, respectivement, en accord avec leurs stabilités par rapport aux états triplets. Le premier isomère est un triangle isocèle avec une longue liaison Ni-Ni de 2,702 Å

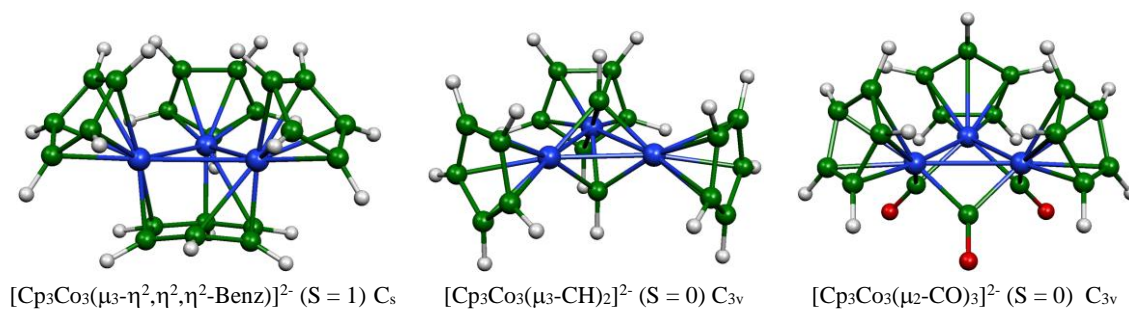
malgré qu'elle soit longue, elle présente une simple liaison en accord avec la valeur de WBI de 0.12, alors que les deux liaisons Co-Ni de 2,416 Å sont courtes et suggèrent l'existence d'une simple liaison. Ce cluster a une configuration 19-/19-/18-EVM. Tandis que le second isomère est un triangle équilatéral avec des distances de liaison Co-Ni et Ni-Ni de 2,608 Å (Tableau 6). Nous signalons que ces distances sont plus longues que les valeurs expérimentales obtenues pour  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{CoNi}_2(\mu^3\text{-CO})_2$  (M-M = 2.358 Å),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoNi}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu^3\text{-CO})_2$  (M-M = 2.356-2.374 Å) [47] et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoNi}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu^3\text{-CO})_2]^-$  (M-M = 2.381-2.402 Å) [48].

Les distances dans les états triplets sont de 2.487, 2.507 Å (Ni-Ni) et 2.548, 2.601 Å (Co-Ni) pour les clusters mixtes pontés par des carbynes et des carbonyles, respectivement (Tableau 6), elles sont plus courtes que celles obtenues pour les structures singulets.

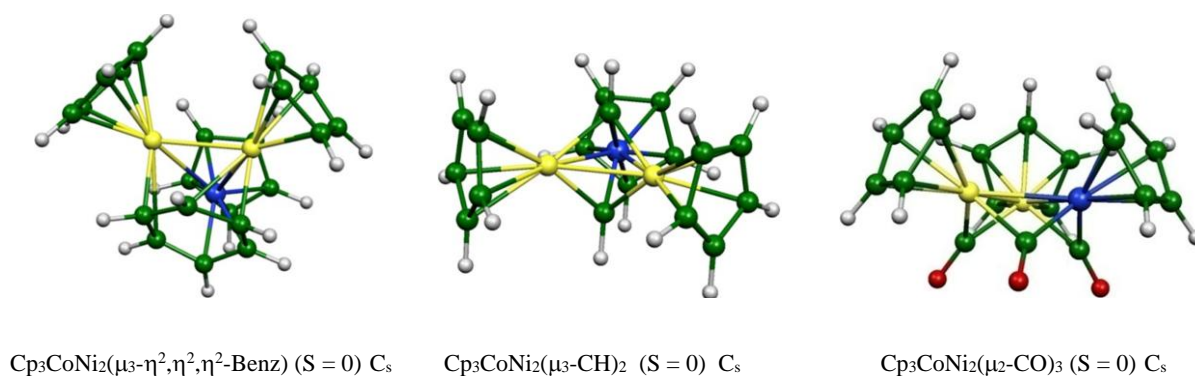
Dans les deux structures Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) et Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>, on note que chaque centre métallique est en un mode de coordination η<sup>2</sup> et μ<sub>2</sub> avec une distance moyenne M-C de 2.172 et 1.908 Å, respectivement. Elles sont plus longues que celle observé dans la structure Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> (1.879 Å). Ces distances subissent un certain allongement dans l'état triplet par une valeur n'excède pas 0.003 Å, ceci est dû à l'occupation d'une orbitale moléculaire antiliante.



**Figure 7.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup>, [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



**Figure 8.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2-</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.



**Figure 9.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>.

**Tableau 3.** Principales données calculées pour les modèles Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	[Cp <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -Benz)]			[Cp <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -CH) <sub>2</sub> ]			[Cp <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>3</sub> ]	
	C <sub>3v</sub>	C <sub>s</sub>		C <sub>3v</sub>	C <sub>s</sub>		C <sub>3v</sub>	
Etat de spin	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	9.2	0.0	2.7	26.7	0.0	23.3	0.0	13.4
Δ(H-L) (eV)	-	0.77	-	-	1.48	-	0.8	-
S <sup>2</sup>	2.08	-	2.05	2.05	-	2.05	-	2.03
M(1)-M(2)	2.622	2.600	2.422	2.449	2.419	2.577	2.465	2.504
M(2)-M(3)	2.622	2.596	2.724	2.449	2.420	2.396	2.465	2.504
M(3)-M(1)	2.622	2.596	2.724	2.449	2.420	2.396	2.465	2.504
M-M Moyenne	2.622	2.597	2.623	2.449	2.419	2.456	2.465	2.504
M-C(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)								
Moyenne	2.156	2.157	2.169	1.880	1.874	1.886	1.900	1.909
Intervalle	1.961-2.351	1.965-2.363	1.880	1.880	1.871-1.879	1.870-1.926	1.900	1.909
WBI								
M(1)- M(2)	0.257	0.380	0.313	0.264	0.263	0.255	0.318	0.228
M(1)- M(3)	0.257	0.383	0.276	0.264	0.263	0.203	0.318	0.228
M(2)- M(3)	0.257	0.383	0.276	0.264	0.263	0.203	0.318	0.228
Densité de spin								
M(1)	0.67	-	1.02	0.70	-	0.86	-	0.56
M(2)	0.67	-	1.02	0.70	-	0.86	-	0.56
M(3)	0.67	-	-0.10	0.70	-	0.15	-	0.56
Charge naturelle								
M(1)	0.45	0.46	0.53	0.55	0.45	0.59	0.33	0.38
M(2)	0.45	0.46	0.53	0.55	0.45	0.59	0.33	0.38
M(3)	0.45	0.46	0.46	0.55	0.45	0.43	0.33	0.38

**Tableau 4.** Principales données calculées pour les modèles  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_3\text{L}_3]^+$  /  $[\text{L}_3 = (\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_2\text{-Benz})]^+$		$[\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$		$[\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$		
	$C_{3v}$	$C_s$	$C_{3v}$		$C_{3v}$		$C_s$
Etat de spin	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.0	2.1	0.0	8.8	18.3	32.9	0.0
$\Delta(H\text{-}L)$ (eV)	-	0.25	0.63	-	0.9	-	-
$S^2$	2.02	-	-	2	-	2.01	2.01
M(1)-M(2)	2.637	2.686	2.477	2.502	2.611	2.589	2.526
M(2)-M(3)	2.637	2.691	2.477	2.502	2.611	2.589	2.572
M(3)-M(1)	2.637	2.691	2.477	2.502	2.611	2.589	2.572
M-M Moyenne	2.637	2.689	2.477	2.502	2.611	2.589	2.556
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)							
Moyenne	2.246	2.189	1.888	1.896	1.926	1.955	1.93
Intervalle	2.031-2.462	1.976-2.426	1.887-1.890	1.895-1.897	1.926	1.955	1.913-1.960
WBI							
M(1)- M(2)	0.187	0.249	0.158	0.098	0.168	0.114	0.158
M(1)- M(3)	0.187	0.240	0.158	0.098	0.168	0.114	0.155
M(2)- M(3)	0.187	0.240	0.158	0.098	0.168	0.114	0.155
Densité de spin							
M(1)	0.45	-	-	0.34	-	0.37	0.41
M(2)	0.45	-	-	0.34	-	0.37	0.41
M(3)	0.45	-	-	0.34	-	0.37	0.31
Charge naturelle							
M(1)	0.78	0.62	0.75	0.78	0.62	0.63	0.60
M(2)	0.78	0.62	0.75	0.78	0.62	0.63	0.62
M(3)	0.78	0.62	0.75	0.78	0.62	0.63	0.62

**Tableau 5.** Principales données calculées pour les modèles  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{L}_3]^{2-}$  /  $[\text{L}_3 = (\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-Benz})]^{2-}$			$[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2-}$		$[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2-}$	
	$C_{3v}$	$C_s$		$C_{3v}$		$C_{3v}$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
$\Delta E$ (kcal/mol)	8.2	2.1	0.0	0.0	2.3	0.0	2.6
$\Delta(H-L)$ (eV)	0.29	-	-	0.51	-	1.11	-
$S^2$	-	2.06	2.18	-	2.01	-	2.05
M(1)-M(2)	2.827	2.798	2.831	2.545	2.553	2.635	2.586
M(2)-M(3)	2.827	2.798	2.769	2.545	2.553	2.635	2.586
M(3)-M(1)	2.827	2.798	2.769	2.545	2.553	2.635	2.586
M-M Moyenne	2.827	2.798	2.789	2.545	2.553	2.635	2.586
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)							
Moyenne	2.127	2.177	2.178	1.880	1.892	1.875	1.905
Intervalle	1.920-2.334	1.957-2.398	1.959-2.513	1.879-1.882	1.891-1.894	1.875	1.905
WBI							
M(1)- M(2)	0.415	0.27	0.198	0.27	0.182	0.322	0.223
M(1)- M(3)	0.415	0.27	0.334	0.27	0.182	0.322	0.223
M(2)- M(3)	0.415	0.27	0.334	0.27	0.182	0.322	0.223
Densité de spin							
M(1)	-	0.68	0.73	-	0.58	-	0.66
M(2)	-	0.68	0.73	-	0.58	-	0.66
M(3)	-	0.68	0.6	-	0.58	-	0.66
Charge naturelle							
M(1)	0.38	0.41	0.46	0.353	0.407	0.253	0.296
M(2)	0.38	0.41	0.46	0.353	0.407	0.253	0.296
M(3)	0.38	0.41	0.374	0.353	0.407	0.253	0.296

**Tableau 6.** Principales données calculées pour les modèles Cp<sub>3</sub>CoNi<sub>2</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub>= (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>, and (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	Cp <sub>3</sub> CoNi <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Benz)		Cp <sub>3</sub> CoNi <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -CH) <sub>2</sub>		Cp <sub>3</sub> CoNi <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>3</sub>	
	C <sub>s</sub>		C <sub>s</sub>		C <sub>s</sub>	
ΔE (kcal/mol)	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Δ(H-L) (eV)	0.0	0.01	0.0	11.7	0.0	12.7
Δ(H-L) (eV)	0.37	-	1	-	0.97	-
S <sup>2</sup>	-	2.04	-	2.01	-	2.03
M(1)-M(2)	2.596	2.551	2.702	2.487	2.608	2.507
M(2)-M(3)	2.784	2.721	2.416	2.548	2.608	2.601
M(3)-M(1)	2.784	2.721	2.416	2.548	2.608	2.601
M-M Moyenne	2.721	2.664	2.511	2527	2.608	2.569
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)						
Moyenne	2.172	2.203	1.879	1.893	1.908	1.94
Intervalle	1.952-2.270	1.989-2.344	1.852-1.893	1.849-1.915	1.851-1.980	1.856-2.016
WBI						
M(1)- M(2)	0.266	0.21	0.12	0.096	0.171	0.14
M(1)- M(3)	0.266	0.191	0.219	0.170	0.221	0.146
M(2)- M(3)	0.266	0.191	0.219	0.170	0.221	0.146
Densité de spin						
M(1)	-	0.44	-	0.44	-	0.44
M(2)	-	0.44	-	0.44	-	0.44
M(3)	-	0.76	-	0.44	-	0.56
Charge naturelle						
M(1)	0.66	0.707	0.744	0.785	0.619	0.657
M(2)	0.66	0.707	0.744	0.785	0.619	0.657
M(3)	0.451	0.477	0.414	0.485	0.29	0.306

### III.3. Clusters aux EVM < 48 (36-46)

Il existe plus d'exemples de clusters de comptage électroniques inférieurs à 48, où la déficience électronique métalliques est compensée par des liaisons multiple métal-métal. Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué des calculs DFT sur les structures [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>n+</sup> (M = Co, Fe, Mn, Cr et V) dont les EVM sont de 46, 44, 42, 38 et 36. Leurs structures optimisées sous les symétries C<sub>3v</sub> et C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub> sont représentées sur les Figures 10, 12, 13, 14 et 15, ainsi que les principales données calculées sont regroupées dans les Tableaux 7-11.

#### III.3.1. [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Pour passer du tricobalt neutre à tricobalt dicationique cela revient à enlever deux électrons d'une orbitale moléculaire de caractère antiliant. Cela conduit à des composés [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> optimisés dans leurs états de spin singulet et triplet (symétries C<sub>3v</sub> et C<sub>s</sub>) (Tableau 7). Les calculs des géométries [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ont donnés des résultats différents en termes de structures et de l'ordre de stabilité.

L'état de spin singulet de l'isomère [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (C<sub>s</sub>), affichant un écart énergétique HOMO-LUMO de 0,55 eV, est calculé comme un minimum global, consistant avec une longue et deux courtes distances de liaison simples Co-Co de 2,545 et 2,409 Å, en accord avec les valeurs de WBI de 0.228. Ces distances sont plus courtes que celles calculées pour leur homologue neutre. Cette situation donne à Co(3) une charge positive Co(III) et une configuration à 16 EVM, alors que les deux atomes de cobalt Co(1) et Co(2) sont des centres monocationiques Co(I) avec une configuration 18-/18-EVM. Les isomères singulet et triplet de symétrie C<sub>3v</sub> sont trouvés très hauts en énergie que le minimum global de 44.5 et 38.0 kcal/mol, respectivement. Les distances Co-Co dans ces deux isomères sont très proches par une valeur n'excédant pas 0.001 Å et plus courtes que la distance moyenne Co-Co du minimum global de 0.022 et 0.021 Å, respectivement.

L'enlèvement de deux électrons à un système stable à 48-EVM conduit à un raccourcissement de distance moyenne Co-Co à 2.454 Å et un allongement de distance moyenne Co-C à 1.997 Å simultanément pour la structure [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Les mêmes tendances sont observées pour les clusters isoélectroniques [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Malgré les écarts énergétiques significatifs HOMO-LUMO de 0.95 et 1.73 eV observés pour l'état singulet de ces deux derniers, respectivement, ils se trouvent à 10.1 et 7.2 kcal/mol aux dessus de leurs triplets correspondants. En effet, le minimum global est un

triplet. Ainsi, malgré la différence énergétique entre les états singulet et triplet, ils présentent des distances de liaison Co-Co identiques de 2.511 et 2.409 Å et des distances moyennes Co-C égales à 2.185 et 1.901 Å pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, respectivement. L'isomère triplet [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2+</sup> C<sub>s</sub> est le second isomère stable se trouvant à 0.5 kcal/mol au-dessus de minimum global, une valeur qui est insignifiante au niveau de la théorie. Il présente une contamination de spin importante comme indiqué la valeur de <S<sup>2</sup>> de 2.63 et des valeurs de densité de spin de 1.06 et 0.06, montrant que les deux électrons non appariés sont localisés sur les deux centres métalliques Co(1) et Co(2) (Figure 11), tandis que dans le minimum global, ils sont localisés sur les trois centres métalliques avec des valeurs de 0.75 (Figure 11).

Les calculs effectués sur les clusters triangulaires dicationiques du cobalt nous a permis de conclure que le dépeuplement d'une orbitale moléculaire conduit à un raccourcissement des distances de liaison métal-métal comparativement à celles calculés pour leurs homologues neutres.

### III.3.2. [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

La recherche des minimum de l'énergie pour les clusters [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> pauvres en électrons conduit à quatre et trois isomères de symétrie C<sub>3v</sub> et C<sub>s</sub> pour chaque structure, respectivement, alors que [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> est optimisé en symétrie C<sub>3v</sub> seulement. Les paramètres géométriques sont rassemblés dans le Tableau 8 et les plus stables structures optimisées sont schématisées sur la Figure 12.

Les résultats obtenus pour le cluster [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> démontrent que l'isomère singulet de symétrie C<sub>3v</sub> est caractérisé comme minimum d'énergie, montrant un écart énergétique HOMO-LUMO significatif de 0,81 eV (Tableau 8). Pour ce minimum global, les métaux Fe(1) et Fe(2) sont monovalents avec une distance de liaison entre eux de 2.354 Å, ce qui conduit à une liaison simple Fe-Fe et une configuration électronique 18-/18-EVM. Les distances de liaison Fe(1)-Fe(3) et Fe(2)-Fe(3) de 2.354 Å suggèrent une double liaison Fe-Fe, en accord avec les valeurs de WBI de 0.505, conférant de cette façon une configuration électronique 18-EVM pour l'atome métallique Fe(3) ayant une charge formelle (+2). La distance moyenne Fe-C est allongée de 1.947 à 1.957 (C<sub>3v</sub>) et 1.977 Å (C<sub>s</sub>) lorsqu'on passe à l'état triplet. Le minimum global se trouve à 11.3 et 2.1 kcal/mol plus bas en énergie que les états triplets de symétrie C<sub>3v</sub> et C<sub>s</sub>, respectivement.

Le remplacement du groupe carbonyles par des ligands isoélectroniques [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et (CH)<sub>2</sub>] conduit aux structures [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> présentant des distances de liaison métal-métal plus ou moins longues, respectivement, comparativement à celles de clusters du carbonyles.

Le petit écart HOMO-LUMO 0,19 eV calculé pour [Fe<sub>3</sub>Cp<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> suggère la possibilité d'un état low-lying triplet. Ce dernier est considéré comme minimum global et calculé plus stable que leur singulet correspondant de 14,4 kcal/mol. Le triangle équilatérale [Fe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> présente des distances de liaison Fe-Fe de 2,375 Å correspondant à une liaison simple métal-métal, en accord avec les valeurs de WBI de 0.309 donnant lieu à une configuration 17/17-/16-EVM pour ce minimum global. Cette configuration électronique donne à Fe(1) et Fe(2) une charge formelle (+1), tandis que Fe(3) est considéré comme un centre divalent Fe(II).

Le passage à l'état singulet présente des modifications structurales, ces derniers consistent à un allongement des distances moyennes Fe-Fe et Fe-C de 0,011 et 0.003 Å (Tableau 8), respectivement, et à un nouveau ordre de liaison métal-métal avec une liaison simple entre Fe(1) et Fe(2) et deux liaisons doubles Fe(1)-Fe(3) et Fe(2)-Fe(3). Cette structure a une configuration de 18-EVM pour les trois centres métalliques. Ces derniers sont pontés à chaque ligand de (CH) d'une manière μ<sub>3</sub> avec des distances de liaison Fe-C allant de 1.907 à 1.913 Å (Tableau 9).

Pour [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup>, l'isomère triplet de symétrie C<sub>s</sub> est caractérisé comme un minimum global. Les valeurs de densité de spin de 1.06 indique que les deux électrons célibataires sont localisés sur les atomes Fe(1) et Fe(2) (Figure 11), alors qu'on peut les considérer comme monovalents. L'atome métallique restant peut être considéré comme un centre dicationique Fe(II). Cette situation donne à ce minimum global une configuration 17-/17-/16-EVM et une contamination de spin importante <S<sup>2</sup>> de 2.63 pour une valeur idéale de 2. [Fe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> est un triangle isocèle avec une longue et deux courtes distances de liaison Fe-Fe de 2.537 et 2.409 Å, respectivement, ce qui nous permet de les considérées comme des liaisons simples, en accord avec la configuration électronique obtenue et les valeurs de WBI de 0.57 et 0.438, respectivement. Les isomères singulets de symétrie C<sub>3v</sub> et C<sub>s</sub> sont très proche en énergie et calculés moins stable que le minimum global de 1.5 et 1.6 kcal/mol, respectivement, une valeur qui est insignificative au niveau de la théorie. Ces deux isomères présentent des écarts énergétiques HOMO-LUMO modérés de 0.55 et 0.53 eV, respectivement. Leurs distances moyennes métal-métal sont allongées à 2.463 (C<sub>3v</sub>) et 2.454 Å (C<sub>s</sub>) par rapport au minimum

global de 2.451 Å, inversement aux distances moyennes Fe-C qui subissent un certain raccourcissement de 2.148 à 2.127 (C<sub>3v</sub>) et 2.137 Å (C<sub>s</sub>)

### III.3.3. Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Passant aux clusters du manganèse, il est intéressant de mentionner que seulement l'état singulet et triplet des clusters Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub> de la symétrie C<sub>s</sub> ont été optimisés en tant que minimum de l'énergie, tandis que Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) est optimisé sous les symétries C<sub>3v</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub> dans leur état de spin triplet. Les structures les plus stables sont représentées sur la Figure 13 et les paramètres géométriques sont rassemblés dans le Tableau 9.

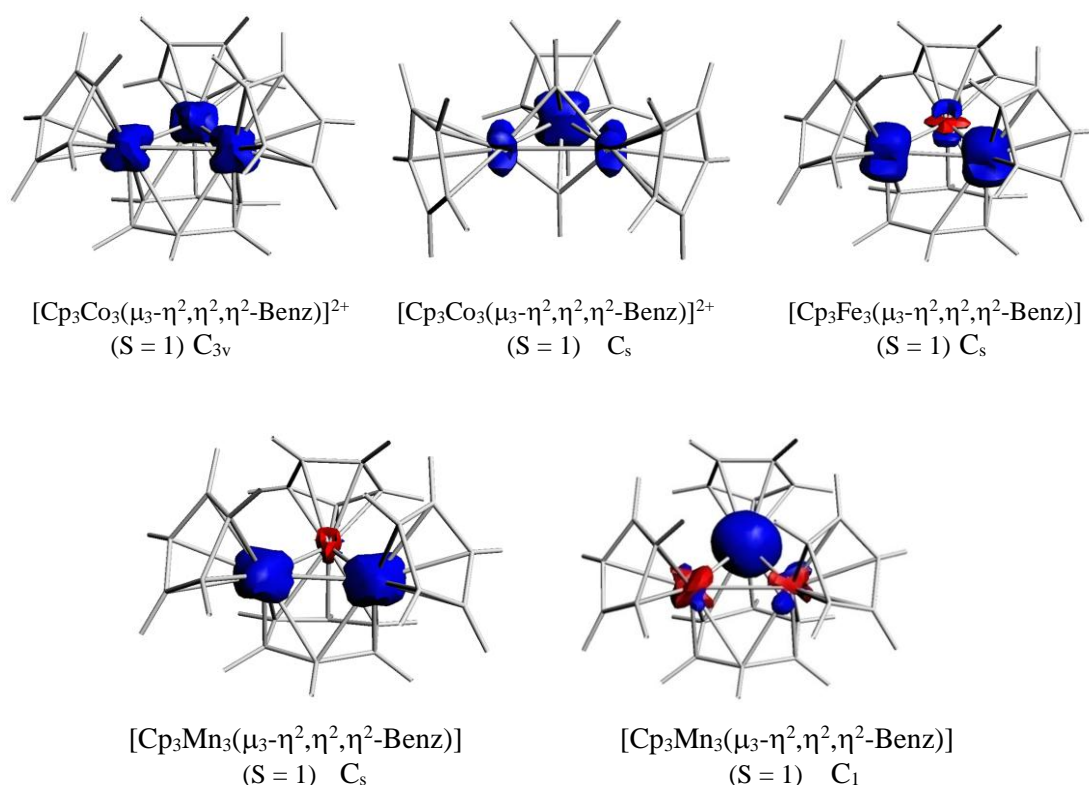
Les structures Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub> favorisent l'état singulet que l'état triplet. Ils se trouvent plus stable que leurs homologues triplets à 27.1 et 4.0 kcal/mol et montrant des écarts HOMO-LUMO significatifs de 0.74 et 0.89 eV, respectivement, confirmant que l'état fondamental est un singulet. Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub> sont des triangles isocèles avec une longue distance Mn-Mn de 2.588 et 2.586 Å, respectivement, ce qui suggèrent la présence une liaison simple Mn(1)-Mn(2) en accord avec les valeurs de WBI de 0.448 et 0.384, respectivement. Les deux restes distances de 2.109 et 2.133 Å sont plus courtes suggérant une liaison triple Mn(1)≡Mn(3) et Mn(2)≡Mn(3). Cet ordre est confirmé par les valeurs de WBI de 1.164 et 1.116, respectivement. Ces liaisons confèrent une configuration électronique 18-/18-/20-EVM pour ces deux isomères, ce qui permet de considérer chaque centre métallique comme monovalent.

Le passage du minimum global à son homologue triplet indique des modifications géométriques importantes, dont la distance Mn(1)-Mn(2) subisse un certain raccourcissement de 2.588 et 2.586 à 2.477 et 2.318 Å, respectivement, alors que les distances Mn(1)-Mn(3) et Mn(2)-Mn(3) s'étalent de 2.109 et 2.133 à 2.414 et 2.286 Å. Ces changements structuraux conduisent à un nouvel ordre de liaison avec une liaison simple Mn(1)-Mn(2) et une liaison double Mn(1)=Mn(3) et Mn(2)=Mn(3). Cet ordre est confirmé par les valeurs de WBI de 0.384 et 0.325 (liaison simple), 0.879 et 0.847 (liaison double), respectivement, donnant lieu une configuration de 17-/17-/18-EVM pour ces isomères. L'isomère triplet Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> est trouvé plus haut en énergie que le minimum global à 27.1 kcal/mol, il est caractérisé par une grande contamination de spin <S<sup>2</sup>> de 4.18 pour une valeur idéal de 2.

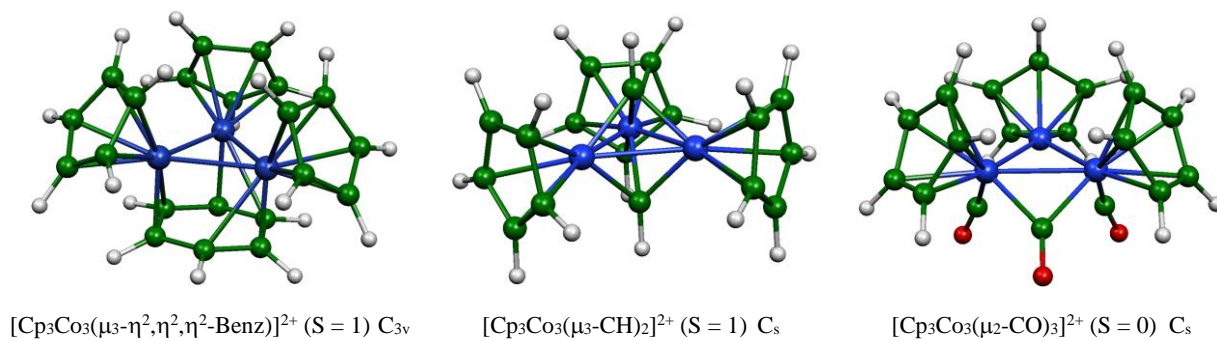
La structure asymétrique Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) à l'état triplet correspond à l'isomère le plus stable et se trouve seulement à 1,8 et 5,8 kcal/mol plus stable que leurs

homologues triplets en symétries C<sub>s</sub> et C<sub>3v</sub>, respectivement, alors que leurs états de spin singulet sont des états excités (Tableau 9). Ce minimum global présente des distances de liaisons Mn-Mn de 2.462, 2.370 et 2.328 Å. Ces distances correspondent à une simple, une double et une triple liaison Mn-Mn, en accord avec les valeurs de WBI de 0.645, 0.822 et 1.518, respectivement. Cependant dans le deuxième isomère stable Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) C<sub>s</sub>, l'ordre de liaison est abaissé, ce qui conduit à une nouvelle configuration électronique où Mn(1)-Mn(3) et Mn(2)-Mn(3) de 2.328 Å sont plus courtes que la troisième distance Mn(1)-Mn(2) de 2.493 Å, correspondant à deux doubles et une simple liaison métal-métal, respectivement.

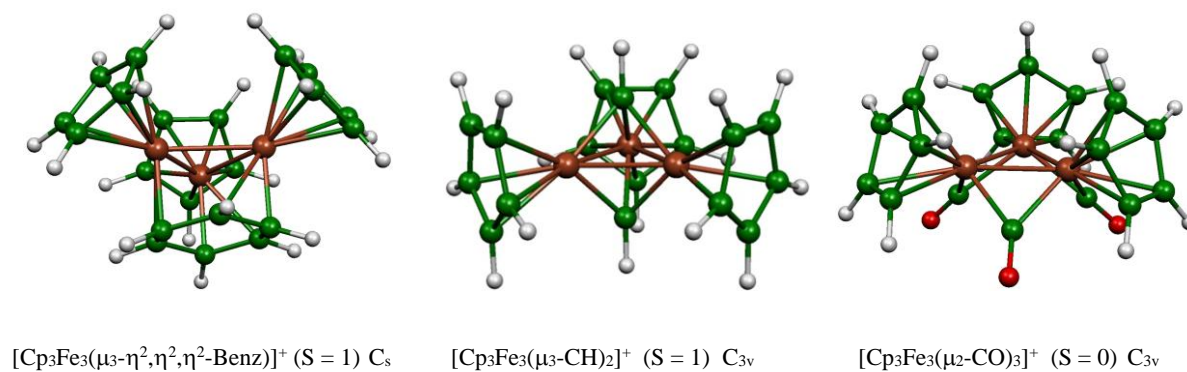
Les deux électrons non appariés pour l'isomère qui n'a pas de symétrie sont principalement localisés sur l'atome métallique Mn(3) (Figure 11) conduisant à une configuration de 17-/18-/9-EVM, alors que pour la symétrie C<sub>s</sub>, ils sont principalement localisés sur les deux atomes métalliques Mn(1) et M (2) (Figure 11) pour obtenir une configuration à 17-/17-/18-EVM. Une contamination de spin significative est trouvée pour ces deux isomères (C<sub>1</sub> et C<sub>s</sub>) comme indiqués les valeurs de  $\langle S^2 \rangle$  de 3.0 et 3.12 pour une valeur idéal de 2.



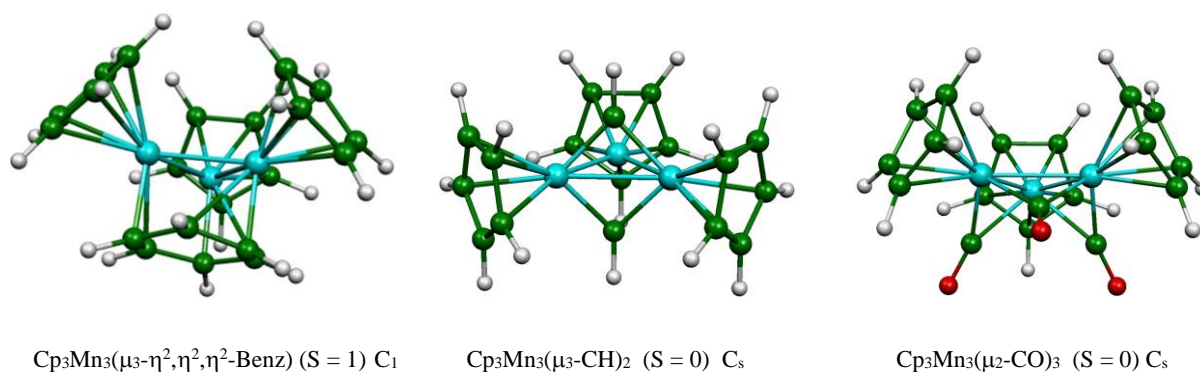
**Figure 11.** Densité de spin pour les clusters de Co, Fe et Mn avec une isosurface à 0,02 a.u



**Figure 10.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2+</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.



**Figure 12.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup>, [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



**Figure 13.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>.

**Tableau 7.** Principales données calculées pour les modèles  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{L}_3]^{2+}$  /  $[\text{L}_3 = (\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-Benz})]^{2+}$				$[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2+}$			$[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2+}$		
	$C_{3v}$		$C_s$		$C_{3v}$		$C_s$	$C_{3v}$		$C_s$
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0
$\Delta E$ (kcal/mol)	10.1	0.0	8.1	0.5	9.5	2.3	0.0	44.5	38.0	0.0
$\Delta(H-L)$ (eV)	0.95	-	0.14	-	1.73	-	-	0.82	-	0.55
$S^2$	-	2.06	-	2.63	-	2.01	2.03	-	2.02	-
M(1)-M(2)	2.511	2.511	2.711	2.546	2.409	2.409	2.486	2.432	2.431	2.545
M(2)-M(3)	2.511	2.511	2.437	2.524	2.409	2.409	2.361	2.432	2.431	2.409
M(3)-M(1)	2.511	2.511	2.437	2.524	2.409	2.409	2.361	2.432	2.431	2.409
M-M Moyenne	2.551	2.551	2.528	2.531	2.409	2.409	2.402	2.432	2.431	2.454
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)										
Moyenne	2.185	2.185	2.198	2.185	1.901	1.901	1.907	1.960	1.962	1.997
Intervalle	1.962-2.292	1.970-2.307	1.970-2.318	1.974-2.347	1.901	1.901-1.902	1.871-1.979	1.960	1.962	1.790-2.272
WBI										
M(1)- M(2)	0.31	0.31	0.554	0.570	0.205	0.211	0.232	0.255	0.253	0.228
M(1)- M(3)	0.31	0.31	0.564	0.438	0.205	0.211	0.183	0.255	0.253	0.228
M(2)- M(3)	0.31	0.31	0.564	0.438	0.205	0.211	0.183	0.255	0.253	0.228
Densité de spin										
M(1)	-	0.75	-	1.06	-	0.54	0.38	-	0.66	-
M(2)	-	0.75	-	1.06	-	0.54	0.38	-	0.66	-
M(3)	-	0.75	-	0.06	-	0.54	1.07	-	0.66	-
Charge naturelle										
M(1)	0.502	0.529	0.326	0.39	0.537	0.570	0.607	0.253	0.296	0.259
M(2)	0.502	0.529	0.326	0.39	0.537	0.570	0.607	0.253	0.296	0.259
M(3)	0.502	0.529	0.326	0.43	0.537	0.570	0.669	0.253	0.296	0.259

**Tableau 8.** Principales données calculées pour les modèles  $[\text{Cp}_3\text{Fe}_3\text{L}_3]^+$  /  $[\text{L}_3 = (\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\mu_2\text{-Benz})]^+$				$[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$		$[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$		
	$C_{3v}$		$C_s$		$C_{3v}$		$C_{3v}$		$C_s$
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1
$\Delta E$ (kcal/mol)	1.5	3.2	1.6	0.0	14.4	0.0	0.0	11.3	2.1
$\Delta(H-L)$ (eV)	0.55	-	0.53	-	0.19	-	0.81	-	-
$S^2$	-	2.06	-	2.63	-	2.03	-	2.05	2.12
M(1)-M(2)	2.463	2.455	2.454	2.537	2.386	2.375	2.354	2.393	2.552
M(2)-M(3)	2.463	2.455	2.455	2.409	2.386	2.375	2.354	2.393	2.275
M(3)-M(1)	2.463	2.455	2.455	2.409	2.386	2.375	2.354	2.393	2.275
M-M Moyenne	2.463	2.455	2.454	2.451	2.386	2.375	2.354	2.393	2.367
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)									
Moyenne	2.127	2.138	2.137	2.148	1.91	1.913	1.947	1.957	1.977
Intervalle	1.962-2.262	1.970-2.307	1.970-2.318	1.974-2.347	1.907-1.913	1.911-1.915	1.947	1.957	1.849-2.109
WBI									
M(1)- M(2)	0.55	0.467	0.554	0.57	0.604	0.309	0.505	0.419	0.473
M(1)- M(3)	0.55	0.467	0.564	0.438	0.604	0.309	0.505	0.419	0.452
M(2)- M(3)	0.55	0.467	0.564	0.438	0.604	0.309	0.505	0.419	0.452
Densité de spin									
M(1)	-	0.75	-	1.06	-	0.71	-	0.77	0.69
M(2)	-	0.75	-	1.06	-	0.71	-	0.77	0.69
M(3)	-	0.75	-	0.06	-	0.71	-	0.77	0.9
Charge naturelle									
M(1)	0.324	0.388	0.326	0.39	0.373	0.475	0.123	0.212	0.271
M(2)	0.324	0.388	0.326	0.39	0.373	0.475	0.123	0.212	0.271
M(3)	0.324	0.388	0.326	0.429	0.373	0.475	0.123	0.212	0.147

**Tableau 9.** Principales données calculées pour les modèles Cp<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	Cp <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -Benz)			Cp <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -CH) <sub>2</sub>		Cp <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -CO) <sub>3</sub>	
	C <sub>3v</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>s</sub>		C <sub>s</sub>	
Etat de spin	S = 1	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	5.8	1.8	0.0	0.0	27.1	0.0	4.0
Δ(H-L) (eV)	-	-	-	0.74	-	0.89	-
S <sup>2</sup>	2.04	3.12	2.99	-	4.18	-	2.06
M(1)-M(2)	2.383	2.493	2.462	2.588	2.477	2.586	2.318
M(2)-M(3)	2.383	2.328	2.328	2.109	2.414	2.133	2.286
M(3)-M(1)	2.383	2.328	2.370	2.109	2.414	2.133	2.286
M-M Moyenne	2.383	2.383	2.386	2.268	2.435	2.284	2.296
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)							
Moyenne	2.167	2.184	2.175	2.932	2.945	2.98	1.953
Intervalle	2.012-2.323	2.011-2.410	1.996-2.441	1.880-2.038	1.944-1.949	1.846-2.112	1.945-1.962
WBI							
M(1)- M(2)	0.82	0.517	0.645	0.448	0.384	0.389	0.325
M(1)- M(3)	0.82	0.837	0.822	1.164	0.879	1.116	0.847
M(2)- M(3)	0.82	0.837	1.518	1.164	0.879	1.116	0.847
Densité de spin							
M(1)	0.76	1.6	0.07	-	2.38	-	0.79
M(2)	0.76	1.6	-0.36	-	2.38	-	0.79
M(3)	0.76	-0.92	2.45	-	-2.48	-	0.67
Charge naturelle							
M(1)	0.275	0.357	-0.15	0.167	0.236	-0.05	-0.091
M(2)	0.275	0.357	0.462	0.167	0.236	-0.05	-0.091
M(3)	0.275	0.377	0.481	0.304	0.284	0.158	0.357

### III.3.4. [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

Les résultats des structures optimisées pour les modèles des clusters [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup>, [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> sont regroupées dans le Tableau 10. Les structures du bas spin sont plus stables que leurs homologues du haut spin. Les isomères singulets [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup>, [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> en symétrie C<sub>3v</sub> présentent des grands écarts énergétiques HOMO-LUMO de 1.51 et 1.18 eV, respectivement. Ils sont formellement déficients en électrons par rapport à la règle des 18 électrons, mais cette déficience est compensée par des liaisons multiples métal-métal. Les distances Cr-Cr dans ces deux isomères de 2.233 et 2.246 Å, respectivement, sont difficiles à interpréter puisque elles sont égales. Ces distances suggèrent une liaison double Cr(1)-Cr(2) et une liaison triple Cr(1)-Cr(3) et Cr(2)-Cr(3). Cet ordre de liaison donne à chaque atome de chrome une configuration de 18-EVM, en supposant une charge formelle (+2) sur le centre Cr(3) et une charge formelle (+1) pour les deux restes centre.

L'isomère triplet [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>+</sup> en symétrie C<sub>s</sub> est trouvé moins stable que le minimum global de 2.1 kcal/mol. On peut voir sur cet isomère que les distances Cr-Cr sont allongées à 2.402 et 2.605 Å, ce qui conduit à un nouvel ordre de liaison: Cr(1)-Cr(2), Cr(2)=Cr(3) et Cr(1)=Cr(3), en accord avec les valeurs de WBI de 0.594 et 1.106, respectivement, et une configuration électronique 17-/17-/16-EVM.

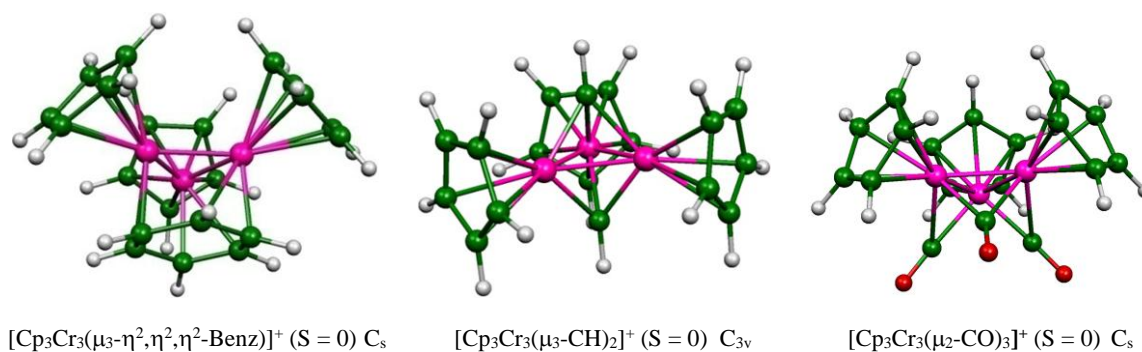
Pour le cluster isoélectronique [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, seulement trois isomères (deux singulet et un triplet) ont été identifiés en tant que minimum de l'énergie, comme montré dans le Tableau 10. En effet, l'isomère singulet [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> C<sub>s</sub> est calculé comme étant un minimum global, présentant un écart énergétique HOMO-LUMO modéré de 0.62 eV. Les distances Cr(1)-Cr(3) et Cr(2)-Cr(3) observées dans ce minimum de 2.316 Å sont longues par rapport à la troisième distance Cr(1)-Cr(2) de 2.252 Å, ce qui conduit à un triangle isocèle avec deux doubles et une triple liaison Cr-Cr. Ces dernières sont confirmées par les valeurs de WBI de 0.927 et 1.698, respectivement. Cet isomère possède une configuration de 18-/18-/16-EVM, donnant à Cr(1) et Cr(2) une charge formelle (+1) et une charge formelle (+2) pour Cr(3). Les isomères singulet et triplet de symétrie C<sub>3v</sub> sont moins stables que le minimum global de 15.6 et 7.5 kcal/mol. Ces deux isomères présentent des distances de liaison Cr-Cr de 2.335 et 2.339 Å et des configurations électroniques 18-/18-/18-EVM et 17-/17-/16-EVM, respectivement. Cependant, l'isomère triplet montre une contamination de spin <S<sup>2</sup>> de 2.01 qui est plus proche de la valeur idéale de 2, confirmant la fiabilité de cette structure.

### III.3.5. Cp<sub>3</sub>V<sub>3</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]

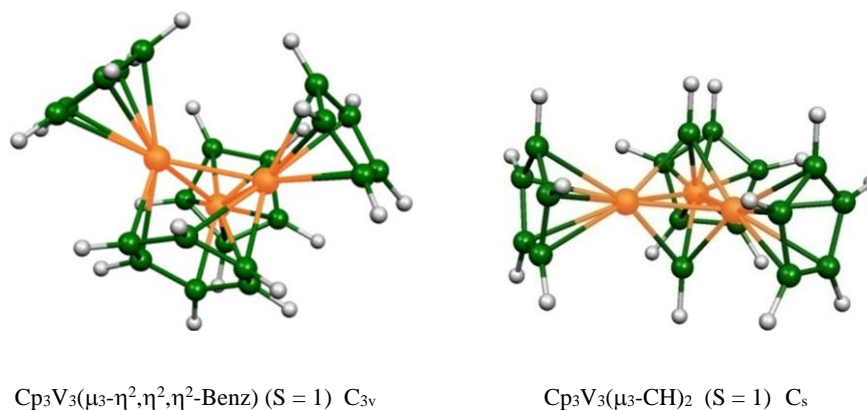
Les clusters Cp<sub>3</sub>V<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) et Cp<sub>3</sub>V<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> sont les plus pauvres en électrons de la série étudiée. Ils devraient présenter des liaisons multiples V-V pour compenser cette déficience électronique. Les principales distances optimisées sont regroupées dans le Tableau 11.

