



République Algérienne Démocratique et populaire

Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

Faculté des Sciences Exacte et Sciences de la Nature et de La vie



Département Des Sciences de la Matière

N° d'ordre : /2023

Thèse de doctorat

Pour l'obtention du diplôme de doctorat 3^{ème} cycle LMD en chimie

Option : Chimie théorique

Propriétés structurales, électroniques et photochimiques de complexes de métaux de transition : étude théorique en méthode DFT

Présentée Par : Zerizer Mohamed Amine

Sous la direction du : Pr. B. Zouchoune

Soutenu le : 16/01/2024

Devant le jury de soutenance suivant :

Mr. Zaiter Abdallah	M.C.A.	Université Oum El-Bouaghi	Président
Mr. Messaoudi Abdelatif	Prof.	Université Batna 1	Examineur
Mr. Mirazig Hocine	Prof.	Université Constantine 1	Examineur
Mr. Zouchoune Bachir	Prof.	Université Oum El-Bouaghi	Rapporteur
Mr.Zendaoui Saber Mustafa	M.C.A.	Université Oum El-Bouaghi	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents

A toute ma famille

A mes chers amis et collègues

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale – URCHEMS- de l'université des frères Mentouri-Constantine 1, dirigée par Monsieur le Professeur Hocine Merazig, au sein du groupe de Chimie Théorique et Modélisation (responsable : Professeur Bachir ZOUCOUNE)

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à moi, ainsi que pour leurs commentaires que je recevrai avec gratitude.

Je souhaite exprimer ma gratitude particulière envers le Professeur Bachir ZOUCOUNE, mon directeur de thèse, pour ses encouragements, ses conseils précieux et sa disponibilité qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Mr. Abdallah ZAÏTER de Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, de m'avoir honoré par la présidence du jury d'examen de ma thèse.

Je remercie vivement le Professeur Hocine MIRAZIG de l'Université de Constantine I, de m'avoir accueilli au sein de l'unité de recherche CHEMS de l'université de Constantine I dont il est directeur, et pour avoir accepté de juger le travail présenté dans ce manuscrit.

Je remercie vivement Mr. Messaoudi ABDELATIF d'avoir accepté de juger le travail présenté dans ce manuscrit.

Aussi, je remercie vivement Mr. Saber ZENDAOUI d'avoir accepté de juger le travail présenté dans ce manuscrit.

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

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

Sommaire

Introduction général	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : les méthodes de chimie quantique

Partie A

1. Introduction :.....	3
2. modèles et approximations de chimie quantique :.....	4
2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :.....	4
2.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater :.....	4
2.3 Le principe variationnel :	5
2.4 Les équations Hartree-Fock :.....	5
2.5 Méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) :.....	6
2.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :.....	7
2.5.2 Méthode de Kohn-Sham :	8
2.5.3 Approximation de la densité locale (LDA).....	9
2.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :	9
2.5.5 Fonctionnelle hybride :	10
3. Les descripteurs de réactivité locale	10
4. L'énergie de Décomposition (EDA) :.....	11
Décompte électronique dans les complexes	14
1. Décompte électronique dans les complexes :	14
1.1. Introduction :	14
1.2. Le Principe de la Couche Fermée (Closed-Shell Requirement Principle) :.....	14
1.3. Approche orbitale de complexe ML_n :.....	15
1.4. La Règle des 18 Électrons	16
1. Introduction :.....	20
2. Détails de calculs :	22
3. Les complexes de type (Arène)([M](Cp),(CO)₃) :	23
3.1. Les complexes de type (Ben)([V-Ti](Cp) et [Mn-Cr](CO)₃) :.....	23
3.2. Les complexes de type (naph)([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃)	26
3.3. Les complexes de type (Ant)([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃)	28
3.4. Les complexes de type Chry([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃)	32
3.5. Les complexes de type (pyr)([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃) :	35
3.6. Les complexes de type (Coron)([V-Ti](Cp) et [Mn-Cr](CO)₃) :.....	38
4. Analyse de la décomposition de l'Énergie :	42

5. La HOMA :	50
6. Descripteurs de réactivité locale :	53
7. Conclusion :	58
8. Références	59
1. Introduction :	65
2. Détails de calculs :	66
3. Résultats et discussion :	67
3.1. Les dérivés à triple decker de ruthenium :	68
3.2 Les dérivés à triple decker de fer :	73
3.3. Analyse de liaison entre (M'Cp)₂(C₄Sn) et (M'Cp)₂(C₄Sn)(R)	76
4. Conclusion :	88
5. Référence :	89
1. Introduction :	96
2. Résultats et discussion :	98
2.1 Les structures moléculaires optimales :	101
2.2. Etude spectrale en méthode TD-DFT	102
Propriétés spectroscopiques d'absorption UV-Visible	103
Spectroscopie d'émission :	106
3. Conclusion :	111
4. Référence	112
Résumé:	123

Table des figures

Figure 1: Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 électrons.....	14
Figure 2: Diagramme simplifié des interactions des orbitales atomiques d'un centre métallique et les n ligands qui l'entourent.	16
Figure 3: Types de coordination et leurs notations.....	17
Figure 4: Structures optimisées des complexes $[(Ben)V-Cp]$, $[(Ben)Mn-Cp]$ et $[(ben)]Ti-(CO)_3$,	23
Figure 5: Structures optimisées des complexes $[(Naph)V-Cp]$, $[(Naph)Mn-Cp]$ et $[(Naph)Ti-(CO)_3]$, $[(Naph)Cr-(CO)_3]$. Les énergies relatives $\Delta E1$ et $\Delta E2$ obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.....	26
Figure 6: Structures optimisées des complexes $[(Ant)V-Cp]$, $[(Ant)Mn-Cp]$ et $[(CO)_3Ti(Ant)]$, $[(CO)_3Cr(Ant)]$. Les énergies relatives $\Delta E1$ et $\Delta E2$ obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.....	28
Figure 7: Structures optimisées des complexes de configuration A et B $[(Chry)V-Cp]$, $[(Chry)Mn-Cp]$ et $[(Chry)Ti-(CO)_3]$, $[(Chry)Cr-(CO)_3]$. Les énergies relatives $\Delta E1$ et $\Delta E2$ obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.	32
Figure 8: Structures optimisées des complexes de configuration A et B $[(Pyr)V-Cp]$, $[(Pyr)Mn-Cp]$ et $[(Pyr)Ti-(CO)_3]$, $[(Pyr)Cr-(CO)_3]$. Les énergies relatives $\Delta E1$ et $\Delta E2$ obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.	35
Figure 9: Structures optimisées des complexes de conformation A et B $[(Coron)V-Cp]$, $[(Coron)Mn-Cp]$ et $[(Coron)Ti-(CO)_3]$, $[(Coron)Cr-(CO)_3]$. Les énergies relatives $\Delta E1$ et $\Delta E2$ obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.	39
Figure 10: Evolution de l'énergie d'interaction ΔE_{int} (kcal/mol) obtenue entre (HPA) et les fragments V-Cp, Mn-Cp, Ti(CO) ₃ , Cr-(CO) ₃	44
Figure 11: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(Ben)(V-Cp)\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (Ben)(V-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr ³).	46
Figure 12: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(Ben)(Ti-(CO)_3)\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (Ben)(Ti-(CO) ₃). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr ³).	47
Figure 13: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(Benz)(Cr-CO_3)\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (Benz)(V-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr ³)	48
Figure 14: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(Ben)(Mn-Cp)\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (Ben)(Mn-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr ³).	49
Figure 15: L'évolution de La Homa obtenu entre [(HPA) et les fragments V-Cp, Mn-Cp, Ti-(CO) ₃ , Cr-(CO) ₃	52
Figure 16: Graphiques d'isosurface de Fukui pour l'attaque nucléophile f_k^+ (à gauche) et l'attaque électrophile f_k^- (à droite) et des valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui.	54
Figure 17: Graphiques d'isosurface de Fukui pour l'attaque nucléophile f_k^+ (à gauche) et l'attaque électrophile f_k^- (à droite) et des valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui.	56
Figure 18: Graphiques d'isosurface de Fukui pour l'attaque nucléophile f_k^+ (à gauche) et l'attaque électrophile f_k^- (à droite) et des valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui.	58
Figure 19: Orbitales frontières (FMOs) de Mo(CO) ₅ , MnCp(CO) ₂ et CoCp(CO) des fragments métalliques 16-MVE. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr ³).	66