Les calculs effectués sur l'isomère singulet Cp<sub>3</sub>V<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> révèle une distance moyenne de 2.379 Å pour les liaisons V-V qui sont presque égale à celle obtenue pour son homologue triplet qui est de 2.380 Å. Malgré son grand écart HOMO-LUMO de 1.32 eV, il se trouve de 8.6 kcal/mol au-dessus de leur triplet correspondant. Ces deux derniers se trouve de 10.4 et 1.8 kcal/mol au-dessus de minimum global qui présente une faible contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 2.18 pour une valeur idéale de 2 et une configuration électronique 17-/17-/14-EVM. Cette configuration permette de considérer V(1) et V(2) comme des centres neutres et V(3) comme un centre trivalent V(+3) avec trois doubles liaisons V-V de 2.393 et 2.394 Å, en accord avec les valeurs de WBI de 0.807 et 0.801, respectivement. Les distances de liaison V-V de 2.379 Å pour l'isomère singulet sont les plus courtes distances calculées comparativement à celles obtenues pour le cluster isoélectronique V<sub>3</sub>Cp<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) et suggèrent trois liaisons doubles V-V confirmées par les valeurs de WBI de 0.884, donnant à chaque centre métallique une configuration de 16-EVM et une charge formelle (+1).

Deux géométries optimisées ont été obtenues en tant que minimum d'énergie (une singulet et une triplet) pour la structure Cp<sub>3</sub>V<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz) sous la symétrie C<sub>3v</sub>. l'isomère triplet est calculé en tant que minimum global et se trouve de 12.1 kcal/mol au-dessous de leur singulet correspondant présentant un écart énergétique significatif de 1.78 eV. En outre, les distances V-V pour le minimum global sont de 2.426 Å et subissent un certain allongement de 0.005 Å lorsqu'on passe à l'état singulet. Ces distances de liaison V-V suggèrent trois liaisons triples métalliques confirmé par les valeurs de WBI de 1.065 et 1.08, ce qui conduit à des configurations de 19-/19-/16- et 18-/18-/18-EVM pour les états triplet et singulet, respectivement.



**Figure 14.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour  $[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Benz})]^+$ ,  $[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-CH}_2)]^+$  et  $[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$ .



**Figure 15.** Les structures optimisées des isomères les plus stables obtenues pour  $\text{Cp}_3\text{V}_3(\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Benz})$  et  $\text{Cp}_3\text{V}_3(\mu_3\text{-CH}_2)$ .

**Tableau 10.** Principales données calculées pour les modèles  $[\text{Cp}_3\text{Cr}_3\text{L}_3]^+$  /  $[\text{L}_3 = (\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Benz}), (\mu_3\text{-CH})_2 \text{ et } (\mu_2\text{-CO})_3]$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_2\text{-Benz})^+$			$[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$		$[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$		
	$C_{3v}$		$C_s$	$C_{3v}$		$C_{3v}$		$C_s$
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.0	28.3	2.1	0.0	20.4	15.6	7.5	0.0
$\Delta(\text{H-L})$ (eV)	1.51	-	-	1.18	-	0.44	-	0.62
$S^2$	-	2.014	3.63	-	2.03		2.01	
M(1)-M(2)	2.233	2.296	2.605	2.246	2.308	2.335	2.339	2.252
M(2)-M(3)	2.233	2.296	2.402	2.246	2.308	2.335	2.339	2.316
M(3)-M(1)	2.233	2.296	2.402	2.246	2.308	2.335	2.339	2.316
M-M Moyenne	2.233	2.296	2.469	2.246	2.308	2.335	2.339	2.294
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)								
Moyenne	2.197	2.212	2.205	1.975	1.987	2.041	2.039	2.134
Intervalle	2.042-2.353	2.054-2.370	2.030-2.396	1.971-1.979	1.982-1.99	2.041	2.039	1.899-2.480
WBI								
M(1)- M(2)	1.37	1.096	0.594	0.929	0.771	1.029	0.967	1.698
M(1)- M(3)	1.37	1.096	1.106	0.929	0.771	1.029	0.967	0.927
M(2)- M(3)	1.37	1.096	1.106	0.929	0.771	1.029	0.967	0.927
Densité de spin								
M(1)	-	0.72	2.38	-	0.75	-	0.56	-
M(2)	-	0.72	2.38	-	0.75	-	0.56	-
M(3)	-	0.72	-2.48	-	0.75	-	0.56	-
Charge naturelle								
M(1)	0.335	0.374	0.419	0.343	0.376	0.115	0.139	0.334
M(2)	0.335	0.374	0.419	0.343	0.376	0.115	0.139	0.334
M(3)	0.335	0.374	0.379	0.343	0.376	0.115	0.139	-0.336

**Tableau 12.** Principales données calculées pour les modèles Cp<sub>3</sub>V<sub>3</sub>L<sub>3</sub> / [L<sub>3</sub> = (μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Benz), (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> et (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	Cp <sub>3</sub> V <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -Benz)		Cp <sub>3</sub> V <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -CH) <sub>2</sub>		
	C <sub>3v</sub>		C <sub>3v</sub>		C <sub>s</sub>
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1
ΔE (kcal/mol)	12.1	0.0	10.4	1.8	0.0
Δ(H-L) (eV)	1.78	-	1.32	-	-
S <sup>2</sup>	-	2.010	-	2.024	2.184
M(1)-M(2)	2.431	2.426	2.379	2.380	2.394
M(2)-M(3)	2.431	2.426	2.379	2.380	2.393
M(3)-M(1)	2.431	2.426	2.379	2.380	2.393
M-M Moyenne	2.431	2.426	2.379	2.380	2.393
M-C(Benz), M-C(CH) ou M-C(CO) (Å)					
Moyenne	2.198	2.207	2.032	2.033	2.037
Intervalle	2.049-2.347	2.055-2.359	2.031-2.034	2.032-2.034	2.006-2.053
WBI					
M(1)- M(2)	1.08	1.065	0.884	0.866	0.801
M(1)- M(3)	1.08	1.065	0.884	0.866	0.807
M(2)- M(3)	1.08	1.065	0.884	0.866	0.807
densité de spin					
M(1)	-	0.7	-	0.74	1.27
M(2)	-	0.7	-	0.74	1.27
M(3)	-	0.7	-	0.74	-0.26
Charge naturelle					
M(1)	0.399	0.403	0.417	0.422	0.489
M(2)	0.399	0.403	0.417	0.422	0.489
M(3)	0.399	0.403	0.417	0.422	0.337

#### IV. Analyse orbitale

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à une étude comparative de l'ordre de stabilité des clusters [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(Benz)], [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>] et [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] sous les effets des propriétés électroniques du ligands attachés au cœur métallique, afin de fournir une compréhension plus profonde basée sur les différentes interactions qui ont eu lieu entre les fragments Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub> et les différents ligands [benzène, (CH)<sub>2</sub> et (CO)<sub>3</sub>]. Une analyse de fragmentation a été réalisée en DFT/BP pour quelques isomères des clusters étudiés. De toute évidence, le calcul des distances des liaisons M-M et M-C dépend des propriétés de donation et de rétro-donation des trois ligands. Les distances moyennes M-C de 2.177, 2.185 et 2.212 Å calculées pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(Benz)]<sup>2-</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(Benz)]<sup>2+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(Benz)]<sup>+</sup>, respectivement, sont plus longues que celles obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (1.905 Å), [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (1.962 Å) et pour [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (2.039 Å), qui sont conformes avec le caractère fort donneur  $\sigma$  et de faible accepteur  $\pi$  pour le ligand benzène d'une part, et d'autre part avec le caractère relativement faible donneur  $\sigma$  et fort accepteur  $\pi$  pour le ligand carbonyle. Les distances moyennes M-C de 1.892, 1.901 et 1.987 Å obtenues pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, respectivement, sont particulièrement courtes comparativement à celles obtenues dans le cas des mêmes cœur métalliques avec les ligands benzène et carbonyles, en accord avec l'ordre des distances des liaisons suivant: [M-C(CH)<sub>2</sub>] < [M-C(CO)<sub>3</sub>] < [M-C(Benz)]. Les mêmes tendances sont observées pour tous les structures des autres métaux étudiés.

En outre, on peut observer que les longueurs des liaisons M-M s'allongent en remplaçant le ligand (CH)<sub>2</sub> par les ligands carbonyles et benzène, respectivement. A titre d'exemple, l'analyse de la fragmentation de [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(Benz)]<sup>2-</sup> (Tableau 12) montre que la rétrodonation du cœur métallique [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> se fait vers les plus basses orbitales inoccupées de type  $\pi^*$  du benzène [ $\pi_4^*$  (0,71),  $\pi_5^*$  (0,04) et  $\pi_6^*$  (0,01)] est significatif pour l'orbitales de symétrie e<sub>1</sub>, par contre cette rétrodonation est relativement faible obtenue pour l'orbitale de symétrie a<sub>1</sub> [ $\pi_4^*$  (0,25) et  $\pi_5^*$  (0,12)]. Tandis que, le transfert d'électrons à partir des OM- $\pi$  occupées du benzène aux orbitales du fragment métallique est faible pour l'orbitale de symétrie a<sub>1</sub> [ $\pi_1$  (2.00),  $\pi_2$  (1.99) et  $\pi_3$  (1.73)] par rapport à celle de symétrie e<sub>1</sub> [ $\pi_1$  (1.99),  $\pi_2$  (1.98) et  $\pi_3$  (1.66)]. Pour les clusters du carbonyles, les OM- $\pi^*$  du carbonyles pour l'orbitale de symétrie e<sub>1</sub> [ $\pi_4^*$  (0,60),  $\pi_5^*$  (0,17) et  $\pi_6^*$  (0,02)] sont beaucoup plus peuplées que celles de symétrie a<sub>1</sub> [ $\pi_4^*$  (0,49)], toutefois, la donation de la densité électronique des carbonyles vers les OM vacantes  $\pi^*$  du fragment

métallique est importante dans le cas de l'orbitale de symétrie e<sub>1</sub> [ $\pi_1$  (1.89),  $\pi_2$  (1.98) et  $\pi_3$  (1.48)] que celles observées dans le cas de l'orbitale de symétrie a<sub>1</sub> [ $\pi_1$  (1.96),  $\pi_2$  (1.93) et  $\pi_3$  (1.63)]. Par conséquent, la rétrodonation vers les niveaux antiliants du ligand implique un raccourcissement des liaisons métal-métal dans le cas des carbonyles que celles du benzène. La donation à partir des OM- $\pi$  occupées des carbonyles aux orbitales vacantes du fragment métallique est beaucoup plus forte dans le cas de l'orbitale de symétrie e<sub>1</sub> dans le cluster [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> [ $\pi_1$  (1.89),  $\pi_2$  (1.98) et  $\pi_3$  (1.47)] par rapport à celles du [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(Benz)]<sup>2+</sup> [ $\pi_1$  (1.98),  $\pi_2$  (1.97) et  $\pi_3$  (1.53)], par contre, les orbitales moléculaires  $\pi^*$  des carbonyles dans [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> [ $\pi_4^*$  (0,32),  $\pi_5^*$  (0,11) et  $\pi_6^*$  (0,01)] et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(Benz)]<sup>2+</sup> [ $\pi_4^*$  (0,4) et  $\pi_5^*$  (0,01)] sont presque peuplées avec la même densité électronique. Les mêmes tendances sont observées dans le cas de l'orbitale de symétrie a<sub>1</sub>, mais avec un degré moindre, ce qui conforme avec l'effet donneur  $\pi$  et accepteur  $\pi$  des ligands carbonyles et benzène. De même pour les clusters de chrome, la rétrodonation de la densité électronique du fragment métallique vers les OM vacantes  $\pi^*$  du ligand benzène pour l'orbitale de symétrie e<sub>1</sub> est plus importante que celle observée pour l'orbitale de symétrie a<sub>1</sub>. Ceci est cohérent avec les occupations des OM  $\pi^*$  [ $\pi_4^*$  (0,58) et  $\pi_5^*$  (0,01)] et [ $\pi_4^*$  (0,05) et  $\pi_5^*$  (0,15)] de [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(Benz)]<sup>+</sup> (OM de symétrie e<sub>1</sub> et a<sub>1</sub>, respectivement). Tandis que pour les clusters des carbonyles, l'effet électro-attracteur du ligand carbonyles est presque le même pour les deux orbitales de symétrie e<sub>1</sub> et a<sub>1</sub>, ceci est traduit par les occupations suivantes: [ $\pi_4^*$  (0,41)] et [ $\pi_4^*$  (0,28),  $\pi_5^*$  (0,14) et  $\pi_6^*$  (0,02)] Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (OM de symétrie a<sub>1</sub> et e<sub>1</sub>, respectivement). L'effet donneur d'électrons à partir des OM- $\pi$  occupées du benzène vers les orbitales moléculaires vacantes du fragment métallique est presque égal à ce du ligand carbonyles quel que soit la symétrie de l'orbitale donneur, ce qui est également traduit par les occupations des OM  $\pi$  suivantes: [ $\pi_1$  (1.98),  $\pi_2$  (2.00) et  $\pi_3$  (1.62)], [ $\pi_1$  (1.96),  $\pi_2$  (1.97) et  $\pi_3$  (1.56)] pour [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(Benz)]<sup>+</sup> (OMs de symétrie a<sub>1</sub> et e<sub>1</sub>, respectivement), [ $\pi_1$  (2.02),  $\pi_2$  (1.98) et  $\pi_3$  (1.61)] et [ $\pi_1$  (1.89),  $\pi_2$  (1.98) et  $\pi_3$  (1.52)] pour [Cp<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (OM de symétrie a<sub>1</sub> et e<sub>1</sub>, respectivement). Par conséquent, les distances moyennes métal-métal dans ces clusters suivent l'ordre suivant: [CpM]<sub>3</sub><sup>n</sup>(CH)<sub>2</sub> < [CpM]<sub>3</sub><sup>n</sup>(CO)<sub>3</sub> < [CpM]<sub>3</sub><sup>n</sup>(Benz) à l'exception dans le cas des métaux de fer et de chrome qui suivent les ordres suivants: [CpFe]<sub>3</sub><sup>+</sup>(CO)<sub>3</sub> < [CpFe]<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH)<sub>2</sub> < [CpFe]<sub>3</sub><sup>+</sup>(Benz) et [CpCr]<sub>3</sub><sup>+</sup>(Benz) < [CpCr]<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH)<sub>2</sub> < [CpCr]<sub>3</sub><sup>+</sup>(CO)<sub>3</sub>.

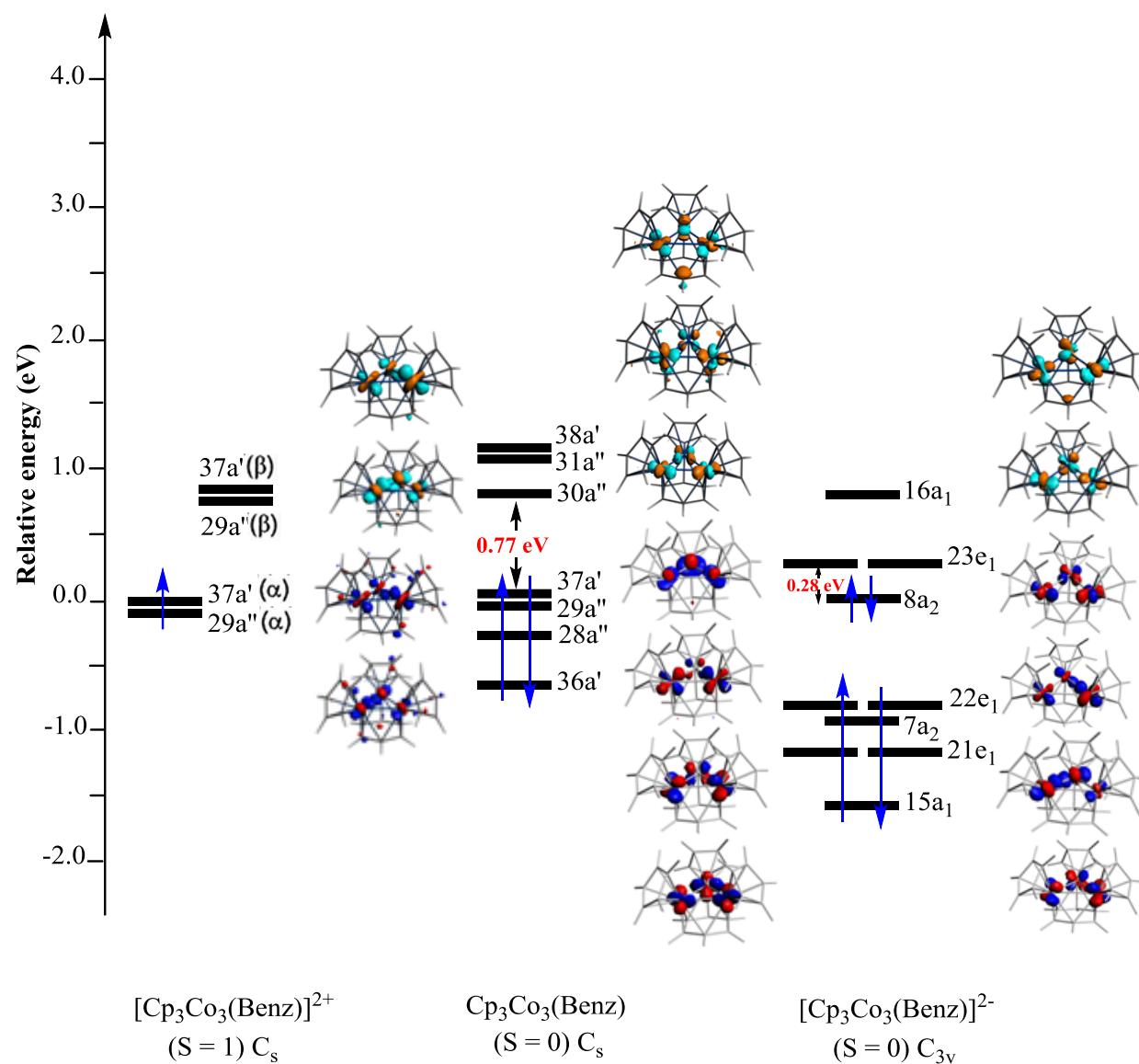
**Tableau 12:** Occupations des orbitales, calculées pour les fragments benzène, (CH)<sub>2</sub> et (CO)<sub>3</sub> après interaction avec le fragment Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub> dans les modèles calculés (états singulets).

Occupations - $\pi$ -							
Composés		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi_3$	$\pi_4^*$	$\pi_5^*$	$\pi_6^*$
[Co <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -Benz)] <sup>2-</sup>	a <sub>1</sub>	2.00	1.99	1.73	0.25	0.12	0.0
	e <sub>1</sub>	1.99	1.98	1.66	0.71	0.04	0.01
[Co <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -CO) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	a <sub>1</sub>	1.96	1.93	1.63	0.49	0.0	0.0
	e <sub>1</sub>	1.89	1.98	1.48	0.60	0.17	0.02
[Co <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -Benz)] <sup>2+</sup>	a <sub>1</sub>	1.99	1.99	1.61	0.05	0.11	0.01
	e <sub>1</sub>	1.98	1.97	0.4	0.01	0.0	0.03
[Co <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -CO) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	a <sub>1</sub>	1.98	1.97	1.54	0.29	-0.02	-0.01
	e <sub>1</sub>	1.89	1.98	1.47	0.32	0.11	0.01
[Fe <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -Benz)] <sup>+</sup>	a <sub>1</sub>	1.99	1.99	1.63	0.12	0.13	0.0
	e <sub>1</sub>	1.97	1.97	1.53	0.53	0.01	0.0
[Cr <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -Benz)] <sup>+</sup>	a <sub>1</sub>	1.98	2.00	1.62	0.05	0.15	0.0
	e <sub>1</sub>	1.96	1.97	1.56	0.58	0.01	0.0
[Cr <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -CO) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	a <sub>1</sub>	2.02	1.98	1.61	0.41	-0.02	/
	e <sub>1</sub>	1.89	1.98	1.52	0.28	0.14	0.02
V <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -Benz)	a <sub>1</sub>	1.98	2.0	1.68	0.18	0.14	/
	e <sub>1</sub>	1.95	1.97	1.61	0.72	0.01	0.0

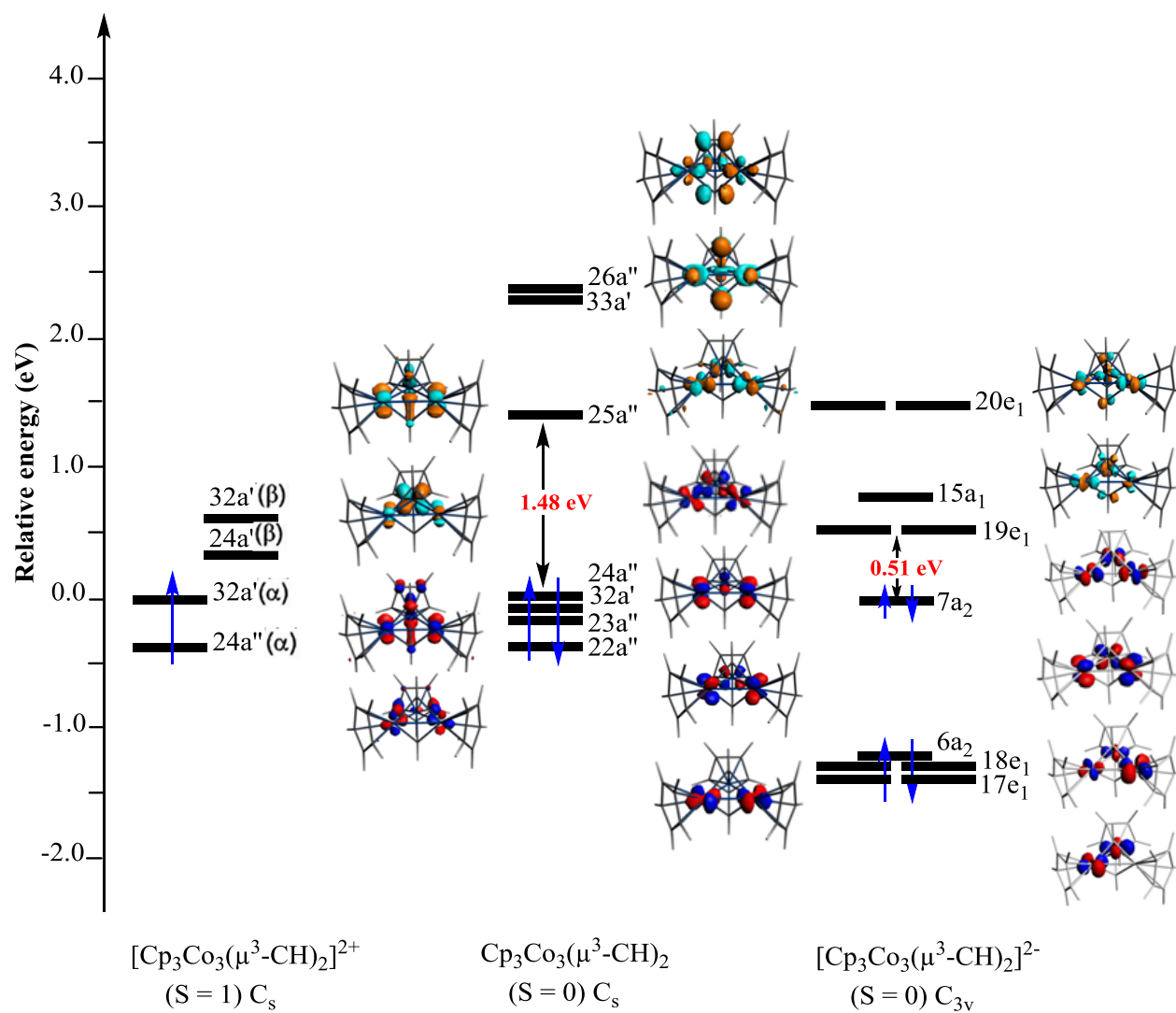
Les diagrammes orbitaux obtenus pour les espèces [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(Benz)]<sup>n</sup>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>]<sup>n</sup> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>n</sup>, Avec n = +2, 0 et -2 sont représentés sur les figures 16, 17 et 18, un petit écart énergétique HOMO/LUMO sépare les orbitales liantes et non liantes occupées des orbitales antiliantes vacantes (0.29 eV), pour les clusters de benzène dianionique, alors que dans leurs homologues neutres, il est de 0.77 eV. L'orbitale 37a' qui présente la HOMO dans le cluster neutre, constituée de 78% du fragment métallique. Pour les clusters dianioniques, la HOMO (8a<sub>2</sub>) et la LUMO (23e<sub>1</sub>) ont une grande contribution du fragment métallique de 81% et 68%, respectivement ce qui conduit à une stabilisation de ces niveaux. Pour les clusters de carbonyles, les écarts énergétiques HOMO-LUMO modérés et significatifs séparent les niveaux occupés des niveaux vacants sont de 0.55, 0.8 et 1.11 eV, pour les espèces de cobalt dicationique, neutre et dianionique, respectivement. Les orbitales 22e<sub>1</sub> et 8a<sub>2</sub>, présentant la HOMO et la LUMO pour le cluster neutre, ont été stabilisées et deviennent la HOMO et la HOMO-1 dans le cluster

dianionique. Elles sont majoritairement localisées sur le fragment métallique (98% et 93%, respectivement). La LUMO+1 de symétrie  $23e_1$ , localisé de 57% sur les trois centres métalliques, se trouve de 1.09 eV de la LUMO dans le cluster neutre devient la LUMO dans leur homologue dianionique avec une forte contribution du fragment métallique de 85% et une faible contribution des carbonyles de 9%, ceci est due au fort effet  $\pi$ -accepteur des carbonyles. De même, La HOMO (49a'') et la LUMO (65a') ont une participation de 50% et 49% du centres métalliques et de 10% et 5% des carbonyles pour les clusters du cobalt dicationique.

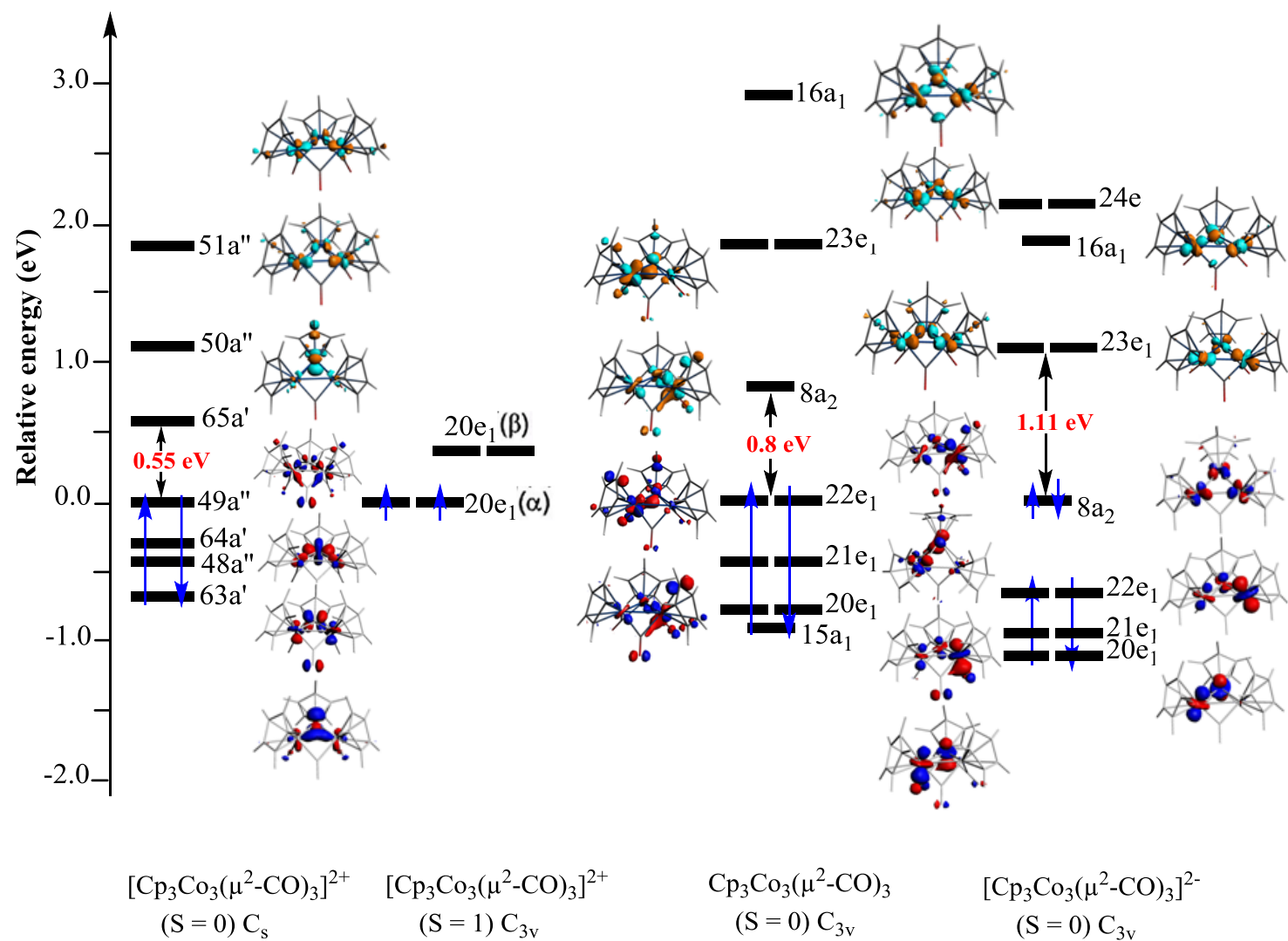
Nous constatons que la composition de ces OM reste localisée sur les métaux formant le squelette du cluster, de ce fait, les orbitales les plus hautes occupées ont un caractère métallique avec une très faible contribution des ligands dans le cas des carbonyles.



**Figure 16.** Diagramme des OM pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2+</sup> (S = 1) C<sub>s</sub>, Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-Benz) (S = 0) C<sub>s</sub> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-Benz)]<sup>2-</sup> (S = 0) C<sub>3v</sub>.



**Figure 17.** Diagramme des OMs pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (S = 1) C<sub>s</sub>, Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub> (S = 0) C<sub>s</sub> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (S = 0) C<sub>3v</sub>.



**Figure 17.** Diagramme des OMs pour [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sup>2</sup>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (S = 0) C<sub>s</sub>, [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sup>2</sup>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (S = 1) C<sub>3v</sub>, Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sup>2</sup>-CO)<sub>3</sub> (S = 0) C<sub>3v</sub> et [Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sup>2</sup>-CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (S = 0) C<sub>3v</sub>.

## Conclusion

Les clusters de type [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>] ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT. L'optimisation de géométrie pour ces espèces a montré la présence des liaisons métal-métal. Le triangle Cp<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub> à 48-EVM montre une liaison simple Co-Co suggérant à ce cluster une configuration de 18-EVM avec les trois ligands. Les longueurs de liaison M-M sont plus longues pour le ligand benzène comparativement à celles obtenues pour les clusters pontés par des carbonyles et carbyne, respectivement. Les clusters hypoélectroniques [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>n</sup>, relativement aux clusters du cobalt neutre, notamment où M = Fe, Mn, Cr et V, sont des structures déficientes en électrons. Cette déficience est compensée par des liaisons métal-métal multiple. Le triangle Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub> dans [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub> (μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Cp<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub> (μ<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> est un triangle équilatérale avec les distances Fe-Fe correspondant à une simple et deux doubles liaisons M-M, respectant la règle des 18 électrons. Les clusters de manganèse offrent différents ordres de liaison M-M, les isomères triplets [Cp<sub>3</sub>M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>] en symétrie C<sub>s</sub> sont des triangles isocèles avec deux doubles et une simple liaison Mn-Mn quel que soit le ligand donnant lieu des configurations de 17-/17-/18-EVM. L'isomère singulet pour les clusters du carbonyles et (CH)<sub>2</sub> suggère deux triples et une simple liaison Mn-Mn, donnant aux deux atomes de Mn une configuration de 18-EVM et à la troisième atome de manganèse une configuration de 20-EVM, tandis que l'isomère asymétrique de cluster du benzène à l'état triplet présente une simple, une double et une triple liaison Mn-Mn. Les clusters hyperélectroniques à 50-EVM subissent un certain allongement des distances métal-métal par rapport au cluster de cobalt neutre, ceci est traduit par l'occupation d'une orbital moléculaire antiliante. Ces clusters montrent une configuration électronique 19-/19-/18-EVM.

## Détail des calculs

Des calculs DFT ont été effectués du programme de la fonctionnelle de densité d'Amsterdam (ADF) [49], développé par Baerends et coworkers [50]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [51]. Les corrections non-local de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [52,53].

La méthode des gradients développée par Velde et al [50e], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TZP, (c.-à-d., triple- $\zeta$  Slater type orbital). Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques de transition [50e]. Pour les systèmes ayant un numéro atomique Z plus grand que 41, l'approximation régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste (ZORA) a été employée [54]. La procédure d'optimisation de géométrie est effectuée en utilisant la méthode du gradient analytique développée par Versluis et Ziegler. Des calculs des fréquences de vibration ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont des minimums locaux [55]. Les représentations des structures moléculaires et orbitales moléculaires ont été faites en utilisant les programmes ADF-GUI [49] et MOLEKEL4.1 [56] respectivement.

## Références

- [1] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New York, 5<sup>ème</sup> Ed., 1052 (1988); (b) F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **20**, 389 (1966).
- [2] E. L. Muettetities, M. J. Krause, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 135 (1983).
- [3] C. E. Briant, K. P. Hall and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **290**, (1984).
- [4] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, 1<sup>st</sup> Ed., Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [5] (a) C. E. Banes, J. A. Orvis, D. L. Staley, A. L. Rheingold, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4992 (1989); (b) J. M. Mevs, T. Gennett, W. E. Geiger, *Organometallics.*, **10**, 12229 (1991).
- [6] (a) A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **3**, 267 (1893); (b) A. Werner, *Z. Physik. Chem.*, **14**, 506 (1894).
- [7] (a) G. B. Kauffman, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc. Cleverty, eds. Pergamon, Oxford, (1987) et références citées. (b) J. A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II : From Biology to Nanotechnology*, VCH, Weinheim, (1995) et références citées.
- [8] F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, **200**, 177 (1980).
- [9] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **20**, 389 (1966).
- [10] D.F. Shriver, Mr Peter William Atkins. *Chimie inorganique*. édition 3, P573.
- [11] S.F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique*. Ed. DeBoek, (1999).
- [12] I.I.Cheryaev, T.N.Leonova, *Zh.Neorg.Khim.*, **10**, 1935(1965).
- [13] E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11619 (2007).
- [14] a) G. Pacchioni, N. Rösch, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 390 (1995); b) D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Inorg. Chim. Acta.*, **350**, 321 (2003).
- [15] (a) D. Collini, S. Fedi, C. Femoni, F. Kaswalder, M. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello, *J. Clust. Sci.*, **16**, 455 (2005); (b) P. J. Dyson, J. S. Mcindoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster*

*Chemistry*, CRC Press, (2000); (c) A. Bernardi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *Dalton Trans.*, **21**, 4245 (2009).

[16] M. T. Garland, K. Costuas, S. Kahlal and J. Y. Saillard. *New J. Chem.*, **23**, 509 (1999).

[17] C. P. Casey, R. A. Widenhoefer and R. K. Hayashi, *Inorganica Chimica Acta.*, **212**, 81(1993).

[18] R. Rumin, P. Abiven, F. Y. Pétilion, K. W. Muir, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **555**, 89 (1998).

[19] R. J. Haine, N. C. D. T. J. Streen, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **515**, (1984).

[20] T. E. North, J. B. Thoden, B. Spencer and L. F. Dahl. *Organometallics.*, **12**, 1299 (1993).

[21] I-L. Eremenko, A. A. Pasynskii, E.A. Vas'utinskaya, A.S. Katugin, S.E. Nefedov, O.G. Ellert, V.M. Novotortsev, A.F. Shestakov, A.I. Yanovsky and Y.T. Struchkov, *Journal of Organometallic Chemista*, **411**, 193 (1991).

[22] S. Otsuka, Y. Tatsuni, M. Miki, *Chem. Commun.*, **445**, (1973).

[23] M. Faure, M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Suss-Fink, *Polyhedron.*, **18**, 2679 (1999).

[25] P. Chaquin, Manuel de chimie théorique, Ed : Ellipse, (2000).

[26] Y. Jean, F. Volatron, Les Orbitales Moléculaires en Chimie, McGraw-Hill: Paris, (1991).

[27] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220 (1937).

[28] N. V. Sidgwick, H. E. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, **A176**, 153 (1940).

[29] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (1985).

[30] N. S. Lokbani-Azzouz, *Thèse de Doctorat d'USTHB*, (2002).

[31] N. V. Sidwick, *The Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, (1927).

[32] R. Poli, *Chem. Rev.*, **96**, 2135 (1996).

[33] (a) N. V. Sidgwick, *trans. Faraday Soc.*, **19**, 469 (1923); (b) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 337 (1972).

[34] (a) R. E. Williams, *Prog., Boron Chem.*, **2**, 51 (1970); (b) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **11**, 1974 (1972); (c) K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976); (d) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 67 (1976); (e) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 446 (1976).

[35] J-H. Halet, G. Jaouen, M. Mc. Glinchey, J-Y. Saillard, *Actualité Chimique.*, (1985), 23.

- [36] (a) D. M. P. Mingos, D. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry, Prentice-Hall International Editions, London*, (1990) et références citées. (b) T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters. A Bridge to Solid State Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge*, (2007).
- [37] (a) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.*, **99**, 236 (1972); (b) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 311 (1984).
- [38] (a) B. W. Clare, D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, **23**, 1521(1984); (b) N. G. Connelly, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, T Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Royal Society of Chemistry, I. U. P. A. C.*, (2005); (c) P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry, Gordon and Breach publishers, London.*, (2000).
- [39] (a) M. Elian, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **15**, 1148 (1976); (b) R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 711 (1982).
- [40] R. L. Bedard, A. D. Rae and L. F. Dahl. *J. Am. Chem. SOC.*, **108**, 5924 (1986).
- [41] W. L. Olson, A. M. Stacy, and L. F. Dahl. *J. Am. Chem. SOC.*, **108**, 7646 (1986).
- [42] C. E. Barnes, J. A. Orvis. D. L. Staley, A. L. Rheingold, D. C. Johnson. *American Chemical Society.*, (1989).
- [43] R. B. A. PARDY, G. W. SMITH, M. E. VICKERS. *Journal of Organometallic Chemistry.*, **252**, 341 (1983)
- [44] C. P. Casey , R. A. W. Hoefler, R. K. Hayashi. *Inorganica Chimica Acta*, 212 81 (1993).
- [45] T. E. North, J. B. Thoden, B. Spencer, A. Bjarnason, L. F. Dahl. *Organometallics.*, **11**, 4326 (1992).
- [46] T. E. North, J. B. Thoden, B. Spencer, L. F. Dahl. *Organometallics*, **12**, 1299 (1993).
- [47] L. R. Byers, V. A. Ucbtman, and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. SOC.*, **103**, 1942 (1981).
- [48] J. J. Maj, A. D. Rae, and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. SOC.*, **104**, 3054 (1982).
- [49] ADF2007.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [50] (a) E.J.Baerends. D.E.Ellis, P.Ros; (b) G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, **99**, 84 (1992); (c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acc.*, **99**,

391 (1998); (d) F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.*, **15**, 1 (2000); (e) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **22**, 931 (2001).

[51] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **58**, 1200 (1990).

[52] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4524 (1986); (b) A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **38**, 3098 (1988).

[53] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **33**, 8822 (1986); (b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **34**, 7406 (1986).

[54] E. van Lenthe, A.W. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8943 (1999).

[55] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 322 (1988).

[56] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32,  
Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001.

## **Chapitre II:**

**Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène.**

## **Chapitre II:**

### **-Partie A-**

**Etude des propriétés moléculaires et  
structure électronique des complexe  
tétranucléaires non substitués de métaux  
de transition coordonnés au ligand  
pyrène**

#### Introduction

Pyrène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) alternant constitué de quatre cycles benzéniques condensés avec un système aromatique plat, présentant une stabilité thermique élevée, des propriétés photophysiques uniques [1] et une vaste délocalisation d'électrons  $\pi$  [2]. Les HAP permettent l'introduction d'un ou de plusieurs métaux de transition sur les cycles aromatiques [3]. Depuis la découverte du ferrocène [4], d'énormes efforts ont été investis sur les sandwichs de métaux de transition- molécules organiques cycliques en raison de leurs propriétés structurales et électroniques, magnétiques et optiques uniques.

Beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques ont rapporté une grande variété de ligands organiques capable de former des groupes de sandwichs polynucléaires stables avec des métaux appropriés [5-12]. En effet, en 2006 et 2007, Murahashi et al. [13, 14] ont rapporté la synthèse et les propriétés des complexes organométalliques avec trois, quatre et cinq atomes de palladium encapsulés entre des hydrocarbures aromatiques [ $\text{Pd}_3(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ ], [ $\text{Pd}_4(\text{pérylène})(\text{cot})\text{L}_2$ ] et [ $\text{Pd}_5(\text{tétracène})_2$ ], respectivement, qui sont caractérisés par diffraction des rayons X.

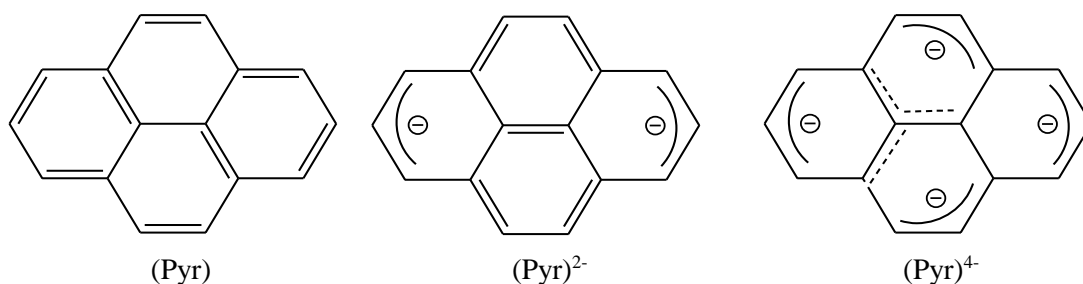
Lors de la réalisation de ce travail, nous avons orienté notre travail vers les structures coordonnées aux ligands pyrène. Nous avons entrepris lors de cette étude une description détaillée basée sur l'approche des orbitales moléculaires et le mode de coordination sur une série de composés hypothétiques du type  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  à l'aide de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la nature de la liaison M-M et la coordination métal-ligand sera analysée en fonction du nombre d'électrons de valence. Le but de ce travail consiste à prédire l'existence de complexes  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  ( $\text{M} = \text{Ti-Ni}, \text{Pd}$  et  $\text{Pt}$ ) qui ne sont pas caractérisés expérimentalement et identifient la capacité du ligand pyrène à encapsuler un cœur métallique bidimensionnel.

#### I. La molécule de pyrène libre

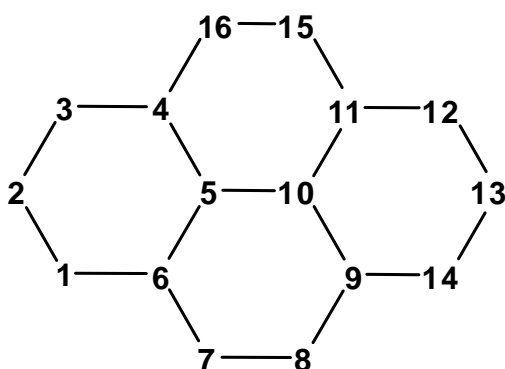
La molécule du pyrène est un système aromatique à 16 électrons  $\pi$ . Les formules canoniques de Lewis pour le pyrène comme ligand neutre, dianionique et tétraanionique sont présentés sur le Schéma 1.