Figure 20: Structures optimisées par BP86 pour les complexes (RuCp) ₂ (C ₄ Sn) pour R = Mo(CO) ₅ , MnCp(CO) ₂ et CoCp(CO), respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE1 (BP86) et ΔE2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.....	71
Figure 21: Structures optimisées par BP86 pour les complexes Fe(Cp) ₂ (C ₄ Sn) pour R = Mo(CO) ₅ , MnCp(CO) ₂ et CoCp(CO), respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE1 (BP86) et ΔE2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.....	74
Figure 22: L'évolution des énergies d'interaction ΔE _{int} (kcal/mol) obtenues entre les fragments [(FeCp) ₂ (C ₄ Sn)] et Mo(CO) ₅ , MnCp(CO) ₂ et CoCp(CO).....	78
Figure 23: . MO diagram for {(RuCp) ₂ (C ₄ Sn)[CoCp(CO)]} (Ru-3(S)) obtained by interactions between (RuCp) ₂ (C ₄ Sn) (left side) and [CoCp(CO)] (right side) fragments. The populations of frontier orbitals are given in parentheses. FMO contour values are ±0.06 (e/bohr ³).....	80
Figure 24: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour {(RuCp) ₂ (C ₄ Sn)[MnCp(CO) ₂] (Ru-2(S)) obtenu par les interactions entre les fragments (RuCp) ₂ (C ₄ Sn) (côté gauche) et [MnCp(CO) ₂] (côté droit). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de ±0,06 (e/Bohr ³).....	81
Figure 25: . Diagramme MO pour {(RuCp) ₂ (C ₄ Sn)[Mo(CO) ₅] (Ru-1(S)) obtenu par des interactions entre les fragments (RuCp) ₂ (C ₄ Sn) (côté gauche) et [Mo(CO) ₅] (côté droit). Les populations des orbitales frontalières sont indiquées entre parenthèses. Les valeurs des contours FMO sont de ±0.06 (e/bohr ³).....	82
Figure 26: L'évolution des énergies d'interaction ΔE _{int} (kcal/mol) obtenues entre [(FeCp) ₂ (C ₄ Sn)] et les fragments Mo(CO) ₅ , MnCp(CO) ₂ et CoCp(CO).....	86
Figure 27: La numérotation des atomes (a), la géométrie optimisée du ligand de pyrène libre avec les longueurs de liaison en Ångströms (b)	98
Figure 28: Diagrammes de Kohn-Sham obtenus par BP86 pour le (pyr)neutre déformé(a) et le (pyr)-2plan (b) de symétries C ₁ et D _{2h} , respectivement	99
Figure 29: Structures optimisées par BP86,B3LYP* pour les complexes ((NHC)M(alcyne) ₄ (pyr) (M = Cu, Ag, Au) respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE1 (BP86) et ΔE2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.	102
Figure 30: Spectre d'absorption théorique du composé Au ₄ R dans les 3 solvants CH ₂ Cl ₂ , DMSO et THF.	103
Figure 31: Les transitions HOMO-1→LUMO et HOMO→LUMO+1 pour Au ₄ R dans CH ₂ Cl ₂ ..	105
Figure 32: Spectres d'absorptions théoriques des complexes Au ₄ R, Ag ₄ R et Cu ₄ R dans le solvant CH ₂ Cl ₂	106
Figure 33: La transition HOMO→LUMO pour Au ₄ R dans CH ₂ Cl ₂	107
Figure 34: Spectre d'absorption théorique du composé Au ₄ R dans les 3 solvants CH ₂ Cl ₂ , DMSO et THF.	108
Figure 35: Spectre d'absorption théorique des composés Au ₄ R, Ag ₄ R et Cu ₄ R dans CH ₂ Cl ₂	109
Figure 36: Diagramme des OM frontières des complexes étudiés, Au ₄ R (à gauche), Ag ₄ R (au milieu) et Cu ₄ R (à droite).....	110

Liste des tableaux

Tableau 1: les deux grandes classes des ligands selon leurs électrons cédés.	17
Tableau 2: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Ben})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Ben})\text{Mn-Cp}]$, $[(\text{Ben})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Ben})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	25
Tableau 3: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Naph})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Naph})\text{Mn-Cp}]$, $[(\text{Naph})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Naph})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	27
Tableau 4: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Ant})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Ant})\text{Mn-Cp}]$, isomères de conformation syn(A),(B).....	30
Tableau 5: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Ant})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Ant})\text{Cr}(\text{CO})_3]$. isomères de conformation syn(A),(B)	31
Tableau 6: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Chry})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Chry})\text{Cr}(\text{CO})_3]$. isomères de conformation syn(A), (B)	33
Tableau 7: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Chry})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Chry})\text{Mn-Cp}]$, isomères de conformation syn(A),(B).....	34
Tableau 8: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Pyr})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Pyr})\text{Mn-Cp}]$, isomères de conformation syn(A),(B).....	36
Tableau 9: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Pyr})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Pyr})\text{Mn-Cp}]$, isomères de conformation syn(A),(B).....	37
Tableau 10: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Coron})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Coron})\text{Mn-Cp}]$, isomères de conformation syn(A),(B).....	40
Tableau 11: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Coron})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Coron})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ isomères de conformation A et B	41
Tableau 12: Décomposition de l'énergie en (kcal/mol) des fonctionnels B3LYP obtenue par les interactions entre (HPA) et R (R = (V-Cp), (Mn-Cp) ₂ et (Ti-CO ₃) (Cr-CO ₃)). Les occupations orbitales σ et π calculées du fragment après interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) en pourcentage dans le composant ΔE_{orb} sont pour la fonctionnelle B3LYP."	43
Tableau 13: Des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(\text{HPA})(\text{V-Cp})\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (HPA)(V-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr ³).	45
Tableau 14: valeur de la Homa obtenu entre [(HPA) et les fragments V-Cp, Mn-Cp, Ti(CO) ₃ , Cr(CO) ₃	51
Tableau 15: Données calculées sélectionnées pour les complexes $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$ obtenues par la méthode BP86. Écart HOMO-LUMO en (eV) et en (kcal/mol), et distances de liaison en (Å).	70
Tableau 16: Données calculées sélectionnées pour les complexes $(\text{FeCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$ obtenues par la méthode BP86. Écart HOMO-LUMO en (eV) et en (kcal/mol), et distances de liaison en (Å).	75
Tableau 17: : Les occupations des orbitales σ et π calculées pour le fragment $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ après interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) ainsi que leurs pourcentages dans la composante ΔE_{orb} sont données pour le fonctionnel BP86	77
Tableau 18: Décomposition de l'énergie (en kcal/mol) des fonctionnels BP86 et B3LYP* obtenue par les interactions entre $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et R (R = Mo(CO) ₅ , MnCp(CO) ₂ et CoCp(CO)). Les occupations orbitales σ et π calculées pour le fragment $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ après interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) ainsi que leurs pourcentages dans la composante ΔE_{orb} sont données pour le fonctionnel BP86	86
Tableau 19: Données calculées sélectionnées pour les complexes $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$ (R = Cr(CO) ₅ et W(CO) ₅) obtenues par les méthodes BP86 et B3LYP*. Gaps HOMO-LUMO en (eV), en (kcal/mol) et distances de liaison en (Å).....	87

Tableau 20: Principales données calculées des Structures optimisées par la fonctionnelle BP86,B3lyp* pour les complexes $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE1 (BP86) et ΔE2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.....	100
Tableau 21: Longueurs d'onde d'absorption théoriques et force d'oscillateur (f) ainsi que la composition de l'excitation du calcul TD-DFT calculés au niveau PBE0/TZP du complexe Au4R dans CH ₂ Cl ₂ , DMSO et THF	104
Tableau 22: Longueurs d'onde d'absorption théoriques et force d'oscillateur (f) ainsi que la composition de l'excitation du calcul TD-DFT calculés au niveau PBE0/TZP des complexes AuR ₄ , AgR ₄ et CuR ₄ dans CH ₂ Cl ₂	106
Tableau 23: Longueurs d'onde d'émission théoriques et force d'oscillateur (f) ainsi que les transitions du calcul TD-DFT calculés au niveau PBE0/TZP du complexe Au4R dans CH ₂ Cl ₂ , DMSO et THF.....	108
Tableau 24: Longueurs d'onde d'émission théoriques et force de l'oscillateur (f) ainsi que les transitions obtenues par TD-DFT au niveau PBE0/TZP des composés Au ₄ R, Ag ₄ R et Cu ₄ R dans CH ₂ Cl ₂	109

Table des schema

Schema 1: Différentes formes des fragments ML3 tels que Cp-, (CO)3 avec les métaux V,Ti,Mn,Cr	21
Schema 2: Différentes formes Des HPA tels que Ben, Napht, Ant, Chry, Pyr, Coron avec les deux postions A,B.....	21
Schema 3: Différentes formes de complexes à triple étage contenant des cycles à cinq ou six chaînons et des groupes ML3 tels que Cp- , (CO)3 ou Bz.....	66
Schema 4: Numérotation des atomes adoptée dans l'ensemble de l'article pour les complexes (M'Cp)2(C4Sn) (M'= Fe, Ru et R = Cr(CO)5, Mo(CO)5, W(CO)5, MnCp(CO)2 et CoCp(CO))...68	68
Schema 5: La rétro-donation π entre les orbitales de type d'occupées de (RuCp)2 et les fragments C4Sn vacants. Les valeurs entre parenthèses sont relatives aux populations des orbitales après les interactions. Les valeurs des contours orbitaux sont de $\pm 0,06$ (e/ Bohr ³).	85
Schema 6: La rétro-donation π entre les orbitales de type d occupées de Mo(CO)5, MnCp(CO)2 et CoCp(CO) et les fragments vides de C4Sn. Les valeurs entre parenthèses sont relatives aux populations des orbitales après les interactions. Les valeurs des contours orbitaux sont de ± 0.06 (e/Bohr ³).....	85
Schema 7: Numérotation des atomes adoptée dans l'ensemble de l'article pour les complexes [(NHC)M(alcyne)]4(pyr) (M = Cu, Ag, Au).	97

Abbreviations:

ADF	Amsterdam Density Functional
DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
NTE	Nombre Total d'Electrons
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr
BP86	Becke Perdew 86
OPBE0	mixes the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)

Introduction générale

L'exploration des complexes de métaux de transition, avec l'utilisation de méthodes telles que la DFT (Density Functional Theory), revêt une importance particulière en raison de leur rôle fondamental dans diverses réactions chimiques. Ces réactions ne se limitent pas seulement aux processus biologiques, catalytiques ou industriels, mais englobent également des domaines cruciaux tels que la catalyse homogène, la synthèse organique, la pharmacologie, et la compréhension approfondie des processus biologiques essentiels. L'étude théorique et computationnel offre une perspective avancée pour analyser et comprendre les propriétés électroniques et structurales de ces complexes, contribuant ainsi à l'approfondissement de nos connaissances sur leur comportement réactionnel dans des contextes variés.

L'une des caractéristiques les plus fascinantes des complexes de métaux de transition est leur capacité à afficher une grande diversité de structures et de propriétés. Cette diversité est due à la possibilité d'une coordination variable des ligands autour du métal central, ainsi qu'à la flexibilité des électrons de valence des métaux de transition. Les avancées dans les techniques de caractérisation, telles que la spectroscopie et la cristallographie, ont permis d'explorer en détail ces structures complexes.

Dans ce travail, notre intérêt s'est porté sur les calculs des énergies de liaison à l'aide de la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité), qui présente de nombreux avantages tels que la rapidité, l'absence d'hypothèses préalables au calcul, ainsi qu'un bon accord avec l'expérience pour de nombreux composés. Étant donné que les résultats exposés dans ce manuscrit reposent principalement sur cette méthode, notamment dans le contexte de la chimie des complexes de métaux de transition, le premier chapitre de notre travail se consacre, dans sa première partie, aux fondements de cette méthode. En revanche, la deuxième partie est consacrée à un rappel des règles de comptage électroniques, notamment la règle des dix-huit électrons, qui régit la plupart des cas des complexes organométalliques.

Le deuxième chapitre de cette étude est dédié à une analyse théorique approfondie, réalisée à l'aide de la méthode DFT, sur des séries de complexes, à la fois réels et hypothétiques, de la forme $[M(CO)_3]$ arène et $[M(Cp)]$ arène, impliquant différents métaux de transition tels que $[M = Ti, V, Cr, Mn]$

La chimie des complexes des HPA offre une grande variété de comptes électroniques (NTE = nombre total d'électrons) avec des valeurs de EVM égales à 16, 18 électrons. Par ailleurs, la chimie de coordination se révèle particulièrement intéressante en raison de la flexibilité de ce ligand et de sa capacité à s'adapter aux besoins électroniques des métaux grâce à divers modes de coordination originaux. Le troisième chapitre sera consacré à la discussion des résultats de nos recherches théoriques portant sur la suppression de la back donation dans les complexes sandwich de type

$[(M'Cp)_2(C_4Sn)](R)$ ($M' = Fe, Ru$ et $R = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, MnCp(CO)_2$ et $CoCp(CO)$). La détermination des géométries optimisées a été réalisée en utilisant différentes méthodes, est l'analyse approfondi de la nature de la liaison dans ces complexes

Le quatrième chapitre abordera la discussion concernant une série de complexes linéaires tétranucléaires $[M(NHC)]_4(\text{pyrène})$ ($M = Cu, Ag, Au$), dans le but de déterminer leur structure électronique, leur mode de liaison, ainsi que l'identification de leurs spectres d'absorption et d'émission.

Chapitre I

Les méthodes de chimie quantique

Partie A

1. Introduction :

Dès l'avènement de la mécanique quantique et son incorporation dans le domaine de la chimie, la compréhension des phénomènes chimiques observés expérimentalement a trouvé refuge auprès des chimistes théoriciens. Ces phénomènes comprennent la réactivité, la stabilité et l'instabilité des complexes organométalliques synthétisés, ainsi que la compréhension l'absorption et l'émission des photons par certaines molécules synthétisées. Dans ce contexte d'étude, les méthodes de chimie quantique sont essentielles pour résoudre les systèmes poly-particules mentionnés, et cela lors de la résolution de l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Dans cette équation, E représente l'énergie du système, Ψ est la fonction d'onde qui peut être étendue à des systèmes à plusieurs particules, H désigne l'opérateur hamiltonien englobant l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, ainsi que les interactions des noyaux, les noyaux et les électrons, et sur les électrons eux-mêmes, étant donné que ces particules chargées interagissent simultanément les unes avec les autres.

Ce chapitre a pour objectif de rafraîchir les notions fondamentales de la chimie quantique. Nous allons explorer différents aspects de la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) en s'affranchissant des limites strictes de ce cadre conceptuel. Cependant, pour cette section en particulier, nous resterons concentrés sur la DFT. Elle exploite largement les fondements de la méthode de Hartree-Fock (HF). De plus, une brève récapitulation de l'approche suivant HF est aussi présentée. Ces fondements nous serviront de base pour aborder la DFT.

Chacune des méthodes présentées dans cette section partage un objectif fondamental : résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette résolution permet de décrire les propriétés électroniques inhérentes au système chimique :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2)$$

Le vecteur x_i regroupe les trois coordonnées spatiales r_i ainsi que les coordonnées de spin s_i de l'électron. Le vecteur R_i représente la coordonnée spatiale du noyau. \hat{H} correspond à l'hamiltonien d'un système moléculaire composé de N électrons et de M noyaux. Il s'agit d'un opérateur qui exprime l'énergie totale intrinsèque au système, en l'absence de tout champ extérieur (en unités atomiques) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_A^M \Delta_A - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Les différents termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique nucléaire, l'interaction électron-noyau de Coulomb, l'interaction noyau-noyau et l'interaction électron-électron dans l'équation (3). La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons demeure inaccessible. Ainsi, les méthodes de chimie quantique s'efforcent d'approximer au mieux cette équation en employant diverses approximations.

2. modèles et approximations de chimie quantique :

2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :

La plus fondamentale parmi celles-ci et partagée par toutes les méthodes exposées dans cette section, postule que les noyaux ont une masse nettement plus élevée, et par conséquent, se déplacent bien plus lentement que les électrons. Cette supposition permet de considérer les noyaux comme quasiment fixes dans l'espace, ce qui rend l'interaction noyau-noyau de Coulomb constante (désignée ci-après par E_{NN}). En conséquence, le calcul de l'énergie totale du système se réduit au calcul de l'énergie associée à ses électrons :

$$E_{TOT} = E_{elec} + E_{NN} \quad (4)$$

Au sein de ce qui suit, nous adoptons une perspective basée sur cette estimation approximative, et nous nous concentrons donc sur l'équation de Schrödinger électronique [2-7].

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

2.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater :

Pour élever le défi de résoudre l'équation de Schrödinger pour un grand nombre d'électrons Hartree à élaboré une méthode décrivant les systèmes complexes en se basant essentiellement sur les électrons et leurs corrélations et en négligeant certaines interactions électroniques. Dans cette approche, les électrons évoluent de manière indépendante et la fonction d'onde globale peut être exprimée comme un produit simple des fonctions d'onde individuelles des électrons, notées :

$$\phi : \Psi(\vec{x} - 1, \vec{x} - 2, \dots, \vec{x} - N) = \phi_1(\vec{x} - 1) \phi_2(\vec{x} - 2) \dots \phi_n(\vec{x} - n) \quad (6)$$

Cette expression est appelée produit de Hartree. Les fonctions ϕ sont connues sous le nom de spin-orbitales et sont obtenues en combinant la fonction spatiale $\phi(\mathbf{r})$ avec la fonction de spin :

$$\sigma(s) : \phi_1(\vec{x}) = \phi_1(\vec{r}) \otimes \sigma(s) \quad (7)$$

Cependant, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas satisfait par cette forme de la fonction d'onde, et par conséquent, Slater a proposé de réécrire le produit de Hartree sous la forme d'un déterminant qui prend en considération le spin et l'exigence d'antisymétrie, connu sous le nom de déterminant de Slater (équation 8) :

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

Dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock, cet article sera éventuellement adopté par les fonctions d'onde.

2.3 Le principe variationnel :

Le principe de variation exprime que l'énergie E_i d'un système chimique, calculé à travers quelque approximation que ce soit, demeure toujours égale ou supérieure à l'énergie exacte E_0 de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = E_i \geq E_0 \quad (9)$$

La qualité d'une fonction d'onde est récompensée en terme de l'énergie inhérente au système qu'elle caractérise : plus l'énergie est minime, plus la fonction d'onde est appropriée. En conséquent, la quête de la fonction d'onde contient une condition où sa dérivée énergétique δE est annulée, tout en respectant la condition de normalisation. Le formalisme des multiplicateurs de Lagrange s'avère particulièrement adéquat dans ce contexte et engendre l'introduction du renommé déterminant de long terme, dont les détails ne sont pas abordés ici. En pratique, il est manifestement irréalisable d'évaluer toutes les fonctions d'onde envisageables. De ce fait, le principe de variation est restreint aux sous-espaces du domaine des fonctions d'onde. Comme nous le détaillerons dans le paragraphe suivant, l'approximation de Hartree réduit cet espace aux produits antisymétriques. Par conséquent, il est primordial de noter que l'application du principe de variation revêt déjà une forme d'approximation en soi, du fait qu'il est peu plausible d'obtenir une fonction d'onde parfaitement précise dans un sous-espace prédéfini.