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

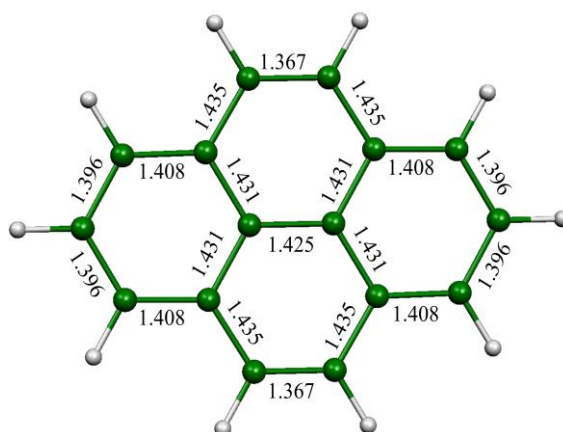


**Schéma 1.** Les formules canoniques de Lewis pour le ligand pyrène.



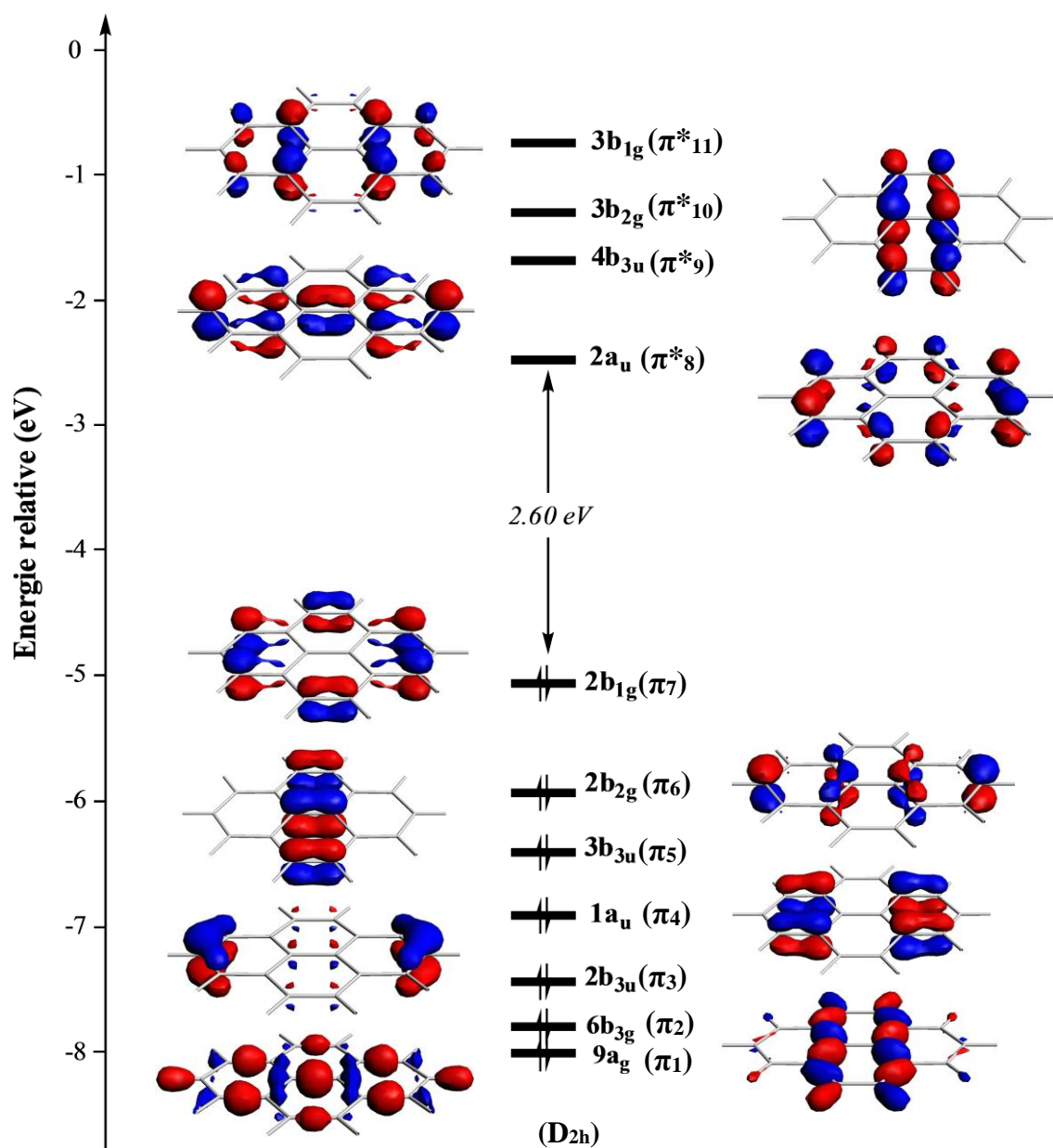
**Schéma 2.** Numérotation atomique du ligand pyrène.

La géométrie du pyrène libre a été optimisée au niveau de calculs DFT, la structure moléculaire de l'état fondamental s'est avérée de symétrie  $D_{2h}$ . Les distances optimisées sont données sur la Figure 1, où les distances de liaison C-C des cycles  $C_6$  se situent dans l'intervalle variant de 1,367 à 1,435 Å (valeurs en accord avec un système délocalisé ayant un ordre de liaison formelle de 1,5), qui sont comparables avec celles obtenues expérimentalement [15]. Les distances de liaison C-C des cycles 1,3 et 2,4 sont identiques deux à deux par symétrie tandis que la liaison centrale C(5)-C(10) montre une distance de 1.425 Å.



**Figure 1.** Les distances optimisées en symétrie  $D_{2h}$  à l'aide de la méthode DFT obtenues pour le ligand pyrène (en Å).

Les orbitales moléculaires occupées et vacantes de type  $\pi$  qui figurent sur le diagramme orbitalaire sont illustrés sur la Figure 2, elles sont comparables à celles obtenues dans les travaux précédents [16]. Le diagramme des OM montre un écart énergétique significatif de 2.60 eV, ce qui confère une bonne stabilité au composé. La HOMO  $\pi_7$  de symétrie  $b_{1g}$  est localisée essentiellement sur les atomes C(1), C(2), C(3), C(4), C(6), C(7), C(16) et C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordiner plus fortement à un atome métallique. La HOMO-1 est principalement localisée sur les deux cycles 1 et 3 tandis que la HOMO-2 est principalement localisées sur les deux cycles 2 et 4. La LUMO est localisée presque équitablement sur les quatre cycles, cette situation rend les cycles  $C_6$  comme des  $\pi$ -donneurs. La LUMO+1 est principalement localisée sur les deux cycles 1 et 3, mais elles s'étendent dans une certaine mesure aussi à la liaison C5-C10.



**Figure 2.** Diagramme des OM du ligand pyrène en symétrie ( $D_{2h}$ ).

## II. Complexes $M_4(\text{Pyrène})_2$

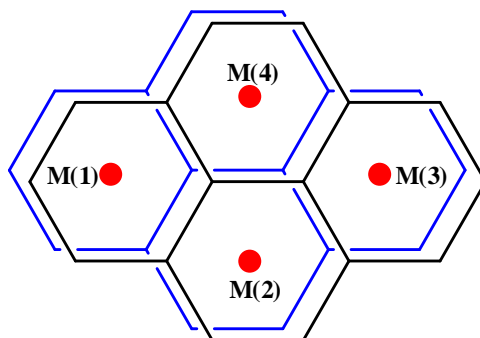
Les complexes sandwichs avec deux ou plusieurs centres métalliques ont également attiré une grande attention en raison de la variété d'interactions électroniques entre les centres métalliques [17]. Ce travail est motivé par le récent travail de synthèse de Murahashi et al. de complexes sandwichs de palladium ( $n = 3, 5$ ) de tétracène et heptacène et des études ultérieures de structures sandwichs hypothétiques [18], où des efforts ont été consacrés à ce domaine à la

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

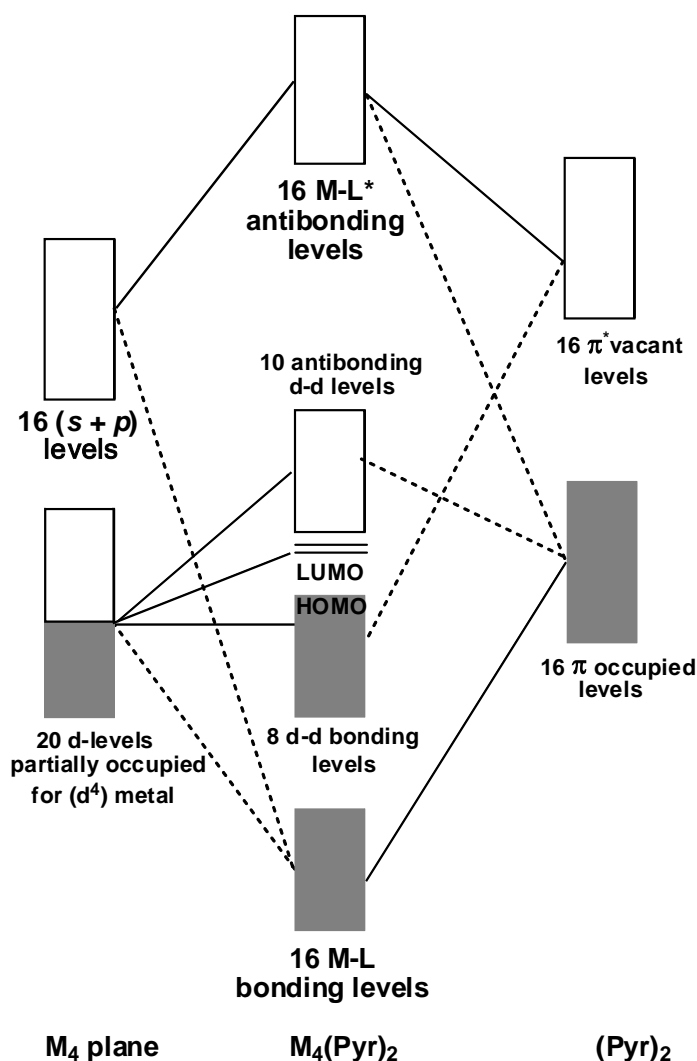
fois expérimentale et théorique [19]. De ce fait, nous allons étudier la complexation des métaux de transition de la première rangée plus Pd et Pt avec le système aromatique pyrène pour différents comptes électroniques et selon la nature de l'atome métallique (Schéma 3).



**Schéma 2.** Projection de la structure des complexes  $[M_4(\text{Pyr})_2]$ .

La liaison dans les structures sandwichs  $M_4(\text{Pyr})_2$  est décrite par les interactions entre le plan-carré  $M_4$  et les deux ligands pyrène séparés. Pour donner un aperçu plus approfondi de ce type de liaison, un schéma qualitative simplifié de complexes  $M_4(\text{Pyr})_2$  pour le métal  $d^4$  a été présenté sur le Schéma 4.

Les 16 combinaisons occupées de type  $\pi$  de ligand (à droite du Schéma 4) interagissent avec leurs combinaisons métalliques correspondantes (liantes et antiliantes) (à gauche du Schéma 4) pour les quatre métaux de Ti, dont 20 orbitales sont de type  $d$  et 16 orbitales de type  $(s + p)$ . Les interactions entre les orbitales métalliques  $s + p$  et celles des ligands pyrène conduisent à 16 orbitales Ti-C liantes (principalement ligands) et 16 orbitales Ti-C antiliantes (principalement métalliques). Le bloc  $d$  est légèrement perturbé donnant 10 combinaisons  $d-d$  liantes et 10 combinaisons  $d-d$  antiliantes. Pour le métal Ti ( $d^4$ ), seulement huit parmi les vingt niveaux  $d-d$  sont occupées correspondant à quatre liaisons  $\sigma$  Ti-Ti et quatre liaisons  $\pi$  Ti-Ti, décrivant ainsi un ordre formel de liaison double fournissant un petit écart HOMO-LUMO.



**Schéma 4.** Diagramme qualitatif des OM des structures  $M_4(Pyr)_2$ . Les orbitales du plan carré  $M_4$  du métal  $d^4$  (à gauche) et les orbitales  $\pi$  du pyrène (à droite).

Une diminution de l'ordre de liaison M-M est prévue par le remplissage des niveaux métalliques antiliants. En conséquence, pour les structures sandwichs  $Ti_4(Pyr)_2$ , les isomères à l'état singulet et triplet sont trouvés comme des minimums de l'énergie qui sont donnés sur la Figure 3. Allant du Ti vers les métaux riches, correspond à l'occupation des OM antiliantes, donc une diminution progressive de l'ordre de liaison M-M devrait se produire.

## II.1. Modèle du titane

La structure  $Ti_4(Pyr)_2$  à l'état singulet de symétrie  $C_s$  est obtenue comme l'isomère le plus basse énergie, dans lequel les quatre atomes Ti forment un plan pseudo-carré justifié par les distances de liaison comparables Ti-Ti de 2,708 et 2,715 (BP86) ou 2,675 et 2,687 Å (mPW1PW91). Chaque centre métallique Ti est coordonné aux deux ligands pyrène d'une manière  $\eta^6$ . Ce type de coordination permet à chaque ligand pyrène d'impliquer tous ses 16 électrons  $\pi$  dans les interactions avec le plan  $Ti_4$ . La coordination  $\eta^6$  obtenue pour chaque centre métallique aux deux ligands pyrène nous conduit à considérer que les 16 électrons  $\pi$  sont partagés équitablement sur les quatre métaux. Ce mode de coordination est basé sur les courtes distances de liaison Ti-C, comme indiqué dans le Tableau S10 (annexes). De plus, l'alternance des angles ouverts et fermés de 110 et 70° sont calculés pour les angles de liaison Ti-Ti-Ti (Tableau 10 d'annexes), conformément au plan  $Ti_4$  pseudo-carré.

Pour obtenir une meilleure compréhension de la liaison métal-métal dans le plan carré  $M_4$  des espèces étudiées, en plus de ce qui est déduit des distances de liaison métal-métal et du comptage électronique, les indices de Wiberg (WBI) ont été déterminés en utilisant l'analyse NBO (Natural Bond Orbital) [20] au moyen du programme NBO 6.0 [21]. Les distances de liaison Ti-Ti calculées ci-dessus suggèrent une double liaison formelle et bien corroborée par les valeurs de WBI obtenues de 0,67 et 0,64 conduisant à des ordres de liaison formels Ti-Ti de 2 et fournissant une configuration 16-EVM (électrons de valence métallique) pour chaque centre métallique Ti. Le petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,24 (BP86) ou 0,88 eV (mPW1PW91) correspond bien à la structure électronique déficiente de  $Ti_4(Pyr)_2$ . Les 16 électrons métalliques d'assurant les liaisons métal-métal devraient correspondre aux orbitales  $4\sigma$  et  $4\pi$  des liaisons Ti-Ti comme discuté plutôt (Schéma 4), tandis que les orbitales liantes et antiliantes de type  $\delta$  sont vacantes. Il est intéressant de mentionner que les longueurs de liaison entre les métaux et les atomes de carbone externes allant de 2,404 à 2,443 (BP86) ou de 2,381 à 2,408 Å (mPW1PW91) sont légèrement plus courtes que celles entre les métaux Ti et les atomes de carbone intérieurs, présentant un glissement relativement faible de 4% vers les carbones externes (Tableau 10 d'annexes).

La structure singulet obtenue par la méthode broken symmetry "calculs sans restriction" ne correspond pas à un minimum d'énergie caractérisée par une grande fréquence imaginaire de  $-280\text{ cm}^{-1}$  et présentant une contamination de spin  $\langle S^2 \rangle = 0,74$  pour une valeur idéale de

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

zéro. La structure de haut-spin ( $S = 1$ ) est obtenue seulement à 2,1 (BP86) ou 1,5 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global, une différence qui est insignifiante au niveau de la théorie. Le faible allongement de distances Ti-Ti est observé pour l'état triplet correspondant bien avec le dépeuplement d'une orbitale HOMO de la liaison Ti-Ti et de la population de l'antiliante correspondante. Les deux électrons non appariés sont localisés sur les atomes Ti(1) et Ti(3) (Schéma 5) bien en corrélation avec les valeurs de densité de spin de 0,76 et 0,78, où la valeur  $\langle S^2 \rangle$  de 2,06 soulignant l'absence de contamination de spin, donnant une structure fiable.

Les deux ligands pyrène ne sont pas symétriques correspondant à un ligand neutre et l'autre dianionique, en relation avec le plan carré  $Ti^{2+}$  interagissent avec  $(Pyr)^{2-}$  dianionique, considéré comme une forme réduite de deux électrons dans les travaux précédents [22,23]. Les longueurs de liaison Ti-C varient de 2,419 à 2,448 (BP86) où 2,384 à 2,409 Å (mPW1PW91), soulignant un mode de coordination  $\eta^6, \eta^6$  pour chaque métal Ti lié aux deux ligands pyrène. Il est intéressant de noter que les structures de titane à l'état quintuplet ( $S = 2$ ) et sextuplet ( $S = 3$ ) sont trouvées très hautes en énergie (Tableau 10 d'annexe), montrant une forte instabilité relative par rapport aux structures de bas spin, ainsi, elles ne sont pas discutées dans cette section.

Dans le cas de structures de titane, passer du bas spin à haut spin n'induit pas de modifications remarquables concernant les paramètres géométriques et les états d'oxydation des métaux comme indiqué dans le Tableau 1.

## II.2. Modèle du Vanadium

Pour les structures sandwiches  $V_4(Pyr)_2$ , les isomères de bas-spin et haut-spin sont trouvées comme de véritables minimums sans aucune fréquence imaginaire. Les données calculées sont rassemblées dans le Tableau 1 et les structures moléculaires sélectionnées optimisées sont présentées sur la Figure 3.

Contrairement au cas de Ti, la structure  $V_4(Pyr)_2$  à l'état singulet "BS" obtenue sans contrainte de symétrie se trouve comme minimum d'énergie (Figure 3), dans laquelle les quatre atomes de V forment un plan pseudo-carré caractérisé par de courtes distances de liaison V-V variant de 2,495 à 2,800 (BP86) ou 2,456 à 2,773 Å (mPW1PW91), correspondant à des liaisons alternées double (ordre formel de liaison V-V de 2) et triple (ordre formel de liaison V-V de 3)

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

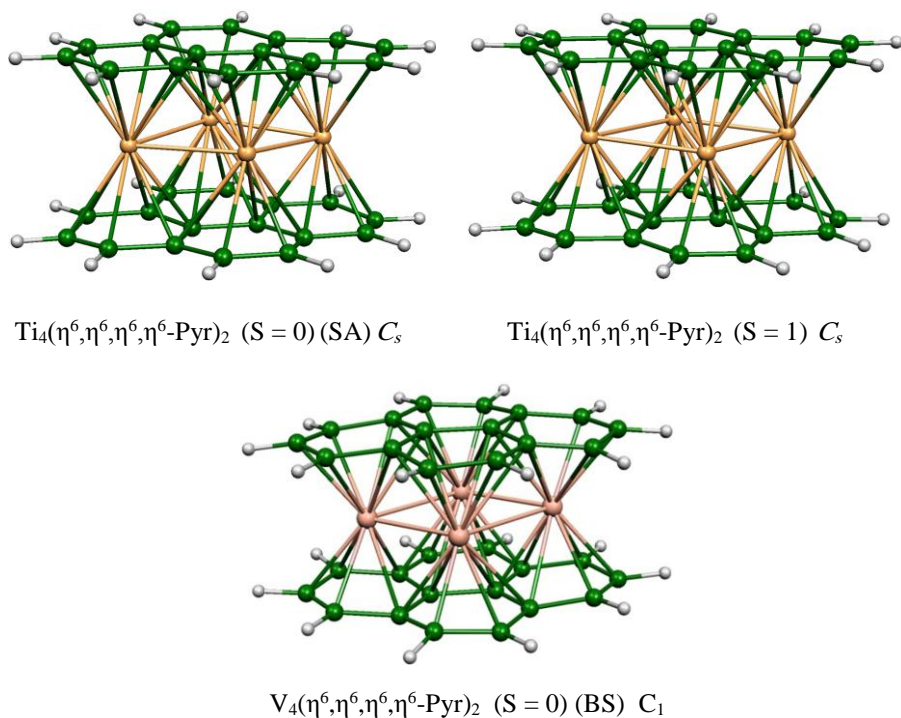
et correspond bien aux valeurs de WBI de 1,09, 0,42, 1,08 et 0,43 (BP86), conduisant à une configuration à 18-EVM pour chaque centre V comme V(0) neutre, qui partagent équitablement les 32 électrons  $\pi$  des deux ligands pyrène. Chaque centre métallique de V est coordonné aux deux ligands pyrène d'une manière  $\eta^6$  donnant une structure  $V_4(\eta^6, \eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-Pyr})_2$ . Ce type de coordination permet à chaque ligand pyrène d'impliquer tous ses 16 électrons  $\pi$  dans les interactions avec les métaux de vanadium.

Il est intéressant de noter que la structure BS ne souffre pas d'une contamination de spin des états de spin élevés comme indiqué par la valeur  $\langle S^2 \rangle$  de zéro. En effet, les structures de vanadium à l'état triplet ( $S = 1$ ), quintuplet ( $S = 2$ ) et sextuplet ( $S = 3$ ) sont trouvées très hautes en énergie (Tableau 1), caractérisées par de longues distances de liaison V-V et V-C par rapport à celles du singulet obtenus par la méthode de broken symmetry. De même, la structure singulet (SA), caractérisée par un petit écart HOMO-LUMO de 0,30 (BP86) ou 0,92 eV (mPW1PW91), se trouve 43,7 (BP86) ou 45,9 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus de la structure sans restriction "BS". La valeur propre de spin pour l'état spécifique est  $S(S+1)$ , où  $S$  est l'état de spin net. La déviation de la valeur propre spécifique est considérée comme contamination de spin. Le calcul de la densité de spin ( $\alpha - \beta$ ) révèle que la densité de spin primaire pour la structure triplet est également située sur les atomes V(2) et V(4) comme des atomes V(0) d'une valeur de 1,06 beaucoup plus importants que ceux calculés pour le complexe de Ti (0,75 et 0,77) (Schéma 5) qui confère une fiabilité de la structure à l'état triplet sans contamination de spin ( $\langle S^2 \rangle = 2,07$  pour une valeur idéale de 2).

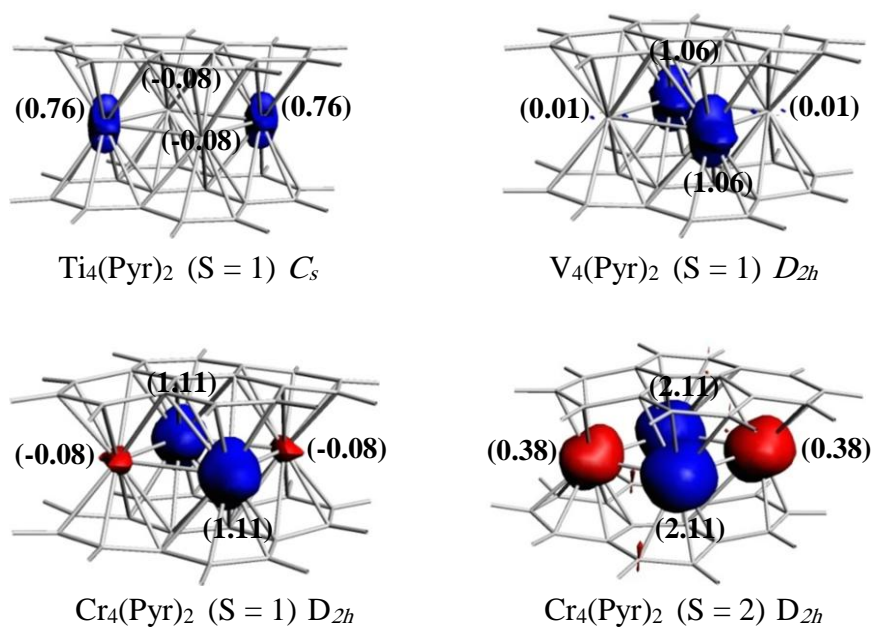
Un allongement des distances de liaison V-V et la formation d'une nouvelle liaison V(2)-V(4) sont observés pour les structures à spin élevé ( $S = 2$  et  $S = 3$ ) comme le montre le Tableau 1. Cependant, les distances de liaison V-C subissent des modifications négligeables telles que résumées dans le Tableau 11 de l'annexe, conservant ainsi le même mode de coordination pour toutes les structures du vanadium.

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène



**Figure 3.** Les minimums optimisés par BP86 pour les complexes  $M_4(\text{Pyr})_2$  ( $M = \text{Ti}$  et  $\text{V}$ ).



**Schéma 5.** Densité de spin pour les structures Ti, V et Cr avec une isosurface de 0,02 a.u. Les valeurs de densité de spin sont données entre parenthèses.

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 1.** Paramètres sélectionnés pour les structures  $M_4(\text{Pyr})_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}$ ). Les écarts HOMO-LUMO  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) et  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (eV), les énergies relatives  $\Delta E_1$  (BP86) et  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (kcal/mol) et les distances de liaison M-M (BP86) en (Å). Spin-Symétrie Adaptée (SA) et Broken-Symmetry (BS) correspondent aux structures restricted et unrestricted optimisées à l'état singulet, respectivement. Les ordres formels de liaison métal-métal sont donnés entre parenthèses et les charges naturelles de métal sont obtenues à partir de calculs de NBO.

	<b>Ti<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>		<b>V<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>				
Symétrie	<i>C<sub>s</sub></i>		<i>D<sub>2h</sub></i>			<i>C<sub>1</sub></i>	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 2	S = 3	S = 0	
	SA					SA	BS
$\Delta(\text{HL})_1$	0.24	-	-	-	-	0.30	-
$\Delta(\text{HL})_2$	0.88	-	-	-	-	0.92	-
$\Delta E_1$	0.0	2.1	40.0	42.7	45.6	43.7	0.0
$\Delta E_2$	0.0	1.5	25.6	27.2	29.1	28.7	0.0
M(2)-M(4)	-	-	-	-	-	-	-
M(1)-M(2)	2.715 (2)	2.726 (2)	2.623 (2)	2.672 (2)	2.701(2)	2.516 (3)	2.495 (3)
M(1)-M(4)	2.715 (2)	2.726 (2)	2.623 (2)	2.672 (2)	2.701 (2)	2.770 (2)	2.772 (2)
M(3)-M(2)	2.708 (2)	2.735 (2)	2.623 (2)	2.672 (2)	2.701 (2)	2.792 (2)	2.800 (2)
M(3)-M(4)	2.708 (2)	2.735 (2)	2.623 (2)	2.672 (2)	2.701 (2)	2.491 (3)	2.472 (3)
Charges naturelles NBO							
M(1)	0.27	0.25	0.02	0.10	-0.53	-0.002	0.32
M(2)	0.33	0.41	0.29	0.27	-0.36	0.26	-0.25
M(3)	0.27	0.25	0.02	0.10	-0.53	0.008	0.29
M(4)	0.33	0.41	0.29	0.27	-0.36	0.02	-0.28
$\langle S^2 \rangle$	0.0	2.06	2.07	6.13	12.07	0.0	0.0

### II.3. Modèle du Chrome

Trois structures optimisées  $\text{Cr}_4(\text{Pyr})_2$  avec les états de spin singulet, triplet et quintuplet sont trouvées comme étant un état fondamental comme montré sur la Figure 4 et le Tableau 2.

La structure singulet  $\text{Cr}_4(\text{Pyr})_2$  correspondant à la haute symétrie  $D_{2h}$  est calculée moins stable par 13,9 (BP86) ou 11.8 kcal/mol (mPW1PW9) que l'isomère triplet obtenu comme minimum global (Figure 4) inversement aux complexes de Ti et de V. L'instabilité relative de la structure de bas-spin est en accord avec son petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,15 (BP86) ou 0.77 eV (mPW1PW91), dans lequel chaque métal de Cr est coordonné à chaque ligand pyrène d'une manière  $\eta^6$ . Sur la base de la localisation des OM, les longueurs de liaison Cr-Cr de 2,692 (BP86) ou 2.653 Å (mPW1PW91), les valeurs de WBI de 0,5446 (BP86) et le mode de coordination obtenu  $\eta^6, \eta^6$  suggèrent la présence de doubles liaisons Cr-Cr (ordre formel de liaison Cr-Cr de 2) dans le plan  $\text{Cr}_4$ , chaque centre Cr est coordonné à chaque ligand pyrène selon un mode  $\eta^6$ , satisfaisant ainsi la configuration 18-EVM. Allant de la structure singulet au triplet correspondant ne modifie pas notablement les distances de liaison M-M, qui se sont raccourcies que d'environ 0,057 Å. Inversement, il modifie énormément les distances M-L par un abaissement du mode de coordination de  $\eta^6$  à  $\eta^4$ , où les liaisons Cr-C s'allongent de 2.692 à 2.749 (BP86) or 2.654 à 2.726 Å (mPW1PW91), en accord avec le dépeuplement de la HOMO liante et la population de la LUMO antiliante (nonliante). En effet, les métaux Cr(1) et Cr(3) préservent la même coordination  $\eta^6, \eta^6$ , mais Cr(2) et Cr(4) subissent une diminution de la coordination de  $\eta^6, \eta^6$  à  $\eta^4, \eta^4$  obtenue par les liaisons Cr(2)-C(5), Cr(2)-C(5'), Cr(2)-C(10), Cr(2)-C(10'), Cr(4)-C(5), Cr(4)-C(5'), Cr(4)-C(10) et Cr(4)-C(10') donnant lieu deux centres cationiques Cr(I).

Le plan  $\text{Cr}_4^{2+}$  est coordonné aux ligands pyrène asymétriques, où un est considéré comme ligand neutre, mais l'autre est dianionique  $(\text{Pyr})^{2-}$ . Cette situation de la structure  $\text{Cr}_4(\eta^6, \eta^4, \eta^6, \eta^4\text{-Pyr})_2$  donne deux Cr(0) neutre et deux Cr(I) cationique ayant des configurations 16- et 15-EVM, respectivement, répondant à une simple liaison Cr-Cr. La configuration 15-EVM montre que les deux électrons non appariés sont situés sur les centres Cr(2) et Cr(4), en accord avec leur densité de spin de 1,11(BP86) (Schéma 5) donnant lieu à une faible contamination de spin de 2,05. La structure à l'état quintuplet se trouve seulement à 4,9 kcal/mol au-dessus du minimum global gardant le même mode de coordination que la structure triplet, indique que les quatre électrons non appariés doivent être plus ou moins localisées sur les

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

centres séparés Cr(2) et Cr(4) (Schéma 5). L'état quintuplet semble être une structure non fiable en raison de la grande contamination de spin obtenue sur la base de la valeur de 7,32 pour une valeur attendue 6, donc, montrant un mélange avec les états de spin les plus élevés et rendant impure l'état de spin original. De même, la structure à l'état sextuplet est de 7,6 (BP86) ou de 2,5 kcal/mol (mPW1PW91) plus élevée en énergie que la structure triplet de plus basse énergie présentant des longues distances de liaison Cr-Cr de 2,905 Å. Notant que la structure "BS" n'est pas obtenue en tant que minimum d'énergie caractérisée par une grande fréquence imaginaire et une grande valeur de contamination de spin  $\langle S^2 \rangle = 1,63$  par rapport à une valeur attendue de zéro.

Les changements d'état de spin conduisent soit à des modifications des distances de liaison Cr-Cr ou Cr-C en relation avec l'ordre de liaison ou le mode de coordination établi, respectivement. En outre, les charges métalliques subissent des variations substantielles comme indiqué dans le Tableau 2. De plus, la structure sextuplet ( $S = 3$ ) présente des allongements significatifs des liaisons Cr-Cr et une décoordination des liaisons Cr-C comme indiqué dans le Tableau 2 et le Tableau 12 de l'annexe.

#### II.4. Modèle du manganèse

Différentes structures  $Mn_4(Pyr)_2$  sont obtenues avec différents états de spin (singulet, triplet et quintuplet) comme montré sur la Figure. 4 et le Tableau 2.

La structure sextuplet est calculée comme étant le minimum global (Figure 4) contrairement à celles des complexes Ti, V et Cr où les structures singulet et triplet sont les plus stables. Les six électrons non appariés sont localisés sur les deux centres métalliques Mn(2) et Mn(4) comme élucidé par la valeur de densité de spin de 3,05 sur chaque centre métallique considéré comme Mn(0) neutre (Schéma 6).

La distance moyenne Mn-Mn de 2,895 (BP86) ou 2,856 Å (mPW1PW91) pourrait correspondre à une simple liaison basée sur la valeur WBI moyenne obtenue de 0,180 qui est comparable à celle observée dans le complexe binucléaire  $Mn_2(CO)_{10}$  avec une liaison directe Mn-Mn de 2,903 Å [24], pour lequel nos calculs théoriques au même niveau de la théorie attribuent une valeur de WBI comparable de 0,152. Les distances de liaison Mn-C, varient de 2,061 à 2,149 (BP86) ou 2,001 à 2,112 Å (mPW1PW91), suggèrent un mode de coordination parfait  $\eta^3, \eta^3$  pour Mn(1) et Mn(3), tandis que, les distances de liaison Mn-C allant de 2,084 à

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

2,374 (BP86) ou 2,015 à 2,335 Å (mPW1PW91) fournissent un mode de coordination  $\eta^4, \eta^4$  pour les atomes Mn(2) et Mn(4) comparables à celles des travaux précédents [5, 6, 11]. Ces résultats attribuent une configuration 16-EVM pour Mn(1) et Mn(3) en tant que centres cationiques et une configuration 17-EVM pour Mn (2) et Mn (4) comme des centres neutres, ainsi, la structure obtenue n'indique pas une contamination de spin ( $\langle S^2 \rangle = 12.09$  pour une valeur idéale de 12) et correspond à une localisation de la densité de spin seulement sur Mn(2) et Mn(4) comparable à celle trouvée pour le complexe de chrome ( $S = 3$ ) (schéma 6).

La structure singulet (SA et BS) de symétrie  $C_s$  se trouve à 57,4 et 50,5 kcal/mol (BP86) au-dessus du spin élevé ( $S = 3$ ) est trouvé comme minimum global, où la première structure présente un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,20 (BP86) ou 0,75 eV (mPW1PW91). Les structures à l'état triplet et quintuplet sont trouvées moins stable que leur sextuplet correspondant par 10.0 et 15.9 (BP86) ou 7.3 et 9.9 kcal/mol (mPW1PW91), respectivement, où les distances de liaison des structures triplet et quintuplet sont comparables à celles obtenues pour les complexes de manganèse trimétalliques présentant les mêmes tendances en ce qui concerne les valeurs de WBI [25]. La structure à l'état de spin élevé ( $S = 3$ ) correspond aux distances de liaison Mn-Mn les plus longues de 2,905 et 2,885 Å et à une amélioration des états d'oxydation du métal, mais conservant le même ordre de liaison de 1 qui est comparable à celles des structures  $S = 1$  et  $S = 2$ . Il est intéressant de noter qu'il y a une formation de liaison supplémentaire M(2)-M(4) de 2,947 Å pour la structure quintuplet.

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 2.** Paramètres sélectionnés pour les structures  $M_4(\text{Pyr})_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$ ). Les écarts HOMO-LUMO  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) et  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (eV), les énergies relatives  $\Delta E_1$  (BP86) et  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) sont données en (kcal/mol) et les distances de liaison M-M (BP86) en (Å). Spin-Symétrie Adaptée (SA) et Broken-Symmetry (BS) correspondent aux structures restrictes et unrestricted optimisées à l'état singulet, respectivement. Les ordres formels de liaison métal-métal sont donnés entre parenthèses et les charges naturelles de métal sont obtenues à partir de calculs de NBO.

	<b>Cr<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>					<b>Mn<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>		
Symétrie	<i>D<sub>2h</sub></i>					<i>D<sub>2h</sub></i>		<i>C<sub>s</sub></i>
Etat de Spin	S = 0		S = 1	S = 2	S = 3	S = 1	S = 2	S = 3
	SA	BS						
$\Delta(\text{HL})_1$	0.15	-	-	-	-	-	-	-
$\Delta(\text{HL})_2$	0.77	-	-	-	-	-	-	-
$\Delta E_1$	13.9	14.3	0.0	4.9	7.6	10.0	15.9	0.0
$\Delta E_2$	11.8	12.0	0.0	1.9	2.5	7.3	9.9	0.0
M(2)-M(4)	2.546 (2)	2.632 (2)	-	-	2.514 (2)	-	2.947	
M(1)-M(2)	2.692 (2)	2.746 (2)	2.749 (2)	2.746 (2)	2.905 (1)	2.744 (1)	2.738 (1)	2.905 (1)
M(1)-M(4)	2.692 (2)	2.746 (2)	2.749 (2)	2.746 (2)	2.905 (1)	2.744 (1)	2.738 (1)	2.885 (1)
M(3)-M(2)	2.692 (2)	2.746 (2)	2.749 (2)	2.746 (2)	2.905 (1)	2.744 (1)	2.738 (1)	2.885 (1)
M(3)-M(4)	2.692 (2)	2.746 (2)	2.749 (2)	2.746 (2)	2.905 (1)	2.744 (1)	2.738 (1)	2.905 (1)
Charges naturelles NBO								
M(1)	0.14	0.22	0.23	0.06	-0.53	0.05	0.05	0.12
M(2)	-0.01	-0.02	-0.02	0.26	-0.36	0.23	0.33	1.7
M(3)	0.14	0.22	0.23	0.06	-0.53	0.05	0.05	0.12
M(4)	-0.01	-0.02	-0.02	0.26	-0.36	0.23	0.33	1.7
$\langle S^2 \rangle$	0.0	1.63	2.05	7.32	12.55	2.09	6.16	12.09

## II.5. Modèle du fer

Les optimisations complètes des géométries des espèces  $\text{Fe}_4(\text{Pyr})_2$  ont donné des structures de divers états de spin de symétrie  $D_{2h}$  telles que rassemblées dans le Tableau 3 et la structure la plus stable est représentée sur la Figure 4.

Bien que la structure singulet  $\text{Fe}_4(\text{Pyr})_2$  de symétrie  $D_{2h}$  présente un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,50 (BP86) ou 0,88 eV (mPW1PW91), il a été trouvé comme étant le minimum global et prévue pour être plus stable que celle obtenue par la méthode broken symmetry seulement de 2,8 (BP86) ou de 3,5 kcal/mol (mPW1PW91), une valeur qui est insignifiante au niveau considéré de la théorie. La symétrie  $D_{2h}$  donne des centres de fer identiques deux à deux, où deux parmi les quatre sont décrits comme ayant un mode de coordination  $\eta^3$ -allylique donnant M(1) et M(3) comme des centres dicationiques  $\text{Fe}^{2+}$  et de cycle  $C_6$  distordu, en relation avec leur glissement vers les atomes de carbone externes, tandis que les deux centres M(2) et M(4) sont décrits par un mode de coordination  $\eta^4$ . En conséquence, le plan  $\text{Fe}_4^{4+}$  se trouve entre deux ligands pyrène symétriques  $(\text{Pyr})^{2-}$ , considéré dans les travaux précédents comme une forme réduite de deux électrons [22,23]. Pour la structure singulet  $\text{Fe}_4(\eta^3, \eta^4, \eta^3, \eta^4\text{-Pyr})_2$ , les atomes Fe(1) et Fe(3) sont liés au ligand pyrène d'une manière  $\eta^3$  par de courtes distances de liaison Fe(1)-C de 2.085 (BP86) ou 2.002 Å (mPW1PW91), montrant un glissement vers les atomes de carbone, en accord avec les cycles  $C_6$  déformés, tandis que, les liaisons Fe(2)-C de 2.184 (BP86) ou 2.150 Å (mPW1PW91) (Tableau 13 de l'annexe) correspondent aux cycles  $C_6$  coordonnés de manière  $\eta^4$  sont légèrement longue.

Les distances de liaison Fe-Fe obtenus de 2.896 (BP86) ou 2.843 Å (mPW1PW91), malgré elles sont longues, elles peuvent être considérées comme des liaisons simples. Cette hypothèse pourrait être fondée sur les valeurs de WBI calculées de 0,184, qui suggère une simple liaison Fe-Fe (ordre formel de liaison Fe-Fe égal à 1) et qui sont comparables à celles trouvées dans les travaux précédents [25]. Appuyé sur la discussion précédente, les centres dicationiques Fe(1) et Fe(3) sont des métaux déficients à 16-EVM, tandis que les centres neutres Fe(2) et Fe(4) obéissent à la règle des 18-EVM. Les angles calculés dans le plan  $\text{Fe}_4$  de 63 et 117° (Tableau 13 de l'annexe) montrent une alternance des angles fermés et ouverts en adéquation avec la forme pseudo-carrée. La structure à l'état triplet  $\text{Fe}_4(\eta^3, \eta^4, \eta^3, \eta^4\text{-Pyr})_2$  se trouve 2,8 (BP86) ou 2.2 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global, suggérant une interconversion en solution, ce qui montre un léger raccourcissement des distances de liaison

Fe-Fe de 2.896 à 2.862 (BP86) ou 2.843 à 2.811 Å (mPW1PW91), mais un allongement significatif des distances de liaison Fe-C de 2.085 et 2.184 Å à 2.100 et 2.228 Å, respectivement, due à la population d'une orbitale antiliante. De façon similaire, les structures quintuplet et sextuplet se trouvent à 7,3 et 14,7 (BP86) ou 5,2 et 11,4 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus de la structure singulet de plus basse énergie, respectivement. Toutes les trois structures de spin élevé présentent des contaminations de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 2,66, 6,71 et 12,44 (BP86) pour des valeurs idéales de 2 ( $S = 1$ ), 6 ( $S = 2$ ) et 12 ( $S = 3$ ), respectivement. De ce fait, ces structures de spin élevés semblent être des structures peu fiables en raison de la grande contamination de spin obtenue montrant un mélange avec des états à haut spin et rendant impure l'état de spin original. En outre, ces structures de spin élevé subissent des modifications structurales notoires et des variations importantes de l'état d'oxydation comme indiqué dans le Tableau 3.

## II.6. Modèle du cobalt

Trois structures sont identifiées en tant que des minimums de l'énergie pour les modèles  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2$  (une singulet, une triplet et une quintuplet) (Figure 5 et Tableau 3).

La structure de l'état quintuplet ( $S = 2$ ) est trouvée comme étant minimum global (Figure 5) et calculée plus stable que leurs isomères triplet et singulet par 5,1 et 7,2 (BP86) ou 4,9 et 7,9 kcal/mol (mPW1PW91), respectivement. Bien que la structure "BS" se trouve seulement 1,9 (BP86) ou 2,3 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus de la structure de plus basse énergie, elle est caractérisée par une grande contamination de spin de 1,70 pour une valeur attendue de zéro, confirmant la souffrance de la méthode de broken symmetry de la contamination de spin des états élevés, tel que discuté par Kitagawa et al [26, 27]. Pour la structure de minimum global de symétrie  $D_{2h}$ , les distances de liaison Co-Co de 2.994 (BP86) ou 2.958 Å (mPW1PW91) sont longues, donc ils ne pouvaient pas être considérés comme des liaisons simples par rapport à la faible valeur de WBI de 0,091 correspondant à un ordre formel de liaison Co-Co de zéro.