2.4 Les équations Hartree-Fock :

Les physiciens Fock, Slater et Hartree ont mis au point une méthode de calcul nommée Hartree-Fock en 1930 pour appréhender les systèmes comprenant plusieurs particules. Résoudre les équations issues de la méthode de Hartree-Fock mène à l'obtention de l'énergie électronique minimale via un processus itératif auto-cohérent, également appelé « champ auto-cohérent » (SCF pour 'Self

Consistent Field). Toutefois, atteindre la solution exacte de l'équation d'onde pour des systèmes à multiples électrons nécessite une approche plus complexe.

L'opérateur ou hamiltonien de Hartree-Fock, noté F , est défini par la relation :

$$F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i [J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})] \quad (10)$$

Où $H^c(\mathbf{1})$ est l'hamiltonien de cœur relatif à 1 électron.

$J_i(\mathbf{1})$ est un opérateur coulombien défini par

$$J_i(\mathbf{1}) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (11)$$

$K_i(\mathbf{1})$ est un opérateur d'échange défini par son action sur une fonction $\chi_t(\mathbf{1})$:

$$K_i(\mathbf{1})(\chi_t(\mathbf{1})) = \chi_t(\mathbf{1}) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (12)$$

Les équations de Hartree-Fock, qui prennent la forme :

$$F_{\chi_k} = e_k \chi_k \quad (13)$$

Il s'agit d'un ensemble de fonctions renfermant des spin-orbitales (χ_k), lesquelles servent à construire un déterminant de Slater. L'opérateur $F(\chi_k)$, dont les fonctions propres e_k sont recherchées, trouve sa définition à partir des fonctions χ elles-mêmes. Par conséquent, l'utilisation d'une approche auto-cohérente s'avère nécessaire. Un ensemble de fonctions d'essai χ_0 procure une valeur d'énergie moyenne E_0 , ce qui permet le calcul de $F(\chi_0)$, et ainsi de suite, jusqu'à obtenir deux valeurs successives d'énergie différant de moins de 10^{-5} à 10^{-8} Hartree.

$$E = \sum_{k=1}^n e_k - \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n [\langle \chi_k(\mathbf{1}) | J_i(\mathbf{1}) | \chi_k(\mathbf{1}) \rangle - \langle \chi_k(\mathbf{1}) | K_i(\mathbf{1}) | \chi_k(\mathbf{1}) \rangle] \quad (14)$$

Il est possible d'affirmer que chaque valeur propre de F traduit la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de l'électron au sein du champ des noyaux ainsi qu'au sein du champ généré par tous les autres électrons [7-11].

2.5 Méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Dans la section initiale, nous avons exploré les bases de la méthode Hartree-Fock. A présent, nous introduisons la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), une approche qui s'inspire largement de la méthode Hartree-Fock tout en surmontant ses limites inhérentes. La DFT repose sur l'idée fondamentale que l'énergie d'un système électronique peut être entièrement déduite de sa

densité électronique. Les prémices de cette théorie remontent aux travaux pionniers de Thomas et Fermi en 1927 [12], auxquels s'est ajoutée la contribution de Dirac [13], donnant naissance au modèle Thomas-Fermi-Dirac. Néanmoins, ce modèle génère des résultats peu satisfaisants en anticipant systématiquement une moindre stabilité des molécules par rapport aux atomes constitutifs. Durant les années 50, Slater a introduit une expression approximative pour l'échange de Hartree-Fock [14], formulée de manière similaire à l'échange de Dirac.

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (15)$$

La formule mentionnée ci-dessus contient une constante numérique C_x . À l'origine, cette formule a été proposée indépendamment de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Toutefois, elle a été ultérieurement utilisée pour développer la méthode $X\alpha$ (où α représente un paramètre semi-empirique inclus dans la constante C_x), souvent considérée comme le "précurseur" de la DFT. Cependant, ce n'est qu'en 1964 qu'une véritable théorie a été érigée autour de la densité électronique, grâce aux célèbres théorèmes de Hohenberg et Kohn [15]. Ces théorèmes ont été mis en application dès l'année suivante par l'approche de Kohn-Sham [16]. Théoriquement, la DFT et son utilisation par Kohn et Sham sont des méthodes exactes. Cependant, dans la réalité, des approximations s'avèrent nécessaires.

Après avoir brièvement survolé les travaux de Hohenberg et Kohn, ainsi que de Kohn et Sham, nous aborderons succinctement les approximations employées dans le cadre de la DFT. Pour une exploration plus détaillée, nous conseillons aux lecteurs de se référer aux ouvrages et articles [17-22].

2.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn établit un lien entre la densité électronique de l'état fondamental d'un système, ρ_0 , et sa fonction d'onde d'état fondamental, Ψ_0 , en décrivant la densité électronique en fonction du potentiel externe, v_{ext} . Cela nous permet d'exprimer l'énergie en termes de densité électronique :

$$E_v(\rho) = \langle \psi(\rho) | H | \psi(\rho) \rangle = \int \rho(r) dr + F_{HK}(\rho) \quad (16)$$

Où $F_{HK}(\rho)$ est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn :

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (17)$$

La démarche pour résoudre cette équation est exposée dans le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn. Ce deuxième théorème implique l'utilisation de la méthode des variations, où l'on introduit une

densité d'essai $\rho'(\mathbf{r})$ qui engendrera une énergie $E(\rho'(\mathbf{r})) \geq E_0$. Deux conditions doivent être respectées pour cette densité d'essai :

$$(I): \int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (18)$$

Où N est le nombre d'électron de la molécule étudiée.

$$(II) : \rho'(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (19)$$

Pour n'importe quelle valeur de ' \mathbf{r} ' [23].

2.5.2 Méthode de Kohn-Sham :

Cette approche vise à examiner l'ensemble des électrons dans une molécule, interagissant les uns avec les autres dans un potentiel externe fixe, et à simplifier cette situation en la ramenant à un problème plus gérable. Cela équivaut à considérer des électrons non interactifs mobiles dans un potentiel effectif, qui tient compte à la fois de l'interaction d'échange et de corrélation de Coulomb entre les électrons, ainsi que de l'effet du potentiel externe. En conséquence, l'énergie totale du système devient :

$$E(\rho(\mathbf{r})) = T(\rho(\mathbf{r})) + V_{ne}(\rho(\mathbf{r})) + J(\rho(\mathbf{r})) + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + V_{nn}(\rho(\mathbf{r})) \quad (20)$$

Où $T(\rho(\mathbf{r}))$ représente l'énergie cinétique du système de référence, $V_{ne}(\rho(\mathbf{r}))$ désigne le potentiel d'attraction électron-noyau, $V_{nn}(\rho(\mathbf{r}))$ est le potentiel de répulsion noyau-noyau, tandis que $J(\rho(\mathbf{r}))$ et $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ correspondent respectivement à la répulsion électron-électron et à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Toutefois, le terme d'échange-corrélation demeure inconnu. Ceci pose un problème crucial, car la fonctionnelle E_{xc} constitue la clé pour résoudre la fonctionnelle de Kohn-Sham. Par conséquent, la seule option est de recourir à une approximation afin de résoudre ce dilemme. Les équations de Kohn-Sham requièrent une résolution afin d'obtenir :

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (21)$$

χ_i sont des orbitales Kohn-Sham à un électron.

Cela se fait par minimisation de l'énergie $E(\rho)$ et résoudre les équations de Kohn-Sham :

$$F^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (22)$$

ε_i sont des énergies des orbitales et F^{KS} est l'opérateur de Kohn-Sham, qui est défini comme suit :

$$F^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (23)$$

Les trois premiers termes correspondent à l'énergie cinétique, à l'interaction noyau-électron et à l'opérateur Coulomb qui traduit la répulsion électronique. Avec :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (24)$$

On peut écrire l'énergie du système :

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \chi_i^*(r) \nabla_i^2 \chi_i(r) dr - \sum_k \int \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (25)$$

Le premier terme illustre l'énergie cinétique des électrons en l'absence d'interaction, le deuxième terme évoque l'interaction électron-noyau, et le troisième terme représente la répulsion électron-électron. Une fois que $E_{xc}(\rho)$ est définie, la densité du système (équation 21) ainsi que l'énergie associée (équation 25) peuvent être déterminées [24-27].

2.5.3 Approximation da la densité locale (LDA)

La méthode LDA, conçue par Kohn et Sham, traite les électrons du système étudié comme un gaz homogène d'électrons et cela pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation. la LDA calcule cette énergie en considérant la probabilité de présence des électrons :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (26)$$

La LDA décompose cette énergie en contributions distinctes d'échange et de corrélation. Cependant, elle présente des écarts significatifs par rapport aux résultats expérimentaux, ce qui a conduit au développement de fonctionnelles plus sophistiquées.

$$E_{xc}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (27)$$

2.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'introduction du gradient à la densité ($\nabla\rho$) mène à une correction de la fonctionnelle LDA, donc tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique donnant naissance à une nouvelle série de fonctionnelle de type GGA(Generalized Gradient Approximation) :

$$E_{xc}(\rho) = \epsilon_{xc}(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (28)$$

L'utilisation des fonctionnelles GGA et d'échange-corrélation peut fournir des prédictions raisonnablement précises pour de nombreuses propriétés de diverses molécules (par exemple :

l'amélioration des résultats des longueurs et des énergies des liaisons). Enfin, on note quelques fonctionnelles GGA qui prouvent leurs précisions : BP86 par Becke et Perdew [19, 21, 23, 24], PW91 par Perdew et Wang [20], PBE par Perdew, Burke et Ernzerhof [25], LYP par Lee, Yang et Par [22] ... etc.

2.5.5 Fonctionnelle hybride :

Les fonctionnelles "hybrides" émergent de l'exploration du lien entre l'échange de Hartree-Fock et le formalisme Kohn-Sham. Cette approche trouve sa justification dans la formule de la connexion adiabatique, qui permet théoriquement de déduire l'énergie d'échange HF des orbitales Kohn-Sham. La combinaison de l'échange HF avec les fonctionnelles GGA produit des résultats semblables à ceux obtenus par l'approximation des gradients généralisés. Becke a pionnièrement introduit la première fonctionnelle hybride, nommée "half and half", comprenant 50% d'échange HF. Néanmoins, elle souffrait d'une proportion excessive d'échange HF. À ce jour, la fonctionnelle hybride la plus répandue est B3LYP, qui incorpore trois paramètres et fusionne diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation, notamment les fonctionnelles locales (VWN) et la correction du gradient de Lee, Yang et Parr.

3. Les descripteurs de réactivité locale

L'identification précise des sites réactifs au sein d'une molécule nécessite l'utilisation de paramètres de réactivité locaux. Les travaux de Parr et Yang ont démontré que parmi les entités chimiques, les sites exhibant les valeurs les plus élevées de la fonction de Fukui ($f(r)$) se caractérisent par une réactivité accrue. Cette fonction de Fukui, définie comme suit [28], revêt une importance capitale dans cette distinction : "Les paramètres de réactivité locaux sont essentiels pour discriminer entre les divers sites réactifs présents au sein d'une molécule. L'analyse entreprise par Parr et Yang a mis en évidence que, au sein des espèces chimiques, les sites dotés des valeurs maximales pour la fonction de Fukui ($f(r)$) présentent une réactivité supérieure. Cette fonction de Fukui, dont la définition est la suivante [28], joue un rôle central dans ce processus discriminatif :

$$f_+(\vec{r}) = (\partial \rho(\vec{r}) / \partial N) v(\vec{r}), N \geq N_0 \quad (29)$$

Dans cette perspective, l'utilisation de ces paramètres de réactivité locaux s'avère fondamentale pour une caractérisation pertinente des sites de réactivité moléculaire. Les investigations menées par Parr et Yang ont permis d'établir une corrélation entre les sites exhibant les valeurs les plus élevées de la fonction de Fukui ($f(r)$) et une réactivité accrue au sein de diverses entités chimiques. La définition précise de cette fonction, telle qu'explicitée par [29], contribue substantiellement à la compréhension de ces mécanismes discriminatoires.

Dans cette équation, la fonction $f(\mathbf{r})$ représente la densité électronique, N désigne le nombre d'électrons, et v symbolise le potentiel externe engendré par le noyau atomique. La fonction de Fukui, constitue un indicateur de réactivité locale, renseigne sur les zones privilégiées au sein desquelles une espèce chimique tend à moduler sa densité lorsque le nombre d'électrons subit une variation. En ce sens, elle illustre la propension de la densité électronique à se remodeler en un point spécifique en réponse à l'acceptation ou au don d'électrons [30-31]. Dans le but d'explorer la réactivité à l'échelle atomique, il est judicieux d'adopter une approche plus pratique pour calculer les fonctions $f(\mathbf{r})$ avec une résolution atomique, ce qui se traduit par les fonctions de Fukui à l'échelle de l'atome condensé. Pour un atome k au sein d'une molécule :

Pour l'attaque nucléophile :

$$f_{k+} = [qk(N + 1) - qk(N)] \quad (30)$$

Pour l'attaque électrophile :

$$f_{k-} = [qk(N) - qk(N - 1)] \quad (31)$$

4. L'énergie de Décomposition (EDA) :

L'Analyse de Décomposition en Énergie (ADE) constitue une méthode quantitative puissante visant à caractériser les divers types d'interactions au sein d'un système [32]. Cette approche a été initialement élaborée par Kitaura et Morokuma, puis ultérieurement par Ziegler et Rauk [33-36]. L'essence de cette méthode réside dans la démarche de décortiquer les interactions constitutives d'une liaison chimique entre les fragments d'une molécule. Au cœur de l'ADE, l'énergie totale de liaison ($\Delta E_{liaison}$) se décompose en quatre termes distincts : l'énergie électrostatique ($\Delta E_{électrostatique}$), l'énergie cinétique ($\Delta E_{cinétique}$), l'énergie de Coulomb ($\Delta E_{coulomb}$), et l'énergie de dispersion ($\Delta E_{dispersion}$).

$$\Delta E_{liaison} = (\Delta E_{électronique} + \Delta E_{cinétique} + \Delta E_{coulomb} + \Delta E_{dispersion}) \quad (32)$$

- $\Delta E_{électrostatique}$: représente l'énergie d'interaction entre les différentes distributions de charge non perturbées des fragments.
- $\Delta E_{cinétique}$: correspond au terme énergétique associé à la cinétique.
- $\Delta E_{coulomb}$: englobe les contributions stériques et orbitales.
- $\Delta E_{dispersion}$: désigne le terme de dispersion, notamment lié à la correction de Grimme.

5. Références :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 5e ed., **1996**.
- [3] A.R. Leach, *Molecular Modeling : Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, 2e ed., 2001.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, **2000**.
- [5] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5e ed., **1999**.
- [6] R. Yang. W. Parr, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, reprint 1994.
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [8] J.C.C. Roothan, *Rev. Modern Phys.* **1951**, 23, 69.
- [9] G.G. Hall, *Proceedings of Royal Society (London)* **1951**, A205. 541.
- [10] C. Moller, M.C. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 34, 618.
- [11] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256.
- [12] a-E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602
b-L.H. Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [13] P.A.M. Dirac *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376.
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* **1964**, 1136, B864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev* **1965**, 140, A1133.
- [17] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [18] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, **1989**.
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [20] J. P. Perdew, Eds. P. Ziescher. H. Eschring, *Academic Verlag* **1991**.
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [22] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524.
- [24] J. P. Perdew, Erratum. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* **1988**, 88, 2547.
- [27] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104.
- [28] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Teor. Chim. Acc.* **1998**, 99, 83.
- [29] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414.
- [30] J.P Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr, *phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 23.
- [31] J.P Perdew, M. Levy, *phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 1884.
- [32] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11154.

- [33] K. Morokuma, J. Chem. Phys. **1971**, 55, 1236-1244.
- [34] T. Ziegler, A. Rauk, Theor. Chem. Acta. **1977**, 46, 1-10.
- [35] M. von Hopffgarten, Frenking, G. Comput. Mol. **2012**, Sci.2, 43-62.
- [36] K.K. Chacko, W. Saenger, J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 1708.

Partie B

Décompte électronique dans les complexes

1. Décompte électronique dans les complexes :

1.1. Introduction :

Les investigations présentées au sein de ce mémoire se concentrent sur l'élucidation théorique de la structure moléculaire des complexes organométalliques aromatiques polycycliques. Parmi ces complexes, certains sont établis, tandis que d'autres demeurent à l'état hypothétique. En chimie covalente, la configuration moléculaire est étroitement liée au nombre d'électrons de valence d'une entité. Les corrélations entre structure et nombre d'électrons sont généralement bien établies. Parmi elles, la règle de la configuration des gaz rares, connue aussi sous le nom de règle EAN (pour "Effective Atomic Number"), ainsi que la règle de l'octet pour les atomes principaux et la règle des 18 électrons pour les métaux de transition, en constituent des exemples notables [1-3]. Dans ce contexte, nous rappelons succinctement l'origine de ces règles de comptage électronique, leur champ d'application, ainsi que les cas qui en font exception.

1.2. Le Principe de la Couche Fermée (Closed-Shell Requirement Principle) :

Toutes les règles de comptage électronique découlent d'un principe de stabilité général, qui énonce que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM), à la fois liantes et non liantes, sont remplies, tandis que toutes les OM antiliantes demeurent vides et que l'écart HOMO-LUMO (orbital moléculaire occupé le plus élevé et orbital moléculaire non occupé le plus bas) est suffisamment substantiel [4]. Cette règle, illustrée dans la Figure 1.

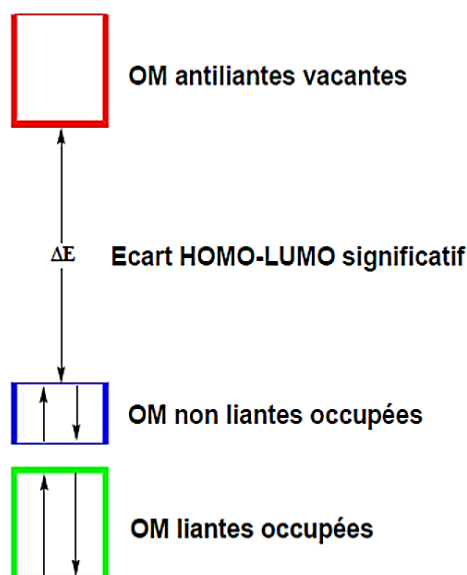


Figure 1: Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 électrons

Il est possible de fournir des explications simples pour cette situation. D'un point de vue thermodynamique, il est clair que l'occupation des orbitales de liaison contribue à la stabilité, tandis que l'occupation des orbitales anti-liaison génère de la déstabilisation. En somme, l'occupation des orbitales non liantes semble initialement avoir un effet thermodynamiquement neutre. Cependant, la stabilité de Jahn-Teller de premier et de second ordre requiert un écart substantiel entre les niveaux d'énergie HOMO (le niveau moléculaire occupé le plus élevé) et LUMO (le niveau moléculaire non occupé le plus bas)[5]. Cette forme de stabilité de Jahn-Teller s'inscrit dans le cadre d'une stabilité thermodynamique.