Les distances de liaison Co-C calculées sont variées de 2,078 à 2,187 (BP86) ou 1,997 à 2,146 Å (mPW1PW91), qui sont relativement courtes présentant des fortes interactions entre le plan  $\text{Co}_4^{4+}$  et le pyrène  $(\text{Pyr})^{2-}$  dianionique, dans lequel Co(1) et Co(3) exposent un mode de coordination  $\eta^3, \eta^3$  considéré comme Co(II) dicationique, atteignant la configuration 17-EVM, alors que les deux autres centres Co(2) et Co(4) sont des métaux neutres liés au ligand par un mode  $\eta^2, \eta^2$  donnant aux atomes Co(2) et Co(4) une configuration de 15-EVM. Les quatre

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

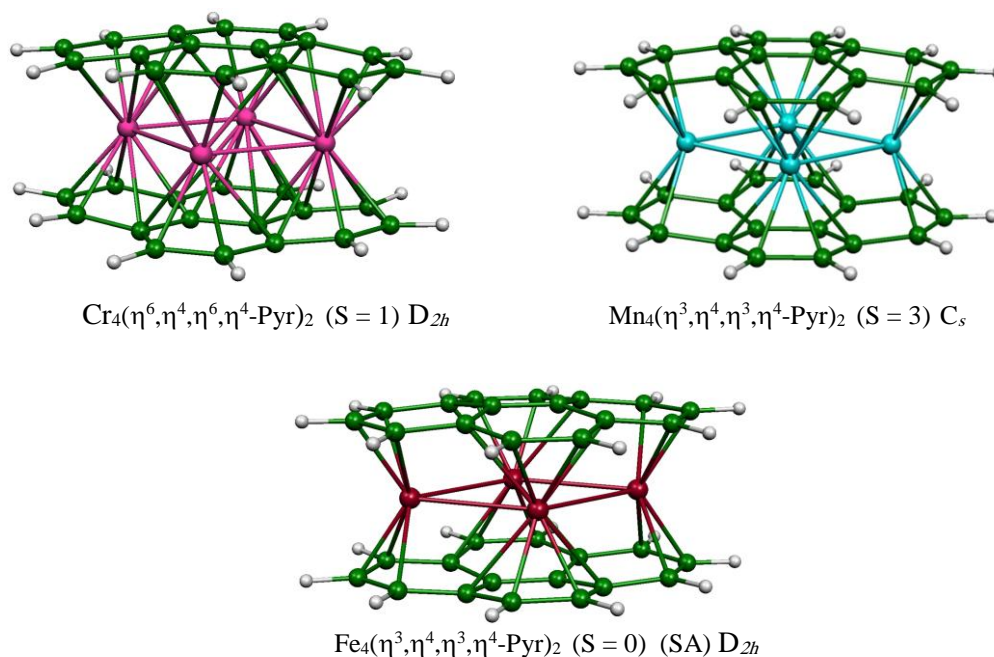
électrons non appariés sont localisées sur les quatre centres métalliques comme élucidé par les valeurs à peu près égale de la distribution de la densité de spin ( $\alpha - \beta$ ) de 1,18 pour Co(1) et Co(3) et de 0,90 pour Co(2) et Co(4) (Schéma 7) en ce qui concerne la valeur de contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 6,05 pour une valeur attendue de 6.0, synonyme d'une structure fiable.

La structure singulet montre un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,15 (BP86) ou 0.76 eV (mPW1PW91), où chaque centre de cobalt est décrit par un mode de coordination  $\eta^3, \eta^3$ , ce qui donne quatre métaux dicationique Co(II) liés aux deux ligands pyrène tétraanionique (pyr)<sup>4-</sup>, qui a été souligné comme une forme réduite à quatre électrons (Schémas de Lewis) [28]. Le plan  $\text{Co}_4^{8+}$  présente seulement deux liaisons directes Co-Co correspondant aux valeurs de WBI de 0,228 (2,843 Å plus longue que celle rencontrée dans  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  de 2.554 Å) au lieu de quatre, tandis que les deux autres distances  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  de 3.360 Å permettent une interactions positives. Selon ces résultats, on peut conclure que pour les espèces du cobalt, le ligand pyrène adopte diverses structures de Lewis comme neutre, dianionique ou tétraanionique selon l'état de spin et l'état d'oxydation des centres du cobalt.

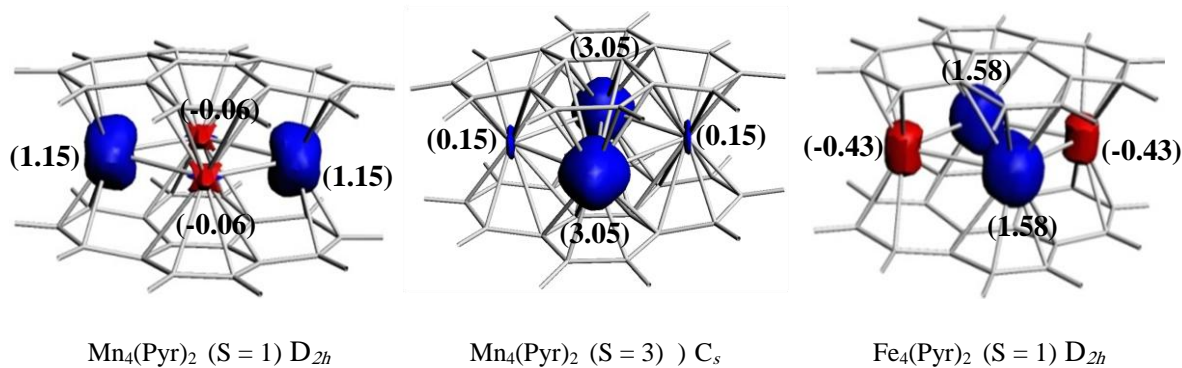
La structure triplet se trouve 5,1 (BP86) ou 4.9 kcal/mol (mPW1PW91), semble être discutable en raison de la contamination de spin très élevé  $\langle S^2 \rangle = 3.20$  en opposition avec la valeur idéale de 2, indiquant que l'état de spin originale correspondant est fortement contaminé par les états de spin les plus élevés, alors que la structure sextuplet est de 5,7 (BP86) ou 5,0 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus de la structure quintuplet d'énergie la plus basse présentant une légère contamination de spin  $\langle S^2 \rangle = 12,25$  pour une valeur attendue de 12. A partir du Tableau 3, on a observé que la structure de spin élevé ( $S = 3$ ) montre des répulsions  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  importantes et une décoordination de liaisons Co-C en accord avec les charges négatives de cobalt de -0.33 et -0.36, en opposition avec les charges positives du cobalt et des courts contacts Co-Co de structures à l'état de spin  $S = 2$  et  $S = 1$ .

## Chapitre II:

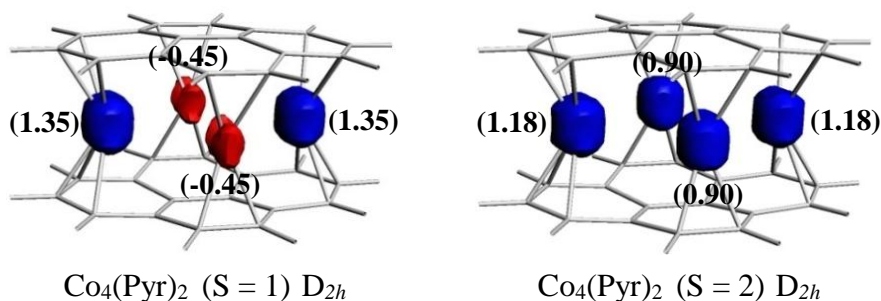
### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène



**Figure 4.** Les minimums optimisés par BP86 pour les complexes  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  et  $\text{Fe}$ ).



**Schéma 6.** Densité de spin pour les structures Mn et Fe avec une isosurface de 0,02 a.u. Les valeurs de densité de spin sont données entre parenthèses.



**Schéma 7.** Densité de spin pour les structures Co avec une isosurface de 0,02 a.u. Les valeurs de densité de spin sont données entre parenthèses.

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 3.** Paramètres sélectionnés pour les structures  $M_4(\text{Pyr})_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ). Les écarts HOMO-LUMO  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) et  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (eV), les énergies relatives  $\Delta E_1$  (BP86) et  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) sont données en (kcal/mol) et les distances de liaison M-M (BP86) en (Å). Spin-Symétrie Adaptée (SA) et Broken-Symmetry (BS) correspondent aux structures restricted et unrestricted optimisées à l'état singulet, respectivement. Les ordres formels de liaison métal-métal sont donnés entre parenthèses et les charges naturelles de métal sont obtenues à partir de calculs de NBO.

Symétrie	<b>Fe<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>					<b>Co<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>				
	<i>D<sub>2h</sub></i>					<i>D<sub>2h</sub></i>			<i>C<sub>s</sub></i>	
	S = 0		S = 1	S = 2	S = 3	S = 1	S = 2	S = 3	S = 0	
SA	BS	SA							BS	
Mode de coordination	$\eta^3, \eta^4, \eta^3, \eta^4$	$\eta^3, \eta^4, \eta^3, \eta^4$	$\eta^3, \eta^4, \eta^3, \eta^4$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^3, \eta^3, \eta^3$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^3$
$\Delta(\text{HL})_1$	0.50	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-
$\Delta(\text{HL})_2$	0.88	-	-	-	-	-	-	-	0.76	-
$\Delta E_1$	0.0	2.8	2.8	7.3	14.7	5.1	0.0	5.7	7.2	1.9
$\Delta E_2$	0.0	3.1	2.2	5.2	11.4	4.9	0.0	5.0	7.9	2.3
M(2)-M(4)	-	-	-	2.820 (1)	2.656 (1)	-	-	-	-	-
M(1)-M(2)	2.896 (1)	2.896 (1)	2.862 (1)	2.803 (1)	2.769 (1)	2.980 (0)	2.994 (0)	3.120 (0)	3.360 (0)	3.271 (0)
M(1)-M(4)	2.896 (1)	2.896 (1)	2.862 (1)	2.803 (1)	2.769 (1)	2.980 (0)	2.994 (0)	3.120 (0)	3.360 (0)	3.271 (0)
M(3)-M(2)	2.896 (1)	2.896 (1)	2.862 (1)	2.803 (1)	2.769 (1)	2.980 (0)	2.994 (0)	3.120 (0)	2.843 (0)	2.835 (0)
M(3)-M(4)	2.896 (1)	2.896 (1)	2.862 (1)	2.803 (1)	2.769 (1)	2.980 (0)	2.994 (0)	3.120 (0)	2.843 (0)	2.835 (0)
<b>Charges naturelles NBO</b>										
M(1)	0.23	0.24	0.25	0.13	-0.40	0.62	0.58	-0.33	0.59	0.66
M(2)	0.24	0.25	0.31	-0.78	-0.78	0.47	0.51	-0.36	0.48	0.49
M(3)	0.23	0.24	0.25	0.13	-0.40	0.62	0.58	-0.33	0.59	0.66
M(4)	0.24	0.25	0.31	-0.78	-0.78	0.47	0.51	-0.36	0.48	0.49
$\langle S^2 \rangle$	0.0	0.0	2.66	6.71	12.44	3.20	6.05	12.25	0.0	1.7

## II.7. Modèles de nickel, palladium et platine

En passant du cobalt au nickel en tant que métal  $d^{10}$ , il s'est avéré que les isomères à l'état singulet (les structures SA et BS) sont obtenus comme des minimums globaux pour les modèles  $M_4(\text{Pyr})_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}$  et  $\text{Pt}$ ), qui sont les complexes les plus riches de la série étudiée. Comme on le sait, les électrons supplémentaires devraient occuper des OM d'énergies élevées, en particulier celles à caractère antiliant, cela conduirait à des ruptures de liaison M-M ou M-L pour les complexes Ni, Pt et Pd. En effet, ceci est reflété par une décroissance de coordination.

Pour la structure  $\text{Ni}_4(\text{Pyr})_2$  de symétrie  $D_{2h}$  (Figure 5 et Tableau 4), les atomes de nickel sont identiques deux à deux, où les atomes séparés Ni(1) et Ni(3) sont à un mode  $\eta^3$ -allylique coordonné à la fois aux ligands dianioniques  $(\text{Pyr})^{2-}$  symétriques conduisant aux deux centres métalliques Ni(II)  $d^8$  atteignant la configuration 16-EVM comme il est observé dans des travaux précédents [29], tandis que les deux autres atomes de nickel présentent seulement un mode de coordination  $\eta^2$  donnant lieu à des centres métalliques déficients Ni(0)  $d^{10}$  avec une configuration 14-EVM. Un écart énergétique HOMO-LUMO petit mais significatif de 0,65 (BP86) ou 1.05 eV (mPW1PW91) est calculé pour le minimum global correspondant à la structure  $\text{Ni}_4(\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2\text{-Pyr})_2$  de symétrie  $D_{2h}$  dans laquelle les deux ligands pyrène sont symétriques par le plan pseudo-carré qui contient  $\text{Ni}_4$ . Les distances Ni-Ni calculées de 3,852 (BP86) ou 3.801 Å (mPW1PW91) sont longues, donc, elles ne prédisent pas de liaisons directes, conformément aux valeurs de WBI négligeables de 0,058 correspondant à un ordre formel de liaison Ni-Ni de zéro. L'isomère obtenu à l'état triplet s'est révélé moins stable par 6,3 (BP86) ou 5.8 kcal/mol (mPW1PW91) que le minimum global et conserve les mêmes modes de coordination avec de faibles modifications de paramètres géométriques. La structure en chaîne  $\text{Ni}_4$  obtenue à l'état singulet se trouve seulement de 4,6 (BP86) ou de 4.4 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global de la forme monocouche, dans laquelle les angles Ni(1)-Ni(2)-Ni(3) et Ni(2)-Ni(3)-Ni(4) de 165 et 162°, respectivement, dévient légèrement de la linéarité (Tableau 14 de l'annexe), et les distances de liaison Ni-Ni calculées de 2.361, 2.350 et 2.330 Å, sont comparables aux systèmes en chaîne  $\text{Ni}_3$  [30],  $\text{Ni}_5$  [31],  $\text{Ni}_4$  et  $\text{Ni}_7$  [32] caractérisés précédemment par la diffraction des rayons X en forme de sandwiches. Cependant, son homologue triplet se trouve beaucoup plus haut en énergie. Les changements d'état de spin n'affectent pas sur les différentes structures sandwiches de nickel avec les mêmes modes de coordination et les distances de liaison comparables.

Les complexes en chaîne de tétranickel ont été caractérisés et théoriquement étudiés précédemment [33, 34]. De plus, les sandwichs de polypalladium sont largement étudiés, où la chaîne tétrapalladium Pd<sub>4</sub> est encapsulée entre deux ligands monocyclique C<sub>9</sub>H<sub>9</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> [35] ou le plan pseudo-carré Pd<sub>4</sub> est sandwiché par le pérylène (HAP) et le ligand monocyclique C<sub>9</sub>H<sub>9</sub> [13]. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la détermination de la liaison à la structure électronique des modèles hypothétiques Pd<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub>. Les structures optimisées des modèles sont représentées sur la Figure 6 et les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 5. Toutefois, à notre connaissance, les sandwichs de polyplatine ne sont pas connus.

Les géométries optimisées montrent que l'état singulet est trouvé comme étant minimum global montrant un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,10 (BP86) ou 1.95 eV (mPW1PW91) et plus stable que la structure triplet par 17,0 (BP86) ou 10.9 kcal/mol (mPW1PW91). Les atomes Pd(1) et Pd(3) sont connectés aux deux ligands pyrène d'une manière  $\eta^3, \eta^3$  à travers une distance de liaison moyenne Pd-C de 2.490 (BP86) ou 2.458 Å (mPW1PW91) conduisant aux cations Pd<sup>2+</sup>. Cependant, Pd(2) et Pd(4) sont liés à la fois aux ligands pyrène par un mode de coordination  $\eta^2$  avec de courtes distances de liaison Pd-C qui sont comparables aux travaux théoriques précédents [36]. L'abaissement de la symétrie de D<sub>2h</sub> à la symétrie C<sub>s</sub> correspondante donne deux ligands pyrène asymétriques et la stabilisation de la dernière structure par 5,9 (B986) ou 7.1 kcal/mol (mPW1PW91), mais garde le même mode de coordination que celui obtenu pour la structure D<sub>2h</sub>. La structure à l'état singulet Pd<sub>4</sub>( $\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$ -Pyr)<sub>2</sub> de symétrie C<sub>s</sub> présente un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,23 (BP86) ou 2.05 eV (mPW1PW91) et des courtes distances de liaison Pd(1)-C(2) et Pd(1)-C(2') de 2.241 et 2.225 Å plutôt que 2.251 Å obtenus pour la structure D<sub>2h</sub> (BP86) (Tableau 15 de l'annexe). Les longues distances Pd...Pd de 4.192 Å indiquent l'absence des liaisons directes palladium-palladium.

Il s'est révélé que l'optimisation de géométrie des structures Pd<sub>4</sub> sans contraintes de symétrie a donné une chaîne pseudo-linéaire plus stable que leur plan carré Pd<sub>4</sub> correspondant quelle que soit l'état de spin (Figure 6 et Tableau 5). En effet, la structure de la chaîne linéaire à l'état singulet présente un écart énergétique HOMO-LUMO important de 1,48 (BP86) ou 2.20 eV (mPW1PW91) est trouvé plus stable de 26,8 (B986) ou 19.3 kcal/mol (mPW1PW91) que la structure triplet de la même forme et de 18,6 et 35,6 (B986) ou 13.2 et 24.1 kcal/mol

## Chapitre II:

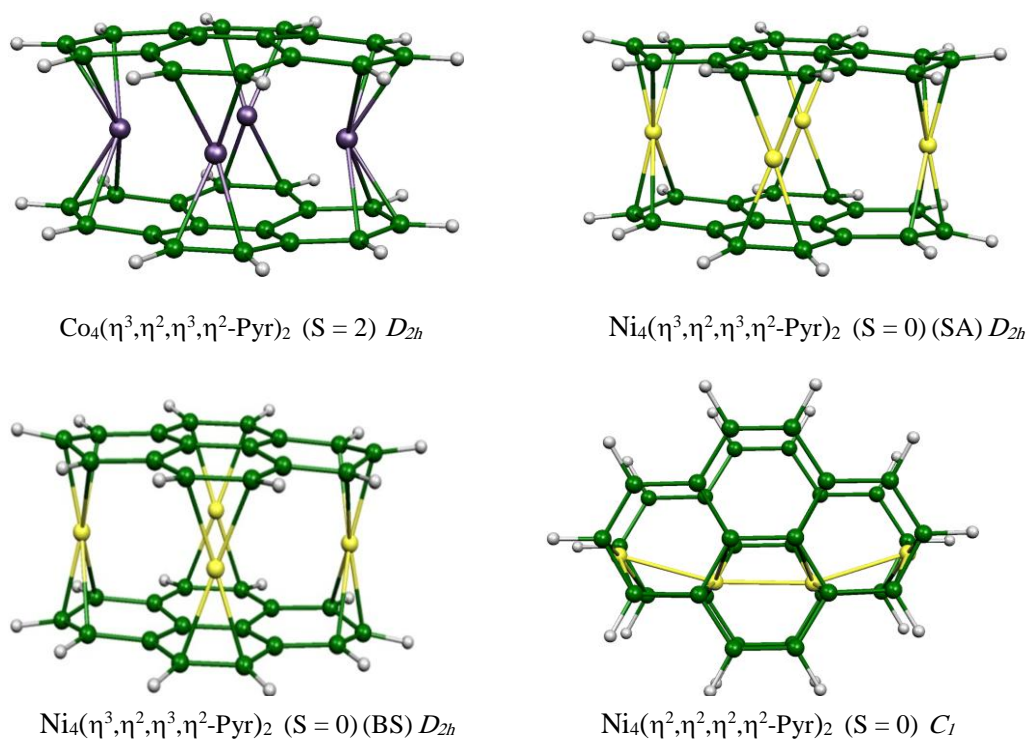
### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

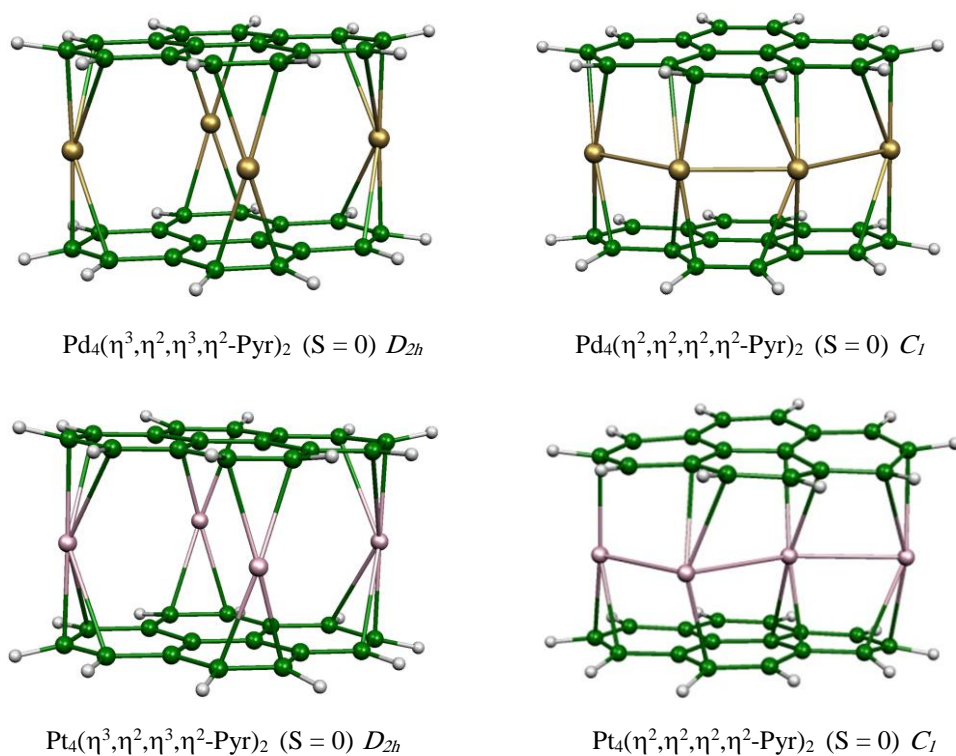
(mPW1PW91) que les structures singulet et triplet du plan pseudo-carré Pd<sub>4</sub>, respectivement. La chaîne Pd<sub>4</sub> est coordonné à huit atomes de carbone externes du ligand pyrène montrant une ressemblance avec celle rencontrée dans les complexes sandwichs de pérylène [37] et de [Pd<sub>4</sub>(DPOT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [34, 38]. La stabilisation de la chaîne Pd<sub>4</sub> est due essentiellement aux interactions Pd-Pd avec des distances de liaison de 2.742, 2.659 et 2.787 (BP86) ou 2.709, 2.612 et 2.748 Å (mPW1PW91) trouvé pour ce type de structure malgré sa déficience électronique. Les distances de liaison Pd-Pd obtenues, les valeurs de WBI de 0,101, 0,114 et 0,109 (BP86) et la localisation orbitale avec la liaison  $\sigma$  Pd-Pd sont compatibles avec une simple liaison (Schéma 8) donnant une configuration de 14-EVM pour Pd(1) et Pd(4) sous forme de centres cationiques Pd(I) et une configuration de 16-EVM pour Pd(2) et Pd(3) en tant que métaux neutres Pd(0). Cette situation donne des ligands de pyrène asymétriques avec un ligand (Pyr)<sup>2-</sup> dianionique et l'autre (Pyr) neutre en ce qui concerne l'interaction entre Pd<sub>4</sub><sup>2+</sup> et (Pyr)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Les angles Pd(1)-Pd(2)-Pd(3) et Pd(2)-Pd(3)-Pd(4) de 138 et 144° sont déviés considérablement de la linéarité correspondant à une chaîne Pd<sub>4</sub> en zigzag, en accord avec les atomes de Pd coordonnés aux carbones externes de ligands pyrène.

Différentes tendances sont observées pour les structures Pt<sub>4</sub>, où la chaîne Pt<sub>4</sub> et le plan carré Pt<sub>4</sub> sont isoénergétique pour le même état de spin avec un fractionnement de l'énergie ne dépasse pas 1.3 (BP86) ou 2.0 kcal/mol (mPW1PW91) (Figure 6 et Tableau 5), une valeur qui est insignifiante au niveau considéré de la théorie.

Pour l'isomère Pt<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub> en chaîne qui présente un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,56 (BP86) ou 2.30 eV (mPW1PW91), les angles Pt-Pt-Pt de 101 et 150° sont différents de ceux obtenus pour Pd<sub>4</sub> de 144 et 138° (Tableau 15 de l'annexe) et les distances de liaison Pt(1)-Pt(2), Pt(2)-Pt(3) et Pt(3)-Pt(4) sont de 2.921, 2.832 et 2.750 (BP86) ou 2.880, 2.797 et 2.711 Å (mPW1PW91).



**Figure 5.** Les minimums optimisés par BP86 pour les complexes  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ ).

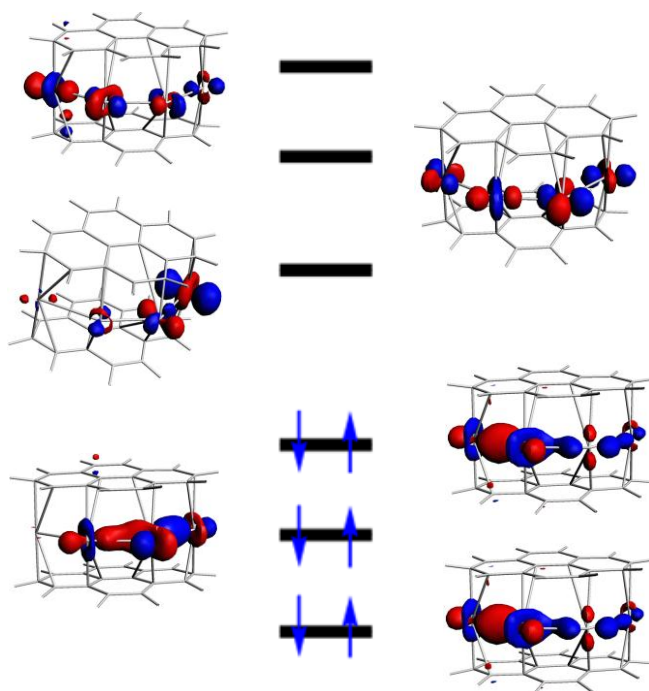


**Figure 6.** Les minimums optimisés par BP86 pour les complexes  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  et  $\text{Pt}$ ).

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---



**Schémas 8.** Les trois OM occupé et leurs correspondants antiliants vacants pour les liaisons  $\sigma$  Pd-Pd obtenus pour la structure sans contraintes de symétrie.

Il est important de noter que pour les structures de Ni, Pt et Pd à l'état triplet, les deux électrons non appariés ne sont pas localisés exclusivement sur les centres métalliques, mais aussi sur les ligands pyrène inversement à celui obtenu pour les premiers métaux Ti, V, Cr, Mn, Fe et Co. En effet, nous avons montré dans cette étude le comportement comparable du plan pseudo-carré Pd<sub>4</sub> que celui rencontré dans Ni<sub>4</sub>. D'une façon intéressante, pour les éléments Ni, Pt et Pd, l'écart énergétique HOMO-LUMO augmente de Ni à Pt. Les distances Pd-Pd de 4.390 Å sont hors l'intervalle des interactions de liaisons. Il convient de noter que les complexes de nickel, de palladium et de platine présentent le même mode de coordination et des structures électroniques similaires. La méthode BS donne des structures de Pd et Pt non fiables en raison d'une contamination de spin élevée, confirmant la souffrance de cette méthode à partir de la contamination de spin des états de spin élevés tels que rencontrés dans des complexes métalliques polynucléaires [39].

Il est intéressant de noter que les structures de spin élevé ( $S = 2$  et  $S = 3$ ) pour Pd et Pt se trouvent très élevées en énergie que celles du bas spin ( $S = 0$ ). Par exemple: les structures quintuplet de Pd et Pt sont trouvées 81,4 et 64,8 kcal/mol (BP86) au-dessus du singulet

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

correspondantes (Tableau 15 d'annexe). L'état singulet pour les complexes de Pd et Pt est plus stable que ceux de spin élevé en accord avec les grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, en accord avec un raccourcissement considérable de liaison M···M pour les structures  $D_{2h}$  et des allongements des liaisons M-M de 2,742, 2,659 et 2,787 à 2,951, 2,835 et 2,872 Å, respectivement, pour la structure de la chaîne en zigzag de Pd. De plus, le passage du bas spin à haut spin s'accompagne d'une augmentation des charges métalliques comme indiqué dans le Tableau 5. Contrairement aux structures de Ni, le changement de l'état de spin ne conduit pas à des modifications importantes comme le montrent les paramètres géométriques et les charges naturelles des métaux (Tableau 5).

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 4.** Paramètres sélectionnés pour les structures Ni<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub>. Les écarts HOMO-LUMO  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) et  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (eV), les énergies relatives  $\Delta E_1$  (BP86) et  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (kcal/mol) et les distances de liaison M-M (BP86) en (Å). Spin-Symétrie Adaptée (SA) et Broken-Symmetry (BS) correspondent aux structures restreints et non restreints optimisées à l'état singulet, respectivement. Les ordres formels de liaison métal-métal sont donnés entre parenthèses et les charges naturelles de métal sont obtenues à partir de calculs de NBO.

	<b>Ni<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub></b>					
Symétrie	<i>D<sub>2h</sub></i>				<i>C<sub>1</sub></i>	
Etat de Spin	S = 0		S = 1	S = 2	S = 0	S = 1
	SA	BS				
Mode de coordination	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^3, \eta^2$	$\eta^2, \eta^2, \eta^2, \eta^2$	$\eta^2, \eta^2, \eta^2, \eta^2$
$\Delta(\text{HL})_1$	0.65	-	-	-	0.80	-
$\Delta(\text{HL})_2$	1.05	-	-	-	1.20	-
$\Delta E_1$	0.0	0.0	6.3	37.6	4.6	20.6
$\Delta E_2$	0.0	0.0	5.8	28.2	4.4	15.2
M(1)-M(2)	3.852 (0)	3.848 (0)	3.878 (0)	3.872 (0)	2.361 (1)	2.365 (1)
M(1)-M(4)	3.852 (0)	3.848 (0)	3.878 (0)	3.872 (0)	-	-
M(3)-M(2)	3.852 (0)	3.848 (0)	3.878 (0)	3.872 (0)	2.330 (1)	2.344 (1)
M(3)-M(4)	3.852 (0)	3.848 (0)	3.878 (0)	3.872 (0)	2.350 (1)	2.359 (1)
<b>Charges naturelles NBO</b>						
M(1)	0.64	0.65	0.60	0.62	0.48	0.51
M(2)	0.62	0.60	0.57	0.42	0.56	0.62
M(3)	0.64	0.65	0.60	0.62	0.47	0.50
M(4)	0.62	0.60	0.57	0.42	0.57	0.61
$\langle S^2 \rangle$	0.0	0.0	2.01	6.01	0.0	2.01

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 5.** Paramètres sélectionnés pour les structures  $M_4(\text{Pyr})_2$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Les écarts HOMO-LUMO  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) et  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (eV), les énergies relatives  $\Delta E_1$  (BP86) et  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) sont donnés en (kcal/mol) et les distances de liaison M-M (BP86) en (Å). Spin-Symétrie Adaptée (SA) et Broken-Symmetry (BS) correspondent aux structures restreints et non restreints optimisées à l'état singulet, respectivement. Les ordres formels de liaison métal-métal sont donnés entre parenthèses et les charges naturelles de métal sont obtenues à partir de calculs de NBO.

Symétrie	Pd <sub>4</sub> (Pyr) <sub>2</sub>				Pt <sub>4</sub> (Pyr) <sub>2</sub>			
	<i>D</i> <sub>2h</sub>		<i>C</i> <sub>1</sub>		<i>D</i> <sub>2h</sub>		<i>C</i> <sub>1</sub>	
Etat de Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
$\Delta(\text{HL})_1$	1.10	-	1.48	-	1.20	-	1.56	-
$\Delta(\text{HL})_2$	1.95	-	2.20	-	-	-	2.30	-
$\Delta E_1$	18.6	35.6	0.0	26.8	0.0	20.2	1.3	21.8
$\Delta E_2$	13.2	24.1	0.0	19.3	0.0	18.4	2.0	17.3
M(1)-M(2)	4.390 (0)	4.192 (0)	2.742 (1)	2.951 (1)	4.490	4.225 (0)	2.921 (1)	2.798 (1)
M(1)-M(4)	4.390 (0)	4.192 (0)	-	-	4.490	4.225 (0)	-	-
M(3)-M(2)	4.390 (0)	4.192 (0)	2.659 (1)	2.835 (1)	4.490	4.225 (0)	2.832 (1)	3.003 (1)
M(3)-M(4)	4.390 (0)	4.192 (0)	2.787 (1)	2.872 (1)	4.490	4.225 (0)	2.750 (1)	2.844 (1)
Charges naturelles NBO								
M(1)	0.27	0.10	0.28	0.32	0.29	0.40	0.27	0.29
M(2)	0.22	0.15	0.31	0.34	0.23	0.27	0.32	0.37
M(3)	0.27	0.10	0.27	0.31	0.29	0.40	0.33	0.44
M(4)	0.22	0.15	0.32	0.33	0.23	0.27	0.23	0.35
$\langle S^2 \rangle$	0.0	2.01	0.0	2.01	0.0	2.02	0.0	2.03

## **Chapitre II:**

### **-Partie B-**

**Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires substitués de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène.**

## I. Complexes $M_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$

Le groupe carbonyle est un  $\sigma$ -donneur deux électrons et peut être utilisé pour stabiliser des complexes déficients en électrons où chaque centre métallique est relié à deux CO terminaux.

### I.1. Les complexes $\text{Ti}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$

Les complexes  $\text{Ti}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  sont les plus pauvres en électrons de la première rangée de métaux de transition pour tous les isomères, le complexe hypothétique  $\text{Ti}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  a été optimisé en symétrie  $D_{2h}$ , les géométries optimisées sont représentées sur la Figure 7 et les principales données structurales sont regroupées dans le Tableau 6.

Similaire au complexe de  $\text{Ti}_4(\text{Pyr})_2$ , l'état fondamental dans ce cas est un singulet calculé plus stable que leur triplet correspondant de seulement 2.0 kcal/mol, une valeur qui est insignifiante au niveau de la théorie. Le faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0.13 eV est calculé et les longueurs de liaison Ti-Ti de 3,835 Å sont importantes qui nous permet de conclure qu'il n'y a pas d'interaction Ti-Ti significative. Les métaux Ti(1) et Ti(3) sont tricoordonnés au ligand pyrène et Ti(2) et Ti(4) sont tétracoordonnés au même ligand. Pour ce mode de coordination, Ti(1) et Ti(3) sont des métaux dicationiques Ti(II) avec des liaisons Ti-C variant de 2.292 à 2.469 Å et une configuration électronique 14-EVM, alors que Ti(2) et Ti(4) sont des métaux neutres Ti(0) avec des liaisons Ti-C allant de 2.330 à 2.708 Å et une configuration électronique 16-EVM, par conséquent le ligand pyrène peut être considéré comme une forme réduite de deux électrons. Il est intéressant de noter que le glissement ( $\delta = 19\%$ ) de Ti(1) et Ti(3) vers les atomes de carbones externes avec une courte distance moyenne Ti-C de 2.41 Å montre que les interactions entre ces deux métaux et les atomes de carbone externes sont fortes.

Evidemment, le passage de l'état fondamental singulet à l'état triplet n'induit pas des modifications géométriques significatives. Il garde le même mode de coordination ( $\eta^3\text{-}\eta^4\text{-}\eta^3\text{-}\eta^4$ ) avec des longueurs de liaisons Ti-C allant de 2.296 à 2.716 Å. La valeur de la contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 2, est en accord avec la valeur attendue soulignant l'absence de contamination de spin donnant une structure fiable.

## I.2. Les complexes $V_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ et $\text{Cr}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$

L'addition de deux monoxydes de carbone à chaque centre métallique provoque des modifications structurales notoires que celle observée dans  $V_4(\text{Pyr})_2$ . L'optimisation des deux modèles  $V_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Cr}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  a été effectuée sans restriction de symétrie et conduit à l'état triplet comme état fondamental calculé plus stable que leur l'état singulet correspondant par seulement 4.6 et 0.3 kcal/mol respectivement, qui est en accord avec l'écart HOMO-LUMO faible de 0.1 et 0,14 eV respectivement. Les principales données calculées sont données dans le Tableau 6, ainsi que les structures optimisées des deux modèles sont représentées sur la Figure 8.

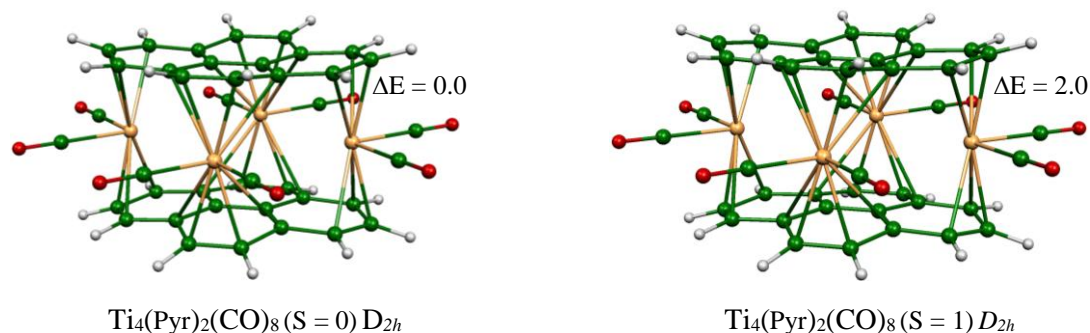
Dans le cas de  $V_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  à l'état triplet, les atomes V(1) et V(3) sont liés aux ligands pyrènes d'une manière  $\eta^3$ -allylique avec des longueurs de liaison relativement courtes allant de 2,218 à 2,369 Å, donnant lieu aux centres dicationiques V(+2) une configuration 17-EVM présentant un glissement considérable vers les atomes de carbone externes de 25%. Les distances V-C calculé pour V(2) et V(4) allant de 2,27 à 2,725 Å fournissent un mode de coordination  $\eta^4$  pour ces deux métaux neutres V(0) et une configuration électronique 15-EVM.

La structure à l'état singulet ne présente pas des modifications de paramètres géométriques significatives. Les quatre centres métalliques gardent le même mode de coordination et sont considérés comme des centres monocationiques V(+1) avec un système stable à 16-EVM.

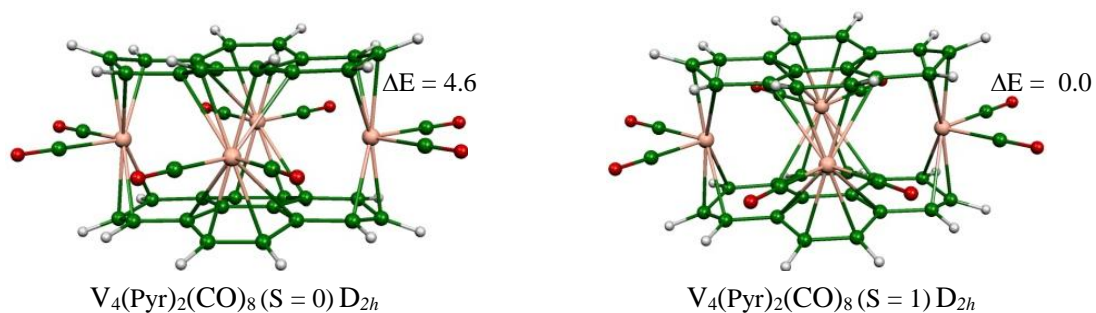
Lorsqu'on passe du vanadium au chrome on ajoute quatre électrons supplémentaires dans les OM de caractère antiliant. L'occupation de ces OM provoquent une décoordination partielle du ligand pyrène, par conséquent, les métaux Cr(2) et Cr(4) sont coordonnés d'une façon  $\eta^2$  avec une distance Cr-C de 2.21 Å, alors que Cr(1) et Cr(3) présentent un glissement vers les atomes de carbone externes [C(1), C(2), C(3), C(12), C(13), C(14), C'(1), C'(2), C'(3), C'(12), C'(13) et C'(14)] ( $\delta = 27\%$ ) (Longueur de liaison Cr-C moyenne de 2,318 Å) et un mode de coordination  $\eta^3, \eta^3$ , obtenu pour l'isomère à l'état triplet.

En raison de la faible différence énergétique entre les états singulet et triplet obtenue prévoyant une dégénérescence de l'état triplet et l'état singulet comme illustré dans le Tableau 6. Les deux états singulet et triplet des structures moléculaires sont des espèces isoénergétiques à 16-/14-EVM pour Cr(1) et Cr(2) respectivement [Cr(1) = Cr(3) et Cr(2) = Cr(4) par symétrie].

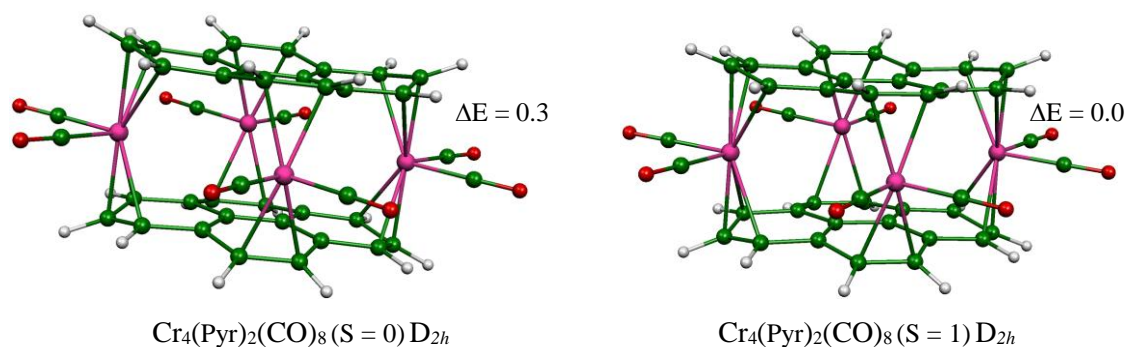
Contrairement aux complexes de  $V_4(\text{Pyr})_2$  et  $Cr_4(\text{Pyr})_2$  (présentent des liaisons M-M multiples), les distances M-M optimisées [4.186 et 4.441 Å ( $S = 1$ ) et 4.163 et 4.485 Å ( $S = 0$ ) respectivement], dans les deux cas [ $V_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  et  $Cr_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ ], indiquent l'absence de liaison quelque soit l'état de spin.



**Figure 7.** Géométries optimisées pour  $\text{Ti}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 8.** Géométries optimisées pour  $V_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 9.** Géométries optimisées pour  $Cr_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 6.** Paramètres sélectionnés pour les isomères  $Ti_4(Pyr)_2(CO)_8$ ,  $V_4(Pyr)_2(CO)_8$  et  $Cr_4(Pyr)_2(CO)_8$ . Les distances de liaison M-M et M- C sont donnés en (Å).

Symétrie	$Ti_4(Pyr)_2(CO)_8$		$V_4(Pyr)_2(CO)_8$		$Cr_4(Pyr)_2(CO)_8$	
	$D_{2h}$		$D_{2h}$		$D_{2h}$	
Etat de spin	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>
Mode de coordination	$\eta^3-\eta^4-\eta^3-\eta^4$	$\eta^3-\eta^4-\eta^3-\eta^4$	$\eta^3-\eta^4-\eta^3-\eta^4$	$\eta^3-\eta^4-\eta^3-\eta^4$	$\eta^3-\eta^2-\eta^3-\eta^2$	$\eta^3-\eta^2-\eta^3-\eta^2$
Energie relative (kcal/mol)	0.0	2.0	4.6	0.0	0.3	0.0
HOMO-LUMO gap (eV)	0.13	-	0.10	-	0.14	-
$S^2$	-	2.0	-	2.05	-	2.04
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	3.835	3.915	4.163	4.186	4.485	4.441
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	3.835	3.915	4.163	4.486	4.485	4.441
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.469	2.453	2.353	2.369	2.363	2.386
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.292	2.296	2.206	2.218	2.137	2.183
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.469	2.453	2.353	2.369	2.363	2.386
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	2.901	2.936	2.983	3.003	3.086	3.076
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	3.109	3.139	3.221	3.248	3.388	3.360
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	2.901	2.936	2.983	3.003	3.086	3.076
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	3.116	3.132	3.198	3.213	3.336	3.364
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.708	2.716	2.706	2.725	2.778	2.805
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.330	2.323	2.306	2.270	2.206	2.210
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.330	2.323	2.306	2.270	2.206	2.210
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.708	2.716	2.706	2.725	2.778	2.805
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	3.116	3.132	3.198	3.213	3.336	3.364
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	2.901	2.936	2.983	3.003	3.086	3.076
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	3.109	3.139	3.221	3.248	3.338	3.360
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	2.901	2.936	2.983	3.003	3.086	3.076
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.469	2.453	2.353	2.369	2.363	2.386
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.292	2.296	2.206	2.218	2.137	2.183
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.469	2.453	2.353	2.369	2.363	2.386
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.708	2.716	2.706	2.725	2.778	2.805
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	3.116	3.132	3.198	3.213	3.336	3.364
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	3.116	3.132	3.198	3.213	3.336	3.364
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.708	2.716	2.706	2.725	2.778	2.805
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.330	2.323	2.306	2.270	2.206	2.210
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.330	2.323	2.306	2.270	2.206	2.210
M(1)-(CO)1/M(1)-(CO)'1	2.015	2.018	1.904	1.903	1.836	1.831
M(2)-(CO)2/M(2)-(CO)'2	1.993	2.013	1.878	1.890	1.800	1.797
M(3)-(CO)3/M(3)-(CO)'3	2.015	2.018	1.904	1.903	1.836	1.831
M(4)-(CO)4/M(4)-(CO)'4	1.993	2.013	1.878	1.890	1.800	1.797
Densité de spin	-	0.18 $Ti_1$ 0.25 $Ti_2$ 0.18 $Ti_3$ 0.25 $Ti_4$	-	0.3 $V_1$ 0.66 $V_2$ 0.3 $V_3$ 0.66 $V_4$	-	0.61 $Cr_1$ 0.21 $Cr_2$ 0.61 $Cr_3$ 0.21 $Cr_4$

### I.3. Les complexes $Mn_4(Pyr)_2(CO)_8$ et $Fe_4(Pyr)_2(CO)_8$

Les résultats des structures optimisées pour les modèles  $Mn_4(Pyr)_2(CO)_8$  et  $Fe_4(Pyr)_2(CO)_8$  sont regroupés dans le Tableau 7 et représentés sur la Figure 10 et 11.

Pour les complexes du manganèse, nous avons obtenu deux structures ayant des minimums de l'énergie, une singulet et une triplet. Le faible écart énergétique HOMO-LUMO obtenu pour l'état singulet de 0.11 eV suggère la possibilité d'un état triplet (low-lying). En effet, l'isomère triplet est calculé plus stable de 3.1 kcal/mol que l'état singulet. Les atomes métalliques Mn(1) et Mn(3) ont été trouvés liés d'une façon  $\eta^3$  aux pyrène avec une distance moyenne Mn-C de 2.348 Å, ce mode de coordination doit être vu comme étant le résultat de la coordination du pyrène dianionique  $(Pyr)^{2-}$  aux centres dicationiques Mn(+2), on est donc en présence des centres à 17-EVM. Les centres Mn(2) et Mn(4) sont en présence d'un mode de coordination  $\eta^2$  avec deux distances égaux Mn-C de 2.181 Å, donnant aux atomes Mn(2) et Mn(4) une configuration à 15-EVM.

Les valeurs de densité de spin de 0.52 et 0.37 montrent que les deux électrons non appariés sont localisés sur les quatre métaux (Schémas 9) avec une valeur de contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 2.03 en accord avec la valeur attendue de 2 donnant lieu à une structure fiable.

Passant à l'état singulet  $Mn_4(\eta^3-\eta^2-\eta^3-\eta^2-Pyr)_2(CO)_8$  où les deux ligands de pyrène sont dianioniques  $(Pyr)_2^{4-}$  et les quatre métaux sont monocationiques Mn(+1). Cette situation conférant à Mn(1) et Mn(3) une configuration 18-EVM et Mn(2) et Mn(4) une configuration à 14-EVM.

Les distances Mn-Mn optimisée à l'état singulet et triplet de 4.666 et 4.694 Å, respectivement, sont très longue qu'elles ne suggérant pas l'existence d'une liaison métal-métal. Ainsi, les distances des liaisons M-C qui correspondent à l'état singulet subissent un certain raccourcissement n'excédant pas 0.07Å.

Avec quatre électrons de plus, deux géométries optimisées ayant des minimums de l'énergie ont été obtenues pour la structure  $Fe_4(Pyr)_2(CO)_8$ . L'analyse de la structure électronique à l'état singulet suggère que le ligand pyrène peut être considéré comme une forme réduite de deux électrons et montre un mode de coordination de type  $(\eta^1-\eta^2-\eta^1-\eta^2)$ , où Fe(1) et Fe(3) compatible avec le plus grand glissement de 86% vers les atomes C(2), C'(2), C(12), C'(12), alors que Fe(2) et Fe(4) sont coordonnés de façon  $\eta^2$  comme illustré sur la Figure 3, donc  $Fe_4(Pyr)_2(CO)_8$  est un système stable à couche fermé 14-/16-EVM. Les résultats obtenus

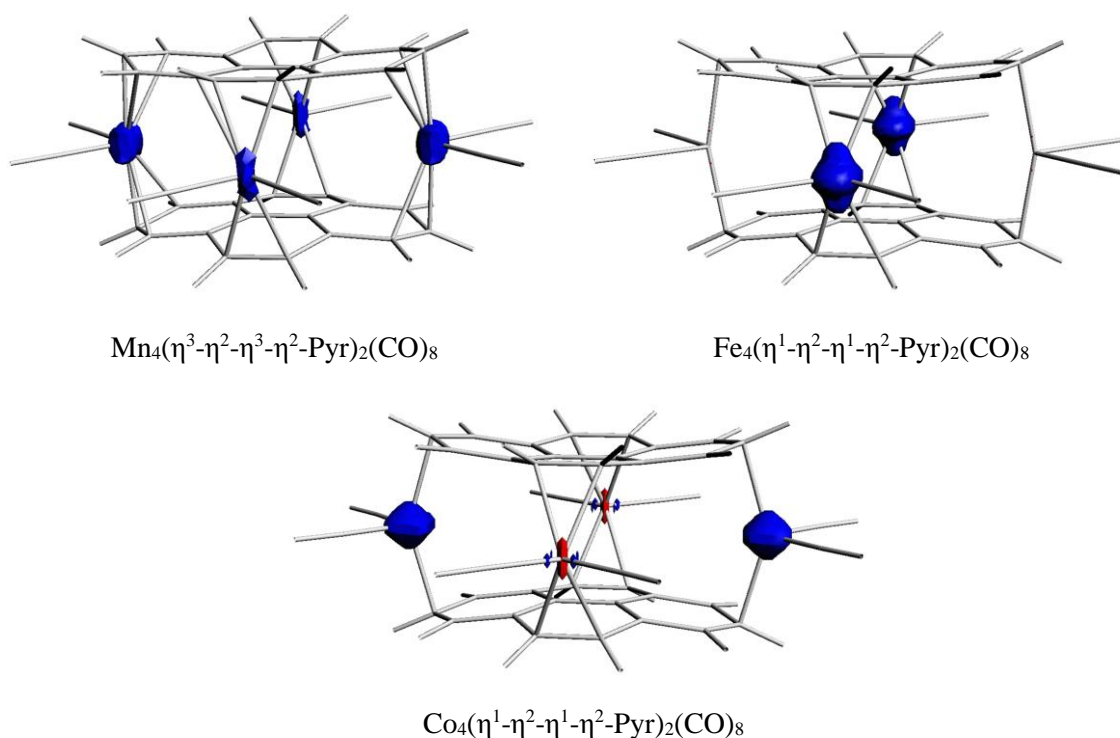
## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

(Tableau 7) montrent que l'état singulet et triplet ont des énergies comparables, où la différence n'excède pas 2.0 kcal/mol. L'écart énergétique HOMO-LUMO calculé de 0.62 eV est modéré mais synonyme d'une bonne stabilité thermodynamique.

Les valeurs des distances Fe-Fe optimisées de 4.927 Å indiquent l'absence d'une liaison métal-métal. L'état singulet est calculé plus stable que l'état triplet de 1.2 kcal/mol. Les distances de liaison Fe-C calculées pour Fe(1) et Fe(2) sont de 2,116 et 2,124 Å respectivement, indiquant de fortes interactions entre les atomes métalliques et les atomes C(2), C'(2), C(12), C'(12).

L'instabilité relative de la structure à l'état triplet est attribué e essentiellement à l'occupation de l'OM antiliante, induisant un certain allongement des longueurs de liaison Fe-C de 2.116 et 2.124 à 2.120 et 2.166 Å respectivement. Les deux électrons non appariés sont localisés sur les deux centres métalliques Fe(2) et Fe(4) en accord avec les valeurs de densité de spin de 1.2 (Schémas 9).



**Schéma 9.** Densité de spin pour les structures Mn, Fe et Co avec une isosurface à 0,02 a.u.

**I.4. Les complexes  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Ni}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$** 

Les calculs effectués sur les complexes  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Ni}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  révèlent un mode de coordination  $\eta^1-\eta^2-\eta^1-\eta^2$  pour ces deux complexes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 8, ainsi que les structures optimisées sont données sur les Figure 12 et 13.

Pour les complexes du cobalt  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$ , les distances Co-Co optimisées de 5,329 et 5.315 Å sont beaucoup plus longues pour pouvoir dire qu'il existe une liaison Co-Co, l'écart énergétique HOMO-LUMO de 0,18 eV est faible. Il en résulte que l'état triplet est calculé plus stable que l'état singulet de 0,8 eV, une valeur qui n'est pas du tout significative. Les métaux Co(1) et Co(3) abaissent leurs mode de coordination de  $\eta^3$  à  $\eta^1$  par rapport à ce obtenu pour les complexes  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2$ , sont liées aux atomes de carbones C(2), C(13), C'(2) et C'(13) et présentent des longues distances Co-C de 2.154 Å; alors que les métaux Co(2) et Co(4) sont liées aux atomes de carbone externes en un même mode de coordination  $\eta^2$  et montrent des distances Co-C relativement longues de 2.178 Å.

La configuration électronique 17-EVM est obtenue pour les deux centres dicationiques Co(1) et Co(3), alors que Co(2) et Co(4) présentent une configuration 15-EVM. Les deux électrons non appariés sont principalement localisés sur les deux centres métalliques Co(1) et Co(3), en accord avec les valeurs de densité de spin de 0.83 comme montré sur le Schémas 7.

Pour l'isomère le moins stable, les quatre atomes métalliques Co(I) sont coordonnés d'une façon alternée aux deux ligands pyrènes, avec un mode de coordination  $\eta^1-\eta^2$ , conférant de cette façon une configuration électronique 14-/16- EVM.

Enfin pour (M = Ni), la structure optimisée présente un écart HOMO-LUMO de 2,01 eV suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été calculé plus stable dans son état fondamental singulet. L'écart HOMO-LUMO est conséquent (2,01 eV) pour pouvoir affirmer que l'état fondamental est un singulet, même s'il a été calculé plus stable que le triplet correspondant de 40.5 kcal/mol.

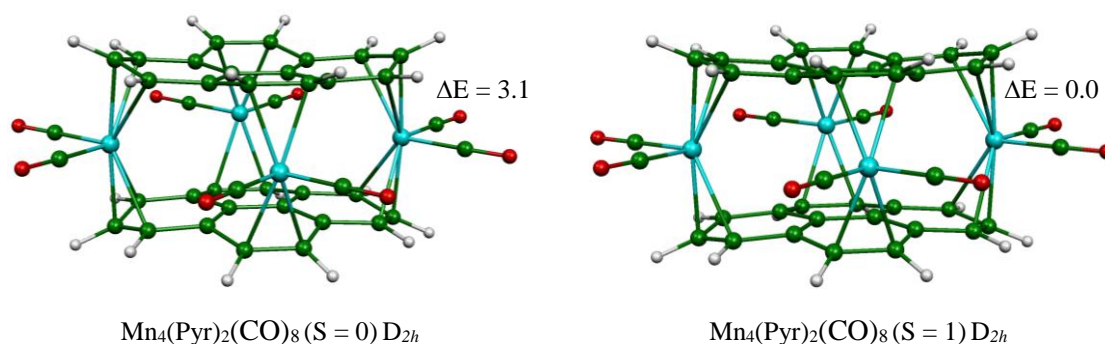
Le plan carré  $\text{Ni}_4^{4+}$  est sandwiché entre deux ligands dianioniques  $(\text{Pyr})_2^{4-}$ , ce qui permet de considérer Ni(1) et Ni(3) comme des centres dicationiques Ni(+2) ayant une configuration 18-EVM, alors que Ni(2) et Ni(4) sont des centres neutres ayant une configuration 16-EVM, Les distances M-M calculées de 5,891 Å indiquent l'absence d'une liaison métal-

## Chapitre II:

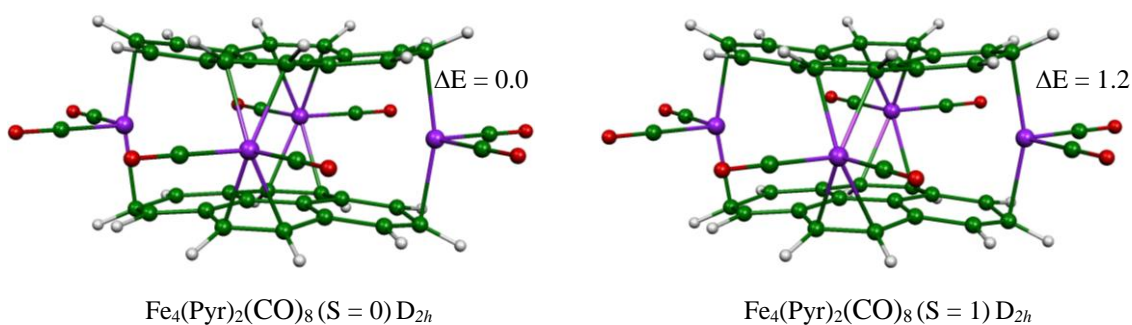
### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

métal. Cependant, Ni(1) et Ni(3) sont liés à un seul atome de carbone en un mode de coordination  $\eta^1$  et montrent une distance Ni-C relativement longues de 2.331 Å, Ni(2) et Ni(4) sont bicoordonné aux ligands pyrène avec deux distances Ni-C égaux de 2.359 Å.

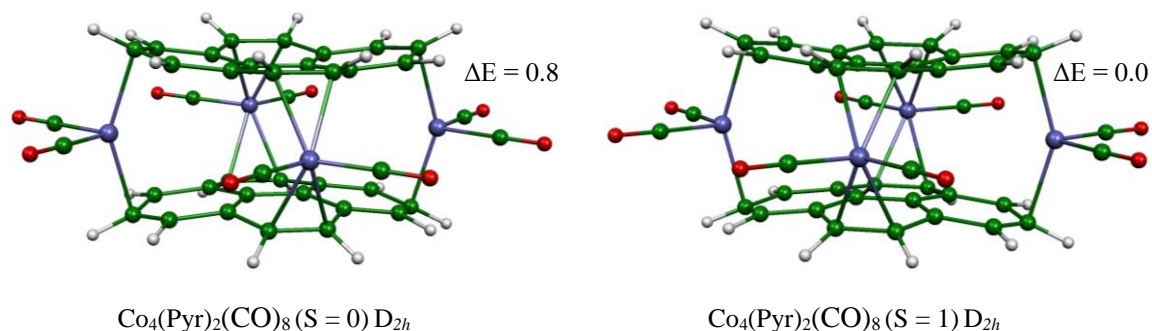
Son état triplet correspondant adopte une géométrie semblable au singulet avec un raccourcissement de liaisons Ni-C n'exécède pas 0.1 Å. La valeur de contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  de 2 en accord avec la valeur idéal confirme l'absence de contamination de spin donnant une structure fiable.



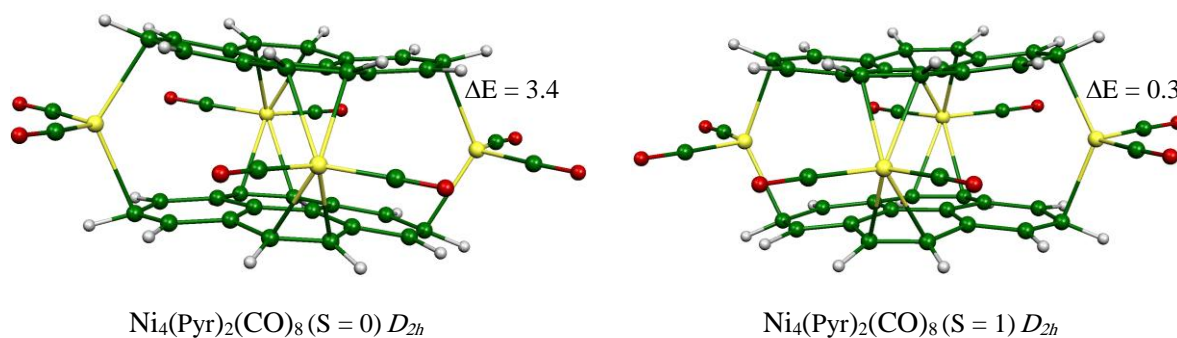
**Figure 10.** Géométries optimisées de  $\text{Mn}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 11.** Géométries optimisées de  $\text{Fe}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 12.** Géométries optimisées de  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 13.** Géométries optimisées de  $\text{Co}_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8$  dans leurs états singlet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Tableau 7.** Paramètres sélectionnés pour les isomères  $Mn_4(Pyr)_2(CO)_8$ ,  $Fe_4(Pyr)_2(CO)_8$  et  $Co_4(Pyr)_2(CO)_8$ . Les distances de liaison M-M et M- C sont donnés en (Å).

Symétrie	$Mn_4(Pyr)_2(CO)_8$		$Fe_4(Pyr)_2(CO)_8$		$Co_4(Pyr)_2(CO)_8$	
	$D_{2h}$		$D_{2h}$		$D_{2h}$	
Etat de spin	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>
Mode de coordination	$\eta^3-\eta^2-\eta^3-\eta^2$	$\eta^3-\eta^2-\eta^3-\eta^2$	$\eta^1-\eta^2-\eta^1-\eta^2$	$\eta^1-\eta^2-\eta^1-\eta^2$	$\eta^1-\eta^2-\eta^1-\eta^2$	$\eta^1-\eta^2-\eta^1-\eta^2$
Energie relative (kcal/mol)	3.1	0.0	0.0	1.2	0.8	0.0
HOMO-LUMO gap (eV)	0.11	-	0.62	-	0.18	-
S <sup>2</sup>	-	2.03	-	2.2	-	2.29
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	4.666	4.694	4.927	5.072	5.329	5.315
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	4.666	4.694	4.927	5.072	5.329	5.315
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.362	2.449	2.504	2.527	2.580	2.627
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.115	2.146	2.116	2.120	2.123	2.154
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.362	2.449	2.504	2.527	2.580	2.627
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	3.122	3.163	3.258	3.300	3.437	3.445
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	3.440	3.476	3.587	3.634	3.793	3.796
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	3.122	3.163	3.258	3.300	3.437	3.445
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	3.414	3.492	3.589	3.723	3.774	3.811
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.800	2.881	2.935	3.034	3.065	3.098
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.167	2.181	2.124	2.166	2.171	2.178
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.167	2.181	2.124	2.166	2.171	2.178
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.800	2.881	2.935	3.034	3.065	3.098
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	3.414	3.492	3.589	3.723	3.774	3.811
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	3.122	3.163	3.258	3.300	3.437	3.445
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	3.440	3.476	3.587	3.634	3.793	3.796
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	3.122	3.163	3.258	3.300	3.437	3.445
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.362	2.449	2.504	2.527	2.580	2.627
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.115	2.146	2.116	2.120	2.123	2.154
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.362	2.449	2.504	2.527	2.580	2.627
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.800	2.881	2.935	3.034	3.065	3.098
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	3.414	3.492	3.589	3.723	3.774	3.811
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	3.414	3.492	3.589	3.723	3.774	3.811
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.800	2.881	2.935	3.034	3.065	3.098
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.167	2.181	2.124	2.166	2.171	2.178
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.167	2.181	2.124	2.166	2.171	2.178
M(1)-(CO)1/M(1)-(CO)1	1.786	1.772	1.742	1.740	1.756	1.780
M(2)-(CO)2/M(2)-(CO)2	1.754	1.753	1.746	1.766	1.764	1.768
M(3)-(CO)3/M(3)-(CO)3	1.786	1.772	1.742	1.740	1.756	1.780
M(4)-(CO)4/M(4)-(CO)4	1.754	1.753	1.746	1.766	1.764	1.768
Densité de spin	-	0.52 Mn <sub>1</sub> 0.36 Mn <sub>2</sub> 0.52 Mn <sub>3</sub> 0.36 Mn <sub>4</sub>		-0.11 Fe <sub>1</sub> 1.2 Fe <sub>2</sub> -0.11 Fe <sub>3</sub> 1.2 Fe <sub>4</sub>	-	0.83 Co <sub>1</sub> -0.004 Co <sub>2</sub> 0.83 Co <sub>3</sub> -0.004 Co <sub>4</sub>

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

**Table 8.** Paramètres sélectionnés pour les isomères Ni<sub>4</sub>(Pyr)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Les distances de liaison M-M et M- C sont donnés en (Å).

Symétrie	Ni <sub>4</sub> (Pyr) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	
	<i>D</i> <sub>2h</sub>	
Etat de spin	<b>S = 0</b>	<b>S = 1</b>
Mode de coordination	η <sup>1</sup> -η <sup>2</sup> -η <sup>1</sup> -η <sup>2</sup>	η <sup>1</sup> -η <sup>2</sup> -η <sup>1</sup> -η <sup>2</sup>
Energie relative (kcal/mol)	0.0	40.5
HOMO-LUMO gap (eV)	2.01	-
S <sup>2</sup>	-	2.0
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	5.891	5.688
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	5.891	5.688
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.924	2.828
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.331	2.234
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.924	2.828
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	3.864	3.729
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	4.271	4.119
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	3.864	3.729
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	4.117	4.032
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	3.353	3.293
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.359	2.347
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.359	2.347
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	3.353	3.293
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	4.117	4.032
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	3.864	3.729
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	4.271	4.119
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	3.864	3.729
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.924	2.828
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.331	2.234
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.924	2.828
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	3.353	3.293
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	4.117	4.032
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	4.117	4.032
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	3.353	3.293
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.359	2.347
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.359	2.347
M(1)-(CO)1/M(1)-(CO)'1	1.783	1.798
M(2)-(CO)2/M(2)-(CO)'2	1.786	1.794
M(3)-(CO)3/M(3)-(CO)'3	1.783	1.798
M(4)-(CO)4/M(4)-(CO)'4	1.786	1.794
Densité de spin	-	0.26 Ni <sub>1</sub> 0.10 Ni <sub>2</sub> 0.26 Ni <sub>3</sub> 0.10 Ni <sub>4</sub>

#### Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les résultats électronique et la structure moléculaire des composés sandwichs  $M_4(\text{Pyr})_2$  pour les métaux de transition de la première rangée en plus des atomes de Pd et de Pt au moyen des méthodes BP86 et mPW1PW91. Les structures optimisées obtenues par les méthodes BP86 et mPW1PW91 sont cohérentes les unes avec les autres et avec les mêmes ordres de stabilité entre les isomères. Les distances de liaison M-M et M-C obtenues par mPW1PW91 sont légèrement plus courtes que celles obtenues par BP86. Les structures à couches fermées obtenues par BP86 présentent de petits écarts énergétiques HOMO-LUMO par rapport à celles fournies par mPW1PW91.

Les résultats rapportés mettent en évidence la richesse de la coordination du ligand pyrène et sa souplesse se comportent comme un ligand neutre, dianionique ou tétraanionique par rapport à la demande électronique des métaux en fonction de la nature du métal et de l'état de spin. Ainsi, selon le nombre d'électrons et la nature du métal, les modes de coordination  $\eta^2$ - $\eta^2$ ,  $\eta^2$ - $\eta^4$ ,  $\eta^3$ - $\eta^3$ ,  $\eta^4$ - $\eta^4$ ,  $\eta^4$ - $\eta^6$  et  $\eta^6$ - $\eta^6$  peuvent être adoptés par le ligand pyrène. L'augmentation du nombre d'électrons conduit à une décoordination partielle progressive de Ti à Ni, Pd et Pt. Différentes configurations électroniques à couche fermée et à couche ouverte des électrons de valence métalliques de 14 à 18 sont établies pour les complexes de métaux de transition étudiés. La discussion a assigné des ordres formels de liaison M-M basés sur les distances de liaison et les localisations des OM. Afin de fournir des informations supplémentaires sur la liaison métal-métal dans ces espèces, les indices de Wiberg ont été déterminés par la méthode BP86 en utilisant l'analyse orbitale naturelle de liaison. Ceci est en accord avec la présence de double, simple ou l'absence de liaison M-M, en accord avec les ordres de liaison formels métal-métal prédits, qui diminue de Ti à Ni, Pd et Pt pour les structures plan-carré. Pour les structures de palladium, il est intéressant de noter la préférence de la forme en chaîne que la feuille monocouche, alors que ces deux formes sont isoénergétiques pour les structures Ni et Pt. Les métaux Ti, V, Cr, Mn, Fe et Co préfèrent former un plan pseudo-carré que l'arrangement en chaîne qui n'est pas identifié comme un minimum d'énergie.

Il est intéressant de noter que toutes les structures singulet présentent de petites écarts énergétiques HOM-LUMO sauf celles des métaux  $d^{10}$  conformes à un comportement diamagnétique, mais les complexes Mn, Fe et Co tendent à adopter une configuration à couche ouverte, prédisant ainsi un comportement paramagnétique. Les structures fiables et non fiables

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

se distinguent par les valeurs de contamination de spin, où la méthode de broken symmetry montre sa souffrance dans certains cas des états de spin élevés.

Pour les structures substituées  $[M_4(\text{Pyr})_2(\text{CO})_8]$ , l'ajout des ligands auxiliaires CO d'une façon à ce qu'ils soient situés à l'extérieur du sandwich conduit à un abaissement de leurs modes de coordination avec tous les métaux, dont tous les isomères sont favorisés dans le cas où il n'y a pas de contraintes. Des modes de coordinations très variés ont été mis en évidence ( $\eta^3\text{-}\eta^4$ ,  $\eta^3\text{-}\eta^2$  et  $\eta^1\text{-}\eta^2$ ) pour ces complexes tétramétalliques, autorisant un grand nombre de compte électroniques entre 14 et 16 EVM pour les métaux Ti, V, Cr, Fe et Co, à exception de Mn et Ni qui favorisent les comptes électroniques 18-/14 et 18-/16-EVM, respectivement. Aucune liaison métal-métal n'a été établie pour ces complexes.

Les résultats obtenus devraient stimuler des nouvelles recherches expérimentales sur les complexes polymétalliques liés au ligand pyrène; ainsi, ce travail a ouvert un chemin vers une nouvelle classe des structures sandwiches étendues de divers métaux de transition et devrait être utile pour leur conception.

#### Détail des calculs

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués sur les composés étudiés à l'aide du programme Amsterdam Density Functional (ADF) [40], développé par Baerends et coworkers [41-45]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [39]. La première méthode est la méthode BP86 qui combine la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 (B) [46, 47] avec la corrélation corrigée par le gradient fonctionnelle de Perdew 1986 (P86) [52, 53]. La seconde est la fonctionnel hybride mPW1PW91, qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange modifiée de Perdew-Wang et de la fonctionnelle de corrélation de gradient de Perdew-Wang 91 [50]. La procédure d'intégration numérique appliquée aux calculs a été développée par te Velde et al [45]. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TZP, (c.-à-d., triple- $\zeta$  Slater type orbital) pour H 1s, C 2s et 2p, N 2s et 2p augmentée avec la polarisation 3d single- $\zeta$  pour les atomes de C et N et avec la polarisation 2p single- $\zeta$  pour les atomes de H. La base standard STO triple- $\zeta$  A été utilisé pour la première rangée des atomes métalliques de transition 3d et 4s, pour Pd 4d et 5s et pour Pt 5d et 6s augmentée avec la fonction de polarisation 4p single- $\zeta$  pour la première rangée, la fonction de polarisation 6p single- $\zeta$  pour Pt. Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques de transition, 4p pour Pd et 4f pour Pt [41-45]. Pour les systèmes ayant un numéro atomique  $Z$  plus grand que 41, l'approximation régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste (ZORA) a été employée [51]. La procédure d'optimisation de géométrie est effectuée en utilisant la méthode du gradient analytique développée par Versluis et Ziegler [52]. Des calculs de spin sans restriction ont été effectués pour tous les systèmes à couche-ouverte. Des calculs des fréquences [53, 54] de vibration ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont des minimums locaux. Les représentations des structures moléculaires et orbitales moléculaires ont été faites en utilisant les programmes ADF-GUI [40] et MOLEKEL4.1 [55], respectivement.

## Références

- [1] C. C. Yu, K. J. Jiang, J. H. Huang, F. Zhang, X. Bao, F. W. Wang, L. M. Yang, Y. Song, *Organic Electronics.*, **14**, 445 (2013).
- [2] A. J. Howarth, M. B. Majewski, M. O. Wolf, *Coordination Chemistry Reviews.*, (2014).
- [3] T. Shibusaki, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics.*, **25**, 523 (2006).
- [4] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature.*, **168**, 1039 (1951).
- [5] S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. B. Villon, J-Y. Saillard, *Chem-Eur J.*, **12**, 2048 (2006).
- [6] H. Korichi, F. Zouchoune, S-M. Zendaoui, B. Zouchoune, J-Y. Saillard, *Organometallics.*, **29**, 1693 (2010).
- [7] S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune, *Polyhedron.*, **29**, 2722 (2010).
- [8] N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Polyhedron.*, **30**, 2644 (2011).
- [9] A. Benmachiche, S-M. Zendaoui, S-E. Bouaoud, B. Zouchoune, *Int J Quant Chem.*, **113**, 985 (2012).
- [10] F. Chekkal, S-M. Zendaoui, B. Zouchoune, J-Y. Saillard, *New J Chem.*, **37**, 2293 (2013).
- [11] M. Merzoug, B. Zouchoune, *J Organomet Chem.*, **770**, 69 (2014).
- [12] S-M. Zendaoui, B. Zouchoune, *Polyhedron.*, **51**, 123 (2013).
- [13] T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura and H. Kurosawa, *Angew. Chem.Int, Ed.*, **46**, 3509 (2007).
- [14] T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Okao, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science.*, **313**, 1104 (2006).
- [15] B. Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka and N. Kasai, *Acta Cryst.*, **B34**, 1263 (1978).
- [16] Y. Qiao, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, *Tetrahedron.*, **67**, 3395 (2011).
- [17] T. Hatanaka, Y. Ohki, T. Kamachi, T. Nakayama, K. Yoshizawa, M. Katada, and K. Tatsumi, *Chem. Asian.*, (2012).
- [18] M. R. Philpott and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem.*, A **112**, 2034 (2008).
- [19] T. Zhang, L. Zhu, Q. Wu, S. -W. Yang, and J. Wang, *J. Chem. Phys.*, **137**, 164309 (2012).
- [20] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: a Natural Bond Order Donore Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, U. K., (2005).

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

- [21] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *Natural Bond Orbitals "Analysis Programs"* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2001).
- [22] B. Eliasson, T. Lejon, U. Edlund, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **591** (1984).
- [23] K. Miillen, *Helv. Chim. Acta.*, **61**, 2307 (1978).
- [24] L. F. Dahl, R. E. Rundle. *Acta Cryst.*, **16**, 419 (1963).
- [25] H. Wang, Z. Sun, Y Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III. *Inorg. Chem.*, **50**, 9256 (2011).
- [26] Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 445 (2007).
- [27] Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi. *J. Phys. Chem. A.*, **113**, 15041 (2009).
- [28] A. Minsky, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4586 (1981).
- [29] (a) S. Farah, N. Bouchakri, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouchoune, *J. Mol. Struct.*, **953**, 143 (2010); (b) A. Saiad, B. Zouchoune, *Can. J. Chem.*, **93**, 1096 (2015).
- [30] S. Aduldecha, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **993** (1991).
- [31] S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem.*, 1997, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 56 (1997).
- [32] S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.*, **209**, 80 (2000).
- [33] X. López, M-Y Huang, G.C Huang, S. M Peng, F. Y. Li, M. Bénard M. M. Rohmer, *Inorg. Chem.* **45**, 9075 (2006).
- [34] J. K. Bera, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4453 (2002).
- [35] T. Murahashi, R. Inoue, K. Isui, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9888 (2009).
- [36] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys*, **337**, 55 (2007).
- [37] T. Murahashi, T. Uemura and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8436 (2003).
- [38] T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 660 (1999).
- [39] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **58**, 1200 (1990).
- [40] ADF2014.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.

## Chapitre II:

### Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes tétranucléaires de métaux de transition coordonnés au ligand pyrène

---

- [41] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.*, **2**, 41 (1973).
- [42] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, **99**, 84 (1992).
- [43] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acc.*, **99**, 391 (1998).
- [44] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.*, **15**, 1 (2000).
- [45] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **22**, 931 (2001). [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4524 (1986).
- [47] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **38**, 3098 (1988).
- [48] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **33**, 8822 (1986).
- [49] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **34**, 7406 (1986).
- [50] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **108**, 664 (1998).
- [51] E. van Lenthe, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8943 (1999).
- [52] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 322 (1988).
- [53] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **96**, 9005 (1992).
- [54] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6937 (1992).
- [55] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32

## **Chapitre III:**

# **Etude des propriétés électroniques et structure moléculaire des complexes métalliques linéaires**

## Introduction

Les composés organométalliques sandwichs ont fait l'objet des recherches approfondies en raison de leurs large utilité en tant que matériaux moléculaires et catalyseurs [1-5]. La recherche de matériaux associés à des propriétés électriques, optiques, magnétiques ou supraconductrices inhabituelles constitue depuis plusieurs décennies une incitation à la caractérisation des composés de faible dimension organisés autour de chaînes linéaires d'interaction entre les atomes métalliques [6]. Les chaînes d'atomes métalliques étendus (EMAC) ont attiré l'attention pour leurs caractéristiques de liaison M-M et structurelles uniques [7], il est important de fournir une compréhension fondamentale des interactions métal-métal [8]. Sur le plan théorique, la plupart des études non empiriques réalisées à ce jour pour délimiter les corrélations entre la structure électronique et les propriétés géométriques et magnétiques ont été orienté vers les systèmes  $M_3(\text{dpa})_4L_2$  [9]. En outre, il n'a pas été réussi à établir la liaison métal-métal [10]. Les groupes de recherche indépendants de Cotton et Peng ont préparé une famille de composés trinucéaires du type  $[M_3(\mu^3\text{-dpa})_4X_2]$  ( $M=\text{Cu}$  [11],  $\text{Ni}$  [12],  $\text{Cr}$  [13],  $\text{Ru}$  [14],  $\text{Rh}$  [15],  $\text{Co}$  [16,17]). De plus, de nombreux complexes trimétalliques [18,19], pentamétalliques, heptamétalliques et nonamétalliques ont déjà été synthétisés et caractérisés dans les deux dernières décennies [20].

Les complexes de palladium jouent un rôle remarquable dans la synthèse organique comme catalyseurs d'hydrogénation, d'oxydation, de carbonylation, d'hydrosilylation, d'arylation d'un large domaine de composés organiques [21]. En outre, des efforts considérables ont été consacrés à la chimie des complexes d'organopalladium contenant des liaisons Pd-Pd [22]. Une nouvelle classe de complexes, constitués de chaînes dicationiques d'atomes de palladium intercalés entre des hydrocarbures insaturés, a été développé depuis 1999 par Murahashi, Kurosawa et al. [23-24]. Sur la base de cette idée, la chimie de ces systèmes a été largement développée [25-29]. En outre, les calculs de DFT ont été récemment rapportés pour expliquer la stabilisation d'un cluster plane  $(\text{Pd}_5)^{2+}$  sandwiché par deux molécules de tétracène [23]. Une récente étude théorique a montré que la charge dicationique est importante pour le maintien de la haute stabilité des complexes sandwichs en chaîne où la délocalisation de charge sur la chaîne Pd ainsi que sur les ligands de polyène a lieu [29]. Cependant, l'origine et la nature de la réorganisation des électrons et des changements structurels observés lors de l'oxydation n'ont été jamais clairement établies à notre connaissance.

Les métaux du groupe 10 (Ni, Pd et Pt) ont joué un rôle important dans les activités catalytiques des surfaces métalliques, des colloïdes métalliques ou de petites particules métalliques. Maintenant, les catalyseurs métalliques du Groupe 10 sont indispensables pour la synthèse organique [30-31]. Nous rapportons ici une analyse de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) de sandwichs  $[M_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$  ( $M = \text{Ni, Pd et Pt}$ , bpbbOH = 1,2-bis(4-p-hydroxyphényle-1,3-butadiényle)benzène) et  $n = 2, 4$ ), afin de donner une description précise de la structure électronique, de la liaison moléculaire et des modifications rédox d'une série de ces composés. Bien que certaines de ces espèces ont été étudiées expérimentalement [32-33].

Pour des raisons de pratique nous avons remplacé les groupements Me par des atomes d'hydrogènes et nous avons effectué des calculs en symétrie  $C_2$  sur le composé simplifié  $[M_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ . Nous commencerons notre analyse par le premier métal de transition de la colonne 10 (Ni) sur le composé hypothétique  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ .

## I. les complexes $[\text{M}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$

### I.1. $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$ ( $n = 2, 4$ )

L'isomère singulet  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  montrant un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,32 eV est calculé comme le minimum global et obtenu très élevé en énergie située à 31,8 kcal/mol au-dessous de son homologue triplet (Figure 1 et Tableau 1). Les distances de liaison Ni-C de 2.004-2.272 Å suggèrent un mode de coordination  $\eta^3, \eta^3$  pour Ni(1) et Ni(4), donnant lieu à des métaux monovalents Ni(I) atteignant la configuration 16-EVM, alors que les distances de liaison Ni-C allant de 2,006 à 2,118 Å présentent un mode de coordination  $\eta^2, \eta^2$  pour les atomes Ni(2) et Ni(3) qui sont considérés comme des métaux neutres Ni(0) à configuration 16-EVM.

Les longueurs de liaison Ni-Ni obtenues de 2,617 et 2,513 Å correspondent à des liaisons simples, en accord avec les valeurs de WBI calculés de 0,11 et 0,12, respectivement, et la localisation des OM montrant trois orbitales  $\sigma$  de liaison Ni-Ni (113b, 112b et 112a) (Figure 5). Ces distances Ni-Ni sont plus longues que les valeurs expérimentales obtenues pour  $[\text{Ni}_7(\text{bnapy})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  (varient de 2,286 à 2,461 Å),  $[\text{Ni}_9(\text{bnapy})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  (varient de 2,238 à 2,397 Å) [20],  $[\text{Ni}_8(\mu^8\text{-N}_8\text{-2pm})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  (varient de 2,252 à 2,407 Å) et  $[\text{Ni}_9(\mu^9\text{-N}_9\text{-2pm})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  (varient de 2,225 à 2,405 Å) [8]. L'état triplet correspondant présente des distances de liaison Ni-Ni relativement longues de 2,639 et 2,607 Å. Il convient de mentionner que l'augmentation des

longueurs de liaison Ni-Ni de la structure à l'état triplet s'accordent bien avec la population d'une orbitale antilante (LUMO) montrant une légère amélioration des valeurs de WBI de 0,14 par contre dans l'état singulet est de 0,11.

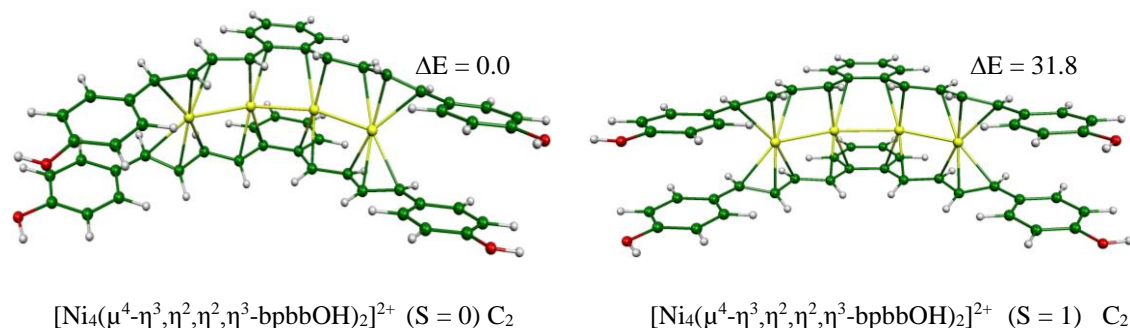
La HOMO (74%) et la HOMO-2 (85%) sont des orbitales purement métalliques et présentent un caractère M-M antiliant (Figure 5), tandis que le HOMO-1 montre un caractère ligand. La LUMO (126a) est une orbitale liante avec une participation de 30% du métal et 57% du ligand.

L'oxydation du complexe dicationique  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$ , donnant lieu à un complexe tétracationique  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  (Figure 2), implique l'élimination de deux électrons de la HOMO-1 (125a) de  $[\text{Ni}_4]^{2+}$  qui devient la LUMO dans  $[\text{Ni}_4]^{4+}$  avec un caractère antiliant et situé à 1,22 eV au-dessous de la HOMO (Figure 5).

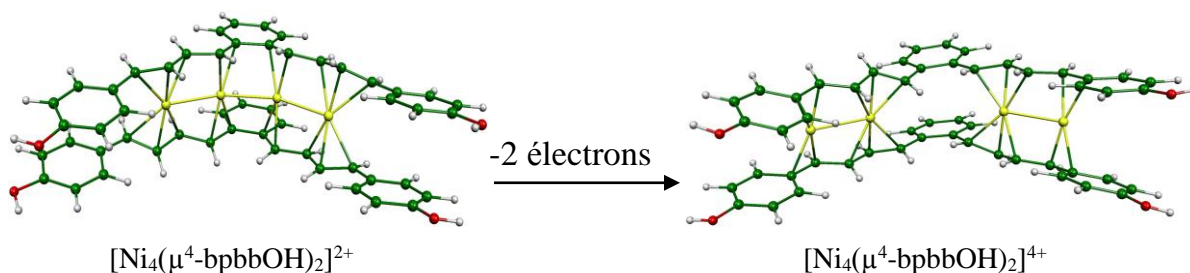
Pour le modèle  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$ , seulement deux isomères du spin singulet et triplet ont été caractérisés comme des structures minimums d'énergie comme représenté sur la Figure 3 et le Tableau 1. La chaîne  $[\text{Ni}_4]^{4+}$  est sandwichée entre deux ligands neutres (bpbbOH). Cette résultat conduit à considérer chaque centre de nickel comme un atome monocationique Ni(I), où deux parmi quatre sont décrits par un mode de coordination  $\eta^3$ -allylique, compatible avec des courtes longueurs de liaison Ni-C allant de 1,998 à 2,172 Å, alors que les deux autres centres sont désignées par une coordination  $\eta^2$  conduisant à des distances de liaison Ni-C comprises entre 1,998 et 2,107 Å.

Les distances de liaison Ni-Ni externes obtenues de 2,710 Å sont un peu longues et consistent avec les valeurs de WBI calculé de 0,12 suggérant deux liaisons simples Ni-Ni, qui sont plus longues de celle obtenue expérimentalement pour  $[\text{Ni}_7(\text{bnapy})_4\text{Cl}_2]^{4+}$  (varient de 2,259 à 2,412 Å),  $[\text{Ni}_9(\text{bnapy})_4\text{Cl}_2]^{4+}$  (varient de 2,217 à 2,391 Å) [20], mais la liaison interne de 5,562 Å est très longue qui correspond bien avec la valeur négligeable de WBI calculé de 0,004 indiquant l'absence de cette liaison. Conformément à la discussion ci-dessus, la structure  $[\text{Ni}_4]^{4+}$  a une orbitale LUMO de symétrie 125a, qui a été occupée (HOMO-1) dans le complexe  $[\text{Ni}_4]^{2+}$ . Les deux plus basses orbitales HOMO (112b et 112a) présentent deux liaisons  $\sigma$  (Figure 4), tandis que la LUMO+3 est un orbital crucial et situé à 1,9 eV plus élevé que le HOMO, qui est en accord avec la séparation des deux métaux internes Ni(2) et Ni(3) par l'oxydation du complexe dicationique  $[\text{Ni}_4]^{2+}$ .