De manière générale, un écart significatif entre les niveaux HOMO et LUMO peut être atteint lorsque les orbitales non liantes sont séparées. Lorsqu'une telle différence d'énergie notable n'est pas atteinte, cela peut indiquer que la structure en question n'est pas un minimum d'énergie sur la surface de l'énergie potentielle, ou bien qu'il s'agit d'un minimum peu profond présent sur une surface d'énergie potentielle relativement plane. Cela revient à dire que la molécule est éphémère, en accord avec la définition d'Hoffmann et de ses collègues [6].

D'un point de vue cinétique, plus l'énergie de l'HOMO est basse, moins la molécule agit en tant qu'accepteur d'électrons (ou agent réducteur). De la même manière, plus l'énergie du LUMO est élevée, moins la molécule manifeste une tendance à agir en tant que donneur d'électrons (ou agent oxydant). En conséquence, une faible réactivité sera observée en présence d'un écart substantiel entre les niveaux HOMO et LUMO.

1.3. Approche orbitale de complexe ML_n :

L'énergie et la forme des orbitales moléculaires d'un complexe dépend du nombre des ligands et leurs arrangements géométriques autour du métal. Il est possible d'obtenir des informations importantes sur le OM sans définir le complexe particulier étudié.

Pour simplifier, on peut considérer un complexe dont le métal est entouré de n ligands similaires, chacun avec une seule orbitale qui participe à l'interaction métal-ligand. Le diagramme de l'interaction des neuf OAs de valence du métal avec n ligand est donné dans la Figure 2. Dans ce diagramme, les orbitales du métal sont placées plus haut en énergie que celles sur les ligands, puisque ces derniers sont plus électronégatifs.

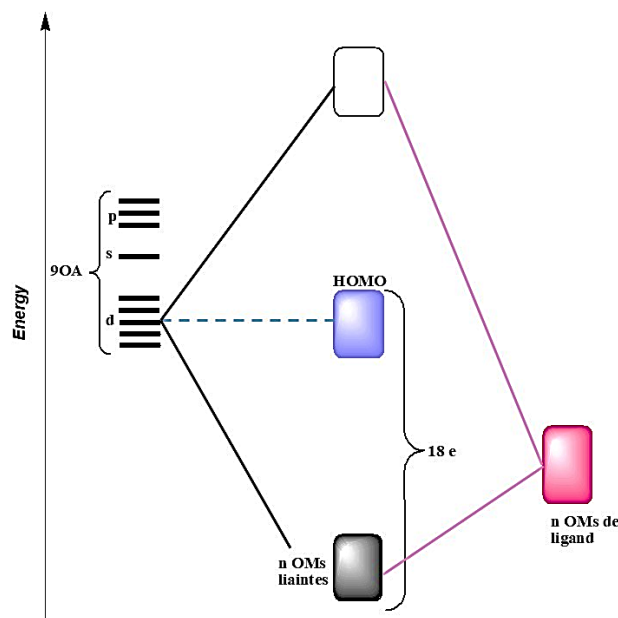


Figure 2: Diagramme simplifié des interactions des orbitales atomiques d'un centre métallique et les n ligands qui l'entourent.

Les orbitales n ligands interagissent avec les orbitales n métalliques, pour former n OM liantes et les n OM antiliantes associées. Il y a donc $(9-n)$ orbitales non liantes qui restent sur le métal.

Les OM des liaisons, qui décrivent les liaisons σ_{M-Lig} , sont essentiellement concentrés sur les orbitales du ligand. Les OM antiliantes correspondantes sont essentiellement concentrées sur les orbitales métalliques. Les OM non liantes sont des orbitales localisées sur le centre métallique, mais pas toujours, ces OM non liantes sont des orbitales d pures, ou des orbitales dont la composante principale est de type d .

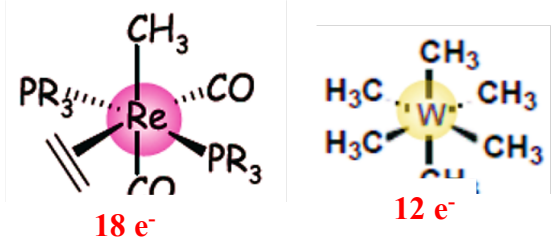
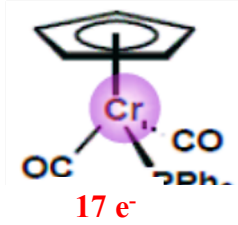
1.4. La Règle des 18 Électrons

La base élémentaire pour discuter les structures et les liaisons de composés organométalliques c'est la règle des 18 électrons de valence. Cette règle été formulée par Irwing Lagmuir en 1921 en vue d'étendre la règle de l'octet (8 électrons de valence de Lewis) basée sur un modèle d'atome statique, au-delà de l'argon dans le tableau périodique. Pour appliquer cette règle, les hypothèses formulées étaient que les ligands sont considérés comme des bases de Lewis et les ions métalliques comme des acide de Lewis. La règle stipule que '*des composés organométalliques de métaux de transition thermodynamiquement stables se forment lorsque la somme des électrons d du métal et des électrons conventionnellement considérés comme fournis par les ligands environnants est égale à 18*'. Une affirmation alternative et générale est que lorsque le métal en question atteint une configuration de la couche de valence de $(n-1)d^{10}ns^2np^6$, ce qui reproduit la configuration d'un gaz rare Les électrons pris en compte sont les suivants :

- Les électrons $(n-1)d_xns_y$ du métal de transition.

- Les électrons provenant des ligands.
- La charge totale du complexe.

Tableau 1: les deux grandes classes des ligands selon leurs électrons cédés.

Ligands de type X ⁻ : chargés, halogénures, CH ₃ ⁻ , H ⁻ , RO ⁻	Ligands de type L : neutres, paire libre CO, PR ₃ , ROR
	

Hapticité (η_x) : Cette notion décrit le mode de liaison d'un ligand, où x représente le nombre d'atomes participant à la liaison dans le complexe organométallique[7]. Si le ligand possède au moins deux paires d'électrons libres, il peut agir en tant que pont entre les métaux du complexe, ce qui est symbolisé par μ_x .

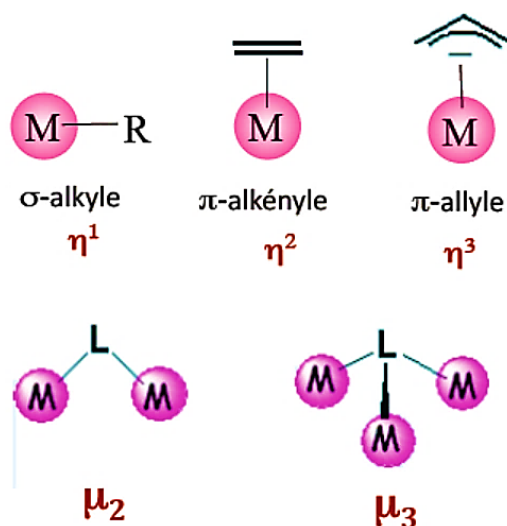


Figure 3: Types de coordination et leurs notations

Il est essentiel de noter qu'en chimie organométallique, la connaissance de deux comptages électroniques courants est impérative : le Nombre Total d'Électrons (NTE) et le nombre d'Électrons de Valence du Métal (EVM) :

- **Le Nombre Total d'Électrons (NTE)** : Il représente la somme des électrons π provenant du ligand ainsi que les électrons de valence du métal.
- **Le nombre d'Électrons de Valence du Métal (EVM)** : Il correspond au nombre effectif d'électrons appartenant à la sphère métallique, c'est-à-dire aux environs du métal. Ce nombre est déterminé en fonction de l'hapticité du ligand et demeure toujours inférieur ou égal au NTE.
- Il convient de noter qu'une nouvelle tendance en chimie des complexes concerne les complexes comportant moins de 18 électrons, présentant une couche électronique ouverte ou un faible écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO [8]. Cette évolution démontre que les règles de comptage électronique simples doivent être employées avec précaution, et que des analyses théoriques sont souvent requises pour interpréter de manière plus approfondie la structure et la stabilité des molécules. C'est précisément ce que nous essayerons de réaliser dans ce manuscrit.

Références :

- [1] L. Fadel, Université Mentouri-Constantine. **2006**, 25.
- [2] Y. Jean, OUP Oxford. **2005**, 263.
- [3] Langmuir, I. *Science*. 1921, 54, 59-67.
- [4] Herrmann, W. A. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1990**, 383(1-3), 21-44.,
- [5] Trout, W. E. *Journal of Chemical Education*. 1938, 15(3), 113.
- [6] Hieber, W. *Advances in Organometallic Chemistry*. **1970**, 8, 1-28.
- [7] A. K. Das, M. Das, CBS Publishers & Distributors. **2017**, 86.
- [8] R. B. Heslop, P. L. Robinson, Flaremarion Sciences Paris. **1973**, 592.