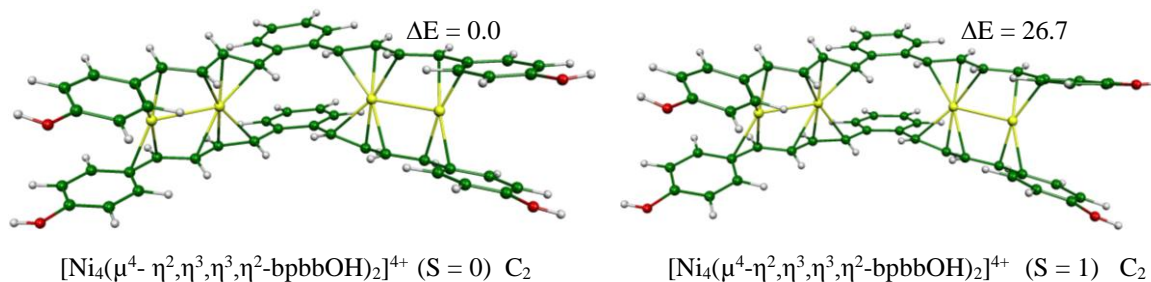
Nous allons continuer notre étude avec les métaux de la même colonne, des résultats similaires ont été obtenus pour Pd et Pt:



**Figure 1.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  dans leurs états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 2.** Les structures moléculaires optimisées pour  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$ .



**Figure 3.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  dans leurs états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal / mol).

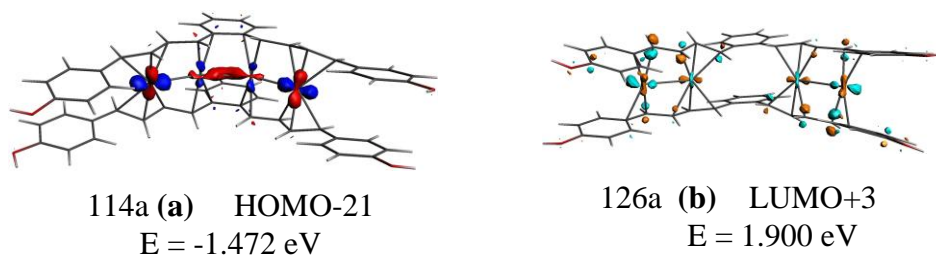


Figure 4. La HOMO-21 pour  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  (a) et LUMO+3 pour  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  (b).

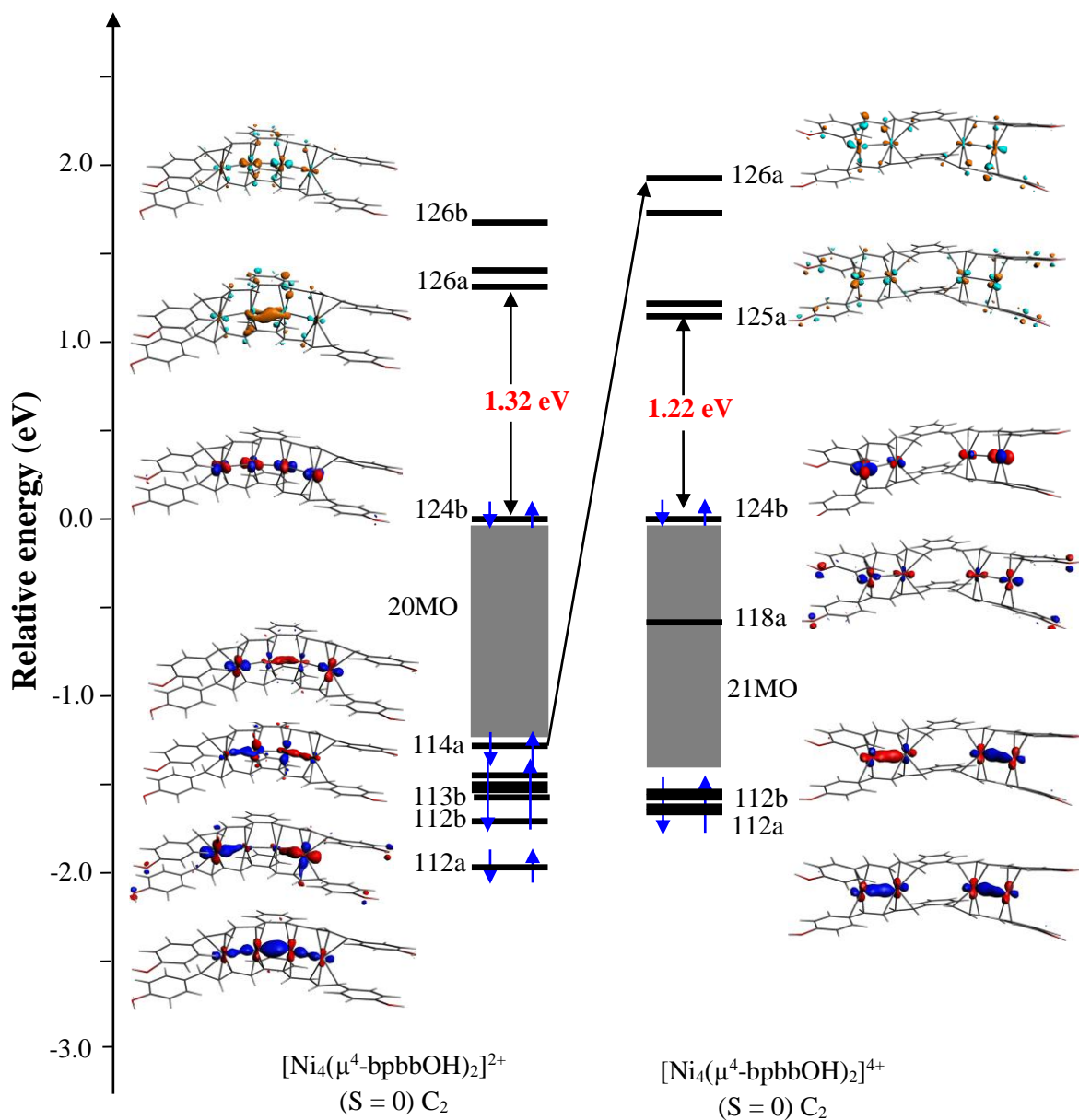


Figure 5. Diagramme orbitalaire obtenus pour  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$ .

**Tableau 1.** Principales données calculées pour les complexes  $[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$  ( $n = 2, 4$ ). Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$		$[\text{Ni}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$	
	$C_2$		$C_2$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
mode de coordination	$\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$	$\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$	$\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$	$\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$
$E_t$ (eV)	-654.2102	-652.8310	-631.9670	-630.8081
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.0	31.8	0.0	26.7
HOMO-LUMO (eV)	1.32	-	1.22	
$S^2$	-	2.006	-	2.01
M(1)-M(2)	2.617	2.639	2.710	2.697
M(2)-M(3)	2.513	2.607	5.652	5.621
M(3)-C(4)	2.617	2.639	2.710	2.697
M(1)-C(6) <b>[M(1)-C'(6)]</b>	-	-	2.107 <b>[2.106]</b>	2.174 <b>[2.194]</b>
M(1)-C(7) <b>[M(1)-C'(7)]</b>	2.189 <b>[2.272]</b>	2.230 <b>[2.219]</b>	1.998 <b>[2.002]</b>	2.003 <b>[2.001]</b>
M(1)-C(8) <b>[M(2)-C'(8)]</b>	2.007 <b>[2.004]</b>	2.006 <b>[2.005]</b>	-	-
M(1)-C(9) <b>[M(2)-C'(9)]</b>	2.117 <b>[2.115]</b>	2.137 <b>[2.149]</b>	-	-
M(2)-C(8) <b>[M(2)-C'(8)]</b>	-	-	2.115 <b>[2.154]</b>	2.204 <b>[2.261]</b>
M(2)-C(9) <b>[M(2)-C'(9)]</b>	-	-	1.998 <b>[1.999]</b>	2.000 <b>[1.997]</b>
M(2)-C(10) <b>[M(2)-C'(10)]</b>	2.006 <b>[2.017]</b>	2.024 <b>[2.019]</b>	2.157 <b>[2.172]</b>	2.171 <b>[2.172]</b>
M(2)-C(11) <b>[M(2)-C'(11)]</b>	2.118 <b>[2.103]</b>	2.191 <b>[2.182]</b>	-	-
M(3)-C(16) <b>[M(3)-C'(16)]</b>	2.103 <b>[2.118]</b>	2.182 <b>[2.191]</b>	2.172 <b>[2.157]</b>	2.172 <b>[2.171]</b>
M(3)-C(17) <b>[M(3)-C'(17)]</b>	2.017 <b>[2.006]</b>	2.019 <b>[2.024]</b>	1.999 <b>[1.998]</b>	1.997 <b>[2.200]</b>
M(3)-C(18) <b>[M(3)-C'(18)]</b>	-	-	2.154 <b>[2.115]</b>	2.261 <b>[2.204]</b>
M(3)-C(19) <b>[M(3)-C'(19)]</b>	-	-	-	-
M(4)-C(18) <b>[M(3)-C'(18)]</b>	2.115 <b>[2.117]</b>	2.149 <b>[2.137]</b>	-	-
M(4)-C(19) <b>[M(4)-C'(19)]</b>	2.004 <b>[2.007]</b>	2.005 <b>[2.006]</b>	-	-
M(4)-C(20) <b>[M(4)-C'(20)]</b>	2.272 <b>[2.189]</b>	2.219 <b>[2.230]</b>	2.002 <b>[1.998]</b>	2.001 <b>[2.003]</b>
M(4)-C(21) <b>[M(4)-C'(21)]</b>	-	-	2.106 <b>[2.107]</b>	2.194 <b>[2.174]</b>
<b>WBI</b>				
M(1)-M(2)	0.111	0.144	0.123	0.186
M(2)-M(3)	0.129	0.077	0.004	0.105
M(3)-M(4)	0.111	0.144	0.123	0.186
M(1)-M(2)-M(3)/ M(2)-M(3)-M(4) (°)	149.3	148.0	-	-
Densité de spin	-	0.111 Ni <sub>1</sub> 0.307 Ni <sub>2</sub> 0.307 Ni <sub>3</sub> 0.111 Ni <sub>4</sub>	-	0.260 Ni <sub>1</sub> 0.316 Ni <sub>2</sub> 0.316 Ni <sub>3</sub> 0.260 Ni <sub>4</sub>

**I.2.  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$  ( $n = 2, 4$ )**

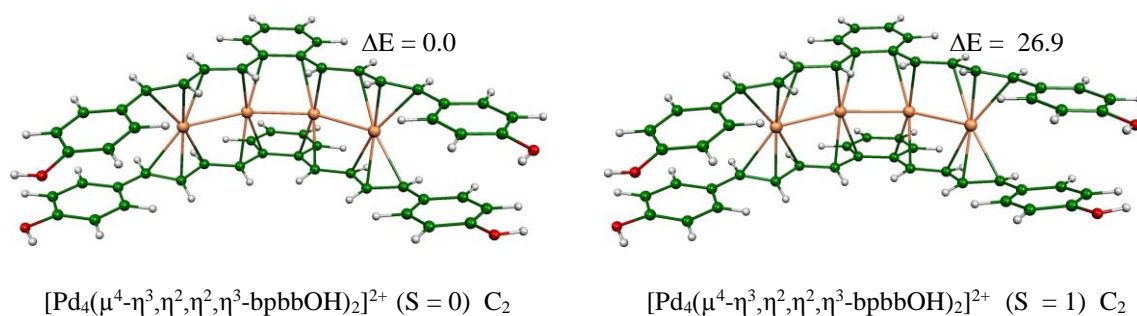
La structure  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  est optimisée en symétrie  $C_2$  dans leur état de spin singulet et triplet (Figure 6 et Tableau 2). La structure singulet  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  est obtenue comme structure d'énergie la plus basse et prédite être plus stable que celle du triplet correspondant de 26,9 kcal/mol. Les longueurs de liaison Pd-Pd calculées le long de la chaîne de 2,738 et 2,639 Å se situent dans l'intervalle des liaisons simples Pd-Pd. Cette structure est proche de la structure expérimentale, déterminée par diffraction des rayons X, et la structure calculée au niveau de B3LYP [1]. La liaison interne Pd(2)-Pd(3) de 2,639 Å est comparable à la liaison Pd-Pd correspondante dans  $[\text{Pd}_4(\text{dpdp})_2]^{2+}$  (2,676 Å) [2],  $[\text{Pd}_4(\text{fluorothene})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  (2,622 Å) [34] et  $[\text{Pd}_4(\text{DOPT})_2]^{2+}$  (2,654 Å) [5], mais un peu plus courte que la distance correspondante dans  $[\text{Pd}_4(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{14})_2]^{2+}$  (2,71 Å) et  $[\text{Pd}_4(\mu_4\text{-}\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{14})_2]^{2+}$  (2,70 Å) [4] et plus longue que celle observée dans  $[\text{Pd}_4(\text{o-bpbb})_2]^{2+}$  (2,584 Å) [32]. Les deux liaisons Pd-Pd externes de 2,738 Å sont en bon accord avec la géométrie observée dans  $[\text{Pd}_4(\text{DOPT})_2]^{2+}$  [5] et  $[\text{Pd}_5(\text{p-bpbb})_2]^{2+}$  [32].

Dans cette structure, la chaîne  $[\text{Pd}_4]^{2+}$  est sandwichée entre deux ligands bpbbOH à travers une coordination  $\mu_4\text{-}\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$ , où les atomes Pd(1) et Pd(4) sont liés au ligand bpbbOH d'une manière  $\eta^3$  avec une distance moyenne Pd-C de 2,328 Å conduisant au Pd(I) monovalent, qui est plus longue que celle obtenue expérimentalement de 2,253 Å [33]. Cependant, Pd(2) et le Pd(3) sont reliés aux deux ligands (C(10), C(11), C(16), C(17), C(10'), C(11'), C(16') et C(17')) par un mode de coordination  $\eta^2, \eta^2$  avec une distance moyenne Pd-C de 2,284 Å qui est plus longue que celle obtenue expérimentalement de 2,198 Å [33], indiquant une forte interaction, donc Pd(2) et Pd(3) sont considérés comme des atomes neutres. Les quatre centres de Pd peuvent être considérés comme des espèces déficientes à 16-EVM. Contrairement auquel observé pour le complexe hautement linéaire  $[\text{Pd}_4(\text{DOPT})_2]^{2+}$  (Pd(1)-Pd(2)-Pd(3) = 178,25°) [5], les angles Pd(1)-Pd(2)-Pd(3) et Pd(2)-Pd(3)-Pd(4) de 148,4° s'écartent considérablement de la linéarité correspondant à une géométrie  $[\text{Pd}_4]^{2+}$  en forme d'arc, qui est très proche de celle trouvé dans le complexe  $[\text{Pd}_4(\text{o-bpbb})_2]^{2+}$  (149,93°) [32].

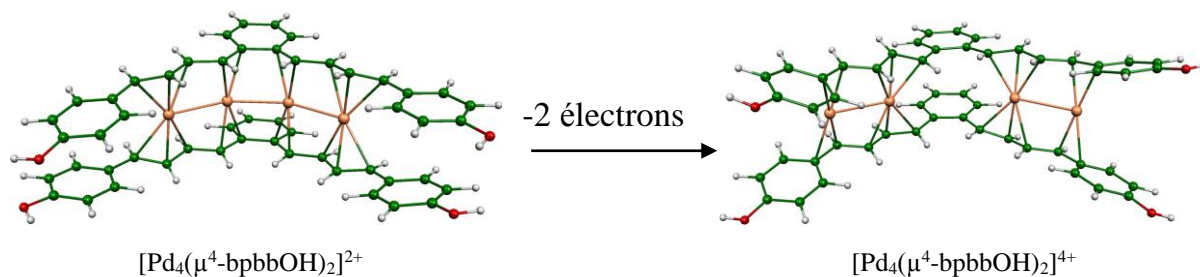
En passant de la structure singulet au triplet correspondante, on n'induit pas des modifications géométriques remarquables et garde le même mode de coordination. Les distances moyennes M-M et M-C sont légèrement allongées d'une valeur qui ne dépasse pas 0,04 Å.

Le diagramme des OM de  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  à gauche de la Figure 9 présente un écart HOMO-LUMO important de 1,24 eV, en accord avec la stabilité de ce composé. Pour des raisons de clarté, seuls les orbitaux essentiels sont représentés. Les niveaux supérieur et inférieur occupés sont principalement de caractère métal-ligand, mais les niveaux intermédiaires sont principalement de caractère métallique. La HOMO "142b" présente un caractère antiliant M-L significatif. En revanche, la LUMO "143b" de manière significative a un caractère liant métal-ligand. Les trois orbitales de liaison  $\sigma$  métal-métal (130a, 129b et 127a) (Figure 9) sont situées à basse énergie, avec un caractère métallique de 71%, 81%, 74%, respectivement.

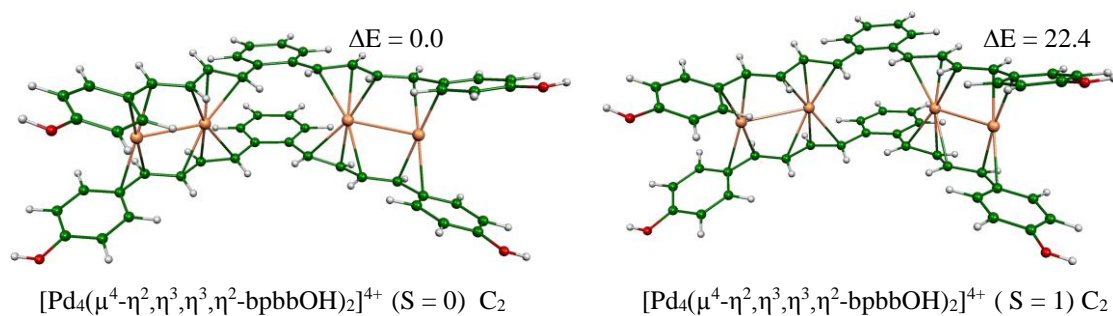
L'oxydation du complexe sandwiché dicationique  $[\text{Pd}_4]^{2+}$  conduit à la formation d'un complexe tétracationique  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  (Figure 7). Pour ce dernier, deux isomères (un singulet et un triplet) sont calculés en tant que minimum de l'énergie comme illustré sur la Figure 8 et le Tableau 2. En effet, la structure à l'état singulet  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  avec la symétrie  $C_2$  est calculée comme un minimum global, dans lequel les deux atomes de Pd externes abaissent leur mode de coordination de  $\eta^3$  à  $\eta^2$  avec des courtes distances de liaison Pd-C allant de 2,213 à 2,359 Å, liés aux atomes C(6), C(7), C(20), C(21), C(6'), C(7'), C(20') et C(21'), tandis que les deux atomes de Pd internes se lient au ligand d'une manière  $\eta^3$  plutôt que  $\eta^2$ , où les liaisons Pd-C se situent entre 2,193-2,368 Å, ce qui donne une distance moyenne Pd-C de 2,294 Å. Ces distances de liaison Pd-C sont plus longues que celles observées dans le complexe structuralement caractérisé  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOCH}_3)_2]^{4+}$  (varies de 2.156 à 2.608) qui présentent un mode de coordination  $\eta^3$  pour tous les atomes de Pd [33]. Comme on peut remarquer,  $[\text{Pd}_4]^{4+}$  montre un écart HOMO-LUMO significatif de 1,24 eV.



**Figure 6.** Géométries optimisées pour  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  dans leurs états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 7.** Les structures moléculaires optimisées pour  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$ .



**Figure 8.** Géométries optimisées pour  $[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  dans leurs états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).

Étonnamment, Les distances de liaison Pd-Pd externes de 2.886 Å sont légèrement plus longues que celle dans le complexe  $[\text{Pd}_4]^{2+}$ , mais la distance de liaison Pd(2)-Pd(3) interne de 5,659 Å induit un allongement significatif qui conduit à la rupture de cette liaison métal-métal. Cette dernière dépasse l'intervalle de la liaison M-M ou même d'interaction de Van Der Waals Pd•••Pd comme observée dans les complexes synthétisé et hypothétique  $\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOCH}_3)_2^{4+}$  [1] et  $[\text{Pd}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{14})_2]^{2+}$ , respectivement [4]. Pour un tel mode de coordination, les deux ligands bpbbOH peuvent être considérés comme neutres, donnant lieu quatre métaux Pd(I) monocationiques ayant une configuration 14-/16-/16-/14-EVM.

L'état triplet calculé pour la structure  $[\text{Pd}_4]^{4+}$  est moins stable de 22,4 kcal/mol que celle de l'état singulet correspondant et présente le même mode de coordination avec un certain allongement des liaisons M-M externes de 2,886 à 2,936 Å.

En outre, le diagramme OM (à droite de la Figure 9) indique clairement l'élimination de deux électrons du l'orbital 143a (HOMO-1) du complexe  $[\text{Pd}_4]^{2+}$  d'un caractère antilient qui déstabilise et devient la LUMO dans  $[\text{Pd}_4]^{4+}$ . A partir de la Figure 9, la LUMO (143a) possède un grand caractère  $d_{xy}$ , tandis que la HOMO (142a) est principalement localisé sur les deux ligands. Comme on peut le voir, les orbitales HOMO supérieures sont significativement d'un caractère métal-ligand, contrairement à ceux de bas qui présentent un caractère entièrement métallique. Consistant à ce résultat, les deux liaisons  $\sigma$  métal-métal ont la symétrie 128a et 128b (Figure 9).

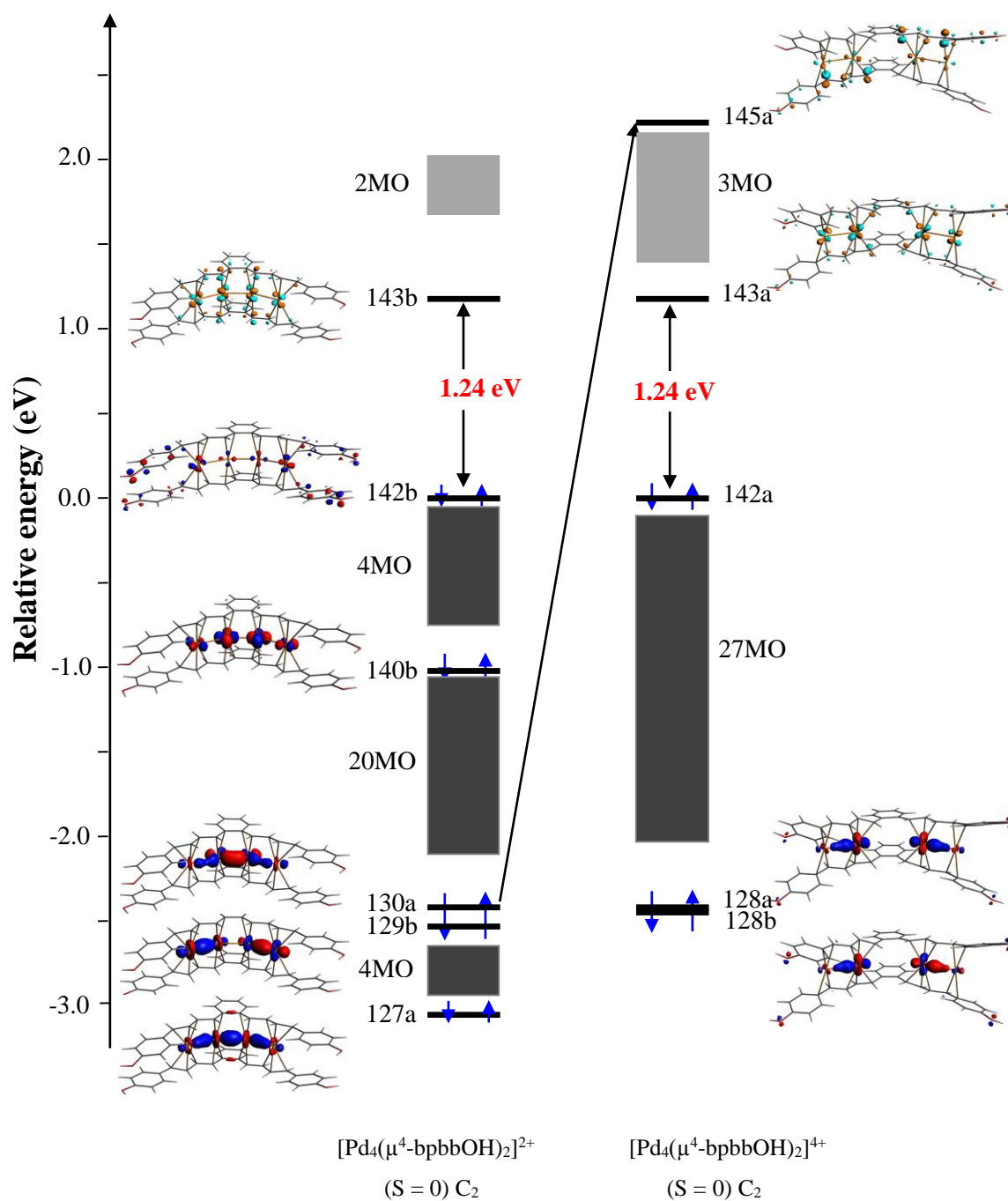


Figure 9. Diagrammes des OM obtenus pour [Pd<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [Pd<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>.

**Table 2.** Principales données calculées pour les complexes  $[M_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$  ( $M = \text{Pd}$  et  $\text{Pt}$ ,  $n = 2, 4$ ). Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$		$[\text{Pd}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$		$[\text{Pt}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$		$[\text{Pt}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$	
	$C_2$		$C_2$		$C_2$		$C_2$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
mode de coordination	$\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$	$\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$	$\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$	$\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$	$\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$	$\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$	$\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$	$\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$
$E_t$ (eV)	-645.5898	-644.4209	-623.5866	-622.6155	-654.9643	-654.1438	-634.9383	-633.9143
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.0	26.9	0.0	22.4	0.0	18.9	0.0	23.6
HOMO-LUMO (eV)	1.24	-	1.24	-	0.942	-	1.27	-
$S^2$	-	2.002	-	2.002	-	2.002	-	2.002
M(1)-M(2)	2.738	2.761	2.886	2.936	2.792	2.821	2.887	2.933
M(2)-M(3)	2.639	2.700	5.659	5.428	2.703	2.771	5.629	5.342
M(3)-C(4)	2.738	2.761	2.886	2.936	2.792	2.821	2.887	2.933
M(1)-C(6) <b>[M(1)-C'(6)]</b>	-	-	2.353 <b>[2.359]</b>	2.407 <b>[2.425]</b>	-	-	2.377 <b>[2.376]</b>	2.447 <b>[2.437]</b>
M(1)-C(7) <b>[M(1)-C'(7)]</b>	2.375 <b>[2.450]</b>	2.355 <b>[2.462]</b>	2.219 <b>[2.213]</b>	2.214 <b>[2.202]</b>	2.434 <b>[2.511]</b>	2.399 <b>[2.452]</b>	2.253 <b>[2.250]</b>	2.242 <b>[2.242]</b>
M(1)-C(8) <b>[M(2)-C'(8)]</b>	2.217 <b>[2.210]</b>	2.199 <b>[2.222]</b>	-	-	2.285 <b>[2.277]</b>	2.276 <b>[2.264]</b>	-	-
M(1)-C(9) <b>[M(2)-C'(9)]</b>	2.371 <b>[2.350]</b>	2.428 <b>[2.426]</b>	-	-	2.482 <b>[2.417]</b>	2.623 <b>[2.631]</b>	-	-
M(2)-C(8) <b>[M(2)-C'(8)]</b>	-	-	2.315 <b>[2.330]</b>	2.421 <b>[2.494]</b>	-	-	2.363 <b>[2.377]</b>	2.549 <b>[2.546]</b>
M(2)-C(9) <b>[M(2)-C'(9)]</b>	-	-	2.200 <b>[2.193]</b>	2.196 <b>[2.194]</b>	-	-	2.243 <b>[2.241]</b>	2.238 <b>[2.240]</b>
M(2)-C(10) <b>[M(2)-C'(10)]</b>	2.224 <b>[2.233]</b>	2.233 <b>[2.264]</b>	2.360 <b>[2.368]</b>	2.392 <b>[2.374]</b>	2.290 <b>[2.313]</b>	2.313 <b>[2.305]</b>	2.386 <b>[2.400]</b>	2.394 <b>[2.402]</b>
M(2)-C(11) <b>[M(2)-C'(11)]</b>	2.346 <b>[2.335]</b>	2.393 <b>[2.439]</b>	-	-	2.427 <b>[2.374]</b>	2.536 <b>[2.547]</b>	-	-
M(3)-C(16) <b>[M(3)-C'(16)]</b>	2.335 <b>[2.346]</b>	2.439 <b>[2.393]</b>	-	-	2.374 <b>[2.427]</b>	2.547 <b>[2.536]</b>	-	-
M(3)-C(17) <b>[M(3)-C'(17)]</b>	2.233 <b>[2.224]</b>	2.264 <b>[2.233]</b>	2.368 <b>[2.360]</b>	2.374 <b>[2.392]</b>	2.313 <b>[2.290]</b>	2.305 <b>[2.313]</b>	2.400 <b>[2.386]</b>	2.402 <b>[2.394]</b>
M(3)-C(18) <b>[M(3)-C'(18)]</b>	-	-	2.193 <b>[2.200]</b>	2.194 <b>[2.196]</b>	-	-	2.241 <b>[2.243]</b>	2.240 <b>[2.238]</b>
M(3)-C(19) <b>[M(3)-C'(19)]</b>	-	-	2.330 <b>[2.315]</b>	2.494 <b>[2.421]</b>	-	-	2.377 <b>[2.363]</b>	2.546 <b>[2.549]</b>
M(4)-C(18) <b>[M(3)-C'(18)]</b>	2.350 <b>[2.371]</b>	2.426 <b>[2.428]</b>	-	-	2.417 <b>[2.482]</b>	2.631 <b>[2.623]</b>	-	-
M(4)-C(19) <b>[M(4)-C'(19)]</b>	2.210 <b>[2.217]</b>	2.222 <b>[2.199]</b>	-	-	2.277 <b>[2.285]</b>	2.264 <b>[2.276]</b>	-	-
M(4)-C(20) <b>[M(4)-C'(20)]</b>	2.450 <b>[2.375]</b>	2.462 <b>[2.355]</b>	2.213 <b>[2.219]</b>	2.202 <b>[2.214]</b>	2.511 <b>[2.434]</b>	2.452 <b>[2.399]</b>	2.250 <b>[2.253]</b>	2.242 <b>[2.242]</b>
M(4)-C(21) <b>[M(4)-C'(21)]</b>	-	-	2.359 <b>[2.353]</b>	2.425 <b>[2.407]</b>	-	-	2.376 <b>[2.377]</b>	2.437 <b>[2.447]</b>
<b>WBI</b>								
M(1)-M(2)	0.0784	0.0825	0.0784	0.0765	0.0815	0.0953	0.0851	/
M(2)-M(3)	0.0835	0.0727	0.0006	0.0123	0.0887	0.0963	0.0027	/
M(3)-M(4)	0.0784	0.0825	0.0784	0.0765	0.0815	0.0953	0.0851	/
M(1)-M(2)-M(3)/ M(2)-M(3)-M(4) (°)	148.4	147.7	-	-	147.6	148.0	-	-

**I.3. [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (n = 2, 4)**

Des optimisations de géométrie de symétrie C<sub>2</sub> ont été effectuées sur le complexe dicationique [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (un singulet et un triplet) comme représenté sur la Figure 10 et leurs principales données calculées sont données dans le Tableau 2. Le minimum global est la structure singulet [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> qui montre un écart HOMO-LUMO significatif de 0,94 eV.

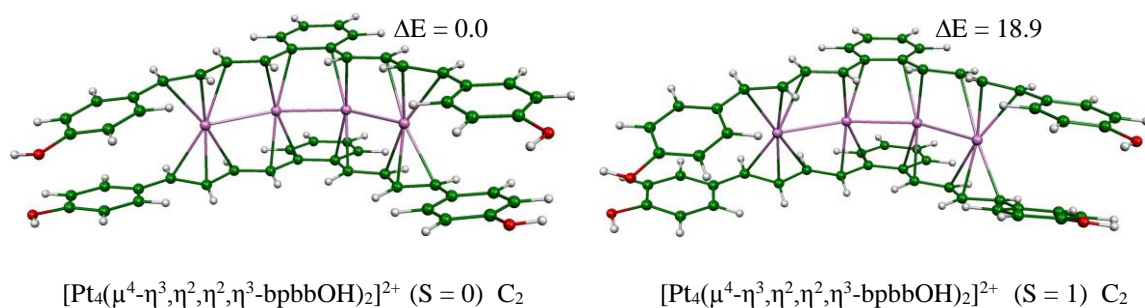
Similaire à [Pd<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> lie aux ligands insaturés (μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub> par un mode de coordination η<sup>3</sup>, η<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>, η<sup>3</sup>. En effet, ce mode de coordination donne deux métaux Pt(+1) cationiques externes et deux métaux Pt(0) neutres internes ayant une configuration 16-EVM répondant à des liaisons simples Pt-Pt. La distance moyenne Pt-Pt de 2,747 Å (comprise entre 2,703 et 2,793 Å), est en accord avec la valeur expérimentale obtenue pour les complexes triangulaires [Pt<sub>3</sub>(μ<sup>3</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (2.799 Å) et [Pt<sub>3</sub>(μ<sup>3</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ph(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (2.803 Å) [35]. Les longueurs des liaisons Pt(1)-C comprennent entre 2,277 et 2,511 Å, avec une moyenne de 2,400 Å, alors que les longueurs de liaison Pt(2)-C allant de 2,290 à 2,427 Å avec une moyenne de 2,350 Å.

La structure triplet [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> adoptant une géométrie similaire à celle du singulet correspondante est moins stable de 18,9 kcal/mol que le minimum global. Cette instabilité relative de l'isomère triplet est attribuée essentiellement à la dépopulation du HOMO et de la population du LUMO par un électron, induisant un allongement des distances de liaisons moyennes Pt(1)-C et Pt(2)-C de 2.400 et 2.350 Å à 2.440 et 2.425 Å, respectivement (Les centres métalliques Pt(1) et Pt(2) sont équivalents à Pt(4) et Pt(3), respectivement, par symétrie).

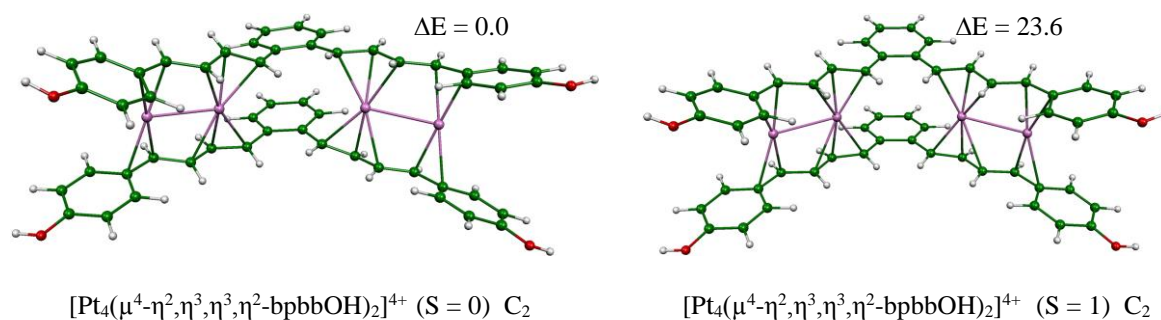
Nous avons optimisé les géométries du modèle [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> oxydé dans les états de spin singulet et triplet (Figure 11 et Tableau 2). Dans la structure [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>4</sup>-bpbbOH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, les métaux Pt extérieurs sont liés d'une manière η<sup>2</sup> aux atomes C(6), C(7), C(20), C(21), C(6'), C(7'), C(20') et C(21') avec une distance moyenne Pt-C de 2,342 Å, alors que la coordination η<sup>3</sup> est trouvée pour les atomes Pt(2) et Pt(3), présentant des longue et courte distances de liaison alternées de 2,370, 2,242 et 2,393 Å. Cette structure est assurée par un grand écart HOMO-LUMO de 1,27 eV, indiquant une bonne stabilité de ce complexe.

La structure singulet de basse énergie est calculée plus stable que l'état triplet correspondant de 23,6 kcal/mol. Le passage de l'état fondamental singulet au triplet correspondant induit une certaine modification géométrique. En effet, les longueurs des liaisons

Pt-Pt montrent un léger allongement de 2.887 à 2.933 Å, atteint par la population d'une orbitale antiliante.



**Figure 10.** Géométries optimisées pour  $[\text{Pt}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  dans leurs états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).



**Figure 11.** Géométries optimisées pour  $[\text{Pt}_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{4+}$  dans leurs états singulet et triplet. Les énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol).

## Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires d'une série des sandwichs linéaires tétranucléaires pour les atomes métalliques du nickel, palladium et platine avec différents états d'oxydation (+2 et +4) stabilisés par un système  $\pi$  conjugué (bpbbOH). Les calculs effectués sur les complexes dicationiques  $[M_4(\mu^4\text{-bpbbOH})_2]^{2+}$  montrent la présence d'une liaison simple et différents états d'oxydation  $M^I\text{-}M^0\text{-}M^0\text{-}M^I$  le long de la chaîne et donnent une configuration électronique de 16-EVM pour chaque centre métallique, tandis que les complexes tétracationiques présentent un état d'oxydation (+1) pour tous les centres métalliques ( $M^I\text{-}M^I\text{-}M^I\text{-}M^I$ ) et la rupture d'une liaison interne métal-métal. Cette dernière est expliquée par la déstabilisation d'une OM occupé de basse énergie et devient une OM vacant situé très haute en énergie. Les modes de coordination adoptés pour les atomes métalliques externes et internes sont  $\eta^2$  et  $\eta^3$  selon le compte électronique et l'état d'oxydation du complexe.

Nous avons montré que la communication électronique entre l'atome métallique et les ligands conjugués dépend de leur état d'oxydation. Ces résultats montrent la capacité du ligand conjugué à s'adapter à la demande électronique des métaux, ceci est en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et démontre que cette étude théorique peut être également appliquée à un grand nombre de systèmes  $\pi$  délocalisés.

### Détail des calculs

Des calculs DFT ont été effectués du programme de la fonctionnelle de densité d'Amsterdam (ADF) [36], développé par Baerends et coworkers [37]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [38]. Les corrections non-local de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [39,40]. La dispersion de Grimme était utilisée pour les calculs DFT-D [41].

La méthode des gradients développée par Velde et al [37e], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TZP, (c.-à-d., triple- $\zeta$  Slater type orbital). Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques de transition [37e]. Pour les systèmes ayant un numéro atomique Z plus grand que 41, l'approximation régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste (ZORA) a été employée [42]. La procédure d'optimisation de géométrie est effectuée en utilisant la méthode du gradient analytique développée par Versluis et Ziegler. Des calculs des fréquences de vibration ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont des minimums locaux [43]. Les représentations des structures moléculaires et orbitales moléculaires ont été faites en utilisant les programmes ADF-GUI [36] et MOLEKEL4.1 [44] respectivement.

**Références**

- [1] A. Muñoz-Castro and R. Arratia-Pérez, *J. Phys. Chem A.*, **114**, 5217 (2010).
- [2] T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science.*, **313**, 1104 (2006).
- [3] T. Murahashi, S. Kimura, K. Takase, T. Uemura, S. Ogoshi and K. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **50**, 820 (2014).
- [4] J. -C. Guo, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.*, **953**, 139 (2010).
- [5] A. Muñoz-Castro, D. M. -L. Carey, and R. Arratia-Pérez, *J. Chem. Phys.*, **132**, 164308 (2010).
- [6] P. Kiehl, M. -M. Rohmer and M. Bénard, *Inorg. Chem.*, **43**, 3151 (2004).
- [7] J. F. Berry. *Struct bond.*, **136**, 1 (2010).
- [8] R. H. Ismayilov, W. -Z. Wang, R-Ren Wang, Yi-Lin Huang, Chen-Yu Yeh, Gene-Hsiang Lee, and Shie-Ming Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4290 (2008).
- [9] X. López, M. -Y. Huang, G. -C. Huang, S. -M. Peng, F. -Y. Li, M. Bénard and M. -M. Rohmer, *Inorg. Chem.*, **45**, 9075 (2006).
- [10] T. Tanase, S. Hatada, A. Mochizuki, K. Nakamae, B. Kure and T. Nakajima, *Dalton Trans.*, **42**, 15941 (2013).
- [11] G. J. Pyrka, M. El-Mekki, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 84 (1991).
- [12] S. Aduldecha, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 993 (1991).
- [13] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10223 (1997).
- [14] J. -T. Sheu, C. -C. Lin, I. Chao, C. -C. Wang, S. -M. Peng, *Chem. Commun.*, 315 (1996).
- [15] E. -C. Yang, M. -C. Cheng, M. -S. Tsai, S. -M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2377 (1994).
- [16] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, *Chem. Commun.*, 421 (1997).
- [17] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10377 (1997).

- [18] J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, and X. Wang, *Inorg. Chem.*, **42**, 2418 (2003).
- [19] D. W. Brogden and J. F. Berry, *Inorg. Chem.*
- [20] S. –A. Hua, I. P. –C. Liu, H. Hasanov, G. –C. Huang, R. H. Ismayilov, C. –L. Chiu, C. –Y. Yeh, G. –H. Leea and S. –M. Peng, *Dalton Trans.*, **39**, 3890 (2010).
- [21] M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *Inorganica Chimica Acta.*, **350**, 449 (2003).
- [22] Y. Tatsumi, T. Naga, H. Nakashima, T. Murahashi and H. Kurosawa, *Chem. Commun.*, 1430 (2004).
- [23] P. Labéguerie, M. Bénard and M. –M. Rohmer, *Inorg. Chem.*, **46**, 5283 (2007).
- [24] T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai, and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10660 (1999).
- [25] T. Murahashi, T. Nagai, T. Okuno, T. Matsutani and H. Kurosawa, *Chem. Commun.*, 1689 (2000).
- [26] T. Murahashi, T. Nagai, Y. Mino, E. Mochizuki, Y. Kai, and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6927 (2001).
- [27] T. Murahashi, Y. Higuchi, T. Katoh, and H. Kurosawa, *J. AM. CHEM. SOC.*, **124**, 14288 (2002).
- [28] Y. Tatsumi, T. Naga, H. Nakashima, T. Murahashi and H. Kurosawa, *Chem. Commun.*, 1430 (2004).
- [29] Y. Tatsumi, T. Murahashi, M. Okada, S. Ogoshi and H. Kurosawa, *Chem. Commun.*, 477 (2008).
- [30] T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coordination Chemistry Reviews.*, **231**, 207 (2002).
- [31] K. Zhou, S. Mina, G. Xue, W. Huang, *Chemical Physics Letters.*, **234**, 610 (2014).
- [32] Y. Tatsumi, K. Shirato, T. Murahashi, S. Ogoshi, and H. Kurosawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5799 (2006).
- [33] T. Murahashi, K. Shirato, A. Fukushima, K. Takase, T. Suenobu, S. Fukuzumi, S. Ogoshi and H. Kurosawa, *Nature chemistry.*, **4**, 52 (2012).

- [34] T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura and H. Kurosawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3509 (2007).
- [35] T. Murahashi, K. Usui, R. Inoue, S. Ogoshi and H. Kurosawa, *Chem. Sci.*, **2**, 117 (2011).
- [36] ADF2007.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [37] (a) E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros; (b) G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, **99**, 84 (1992); (c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acc.*, **99**, 391 (1998); (d) F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.*, **15**, 1 (2000); (e) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **22**, 931 (2001).
- [38] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **58**, 1200 (1990).
- [39] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4524 (1986); (b) A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **38**, 3098 (1988).
- [40] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **33**, 8822 (1986); (b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **34**, 7406 (1986).
- [41] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006).
- [42] E. van Lenthe, A.W. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8943 (1999).
- [43] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 322 (1988).
- [44] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001.

# **Conclusion Générale**

### Conclusion Générale

Dans le cadre de l'étude de la nature de la liaison métal- métal, métal-Ligand et du mode de coordination, nous avons entrepris une approche théorique aux moyens de calculs de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide du logiciel ADF, sur des familles des complexes organométalliques des métaux de transition. Il nous a paru utile et important de consacrer une bonne partie (Annexe A) pour expliquer les principes théoriques de cette méthode.