Chapitre II

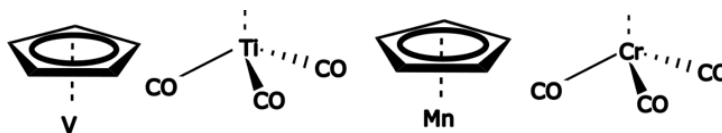
Mode de coordination et décomposition Energie dans les complexés organométalliques $ML_3(HPA)$ ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$)

1. Introduction :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une sous-famille d'hydrocarbures aromatiques, caractérisée par la présence d'au moins deux cycles aromatiques condensés dans leurs structures, composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces composés ont suscité un intérêt soutenu depuis de nombreuses années en raison de leur présence généralisée dans l'environnement, ainsi que de leur forte toxicité. Leur nocivité a d'ailleurs conduit l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA) à les intégrer dès 1976 dans la liste des polluants prioritaires. Actuellement, les HAP sont également répertoriés par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) et la Communauté européenne en tant que polluants à surveiller. Bien qu'ils ne soient pas formellement mentionnés dans la liste déclaratoire de la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP), ils sont tout de même identifiés comme tels dans le protocole d'Aarhus. Par ailleurs, les HAP semblent jouer un rôle crucial dans le milieu interstellaire, suscitant ainsi un intérêt croissant dans le domaine de la recherche scientifique.

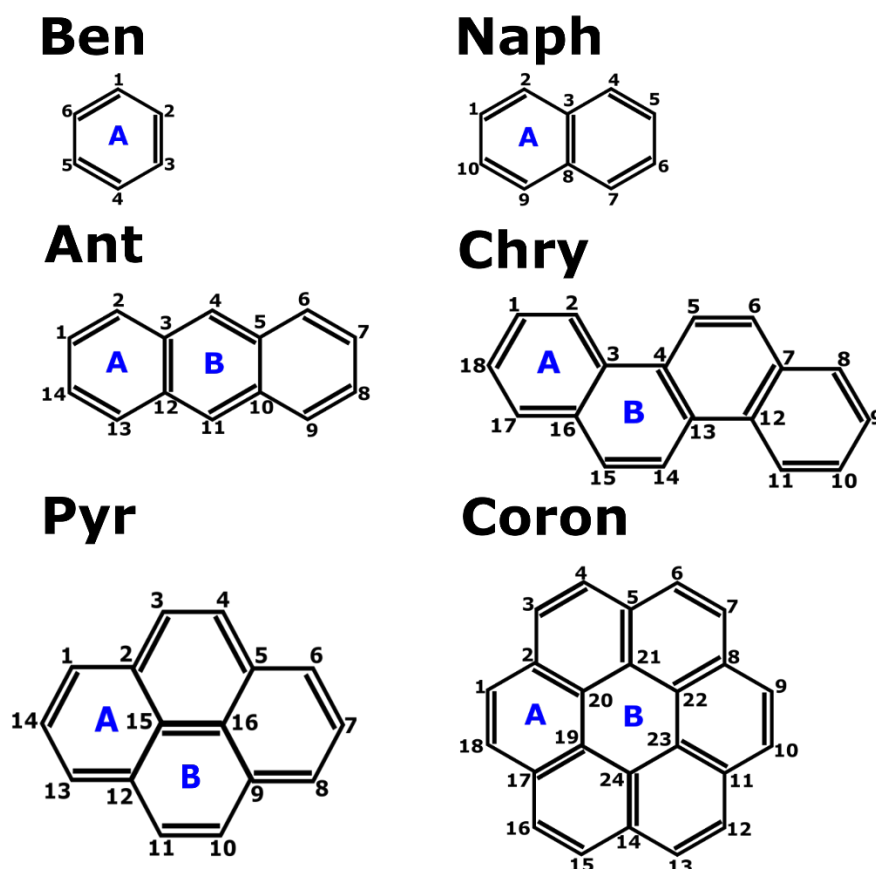
Les complexes polycycliques de métaux de transition sont d'un intérêt considérable, particulièrement grâce à leur capacité d'activation des molécules inorganiques et organiques [1-3]. Une catégorie intéressante de ces complexes polycycliques de métaux de transition sont les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), où la nature de la liaison chimique entre les métaux d'une part et entre le métal et le ligand de l'autre part a fait l'objet de nombreux travaux de recherche tant sur le plan expérimental que théorique [4-8].

Durant ces dernières années, nous avons développé un axe de recherche consacré à l'étude des complexes hétéro-polycycliques monométalliques dans lesquels un cycle est lié d'une manière π au fragment L_3M ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) [9-11]. Selon des études antérieures, ces systèmes se sont avérés être des catalyseurs très sélectifs comparativement aux espèces mononucléaires [12-16]. De ce fait, nous avons étendu notre étude théorique aux complexes des métaux de transition avec des ligands polycycliques aromatiques. Une caractéristique commune aux complexes, est la présence de liaisons directes métal-ligand, où la communication électronique entre les deux peut varier les propriétés chimiques et physiques particulières des complexes métalliques. Comme il est connu, cette communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques [17-19]. Les propriétés magnétiques, optiques et réactivités de ce type de complexes dépendent de la force des interactions électroniques entre les centres métalliques [20,21].



Schema 1: Différentes formes des fragments ML_3 tels que Cp^- , $(CO)_3$ avec les métaux V, Ti, Mn, Cr

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux complexes organométalliques de type ML_3 associés aux hydrocarbures polycycliques aromatiques tels que le benzène, le naphthalène, l'anthracène, le chrysène, le pyrène et le coronène. Ces composés sont généralement intimement liés à des ligands métalliques tels que $Mn(cp)$, $V(cp)$, $Cr(CO)_3$ et $Ti(CO)_3$, qui se distinguent par leur propriété de liaison exceptionnelle au sein des entités donneur-accepteur, ainsi que par une délocalisation électronique significative. De surcroît, ces composés ont été soumis à des investigations théoriques approfondies.



Schema 2: Différentes formes Des HPA tels que Ben, Napht, Ant, Chry, Pyr, Coron avec les deux postions A,B

1. Benzène : Le benzène est un hydrocarbure aromatique monocyclique composé de six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène, formant un anneau hexagonal. La longueur de liaison typique entre les atomes de carbone dans le cycle benzénique est d'environ 1.39 Å.[22]

2. Naphtalène : Le naphtalène est un hydrocarbure aromatique bicyclique constitué de deux cycles benzéniques fusionnés. Les longueurs de liaison C-C dans les cycles benzéniques du naphtalène varient généralement de 1.38 à 1.43 Å.(23)

3. Anthracène : L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique avec trois cycles benzéniques fusionnés. Les longueurs de liaison C-C dans les cycles benzéniques de l'anthracène varient généralement de 1.39 à 1.42 Å.[24]

4. Chrysène : Le chrysène est un hydrocarbure aromatique polycyclique avec quatre cycles benzéniques alignés. Les distances de liaison C-C dans les cycles benzéniques du chrysène sont généralement de l'ordre de 1.38 à 1.42 Å.[25]

5. Pyrène : Le pyrène est un hydrocarbure aromatique polycyclique avec quatre cycles benzéniques condensés. Les distances de liaison C-C dans les cycles du pyrène se situent généralement entre 1.38 et 1.42 Å. [26]

6. Coronène : Le coronène libre, également connu sous le nom de super-benzène, est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de sept noyaux benzéniques fusionnés. Sa formule chimique est C₂₄H₁₂. Sa structure moléculaire présente une symétrie D_{6h} et est plane. Les longueurs de liaison entre les atomes de carbone dans les cycles à six chaînons varient généralement, avec des distances typiques de liaison C-C allant de 1.382 à 1.432 Å. Ces distances de liaison sont cohérentes avec un système délocalisé et un ordre de liaison d'environ 1.5. [27-28]

2. Détails de calculs :

Nous avons effectué des calculs en utilisant la méthode DFT avec les deux fonctionnelles (BP86) et (B3LYP) sur les complexes hypothétiques du vanadium, du titane, du manganèse et du chrome, liés aux différentes arènes. Les principales données obtenues sont présentées dans les Figures et dans les Tableaux qui viennent ci-après. Les complexes de vanadium et du titane, avec des nombres d'électrons variant de 16 électrons, alors un compte de 18 est attendu pour les complexes du manganèse et du chrome qui ont été soumis à des optimisations de leurs structures. Cela a conduit aux différents modes de coordination de type η^6 et η^4 .