Les résultats des optimisations que nous avons effectuées dans le premier chapitre semblent confirmer la stabilité des clusters à couche fermée  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{L}_3]$  à 48-EVM avec différents ligands (benzène,  $(\text{CH})_2$  et  $(\text{CO})_3$ ), présentant des liaisons simples. Les comptes excédentaires à 50 EVM observés dans ces espèces entraînent l'occupation des niveaux antiliants. Ceci devrait contribuer à un allongement des liaisons métalliques dans ces clusters. Les modèles de configuration à couche ouverte à moins de 48-EVM sont caractérisés comme des espèces déficientes caractérisées par des liaisons multiples métal-métal. La liaison métal-métal dans ces clusters dépend de leur état d'oxydation et des propriétés des ligands auxiliaires attachés aux métaux. L'optimisation de la géométrie des complexes  $[\text{Cp}_3\text{M}_3\text{L}_3]$  a montré que les liaisons M-M sont plus longues dans le cas du benzène que celles observées pour  $(\text{CO})_3$  et  $(\text{CH})_2$ , respectivement, grâce au fort effet donneur et fort effet accepteurs des orbitales frontières  $\pi$  des ligands benzène et carbonyles, respectivement.

Dans le cas des complexes sandwichs du pyrène, objet du deuxième chapitre, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des composés tétranucléaires de type  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  pour les atomes métalliques ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$  et  $\text{Pt}$ ). L'étude théorique des complexes sandwichs du pyrène a montré différents modes de coordination et autorise un grand nombre de compte électroniques, avec ou sans liaisons métal-métal. Ces dernières sont confirmées par les indices de Wiberg donnant des ordres de liaison double, simple ou l'absence de liaison M-M. les métaux  $d^{10}$  montrent des écarts énergétiques significatifs. La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature des liaisons M-L et M-M.

Les complexes tétranucléaires linéaires en chaîne de type  $[\text{M}_4(\mu_4\text{-bpbbOH})_2]^{n+}$  pour les atomes métalliques du nickel, du palladium et du platine, ont fait l'objet de notre étude dans le dernier chapitre. Ces composés ont des propriétés magnétiques intéressantes. La liaison métal-métal est observée le long de la chaîne dicationique tétranucléaire avec un mode de coordination  $\eta^3, \eta^2, \eta^2, \eta^3$ . L'oxydation de ces complexes dicationiques conduit à la rupture de la liaison interne

métal-métal et un nouveau mode de coordination  $\eta^2, \eta^3, \eta^3, \eta^2$ . On a pu montrer que cette rupture, caractérisée expérimentalement, est confirmée par la déstabilisation d'une OM occupé de plus basse énergie et devient une OM vacante situé très haute en énergie.

Les calculs de fréquences des modes normaux de vibration sont toutes trouvées positives ou négatives mais avec de faibles valeurs, ce qui confirme que ces structures correspondent à des états stationnaires. Ces résultats indiquent donc que la plupart des composés étudiés devraient être stables pour être isolés.

# **ANNEXES**

## **ANNEXE 01**

### **Théorie de fonctionnelle de la densité**

## I. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue au début du XXI<sup>e</sup> siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée essentielle de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (**TDDFT** pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste.

### I.1 Méthodes des fonctionnelle de la densité

Les méthodes DFT (*DensityFunctionalTheory*), développées depuis une dizaine d'années, tendent à concurrencer les méthodes H-F et post H-F. Elles sont fondées sur des équations différentes dans lesquelles l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale. L'avantage principal est d'inclure dans une seule étape le calcul de l'énergie de corrélation.

Il s'agit aussi d'une méthode auto-cohérente par cycles convergent. La densité totale est calculée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base convenable d'orbitale atomique. Dans sa version la moins élaborée (pas toujours la moins performante), les électrons sont considérés localement comme un gaz homogène (**LDA** : local Density Approximation).

Des corrections de gradient ; ainsi que des méthodes d'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation ont donné plusieurs variantes dont le nombre est encore accru par la latitude de l'utilisateur à panacher, les techniques de calcul H-F est utilisée.

Ces méthodes font souvent intervenir des paramètres empiriques dans l'expression de l'Hamiltonien, de sorte que certains lui dénie le qualificatif d'*ab initio*. Les plus classiques, selon leur mot-clé du programme GAUSSIAN sont **BP86**, **BP91**, **SVWN** (voisin de **LDA**) mais surtout **B3LYP**, méthode mixte très utilisé par les chimistes. Ce dernier sigle signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à 3 paramètres et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr.

### I.1.1 L'équation de Schrödinger et l'Hamiltonien moléculaire

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique comme l'équation de Schrödinger qui décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste. La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de tenter, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger [2].

$$\hat{H}\psi = E\psi \dots\dots\dots(1)$$

qui permet d'accéder avec plus ou moins de précision aux distributions électroniques et aux informations associées. Pour des raisons pratiques, dans le cas où l'énergie E peut être exprimée directement en fonction de  $\psi$ , la résolution de l'équation(1) est avantageusement remplacée

par la minimisation de  $E|\psi\rangle$  connue sous le nom du principe variationnel [3]. Conduisant à l'énergie de l'état fondamental  $E_0$

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

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

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{Kj}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=j}^n \hat{h} + \sum_{Kj}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \dots (3)$$

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

$\psi$  soit normée à l'unité :

$$|\psi(r_n, S_n)|^2 dr_n \quad (r_n = r_1, r_2, r_3 \text{ et } S_n = S_1, S_2, \dots \dots \dots S_n) \dots \dots \dots (4)$$

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

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

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

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

$$n = \int \rho(r) dr \dots \dots \dots (7)$$

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des électrons indépendants [6]. Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques effectifs  $\hat{h}^{\text{eff}}(r_i)$ . Les termes de répulsion électronique en  $1/r_{ij}$  présents dans l'hamiltonien total du système

(voir équation (3)) ne sont donc pas traités explicitement. La distribution spatiale de l'électron  $i$  est décrite alors par le spin orbitale  $\phi_i$  telle que :

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

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

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

Certaines méthodes semi-empiriques comme la méthode de Hückel étendue par exemple [7], font souvent appel à cette approximation qui, à cause de sa sévérité, conduit à des résultats qualitatifs plutôt que quantitatifs. Toutefois, en raison de leur simplicité d'utilisation, l'emploi à bon escient de ces méthodes reste d'actualité, notamment comme point de départ d'études plus quantitatives. Des résultats de meilleure qualité peuvent être obtenus à l'aide de méthodes qui s'appuient sur l'approximation orbitalaire qui consiste à poser qu'une solution approchée de la fonction d'onde est un produit de fonctions monoélectroniques : les spins orbitaux. Dans les méthodes quantiques élaborées de type ab-initio Hartree-Fock par exemple, la fonction d'onde poly-électronique  $\psi$  s'exprime comme le produit anti-symétrisé de spin-orbitales (atomiques ou moléculaires) qui prend la forme d'un déterminant de Slater [8] :

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

### I.1.2 La Densité Electronique

Les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [9], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace.

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \dots\dots\dots(11)$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $r$ . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exemple de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

## I.2 Principe des calculs DFT

### I.2.1 L'énergie fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une fonction  $f$  d'une variable  $x$  associe un scalaire  $y = f(x)$  à tout scalaire  $x$ . Une fonctionnelle associe un scalaire  $x = F[f]$  à toute fonction  $f$ . Une intégrale définie de  $f(x)$ , par exemple, est une fonctionnelle de  $f$ . L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\phi$  normalisée selon :

$$E[\phi] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants :

Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale  $\rho(x, y, z)$  en tout point.

L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho]$$

Cet état fondamental est tel que  $r(x, y, z)$  minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction  $F$  à  $3n$  variables d'espace à une fonction  $r$  à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de  $F$ , hormis le fait qu'elle doit exister.....

## I.2.2- Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique  $T$ , d'énergie potentielle noyaux-électrons  $V_{Ne}$  et électrons-électrons  $V_{ee}$ , tous fonctionnelles de  $\rho$ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée  $\mathbf{r}_1$  étant  $\rho(\mathbf{r}_1)d\nu_1$ , basant sur des notations on trouve :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) d\nu_1}{R_{iK}}$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges  $r.d\nu$  placées en deux points distants de  $r_{12}$ , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de  $r_{12}$ . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en  $r_1$  et en  $r_2$ , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (*self interaction*) !

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces *orbitales de Kohn-Sham*  $\varphi_i$  ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes  $V_{Ne}$  et  $J$ . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme  $Exc$  d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les entités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$\begin{aligned}
E &= -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{iK}} \\
&+ \sum_{i,j>l} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \\
E &= -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{iK}} \\
&+ \sum_{i,j>l} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
\end{aligned}$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée. [10].

### I.3 Les principales méthodes de la DFT

Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation.

#### I.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dv$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*) prend le nom de LSD (*Local Spin Density*). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités a et b sous la forme:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dv$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles qu'énergies de liaison etc .....

### I.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

### I.3.2 Méthodes DFT et méthodes SCF-CI

Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. On estime généralement que leur qualité équivaut à MP2, pour un coût un peu supérieur à l'HF. En particulier, la méthode B3LYP s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Elles souffrent cependant d'un certain nombre de faiblesses par rapport aux méthodes HF et « post-HF ».

a) On sait – du moins en théorie – ce qu'il faut faire pour tendre vers l'énergie exacte en HF-SCF-CI : augmenter la base et le nombre de configurations pour améliorer la fonction d'onde, puisqu'on opère avec un hamiltonien exact. Il n'en est pas de même avec les méthodes DFT limitées par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Si les

performances augmentent (généralement, mais pas toujours) avec la taille de la base, leur limite est atteinte plus rapidement qu'avec les méthodes HF-CI.

b) L'énergie « absolue » n'a plus en DFT le caractère de critère qu'elle a avec les méthodes vibrationnelles classiques, toujours en raison de l'approximation sur la fonctionnelle EXC et, pour les méthodes hybrides, le choix des paramètres empiriques. Cette énergie « absolue » peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. Ainsi, l'énergie de H peut-elle même être inférieure à sa valeur exacte de -0.5 ua.

c) Le fait que des paramètres empiriques soient ajustés en fonction d'une grandeur physique particulière ne garantit pas des performances équivalentes lors du calcul d'autres grandeurs. Le vaste choix des fonctionnelles avec les possibilités de panachage qui sont offertes par les programmes comme *Gaussian* peuvent désorienter l'utilisateur. Si B3LYP est rarement totalement décevante, il faut souvent se reporter à la littérature ou se résoudre à des tâtonnements pour déterminer le meilleur choix dans un type de problème donné.

d) Les systèmes non monodéterminant aux sont mal traités par la DFT bien que la corrélation soit censée être prise en compte, toujours en raison des approximations sur la fonctionnelle et parce que la fonction d'essai est un unique déterminant provenant d'un calcul HF (INDO). La solution UHF avec *guess= mix* (brisure de symétrie) est cependant toujours envisageable, par exemple pour le calcul des bi-radicaux, avec les mêmes risques qu'en HF.

## **I.4 Approximations Hartree-Fock Born Oppenheimer**

### **1.4.1 Approximation Born Oppenheimer**

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [11] Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique  $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$  dépend explicitement alors des coordonnées  $\vec{r}$  et paramétriquement des  $\vec{R}$ . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde  $\psi_{el}$  ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes

de croisements de surfaces d'énergie potentielle. Néanmoins, une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation.

#### **I.4.2 Approximation Hartree-Fock**

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation  $H/\Psi\rangle = E/\Psi\rangle$  que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly-électroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme  $(1/r_{ij})$  – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde  $\psi$  de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [12].

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites fermées– correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace  $\phi_i$ (orbitale) dépendant des coordonnées spatiale de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées :  $\alpha(S) = 1/2$  et  $\beta(S) = -1/2$ .

La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'un même orbitale  $\phi_i$ .

De cette manière, le déterminant poly-électronique associé au système à N électrons est constitué de N/2 orbitales  $\{\phi_1\phi_2 \dots \dots, \phi_{N/2}\}$  sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes.

Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [13] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde poly-électronique s'écrit donc :

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1 \alpha(1) \phi_1 \beta(1) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(1) \phi_{N/2} \beta(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1 \alpha(n) \phi_1 \beta(n) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(n) \phi_{N/2} \beta(n) \end{bmatrix} \dots \dots \dots (12)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde  $\psi$  est appelé Hartree-Fock Restreint [14]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

### I.5 Concept de Corrélation

D'une façon imagée, semi-classique, le mot corrélation introduit en 1934 par Wigner dans le contexte particulier d'un gaz d'électrons nous rappelle que deux électrons appartenant à un même système ne peuvent pas se trouver au même endroit de l'espace en raison de leur répulsion mutuelle, d'origine coulombienne. Si cette exigence, d'origine physique, n'est pas satisfaite, il faut s'attendre à une élévation de l'énergie totale ainsi calculée par rapport à la valeur qu'on aurait pu espérer pour le système dans le cadre de la théorie utilisée, vice versa, si l'on prend en compte celle-ci même partiellement, on observe un abaissement de l'énergie calculée, ce qui la rapproche de la valeur dite exacte.

Les traitements de champs self-consistant donnent une bonne illustration de la situation : l'antisymétrisation de la fonction d'onde totale, introduite par Fermi afin que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même élément de volume soit nulle, se traduit par une contribution négative à l'énergie du modèle RHF, appelée souvent énergie d'échange et dont la valeur est  $-\sum_j K_{ji}$  dans le cas d'un système à couches électroniques complètes. En revanche, aucune restriction de ce genre n'est imposé au départ sur le mouvement d'électrons de spins opposés, et cela entraîne un écart, disons de l'ordre de 1% sur l'énergie varie sans contribution relativiste, qu'on appelle par convention énergie de corrélation :

$$E_{COR} = E_{EXA} - E_{RHF}$$

L'énergie exacte en question n'est pas celle qu'on pourrait extraire éventuellement de mesures expérimentales, mais la valeur qu'on aurait trouvée si l'on avait su résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger non relativiste du système d'électrons considéré dans l'approximation de Born-Oppenheimer à noyaux gelés, La différence  $E_{COR}$  correspondante reste le plus souvent inaccessible , mais il est possible d'en avoir une idée dans la mesure où

l'on a pu effectuer des calculs plus précis, par exemple MC-SCF, par rapport à la valeur  $E_{\text{RHF}}$  fournie par la méthode de Hartree-Fock standard.

A ce point, il faut insister sur le fait que l'énergie de corrélation, pas plus que l'énergie d'échange ne sont de véritables observables physiques, puisqu'elles sont définies par rapport à un modèle particulier, celui d'électrons dont l'interaction mutuelle a été moyennée par la théorie de champ self-consistant. En outre, la séparation de l'erreur introduite par ce modèle en une composante d'échange et une composante de corrélation selon les spins de la paire d'électrons dont on parle n'est pas absolument fondée, même si c'est un procédé de calcul fort commode pour certaines théories .

Dans la pratique, la notion même de corrélation électronique apparaît sous un jour assez différent selon qu'on y fait allusion pour décrire certains détails de la structure électronique des atomes ou des molécules, ou pour préciser le domaine de validité de certaines méthodes de calcul concernant l'énergie totale, ou toute autre observable .C'est bien évidemment la juxtaposition de ces deux aspects, structural et énergétique , de la corrélation électronique , qui donne du relief à ce type d'analyse , malgré le caractère assez formel du concept lui-même [15].

## Références

- [1]. W. Heisenberg, *Z. Physik* 43, (1927)172.
- [2]. E. Schrödinger. *Ann. Physik*, 79,(1926)361.
- [3]. T. Epstein. *The variation method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, 1974. [4] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84, (1927) 457.
- [5]. J. L. Rivail. *Eléments de chimie quantiques à l'usage des chimistes* ; Inter Editions/Editions du CNRS : Paris 1989.
- [6]. R. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* 39,(1963)1397.
- [7]. J. C. Slater. *Phys. Rev.* 34,(1929)1293.
- [8]. D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24,(1928) 89. (b) V. Z. Fock. *Physik.* 24,(1930) 89.
- [9]. L. de Broglie, *Ann. Physik.* 3, (1925) 22.
- [10]. P. Chaquin (LCT-UPMC) *Pratique de la Chimie Théorique*.
- [11]. M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84,(1927). M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927).] [M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84, (1927).
- [12]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34, (1929)1293.
- [13]. W. Pauli, *Z. Physik.* 31, (1925) 765.
- [14](a) D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 24, (1928) 89 ;(b)V. Z. Fock, *Z. Physik.* 61,(1930)126.
- [15]. P. von Herigonte, *Electron correlation in the seventies. Structures and bonding*, Springer-Verlag, 12,(1972) 1-47, W.Kutzelnigg, P.vonHerigonte *Electron correlation at the dawn of the 21<sup>st</sup>, century*, *Adv. Quan.Chem.*, AcademicPress, 36,(1999)185-229.

# **ANNEXE 02**

## **Tableaux**

**Tableau 1.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $V_3Cp_3(\mu_3\text{-Benz})$ ,  $[Cr_3Cp_3(\mu_3\text{-Benz})]^+$  et  $Mn_3Cp_3(\mu_3\text{-Benz})$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$V_3Cp_3(\mu_3\text{-Benz})$		$[Cr_3Cp_3(\mu_3\text{-Benz})]^+$			$Mn_3Cp_3(\mu_3\text{-Benz})$		
	$C_{3v}$		$C_{3v}$		$C_s$	$C_{3v}$	$C_s$	$C_1$
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1	S = 1	S = 1	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	12.1	0.0	0.0	28.3	2.1	5.8	1.8	0.0
HOMO-LUMO gap (eV)	1.78	-	1.51	-	-	-	-	-
M(1)-M(2)	2.431	2.426	2.233	2.296	2.605	2.383	2.493	2.462
M(2)-M(3)	2.431	2.426	2.233	2.296	2.402	2.383	2.328	2.328
M(3)-M(1)	2.431	2.426	2.233	2.296	2.402	2.383	2.328	2.370
M(1)-C(1)	2.049	2.055	2.042	2.054	2.030	2.012	2.019	1.999
M(1)-C(2)	2.347	2.359	2.353	2.370	2.341	2.323	2.383	2.308
M(2)-C(3)	2.049	2.055	2.042	2.054	2.030	2.012	2.019	1.996
M(2)-C(4)	2.347	2.359	2.353	2.370	2.378	2.323	2.262	2.288
M(3)-C(5)	2.049	2.055	2.042	2.054	2.059	2.012	2.011	2.016
M(3)-C(6)	2.347	2.359	2.353	2.370	2.396	2.323	2.410	2.441
M(1)-C(7)	2.433	2.439	2.403	2.359	2.337	2.316	2.316	2.266
M(1)-C(8)	2.400	2.404	2.348	2.323	2.328	2.265	2.285	2.252
M(1)-C(9)	2.367	2.369	2.275	2.273	2.286	2.164	2.213	2.217
M(1)-C(10)	2.367	2.369	2.275	2.273	2.274	1.164	2.215	2.204
M(1)-C(11)	2.400	2.404	2.348	2.323	2.302	2.265	2.261	2.232
M(2)-C(12)	2.433	2.439	2.403	2.359	2.337	2.316	2.316	2.277
M(2)-C(13)	2.400	2.404	2.348	2.323	2.302	2.265	2.261	2.243
M(2)-C(14)	2.367	2.369	2.275	2.273	2.274	2.164	2.215	2.207
M(2)-C(15)	2.367	2.369	2.275	2.273	2.286	1.164	2.213	2.210
M(2)-C(16)	2.400	2.404	2.348	2.323	2.328	2.265	2.285	2.254
M(3)-C(17)	2.433	2.439	2.403	2.359	2.380	2.316	2.352	2.422
M(3)-C(18)	2.400	2.404	2.348	2.323	2.340	2.265	2.321	2.378
M(3)-C(19)	2.367	2.369	2.275	2.273	2.283	2.164	2.247	2.278
M(3)-C(20)	2.367	2.369	2.275	2.273	2.283	1.164	2.247	2.298
M(3)-C(21)	2.400	2.404	2.348	2.323	2.340	2.265	2.321	2.391

**Tableau 2.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Fe}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^+$ ,  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^{2+}$  et  $\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Fe}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^+$				$[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^{2+}$				$\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})$		
	$C_{3v}$		$C_s$		$C_{3v}$		$C_s$		$C_{3v}$	$C_s$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	1.5	3.2	1.6	0.0	10.1	0.0	8.1	0.5	9.2	0.0	2.7
HOMO-LUMO gap (eV)	0.55	-	0.53	-	0.95	-	0.14	-	-	0.77	-
M(1)-M(2)	2.463	2.455	2.454	2.537	2.511	2.511	2.711	2.546	2.622	2.600	2.422
M(2)-M(3)	2.463	2.455	2.455	2.409	2.511	2.511	2.437	2.524	2.622	2.596	2.724
M(3)-M(1)	2.463	2.455	2.455	2.409	2.511	2.511	2.437	2.524	2.622	2.596	2.724
M(1)-C(1)	1.962	1.970	1.972	1.974	1.998	1.998	1.994	2.001	1.961	1.965	1.970
M(1)-C(2)	2.292	2.307	2.294	2.347	2.373	2.373	2.493	2.369	2.351	2.346	2.270
M(2)-C(3)	1.962	1.970	1.972	1.974	1.998	1.998	1.994	2.001	1.961	1.965	1.970
M(2)-C(4)	2.292	2.307	2.318	2.314	2.373	2.373	2.273	2.357	2.351	2.337	2.656
M(3)-C(5)	1.962	1.970	1.970	1.982	1.998	1.998	2.037	1.996	1.961	1.966	1.971
M(3)-C(6)	2.292	2.307	2.301	2.297	2.373	2.373	2.402	2.390	2.351	2.363	2.180
M(1)-C(7)	2.222	2.215	2.224	2.224	2.211	2.212	2.171	2.178	2.201	2.148	2.239
M(1)-C(8)	2.189	2.202	2.191	2.203	2.180	2.181	2.137	2.206	2.208	2.156	2.257
M(1)-C(9)	2.128	2.193	2.127	2.202	2.144	2.144	2.130	2.180	2.180	2.189	2.215
M(1)-C(10)	2.128	2.193	2.130	2.217	2.144	2.144	2.164	2.158	2.180	2.190	2.188
M(1)-C(11)	2.189	2.202	2.193	2.213	2.180	2.181	2.157	2.158	2.208	2.155	2.218
M(2)-C(12)	2.222	2.215	2.224	2.224	2.211	2.212	2.171	2.206	2.201	2.148	2.239
M(2)-C(13)	2.189	2.202	2.193	2.213	2.180	2.181	2.157	2.178	2.208	2.155	2.218
M(2)-C(14)	2.128	2.193	2.130	2.217	2.144	2.144	2.164	2.158	2.180	2.190	2.188
M(2)-C(15)	2.128	2.193	2.127	2.202	2.144	2.144	2.130	2.158	2.180	2.189	2.215
M(2)-C(16)	2.189	2.202	2.191	2.203	2.180	2.181	2.137	2.180	2.208	2.156	2.257
M(3)-C(17)	2.222	2.215	2.216	2.248	2.211	2.212	2.251	2.216	2.201	2.147	2.176
M(3)-C(18)	2.189	2.202	2.189	2.220	2.180	2.181	2.215	2.182	2.208	2.149	2.176
M(3)-C(19)	2.128	2.193	2.137	2.175	2.144	2.144	2.120	2.156	2.180	2.175	2.160
M(3)-C(20)	2.128	2.193	2.137	2.175	2.144	2.144	2.120	2.156	2.180	2.175	2.160
M(3)-C(21)	2.189	2.202	2.189	2.220	2.180	2.181	2.215	2.182	2.208	2.149	2.176

**Tableau 3.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^+$ ,  $\text{CoFe}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})$  et  $\text{CoNi}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})]^{2-}$			$[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-Benz})]^+$		$\text{CoNi}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Benz})$	
	$C_{3v}$			$C_{3v}$	$C_s$	$C_s$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	8.2	2.1	0.0	0.0	2.1	0.0	0.01
HOMO-LUMO gap (eV)	0.29	-	-	-	0.25	0.37	-
M(1)-M(2)	2.827	2.798	2.831	2.637	2.686	2.596	2.551
M(2)-M(3)	2.827	2.798	2.769	2.637	2.691	2.784	2.721
M(3)-M(1)	2.827	2.798	2.769	2.637	2.691	2.784	2.721
M(1)-C(1)	1.920	1.957	1.959	2.031	1.976	1.952	1.989
M(1)-C(2)	2.334	2.398	2.345	2.462	2.426	2.270	2.344
M(2)-C(3)	1.920	1.957	1.959	2.031	1.976	1.952	1.989
M(2)-C(4)	2.334	2.398	2.329	2.462	2.399	2.722	2.729
M(3)-C(5)	1.920	1.957	1.965	2.031	1.977	1.983	1.999
M(3)-C(6)	2.334	2.398	2.513	2.462	2.384	2.154	2.172
M(1)-C(7)	2.129	2.167	2.201	2.268	2.197	2.194	2.262
M(1)-C(8)	2.201	2.213	2.195	2.245	2.229	2.284	2.295
M(1)-C(9)	2.240	2.239	2.212	2.190	2.213	2.303	2.269
M(1)-C(10)	2.240	2.239	2.222	2.190	2.200	2.269	2.255
M(1)-C(11)	2.201	2.213	2.243	2.245	2.229	2.222	2.243
M(2)-C(12)	2.129	2.167	2.201	2.268	2.197	2.194	2.262
M(2)-C(13)	2.201	2.213	2.243	2.245	2.229	2.222	2.243
M(2)-C(14)	2.240	2.239	2.222	2.190	2.200	2.269	2.255
M(2)-C(15)	2.240	2.239	2.212	2.190	2.213	2.303	2.269
M(2)-C(16)	2.201	2.213	2.195	2.245	2.229	2.284	2.295
M(3)-C(17)	2.129	2.167	2.170	2.268	2.208	2.146	2.260
M(3)-C(18)	2.201	2.213	2.225	2.245	2.232	2.153	2.198
M(3)-C(19)	2.240	2.239	2.227	2.190	2.214	2.129	2.169
M(3)-C(20)	2.240	2.239	2.227	2.190	2.214	2.129	2.169
M(3)-C(21)	2.201	2.213	2.225	2.245	2.232	2.153	2.198

**Tableau 4.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $V_3Cp_3(\mu_3-CH)_2$ ,  $[Cr_3Cp_3(\mu_3-CH)_2]^+$ ,  $Mn_3Cp_3(\mu_3-CH)_2$  et  $[Fe_3Cp_3(\mu_3-CH)_2]^+$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$V_3Cp_3(\mu_3-CH)_2$			$[Cr_3Cp_3(\mu_3-CH)_2]^+$		$Mn_3Cp_3(\mu_3-CH)_2$		$[Fe_3Cp_3(\mu_3-CH)_2]^+$	
	$C_{3v}$		$C_s$	$C_{3v}$		$C_s$		$C_{3v}$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	10.4	1.8	0.0	0.0	20.4	0.0	27.1	14.4	0.0
HOMO-LUMO gap (eV)	1.32	-	-	1.18	-	0.74	-	0.19	-
M(1)-M(2)	2.379	2.380	2.394	2.246	2.308	2.588	2.477	2.386	2.375
M(2)-M(3)	2.379	2.380	2.393	2.246	2.308	2.109	2.414	2.386	2.375
M(3)-M(1)	2.379	2.380	2.393	2.246	2.308	2.109	2.414	2.386	2.375
M(1)-C(1)	2.034	2.032	2.052	1.979	1.993	1.880	1.949	1.907	1.911
M(2)-C(1)	2.034	2.032	2.052	1.979	1.993	1.880	1.949	1.907	1.911
M(3)-C(1)	2.034	2.032	2.007	1.979	1.993	2.038	1.945	1.907	1.911
M(1)-C(2)	2.031	2.034	2.053	1.971	1.982	1.880	1.944	1.913	1.915
M(2)-C(2)	2.031	2.034	2.053	1.971	1.982	1.880	1.944	1.913	1.915
M(3)-C(2)	2.031	2.034	2.006	1.971	1.982	2.022	1.944	1.913	1.915
M(1)-C(3)	2.356	2.366	2.374	2.260	2.264	2.230	2.289	2.206	2.172
M(1)-C(4)	2.367	2.373	2.402	2.297	2.291	2.240	2.310	2.183	2.192
M(1)-C(5)	2.404	2.406	2.412	2.335	2.326	2.194	2.285	2.161	2.229
M(1)-C(6)	2.404	2.406	2.396	2.335	2.326	2.158	2.243	2.161	2.229
M(1)-C(7)	2.367	2.373	2.377	2.297	2.291	2.175	2.252	2.183	2.192
M(2)-C(8)	2.356	2.366	2.374	2.260	2.264	2.175	2.252	2.206	2.172
M(2)-C(9)	2.367	2.373	2.377	2.297	2.291	2.158	2.243	2.183	2.192
M(2)-C(10)	2.404	2.406	2.396	2.335	2.326	2.194	2.285	2.161	2.229
M(2)-C(11)	2.404	2.406	2.412	2.335	2.326	2.240	2.310	2.161	2.229
M(2)-C(12)	2.367	2.373	2.402	2.297	2.291	2.230	2.289	2.183	2.192
M(3)-C(13)	2.356	2.366	2.316	2.260	2.264	2.193	2.286	2.206	2.172
M(3)-C(14)	2.367	2.373	2.330	2.297	2.291	2.242	2.289	2.183	2.192
M(3)-C(15)	2.404	2.406	2.393	2.335	2.326	2.255	2.307	2.161	2.229
M(3)-C(16)	2.404	2.406	2.393	2.335	2.326	2.255	2.307	2.161	2.229
M(3)-C(17)	2.367	2.373	2.330	2.297	2.291	2.242	2.289	2.183	2.192

**Tableau 5.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2+}$ ,  $\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2-}$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2+}$			$\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$			$[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2-}$	
	$C_{3v}$		$C_s$	$C_{3v}$	$C_s$		$C_{3v}$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	9.5	2.3	0.0	26.7	0.0	23.3	0.0	2.3
HOMO-LUMO gap (eV)	1.73	-	-	-	0.48	-	0.51	-
M(1)-M(2)	2.409	2.409	2.486	2.449	2.419	2.577	2.545	2.553
M(2)-M(3)	2.409	2.409	2.361	2.449	2.420	2.396	2.545	2.553
M(3)-M(1)	2.409	2.409	2.361	2.449	2.420	2.396	2.545	2.553
M(1)-C(1)	1.901	1.901	1.871	1.880	1.871	1.871	1.879	1.891
M(2)-C(1)	1.901	1.901	1.871	1.880	1.871	1.871	1.879	1.891
M(3)-C(1)	1.901	1.901	1.980	1.880	1.874	1.926	1.879	1.891
M(1)-C(2)	1.901	1.902	1.871	1.880	1.879	1.870	1.882	1.894
M(2)-C(2)	1.901	1.902	1.871	1.880	1.879	1.870	1.882	1.894
M(3)-C(2)	1.901	1.902	1.979	1.880	1.875	1.908	1.882	1.894
M(1)-C(3)	2.153	2.152	2.159	1.189	2.166	2.202	2.251	2.267
M(1)-C(4)	2.155	2.155	2.151	2.202	2.145	2.205	2.252	2.256
M(1)-C(5)	2.167	2.168	2.158	2.210	2.142	2.209	2.213	2.222
M(1)-C(6)	2.167	2.168	2.174	2.210	2.142	2.235	2.213	2.222
M(1)-C(7)	2.155	2.155	2.156	2.202	2.144	2.237	2.252	2.256
M(2)-C(8)	2.153	2.152	2.151	1.189	2.166	2.202	2.251	2.267
M(2)-C(9)	2.155	2.155	2.159	2.202	2.144	2.237	2.252	2.256
M(2)-C(10)	2.167	2.168	2.156	2.210	2.142	2.235	2.213	2.222
M(2)-C(11)	2.167	2.168	2.174	2.210	2.142	2.209	2.213	2.222
M(2)-C(12)	2.155	2.155	2.158	2.202	2.145	2.205	2.252	2.256
M(3)-C(13)	2.153	2.152	2.159	1.189	2.164	2.153	2.251	2.267
M(3)-C(14)	2.155	2.155	2.181	2.202	2.144	2.144	2.252	2.256
M(3)-C(15)	2.167	2.168	2.213	2.210	2.144	2.131	2.213	2.222
M(3)-C(16)	2.167	2.168	2.213	2.210	2.144	2.131	2.213	2.222
M(3)-C(17)	2.155	2.155	2.181	2.202	2.144	2.144	2.252	2.256

**Tableau 6.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$ ,  $\text{CoFe}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $\text{CoNi}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$		$\text{CoNi}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$	
	$C_{3v}$		$C_s$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	0.0	8.8	0.0	11.7
HOMO-LUMO gap (eV)	0.63	-	1.0	-
M(1)-M(2)	2.477	2.502	2.702	2.487
M(2)-M(3)	2.477	2.502	2.416	2.548
M(3)-M(1)	2.477	2.502	2.416	2.548
M(1)-C(1)	1.890	1.897	1.893	1.914
M(2)-C(1)	1.890	1.897	1.893	1.914
M(3)-C(1)	1.890	1.897	1.852	1.851
M(1)-C(2)	1.887	1.895	1.890	1.915
M(2)-C(2)	1.887	1.895	1.890	1.915
M(3)-C(2)	1.887	1.895	1.859	1.849
M(1)-C(3)	2.182	2.189	2.243	2.238
M(1)-C(4)	2.201	2.197	2.151	2.288
M(1)-C(5)	2.181	2.183	2.169	2.256
M(1)-C(6)	2.181	2.183	2.304	2.212
M(1)-C(7)	2.201	2.197	2.374	2.214
M(2)-C(8)	2.182	2.189	2.243	2.238
M(2)-C(9)	2.201	2.197	2.374	2.214
M(2)-C(10)	2.181	2.183	2.304	2.212
M(2)-C(11)	2.181	2.183	2.169	2.256
M(2)-C(12)	2.201	2.197	2.151	2.288
M(3)-C(13)	2.182	2.189	2.169	2.166
M(3)-C(14)	2.201	2.197	2.144	2.148
M(3)-C(15)	2.181	2.183	2.141	2.153
M(3)-C(16)	2.181	2.183	2.141	2.153
M(3)-C(17)	2.201	2.197	2.144	2.148

**Tableau 7.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Cr}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$ ,  $\text{Mn}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $[\text{Fe}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Cr}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$			$\text{Mn}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3$		$[\text{Fe}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$		
	$C_{3v}$		$C_s$	$C_s$		$C_{3v}$		$C_s$
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	15.6	7.5	0.0	0.0	4.0	0.0	11.3	2.1
HOMO-LUMO gap (eV)	0.44	-	0.62	0.89	-	0.81	-	-
M(1)-M(2)	2.335	2.339	2.252	2.586	2.318	2.354	2.393	2.552
M(2)-M(3)	2.335	2.339	2.316	2.133	2.286	2.354	2.393	2.275
M(3)-M(1)	2.335	2.339	2.316	2.133	2.286	2.354	2.393	2.275
M(1)-C(1)	2.041	2.039	2.023	1.984	1.954	1.947	1.957	1.973
M(2)-C(1)	2.041	2.039	2.023	1.984	1.954	1.947	1.957	1.973
M(2)-C(2)	2.041	2.039	2.480	1.846	1.962	1.947	1.957	1.849
M(3)-C(2)	2.041	2.039	1.899	2.112	1.945	1.947	1.957	2.109
M(1)-C(3)	2.041	2.039	2.480	1.846	1.962	1.947	1.957	1.849
M(3)-C(3)	2.041	2.039	1.899	2.112	1.945	1.947	1.957	2.109
M(1)-C(4)	2.245	2.241	2.252	2.262	2.232	2.111	2.175	2.178
M(1)-C(5)	2.269	2.258	2.256	2.200	2.185	2.159	2.180	2.168
M(1)-C(6)	2.326	2.319	2.309	2.135	2.181	2.244	2.228	2.204
M(1)-C(7)	2.326	2.319	2.336	2.141	2.224	2.244	2.228	2.224
M(1)-C(8)	2.269	2.258	2.301	2.227	2.248	2.159	2.180	2.178
M(2)-C(9)	2.245	2.241	2.336	2.227	2.248	2.111	2.175	2.168
M(2)-C(10)	2.269	2.258	2.309	2.141	2.224	2.159	2.180	2.178
M(2)-C(11)	2.326	2.319	2.256	2.135	2.181	2.244	2.228	2.178
M(2)-C(12)	2.326	2.319	2.252	2.200	2.185	2.244	2.228	2.224
M(2)-C(13)	2.269	2.258	2.301	2.262	2.232	2.159	2.180	2.204
M(3)-C(14)	2.245	2.241	2.269	2.296	2.264	2.111	2.175	2.128
M(3)-C(15)	2.269	2.258	2.268	2.262	2.232	2.159	2.180	2.181
M(3)-C(16)	2.326	2.319	2.289	2.190	2.173	2.244	2.228	2.263
M(3)-C(17)	2.326	2.319	2.289	2.190	2.173	2.244	2.228	2.263
M(3)-C(18)	2.269	2.258	2.268	2.262	2.232	2.159	2.180	2.181

**Tableau 8.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^{2+}$ ,  $\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2-}$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2+}$			$\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3$		$[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2-}$	
	$C_{3v}$		$C_s$	$C_{3v}$		$C_{3v}$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	44.5	38.0	0.0	0.0	13.4	0.0	2.6
HOMO-LUMO gap (eV)	0.82	-	0.55	0.8	-	1.11	-
M(1)-M(2)	2.432	2.431	2.545	2.465	2.504	2.635	2.586
M(2)-M(3)	2.432	2.431	2.409	2.465	2.504	2.635	2.586
M(3)-M(1)	2.432	2.431	2.409	2.465	2.504	2.635	2.586
M(1)-C(1)	1.960	1.962	1.929	1.900	1.909	1.875	1.905
M(2)-C(1)	1.960	1.962	1.929	1.900	1.909	1.875	1.905
M(2)-C(2)	1.960	1.962	1.790	1.900	1.909	1.875	1.905
M(3)-C(2)	1.960	1.962	2.272	1.900	1.909	1.875	1.905
M(1)-C(3)	1.960	1.962	1.790	1.900	1.909	1.875	1.905
M(3)-C(3)	1.960	1.962	2.272	1.900	1.909	1.875	1.905
M(1)-C(4)	2.199	2.199	2.151	2.158	2.252	2.167	2.244
M(1)-C(5)	2.199	2.199	2.127	2.158	2.217	2.167	2.244
M(1)-C(6)	2.151	2.151	2.167	2.176	2.179	2.292	2.319
M(1)-C(7)	2.164	2.164	2.149	2.219	2.179	2.347	2.358
M(1)-C(8)	2.151	2.151	2.145	2.176	2.217	2.292	2.319
M(2)-C(9)	2.199	2.199	2.151	2.158	2.252	2.167	2.244
M(2)-C(10)	2.199	2.199	2.145	2.158	2.217	2.167	2.244
M(2)-C(11)	2.151	2.151	2.149	2.176	2.179	2.292	2.319
M(2)-C(12)	2.164	2.164	2.167	2.219	2.179	2.347	2.358
M(2)-C(13)	2.151	2.151	2.127	2.176	2.217	2.292	2.319
M(3)-C(14)	2.164	2.199	2.037	2.158	2.252	2.347	2.358
M(3)-C(15)	2.151	2.199	2.093	2.158	2.217	2.292	2.319
M(3)-C(16)	2.199	2.151	2.143	2.176	2.179	2.167	2.244
M(3)-C(17)	2.199	2.164	2.143	2.176	2.179	2.167	2.244
M(3)-C(18)	2.151	2.151	2.093	2.219	2.217	2.292	2.319

**Tableau 9.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CH})_2]^+$ ,  $\text{CoFe}_2\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3$  et  $\text{CoNi}_2\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$[\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$			$\text{CoNi}_2\text{Cp}_3(\mu_2\text{-CO})_3$	
	$C_{3v}$		$C_s$	$C_s$	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	18.3	32.9	0.0	0.0	12.7
HOMO-LUMO gap (eV)	0.9	-	-	0.97	-
M(1)-M(2)	2.611	2.589	2.526	2.608	2.507
M(2)-M(3)	2.611	2.589	2.572	2.608	2.601
M(3)-M(1)	2.611	2.589	2.572	2.608	2.601
M(1)-C(1)	1.926	1.955	1.960	1.894	1.948
M(2)-C(1)	1.926	1.955	1.960	1.894	1.948
M(2)-C(2)	1.926	1.955	1.917	1.980	2.016
M(3)-C(2)	1.926	1.955	1.913	1.851	1.856
M(1)-C(3)	1.926	1.955	1.917	1.980	2.016
M(3)-C(3)	1.926	1.955	1.913	1.851	1.856
M(1)-C(4)	2.285	2.279	2.253	2.173	2.253
M(1)-C(5)	2.232	2.243	2.220	2.277	2.342
M(1)-C(6)	2.160	2.203	2.149	2.332	2.351
M(1)-C(7)	2.160	2.203	2.202	2.274	2.262
M(1)-C(8)	2.232	2.243	2.253	2.192	2.191
M(2)-C(9)	2.285	2.279	2.253	2.173	2.253
M(2)-C(10)	2.232	2.243	2.253	2.192	2.191
M(2)-C(11)	2.160	2.203	2.202	2.274	2.262
M(2)-C(12)	2.160	2.203	2.149	2.332	2.351
M(2)-C(13)	2.232	2.243	2.200	2.277	2.342
M(3)-C(14)	2.285	2.279	2.195	2.220	2.208
M(3)-C(15)	2.232	2.243	2.168	2.184	2.177
M(3)-C(16)	2.160	2.203	2.188	2.131	2.193
M(3)-C(17)	2.160	2.203	2.188	2.131	2.193
M(3)-C(18)	2.232	2.243	2.168	2.184	2.177

**Tableau 10.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $Ti_4(C_{16}H_{10})_2$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$Ti_4(C_{16}H_{10})_2$			
	$C_s$			
	S = 0 SA	S = 1	S = 2	S = 3
$E_i$ (eV)	-378.720	-378.625	-378.415	-377.495
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.0	2.1	7.0	28.2
HOMO-LUMO (eV)	0.24	-	-	-
M(2)-M(4)	-	-	3.065	3.101
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	2.715	2.726	2.713/2.713	2.770/2.770
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	2.708	2.735	2.719/2.719	2.778/2.778
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.404/2.386	2.386/2.394	2.384/2.378	2.389/2.370
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.432/2.443	2.428/2.440	2.426/2.420	2.415/2.396
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.404/2.386	2.386/2.394	2.384/2.378	2.389/2.370
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	2.481/2.429	2.444/2.440	2.466/2.460	2.490/2.469
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	2.480/2.449	2.432/2.431	2.454/2.444	2.455/2.444
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	2.481/2.429	2.444/2.440	2.466/2.460	2.490/2.469
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	2.529/2.714	2.596/2.610	2.592/2.585	2.561/2.576
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.391/2.543	2.449/2.462	2.466/2.461	2.462/2.471
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.274/2.310	2.287/2.282	2.339/2.339	2.339/2.338
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.278/2.306	2.286/2.292	2.338/2.338	2.338/2.339
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.394/2.531	2.455/2.452	2.460/2.462	2.464/2.472
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	2.528/2.710	2.599/2.595	2.587/2.592	2.563/2.573
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	2.486/2.427	2.440/2.471	2.477/2.466	2.494/2.483
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	2.477/2.453	2.430/2.457	2.467/2.458	2.463/2.458
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	2.486/2.427	2.440/2.471	2.477/2.466	2.494/2.483
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.408/2.383	2.385/2.405	2.383/2.379	2.384/2.372
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.433/2.440	2.434/2.447	2.422/2.423	2.407/2.393
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.408/2.383	2.385/2.405	2.383/2.379	2.384/2.372
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.391/2.543	2.449/2.462	2.466/2.461	2.462/2.471
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	2.529/2.714	2.596/2.610	2.592/2.585	2.561/2.576
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	2.528/2.710	2.599/2.595	2.587/2.592	2.563/2.573
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.394/2.531	2.455/2.452	2.460/2.462	2.464/2.472
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.278/2.306	2.286/2.292	2.338/2.338	2.338/2.339
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.274/2.310	2.287/2.282	2.339/2.339	2.339/2.338
$M_1$ - $M_2$ - $M_3$	110	110	111	112
$M_2$ - $M_1$ - $M_4$	70	70	69	69
$M_2$ - $M_3$ - $M_4$	70	70	69	68
$M_3$ - $M_4$ - $M_1$	110	110	111	112

**Tableau 11.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $V_4(C_{16}H_{10})_2$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$V_4(C_{16}H_{10})_2$				
	$D_{2h}$			$C_1$	
	S = 1	S = 2	S = 3	S = 0	
Etat de spin				SA	BS
$E_t$ (eV)	-382.207	-382.091	-381.881	-382.049	-383.944
$\Delta E$ (kcal/mol)	40.0	42.7	45.6	43.7	0.0
HOMO-LUMO (eV)	-	-	-	0.30	-
M(2)-M(4)	-	3.210	3.127	-	3.174
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	2.623	2.672	2.701	2.516/2.770	2.495/2.772
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	2.623	2.672	2.701	2.792/2.491	2.800/2.472
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.306	2.272	2.273	2.227/2.227	2.209/2.210
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.342	2.304	2.297	2.316/2.318	2.285/2.286
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.306	2.272	2.273	2.320/2.322	2.288/2.286
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	2.371	2.379	2.410	2.440/2.434	2.415/2.411
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	2.329	2.379	2.418	2.355/2.350	2.334/2.332
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	2.371	2.379	2.410	2.304/2.305	2.285/2.286
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	2.566	2.620	2.591	2.586/2.581	2.563/2.558
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.412	2.409	2.412	2.368/2.369	2.346/2.343
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.196	2.215	2.227	2.124/2.128	2.092/2.092
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.196	2.215	2.227	2.255/2.252	2.216/2.217
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.412	2.409	2.412	2.463/2.456	2.439/2.436
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	2.566	2.620	2.591	2.668/2.663	2.650/2.644
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	2.371	2.379	2.410	2.421/2.423	2.398/2.401
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	2.329	2.379	2.418	2.339/2.341	2.320/2.322
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	2.371	2.379	2.410	2.313/2.311	2.287/2.288
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.306	2.272	2.273	2.231/2.229	2.212/2.212
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.342	2.304	2.297	2.326/2.324	2.292/2.292
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.306	2.272	2.273	2.332/2.333	2.287/2.288
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.412	2.409	2.412	2.429/2.433	2.411/2.417
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	2.566	2.620	2.591	2.611/2.618	2.597/2.602
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	2.566	2.620	2.591	2.528/2.533	2.501/2.513
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.412	2.409	2.412	2.346/2.349	2.327/2.328
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.196	2.215	2.227	2.137/2.139	2.099/2.101
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.196	2.215	2.227	2.256/2.259	2.219/2.220
M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub>	107	106	109	105	105
M <sub>2</sub> -M <sub>1</sub> -M <sub>4</sub>	73	74	71	74	74
M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	73	74	71	74	74
M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub> -M <sub>1</sub>	107	106	109	107	107

**Tableau 12.** Les paramètres géométriques pour les complexes  $\text{Cr}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10})_2$  et  $\text{Mn}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10})_2$ . Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	$\text{Cr}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10})_2$					$\text{Mn}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10})_2$				
	$D_{2h}$									
	S = 0		S = 1	S = 2	S = 3	S = 1	S = 2	S = 3	S = 0	
Etat de spin	SA	BS							SA	BS
$E_i$ (eV)	-383.567	-383.550	-384.171	-383.958	-383.841	-385.974	-385.718	-386.407	-383.918	-384.216
$\Delta E$ (kcal/mol)	13.9	14.3	0.0	4.9	7.6	10.0	15.9	0.0	57.4	50.5
HOMO-LUMO (eV)	0.15	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-
M(2)-M(4)	2.546	2.632	-	-	2.514	-	2.947	3.723	2.650	2.724
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	2.692	2.746	2.749	2.746	2.905	2.744	2.738	2.905	2.742/2.735	2.726/2.801
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	2.692	2.746	2.749	2.746	2.905	2.744	2.738	2.905	2.746/2.685	2.944/2.869
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.174	2.200	2.181	2.218	2.277	2.100	2.131	2.149	2.153	2.118/2.118
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.115	2.133	2.193	2.194	2.168	2.088	2.098	2.061	2.068	2.089/2.089
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.174	2.200	2.181	2.218	2.277	2.100	2.131	2.149	2.148	2.140/2.140
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	2.378	2.408	2.366	2.380	2.518	2.367	2.359	2.374	2.348	2.409/2.409
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	2.549	2.582	2.369	2.479	2.735	2.516	2.478	2.527	2.545	2.531/2.531
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	2.378	2.408	2.366	2.380	2.518	2.367	2.359	2.374	2.366	2.302/2.302
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	2.427	2.458	2.665	2.630	2.432	2.537	2.523	2.839	2.453	2.529/2.529
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.325	2.335	2.410	2.388	2.352	2.319	2.323	2.438	2.343	2.364/2.364
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.173	2.162	2.118	2.136	2.206	2.064	2.061	2.084	2.086	2.093/2.093
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.173	2.162	2.118	2.136	2.206	2.064	2.061	2.084	2.113	2.154/2.154
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.325	2.335	2.410	2.388	2.352	2.319	2.323	2.438	2.296	2.300/2.300
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	2.427	2.458	2.665	2.630	2.432	2.537	2.523	2.839	2.437	2.482/2.482
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	2.378	2.408	2.366	2.380	2.518	2.367	2.359	2.374	2.421	2.552/2.552
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	2.549	2.582	2.369	2.479	2.735	2.516	2.478	2.527	2.566	2.744/2.744
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	2.378	2.408	2.366	2.380	2.518	2.367	2.359	2.374	2.316	2.483/2.483
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.174	2.200	2.181	2.218	2.227	2.100	2.131	2.149	2.138	2.160/2.160
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.115	2.133	2.193	2.194	2.168	2.088	2.098	2.061	2.074	2.085/2.085
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.174	2.200	2.181	2.218	2.227	2.100	2.131	2.149	2.152	2.175/2.175
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.325	2.335	2.410	2.388	2.352	2.319	2.323	2.438	2.334	2.355/2.355
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	2.427	2.458	2.665	2.630	2.432	2.537	2.523	2.839	2.480	2.500/2.500
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	2.427	2.458	2.665	2.630	2.432	2.537	2.523	2.839	2.463	2.443/2.443
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.325	2.335	2.410	2.388	2.352	2.319	2.323	2.438	2.306	2.294/2.294
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.173	2.162	2.118	2.136	2.206	2.064	2.061	2.084	2.051	2.075/2.075
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.173	2.162	2.118	2.136	2.206	2.064	2.061	2.084	2.084	2.123/2.123
$M_1$ - $M_2$ - $M_3$	123	123	103	110	129	116	115	100	121	123
$M_2$ - $M_1$ - $M_4$	57	57	77	70	51	64	65	80	58	59
$M_2$ - $M_3$ - $M_4$	57	57	77	70	51	64	65	80	59	56
$M_3$ - $M_4$ - $M_1$	123	123	103	110	129	116	115	100	123	123

**Tableau 13.** Les paramètres géométriques pour les complexes Fe<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub> et Co<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

Symétrie	Fe <sub>4</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>					Co <sub>4</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>				
	<i>D</i> <sub>2h</sub>					<i>D</i> <sub>2h</sub>			<i>C</i> <sub>s</sub>	
	S = 0		S = 1	S = 2	S = 3	S = 1	S = 2	S = 3	S = 0	
SA	BS	SA							BS	
E <sub>t</sub> (eV)	-382.976	-382.854	-382.850	-382.659	-382.336	-379.459	-379.680	-379.434	-379.366	-379.596
ΔE (kcal/mol)	0.0	2.8	2.8	7.3	14.7	5.1	0.0	5.7	7.2	1.9
HOMO-LUMO (eV)	0.50	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-
M(2)-M(4)	-	3.016	-	2.820	2.656	-	-	3.259	-	3.263
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	2.896	2.896	2.862	2.803	2.769	2.980	2.994	3.120	3.360	3.271/3.271
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	2.896	2.896	2.862	2.803	2.769	2.980	2.994	3.120	2.843	2.835/2.835
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.107	2.107	2.125	2.141	2.155	2.248	2.223	2.206	2.176/2.156	2.220/2.203
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.041	2.041	2.051	2.055	2.097	2.143	2.117	2.073	2.036/2.024	2.120/2.095
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.107	2.107	2.125	2.141	2.155	2.248	2.223	2.206	2.176/2.156	2.220/2.203
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	2.410	2.410	2.437	2.449	2.473	2.478	2.500	2.598	2.510/2.535	2.527/2.508
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	2.609	2.609	2.649	2.646	2.671	2.638	2.686	2.816	2.715/2.745	2.713/2.690
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	2.410	2.410	2.437	2.449	2.473	2.478	2.500	2.598	2.510/2.535	2.527/2.508
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	2.551	2.551	2.593	2.564	2.543	2.777	2.790	2.707	2.873/2.912	2.812/2.817
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.320	2.320	2.347	2.374	2.393	2.452	2.457	2.442	2.627/2.659	2.628/2.640
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.048	2.047	2.110	2.185	2.256	2.062	2.078	2.133	2.119/2.161	2.147/2.190
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.048	2.047	2.110	2.185	2.256	2.062	2.078	2.133	2.012/2.019	2.029/2.046
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.320	2.320	2.347	2.374	2.393	2.452	2.457	2.442	2.270/2.232	2.243/2.263
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	2.551	2.551	2.593	2.564	2.543	2.777	2.790	2.707	2.680/2.682	2.609/2.626
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	2.410	2.410	2.437	2.449	2.473	2.478	2.500	2.598	2.498/2.584	2.571/2.592
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	2.609	2.609	2.649	2.646	2.671	2.638	2.686	2.816	2.682/2.796	2.784/2.802
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	2.410	2.410	2.437	2.449	2.473	2.478	2.500	2.598	2.498/2.584	2.571/2.592
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.107	2.107	2.125	2.141	2.155	2.248	2.223	2.206	2.171/2.154	2.175/2.171
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.041	2.041	2.051	2.055	2.097	2.143	2.117	2.073	2.079/2.053	2.063/2.046
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.107	2.107	2.125	2.141	2.155	2.248	2.223	2.206	2.171/2.154	2.175/2.171
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.320	2.320	2.347	2.374	2.393	2.452	2.457	2.442	2.627/2.659	2.628/2.640
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	2.551	2.551	2.593	2.564	2.543	2.777	2.790	2.707	2.873/2.912	2.812/2.817
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	2.551	2.551	2.593	2.564	2.543	2.777	2.790	2.707	2.680/2.682	2.609/2.626
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.320	2.320	2.347	2.374	2.393	2.452	2.457	2.442	2.270/2.232	2.243/2.263
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.048	2.047	2.110	2.185	2.256	2.062	2.078	2.133	2.012/2.019	2.029/2.046
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.048	2.047	2.110	2.185	2.256	2.062	2.078	2.133	2.119/2.161	2.174/2.190
M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub>	117	117	117	120	123	-	-	-	-	-
M <sub>2</sub> -M <sub>1</sub> -M <sub>4</sub>	63	63	63	60	57	-	-	-	-	-
M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	63	63	63	60	57	-	-	-	-	-
M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub> -M <sub>1</sub>	117	117	117	120	123	-	-	-	-	-

**Tableau 14.** Les paramètres géométriques pour les complexes Ni<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

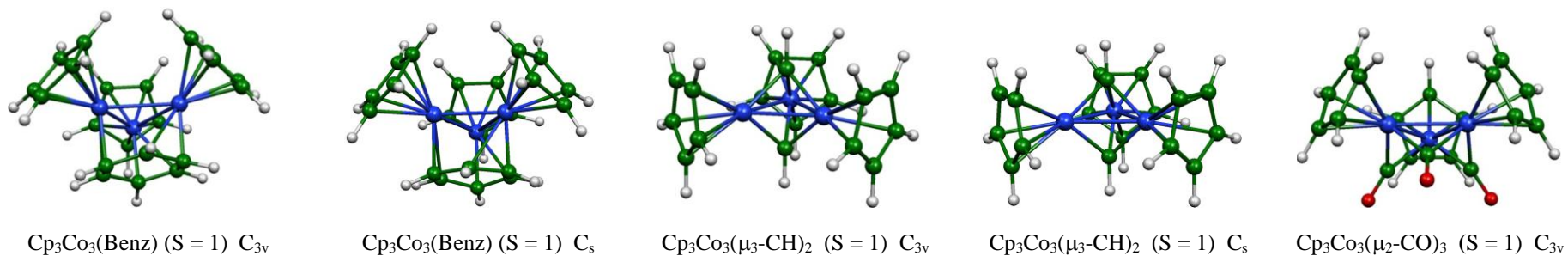
Symétrie	Ni <sub>4</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>					
	<i>D</i> <sub>2h</sub>				<i>C</i> <sub>1</sub>	
	S = 0		S = 1	S = 2	S = 0	S = 1
Etat de spin	SA	BS				
E <sub>t</sub> (eV)	-370.085	-370.074	-369.809	-368.452	-369.886	-369.190
ΔE (kcal/mol)	0.0	0.0	6.3	37.6	4.6	20.6
HOMO-LUMO (eV)	0.65	-	-	-	0.80	-
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	3.852	3.848	3.878	3.872	2.361/-	2.365/-
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	3.852	3.848	3.878	3.872	2.330/2.350	2.344/2.359
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.198	2.208	2.269	2.269	2.127/2.145	2.146/2.160
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.010	2.008	2.026	2.028	2.065/2.068	2.066/2.068
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.198	2.208	2.269	2.269	2.686/2.688	2.692/2.689
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	2.845	2.846	2.858	2.862	3.292/3.298	3.293/3.292
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	3.131	3.133	3.131	3.148	3.377/3.394	3.386/3.391
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	2.845	-	2.858	2.862	2.925/2.957	2.957/2.980
M(2)-C(1)/M(2)-C'(1)	-	2.846	-	-	2.574/2.558	2.581/2.570
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	3.039	3.043	3.129	3.113	2.277/2.266	2.270/2.257
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	2.567	2.571	2.640	2.637	2.000/2.006	2.022/2.027
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.050	2.050	2.061	2.069	2.539/2.574	2.548/2.593
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.050	2.050	2.061	2.069	3.109/3.138	3.127/3.165
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	2.567	2.571	2.640	2.637	3.285/3.289	3.304/3.311
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	3.039	-	3.129	3.113	2.925/2.917	2.924/2.917
M(3)-C(1)/M(3)-C'(1)	-	-	-	-	-	-
M(3)-C(8)/M(3)-C'(8)	-	3.043	-	-	2.511/2.534	2.523/2.556
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	2.845	2.846	2.858	2.862	2.006/1.996	2.025/2.021
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	3.131	3.113	3.131	3.148	2.311/2.288	2.303/2.278
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	2.845	2.846	2.858	2.862	3.129/3.103	3.115/3.090
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.198	2.208	2.269	2.269	-	-
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.010	2.008	2.026	2.028	-	-
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.198	2.208	2.269	2.269	2.580/2.554	2.583/2.566
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	2.567	2.571	2.640	2.637	-	-
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	3.039	3.043	3.129	3.113	-	-
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	3.039	3.043	3.129	3.113	-	-
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	2.567	2.571	2.640	2.637	-	-
M(4)-C(12)/M(4)-C'(12)	-	-	-	-	2.699/2.707	2.702/2.703
M(4)-C(13)/M(4)-C'(13)	-	-	-	-	2.069/2.073	2.070/2.072
M(4)-C(14)/M(4)-C'(14)	-	-	-	-	2.121/2.137	2.141/2.154
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.050	2.050	2.061	2.069	-	-
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.050	2.050	2.061	2.069	-	-
M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub>	-	-	-	-	165	166
M <sub>2</sub> -M <sub>1</sub> -M <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-
M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	-	-	-	-	162	161
M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub> -M <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-

**Tableau 15.** Les paramètres géométriques pour les complexes Pd<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub> et Pt<sub>4</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. Les distances M-M et M-C sont données en (Å).

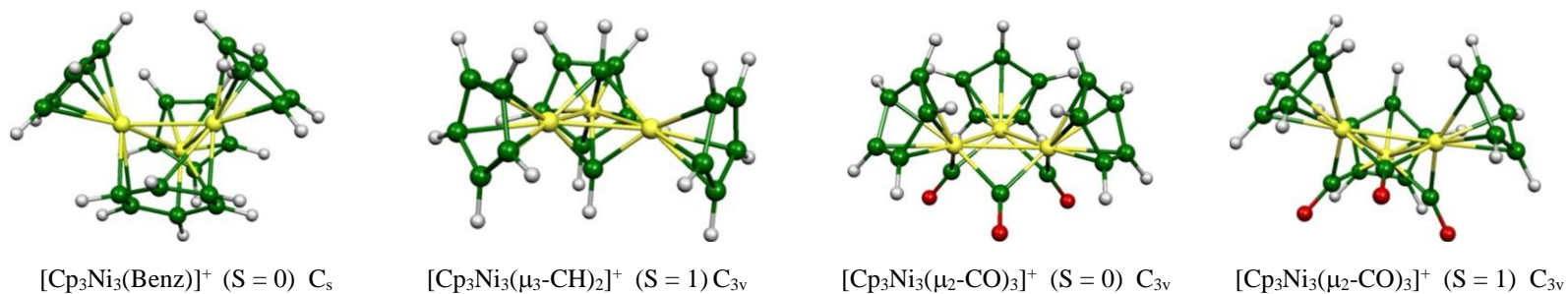
Symétrie	Pd <sub>4</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>					Pt <sub>4</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>				
	<i>D</i> <sub>2h</sub>			<i>C</i> <sub>1</sub>		<i>D</i> <sub>2h</sub>			<i>C</i> <sub>1</sub>	
	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1
E <sub>t</sub> (eV)	-363.086	-362.348	-360.363	-363.892	-362.731	-371.533	-370.653	368.723	-371.476	-370.581
ΔE (kcal/mol)	18.6	35.6	81.4	0.0	26.8	0.0	20.2	64.8	1.3	21.8
HOMO-LUMO (eV)	1.10	-	-	1.48	-	1.20	-	-	1.56	-
M(1)-M(2)/M(1)-M(4)	4.390	4.192	4.198	2.742/-	2.951/-	4.490	4.225	4.298	2.921/-	2.798/-
M(3)-M(2)/M(3)-M(4)	4.390	4.192	4.198	2.659/2.787	2.835/2.872	4.490	4.225	4.298	2.832/2.750	3.003/2.844
M(1)-C(1)/M(1)-C'(1)	2.613	2.538	2.515	2.279/2.267	2.448/2.412	2.623	2.540	2.589	2.761/2.345	3.006/2.988
M(1)-C(2)/M(1)-C'(2)	2.245	2.251	2.219	2.389/2.426	2.259/2.280	2.257	2.254	2.284	2.337/2.428	2.302/2.312
M(1)-C(3)/M(1)-C'(3)	2.613	2.538	2.515	3.087/3.146	2.695/2.772	2.623	2.540	2.589	2.855/3.129	2.425/2.452
M(1)-C(4)/M(1)-C'(4)	3.279	3.166	3.149	-	3.319/3.374	3.300	3.177	3.237	-	3.193/3.212
M(1)-C(5)/M(1)-C'(5)	3.587	3.454	3.438	-	-	3.612	3.471	3.533	-	-
M(1)-C(6)/M(1)-C'(6)	3.279	3.166	3.149	-	-	3.300	3.177	3.237	-	-
M(2)-C(1)/M(2)-C'(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.437/2.448
M(2)-C(5)/M(2)-C'(5)	3.550	3.432	3.449	3.268/3.309	3.184/3.182	3.618	3.470	3.536	3.276/3.718	3.063/3.053
M(2)-C(6)/M(2)-C'(6)	3.001	2.912	2.913	2.450/2.501	2.388/2.410	3.043	2.936	2.990	2.446/2.841	2.400/2.357
M(2)-C(7)/M(2)-C'(7)	2.316	2.298	2.257	2.232/2.236	2.262/2.262	2.326	2.307	2.327	2.507/2.358	2.948/2.817
M(2)-C(8)/M(2)-C'(8)	2.316	2.298	2.257	2.841/2.824	2.930/2.882	2.326	2.307	2.327	-	-
M(2)-C(9)/M(2)-C'(9)	3.001	2.912	2.913	-	-	3.043	2.936	2.990	-	-
M(2)-C(10)/M(2)-C'(10)	3.550	3.432	3.449	-	-	3.618	3.470	3.536	-	-
M(3)-C(1)/M(3)-C'(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M(3)-C(8)/M(3)-C'(8)	-	-	-	2.381/2.381	2.399/2.485	-	-	-	2.944/2.648	2.893/2.825
M(3)-C(9)/M(3)-C'(9)	3.279	3.166	3.149	2.332/2.307	2.368/2.343	3.300	3.177	3.237	2.345/2.269	2.394/2.380
M(3)-C(10)/M(3)-C'(10)	3.587	3.454	3.438	-	3.178/3.141	3.612	3.471	3.533	2.419/2.673	2.520/2.581
M(3)-C(11)/M(3)-C'(11)	3.279	3.166	3.149	-	-	3.300	3.177	3.237	-	-
M(3)-C(12)/M(3)-C'(12)	2.613	2.538	2.515	-	-	2.623	2.540	2.589	-	-
M(3)-C(13)/M(3)-C'(13)	2.245	2.251	2.219	-	-	2.257	2.254	2.284	-	-
M(3)-C(14)/M(3)-C'(14)	2.613	2.538	2.515	2.697/2.635	-	2.623	2.540	2.589	-	-
M(4)-C(4)/M(4)-C'(4)	3.001	2.912	2.913	-	-	3.043	2.936	2.990	-	-
M(4)-C(5)/M(4)-C'(5)	3.550	3.432	3.449	-	-	3.618	3.470	3.536	-	-
M(4)-C(10)/M(4)-C'(10)	3.550	3.432	3.449	-	-	3.618	3.470	3.536	-	-
M(4)-C(11)/M(4)-C'(11)	3.001	2.912	2.913	-	-	3.043	2.936	2.990	-	-
M(4)-C(12)/M(4)-C'(12)	-	-	-	-	2.464/2.394	-	-	-	-	2.467/2.500
M(4)-C(13)/M(4)-C'(13)	-	-	-	2.249/2.260	2.234/2.225	-	-	-	2.483/2.581	2.341/2.324
M(4)-C(14)/M(4)-C'(14)	-	-	-	2.495/2.556	2.682/2.779	-	-	-	2.395/2.427	-
M(4)-C(15)/M(4)-C'(15)	2.316	2.298	2.257	-	-	2.326	2.307	2.327	-	-
M(4)-C(16)/M(4)-C'(16)	2.316	2.298	2.257	-	-	2.326	2.307	2.327	-	-
M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub>	-	-	-	138	134	-	-	-	101	116
M <sub>2</sub> -M <sub>1</sub> -M <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	-	-	-	144	132	-	-	-	150	161
M <sub>3</sub> -M <sub>4</sub> -M <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

# **ANNEXE 03**

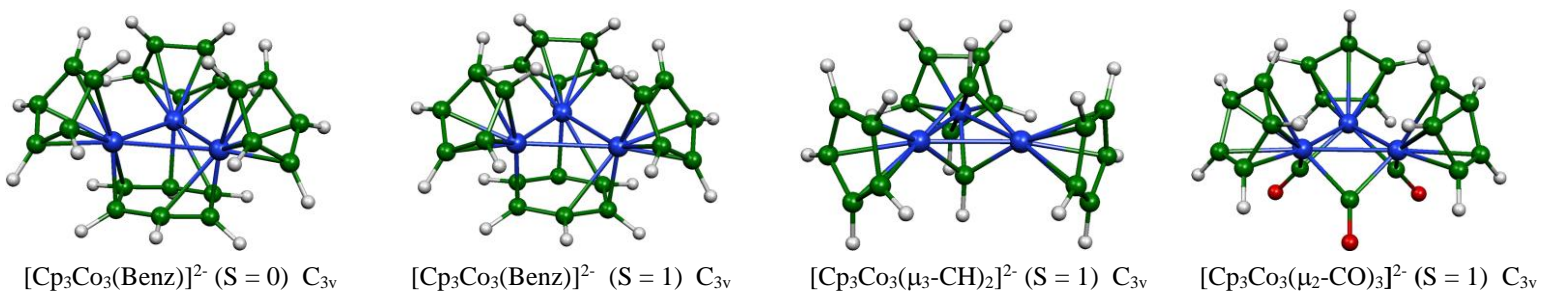
## **Figures**



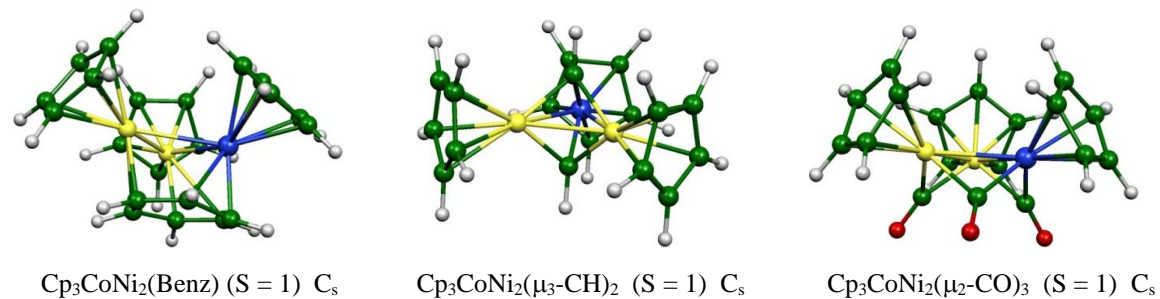
**Figure 1.** Les géométries optimisées pour  $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Benz})$ ,  $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-CO})_3$ .



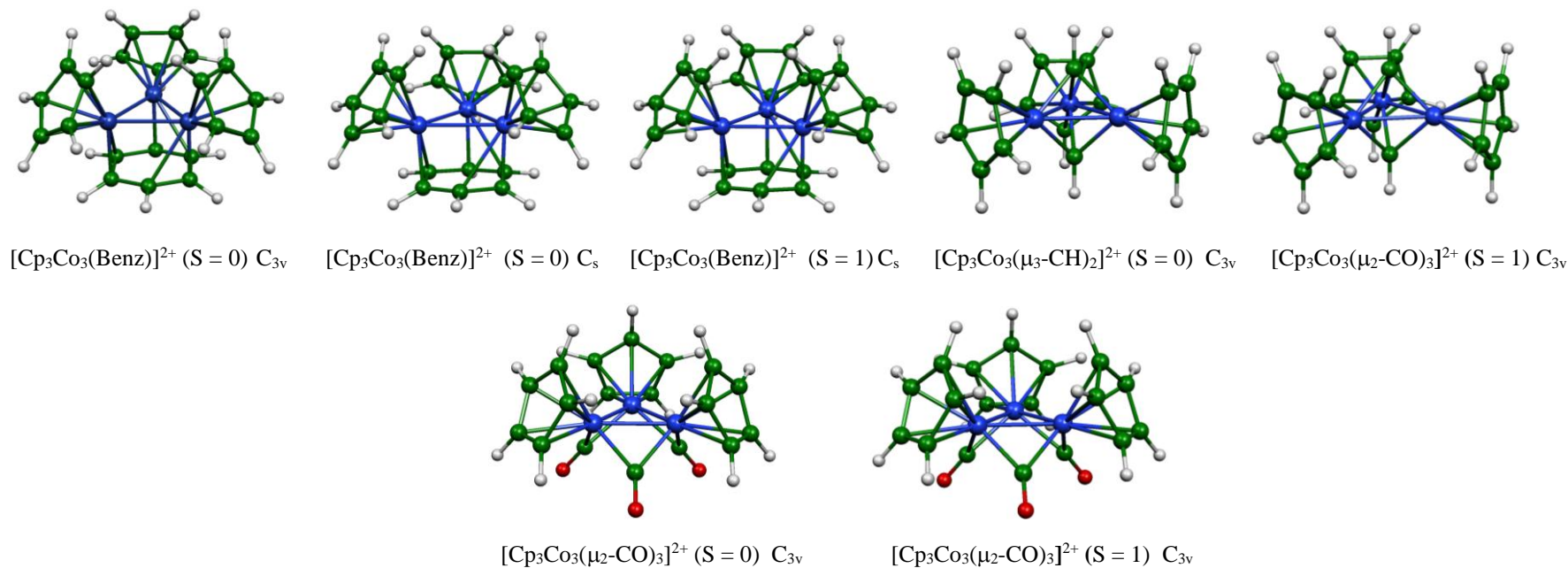
**Figure 2.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Benz})]^+$ ,  $[(\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CH})_2)]^+$  et  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$ .



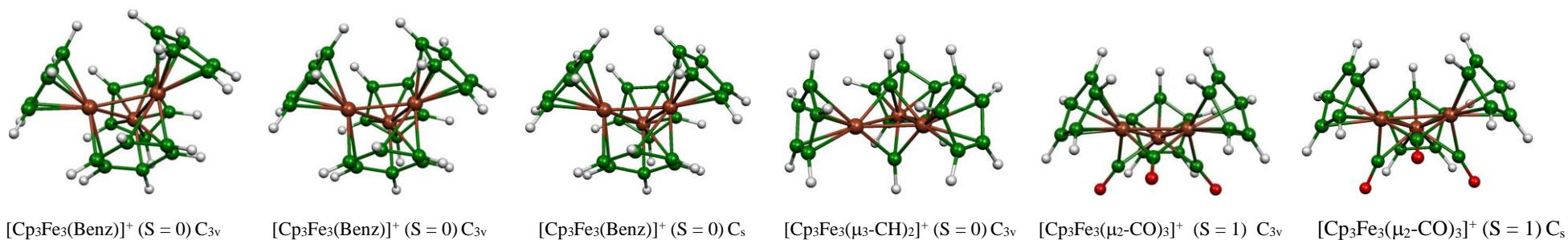
**Figure 3.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Benz})]^{2-}$ ,  $[(\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CH})_2)]^{2-}$  et  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2-}$ .



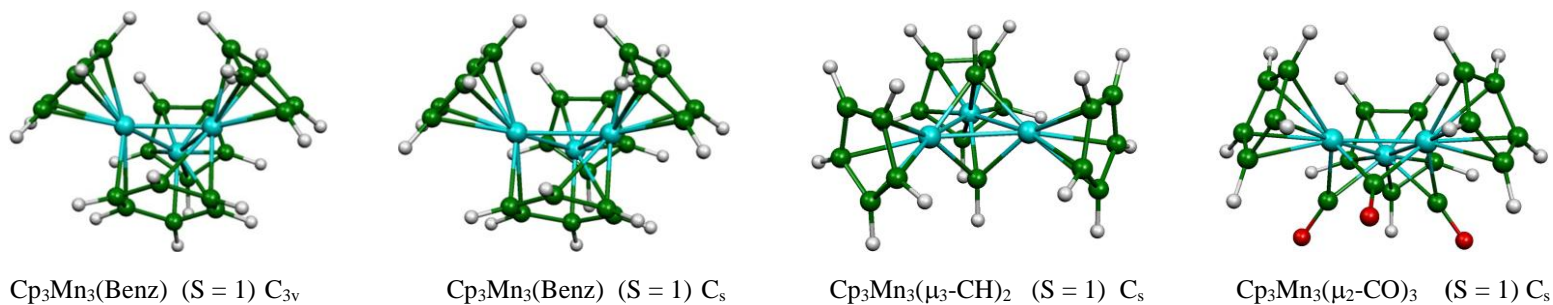
**Figure 4.** Les géométries optimisées pour  $\text{Cp}_3\text{CoNi}_2(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz})$ ,  $\text{Cp}_3\text{CoNi}_2(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $\text{Cp}_3\text{CoNi}_2(\mu_2\text{-CO})_3$ .



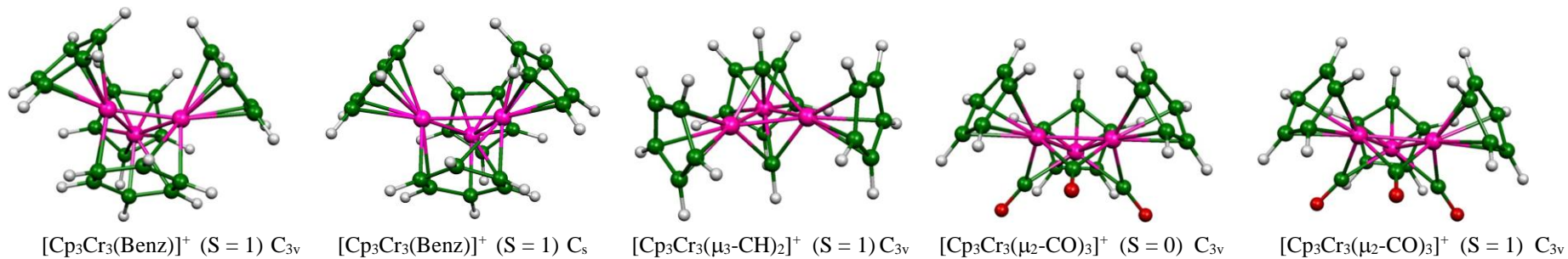
**Figure 5.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz})]^{2+}$ ,  $[(\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CH})_2)]^{2+}$  et  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^{2+}$ .



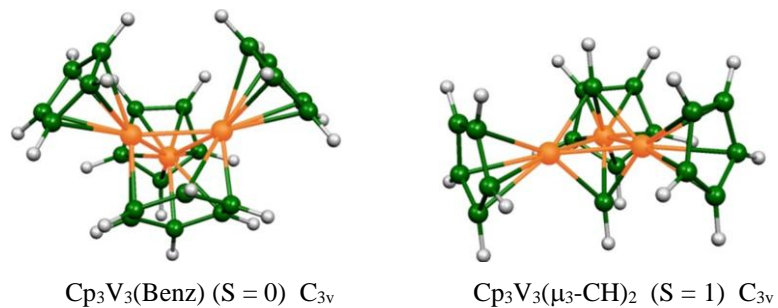
**Figure 6.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz})]^+$ ,  $[(\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CH})_2)^+]$  et  $[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$ .



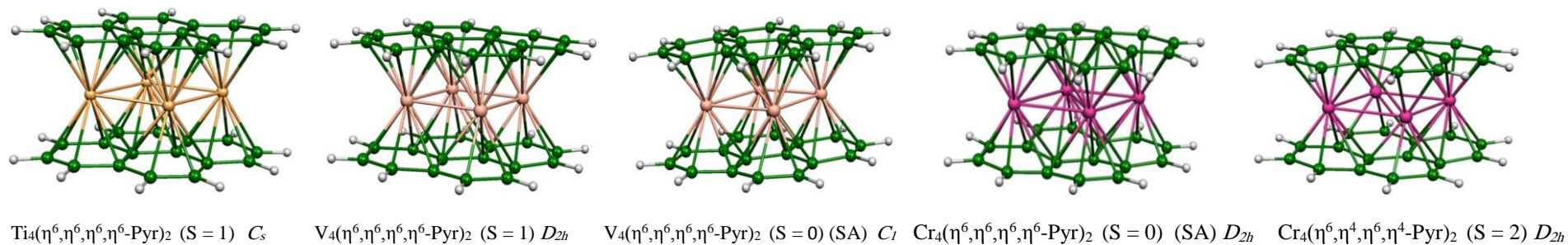
**Figure 7.** Les géométries optimisées pour  $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz})$ ,  $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu_3\text{-CH})_2$  et  $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\mu_2\text{-CO})_3$ .



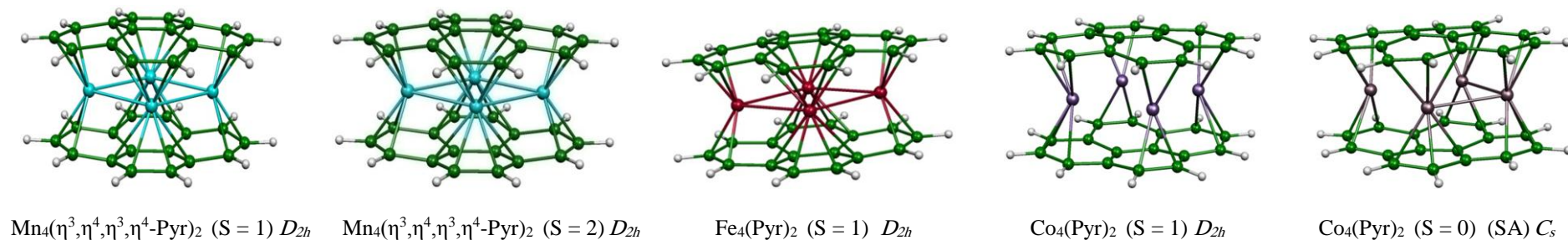
**Figure 8.** Les géométries optimisées pour  $[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz})]^+$ ,  $[(\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-CH})_2)^+]$  et  $[\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu_2\text{-CO})_3]^+$ .



**Figure 9.** Les géométries optimisées pour  $\text{Cp}_3\text{V}_3(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Benz})$  et  $\text{Cp}_3\text{V}_3(\mu_3\text{-CH})_2$ .



**Figure 10.** Les géométries optimisées pour  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$  et  $\text{Cr}$ ).



**Figure 11.** Les géométries optimisées pour  $\text{M}_4(\text{Pyr})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$  et  $\text{Co}$ ).

**Résumé**

**(Français, Anglais et Arabe)**

## Résumé

Les paramètres géométriques, les structures et les propriétés électroniques d'une série de clusters inorganiques triangulaires de métaux de transition sont étudiés au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité. La série étudiés montre que le compte électronique de configuration à couche fermée le plus favorisée est de 48 EVM. La déficience en électrons pour les espèces ayant un  $EVM \leq 48$  est compensée par des liaisons simples ou multiples métal-métal selon la nature des métaux. Pour les espèces ayant un  $EVM \geq 48$ , les distances métal-métal sont allongées à cause de l'occupation, par deux électrons, de niveaux antiliants. Cette étude a montré que la communication dépend de la liaison avec les ligands et leurs orbitales frontières, de la nature des centres métalliques et leurs états d'oxydation. Les systèmes de formule générale  $M_4(\text{Pyr})_2$  pour les métaux de transition, ont fait l'objet d'une analyse théorique. Le ligand pyrène peut se lier au métal à travers un mode de coordination de  $\eta^2$  à  $\eta^6$ , en accord avec le comptage électronique et la nature du métal, montrant sa capacité à s'adapter à la demande électronique du métal. La chimie des complexes tétranucléaires, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auquel les structures fiables et non fiables sont confirmées par les valeurs de contamination de spin.

Vu l'intérêt crucial que présentent les chaînes dicationiques d'atomes du groupe  $d^{10}$  sandwichées entre des hydrocarbures insaturés en électrique et dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et d'en déduire leurs changements structurales lors de l'oxydation, nous nous sommes intéressés à l'étude de cette famille qui est encore plus riche que ce que l'on constate au vu des données expérimentales. L'état fondamental est un singulet, quel que soit état d'oxydation, avec des liaisons simples métal-métal sur les quatre centres métalliques dans les complexes dicationiques. Dans les complexes tétracationiques, la rupture de la liaison interne métal-métal est observée, ceci a pu être expliqué par la perte de deux électrons d'une OM très basse en énergie et devient une OM vacante très haute en énergie.

**Mots clés:** Fonctionnelle de la densité, Clusters triangulaires, Complexes sandwiches, Liaisons métal- métal, Analyse NBO, Structures électroniques.

## Abstract

The geometric parameters, structures and electronic properties of a series of triangular inorganic transition metal clusters with different ligands, are studied by means of the density functional theory. The studied series show that the most favored closed-shell configuration electronic account is 48 MVE. The electron deficiency for species with an  $MVE \leq 48$  is compensated by simple or multiple metal-metal bonds depending to the nature of the metals. For species with  $MVE \geq 48$ , metal-metal distances are lengthened due to the two-electron occupation of an antibinding levels. This study has shown that communication depends on the binding with ligands and their frontier orbital's, the nature of the metal centers and their oxidation state. Systems of the general formula  $M_4(\text{Pyr})_2$  for the transition metals, have been the subject of a theoretical analysis. The pyrene ligand can bind to the metal through  $\eta^2$  to  $\eta^6$  coordination mode, in agreement with the electron count and the nature of the metal, showing its ability to adapt itself to the electronic demand of the metal. The chemistry of tetranuclear complexes allows a large number of electronic accounts, with or without metal-metal bond, in which the reliable and unreliable structures are confirmed by spin contamination values.

Given the critical interest that have dicationic chains of d10 group atoms sandwiched between unsaturated hydrocarbons and in order to understand the relation between their electronic and geometric structures and to deduce their structural changes during oxidation, we were interested in studying of this family that is also richer which we observe in the experimental data. The ground state is a singlet, whatever the oxidation state, with simple M-M bonds on the four metal centers in dicationic complexes. In tetracationic complexes, the breaking of the inner metal-metal bond is observed; this could be explained by the loss of two electrons of very low occupied MO and becomes a vacant one very high in energy.

**Keywords:** Functional Density, Triangular clusters, Sandwich complexes, Metal-metal bonds, NBO analysis, Electronic structures.

## الملخص:

تمت دراسة المعلمات الهندسية، البنيات و الخصائص الالكترونية لسلسلة من الكليسترات اللاعضوية، ثلاثية السطوح و ذات ذرات معدنية انتقالية مرتبطة بمخالب مختلفة بواسطة نظرية الكثافة الالكترونية. بينت السلسلة المدروسة أن الإحصاء الالكتروني يفضل العدد الكلي 48 إلكترون (EVM) للتكوينات الالكترونية للطبقة المغلقة. في حين يتم تعويض النقص الالكتروني لكليسترات لها عدد كلي (EVM)  $\geq 48$  بروابط أحادية أو متعددة بين المعادن تبعا لطبيعة المعدن. في الكليسترات التي تملك عدد كلي (EVM)  $\geq 48$ , يزداد طول الروابط بين المعادن بسبب إضافة إلكترونين إلى مستوى غير رابط. كما أظهرت الدراسة النظرية أن طرق الربط التناسقي بين المخالب ومراكز الذرات المعدنية يتعلق بالمدارات المجاورة للمخالب وحالتها التاكسدية. البنية العامة  $M_4(PyT)_2$  هي هدف التحليل النظري حيث يمكن لمخالب برين (pyrène) ربط المعادن من خلال وضع تنسيق  $\eta^2$  إلى  $\eta^6$  وفقا لعدد الإلكترونات و طبيعة المعدن التي تبين قدرتها على تكييف نفسها مع الطلب الالكتروني للمعدن. سمحت دراسة كيمياء المعقدات رباعية النواة (tétranucléaires) بالتعرف على أكبر عدد ممكن للإعدادات الالكترونية (EVM)، بوجود روابط وعدم وجودها، حيث أكدت البنيات الموثقة وغير الموثقة بقيم اختلاط اللف الذاتي.

نظرا للأهمية الحاسمة للسلاسل ثنائية العدد التاكسدي (dicationiques) لمجموعة المعادن  $d^{10}$  التي تقع بين الهيدروكربونات غير المشبعة في الكهرباء ومن أجل فهم العلاقة بين هياكلها الالكترونية والهندسية واستنتاج التغيرات الهيكلية خلال الأكسدة، قمنا بدراسة هذه العائلة حيث أنها أكثر ثراء من النتائج التجريبية. ظهرت الحالة الأحادية على أنها حالة أساسية أيا كانت حالة الأكسدة. كما لاحظنا في المعقدات رباعية العدد التاكسدي (tétracationiques)، انكسار الرابطة الداخلية بين المعادن، و يمكن تفسير ذلك على أنه فقدان إلكترونين من مدار جزيئي ممتلئ ذو الطاقة منخفضة جدا في حين أصبح مدارا فارغا له الطاقة العالية.

**الكلمات الدالة:** دالة الكثافة، الكليسترات ثلاثية السطوح، المعقدات السندويشية، الروابط معدن-معدن، التحليل NBO، الهياكل الالكترونية.