3. Les complexes de type (Arène)([M](Cp),(CO)₃) :

3.1. Les complexes de type (Ben)([V-Ti](Cp) et [Mn-Cr](CO)₃) :

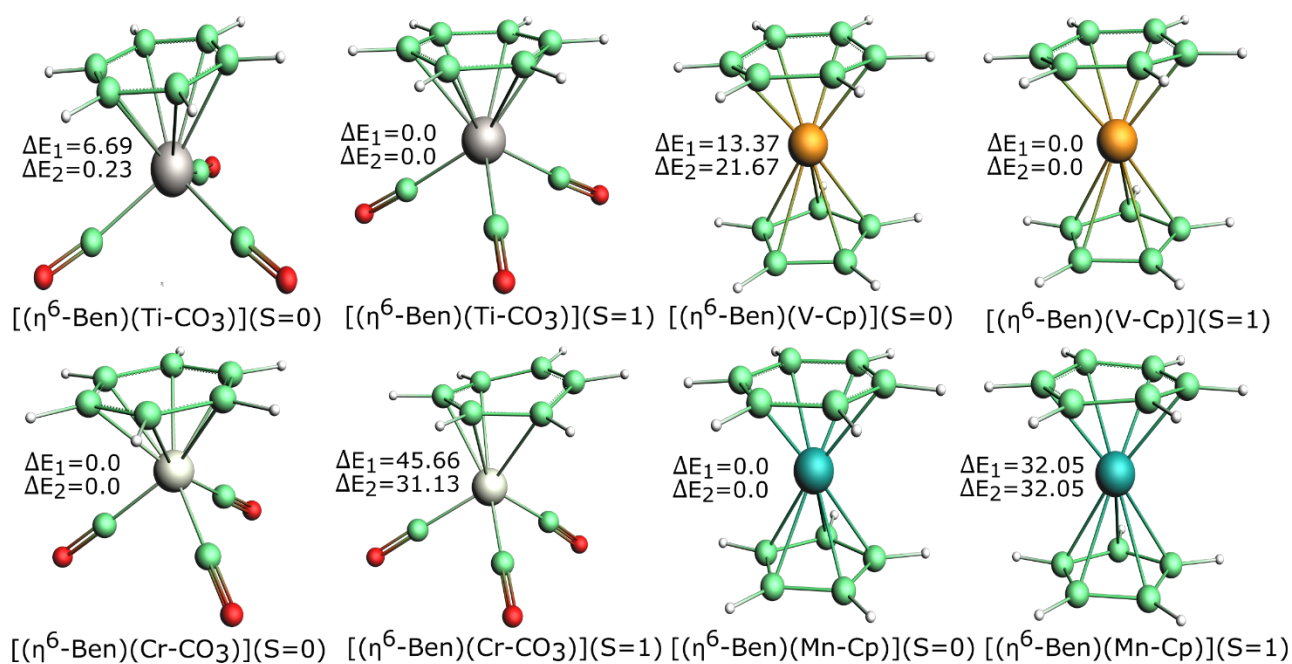


Figure 4: Structures optimisées des complexes $[(\text{Ben})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Ben})\text{Mn-Cp}]$ et $[(\text{ben})]\text{Ti}(\text{CO})_3$,

Les deux fragments métallique $(\text{M-CO})_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$) et M-Cp ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}$) possèdent des comptes électroniques de 10 pour Ti et V et de 12 pour Cr et Mn; on s'attend à ce qu'ils se coordonnent d'une manière similaire au ligand organique à savoir le benzène. En effet les optimisations des géométrie de $(\text{Ben})\text{Ti}(\text{CO})_3$ et $(\text{Ben})\text{V-Cp}$ à l'état singulet ($S=0$) et l'état triplet ($S=2$) montrent le même mode de coordination η^6 , ce qui confère une configuration électronique de 16-EVM pour Ti(0) et V(+I). Pour les deux types de complexes, $(\text{Ben})\text{Ti}(\text{CO})_3$, et $(\text{Ben})\text{V-Cp}$, l'état triplet est calculé plus stable que l'état singulet de 6.69 et 13.37 (BP86) d'où 0.23 et 21,67 kcal/mol (B3LYP), comme dans le Tableau 1 et la Figure 1. La déficience en électrons est en accord avec le dépeuplement de la LUMO qui est purement métallique (Schéma 1).

Les distances des liaisons M-C sont calculées plus longues à l'état triplet que celles calculées à l'état singulet, ceci est due à la dépopulation par un électron de la HOMO qui présente un caractère liant métal-ligand. Les distances des liaisons C-C de l'ordre de Å, démontrent une forte délocalisation des électrons- π à l'intérieur du cycle benzénique qui correspond à un ordre de liaison de 1,5 intermédiaire entre simple et double liaison.

La configuration à couche-fermée est plus favorable que celle à couche-ouverte en conformité avec les gaps HOMO-LUMO très larges de 3,15 et 2,54 eV pour les structures du chrome et du manganèse,

respectivement. En effet, la structure (Ben)Cr-(Co)₃ à l'état singulet est obtenue plus stable que celle de l'état triplet de 45,66 (BP86) ou 31,13 kcal/mol (B3LYP), bien en accord avec le gap HOMO-LUMO calculé.

Les distances de liaisons Cr-C(Ben) pour cette structure sont d'une moyenne de 2,237 Å qui peut être considérée comme une courte distance donnant lieu à de fortes interactions entre le fragment métallique Cr-(CO)₃ et le benzène.

Tableau 2: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Ben})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Ben})\text{Mn-Cp}]$, $[(\text{Ben})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Ben})\text{Cr}(\text{CO})_3]$.

	$[(\text{Ben})\text{Ti}(\text{CO})_3]$		$[(\text{Ben})\text{V-Cp}]$		$[(\text{Ben})\text{Cr}(\text{CO})_3]$		$[(\text{Ben})\text{Mn-Cp}]$	
EVM	16				18	16	18	
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^6)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1
HOMO-LUMO gap	0.27	-	1.62	-	3.15	-	2.64	-
E_{total} (BP86) eV	-126.67	-126.96	-143.64	-144.22	-130.58	-128.60	-145.39	144.00
Relative energy ΔE (BP86)	6.69	0.0	13.37	0.0	0.0	45.66	0.0	32.05
E_{total} (B3LYP) eV	-146.94	-146.95	-163.56	-164.50	-151.16	-149.81	-166.46	-165.07
Relative energy ΔE (B3LYP)	0.23	0.0	21.67	0.0	0.0	31.13	0.0	32.05
M-C(1)	2.331	2.371	2.141	2.254	2.236	2.217	2.096	2.125
M-C(2)	2.332	2.410	2.139	2.167	2.237	2.256	2.100	2.129
M-C(3)	2.332	2.361	2.146	2.253	2.238	2.500	2.106	2.227
M-C(4)	2.333	2.353	2.154	2.255	2.239	2.945	2.106	2.139
M-C(5)	2.332	2.418	2.156	2.167	2.235	2.907	2.101	2.131
M-C(6)	2.332	2.386	2.149	2.252	2.235	2.411	2.096	2.213
C-C (cycle-M)	1.424	1.424	1.437	1.428	1.424	1.424	1.415	1.434
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0	5.0	0.0	10.8	0	16.3	0.0	9.8
C(8)-C(7)-C(1)-C(6)	0.0	5.0	0.0	10.9	0	16.2	0.0	9.7
	Charges NPA							
M	-0.129	-0.134	0.245	0.427	-0.509	-0.147	0.049	0.635

La configuration à couche fermée est plus favorable que celle de la couche ouverte en conformité avec le gap HOMO-LUMO très larges de 3,15 et 2,64 Ev pour les structures du chrome et du manganèse, respectivement. En effet, la structure de $(\text{Ben})\text{Cr}(\text{CO})_3$.

3.2. Les complexes de type (naph)([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃)

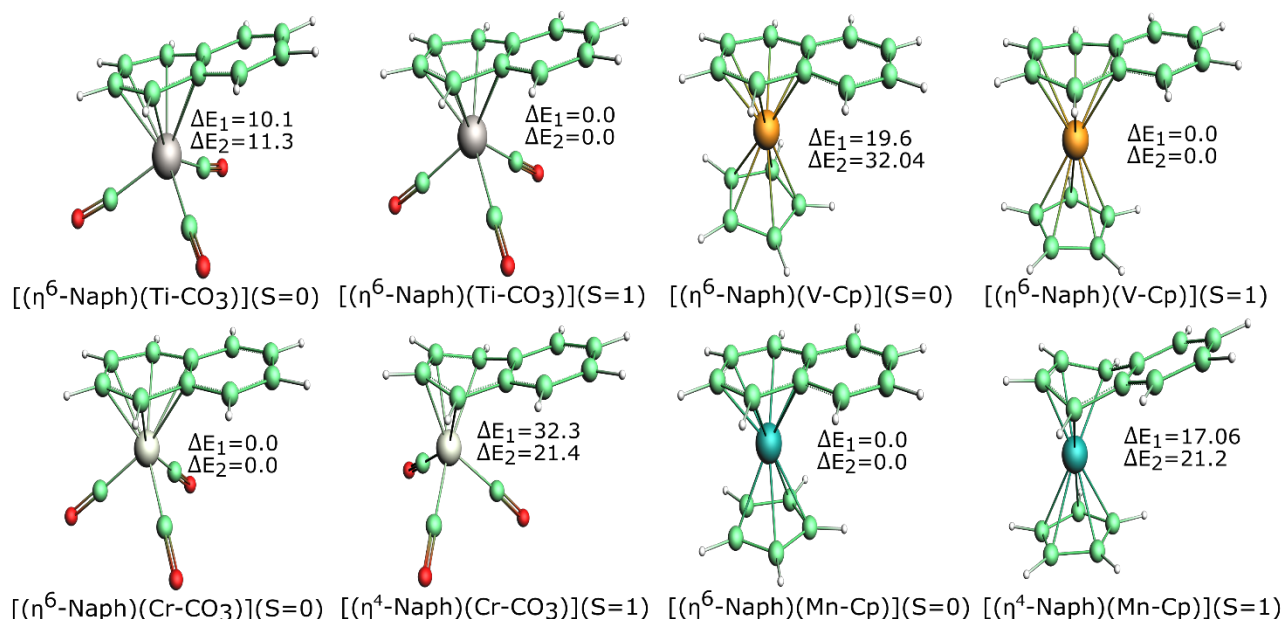


Figure 5: Structures optimisées des complexes $[(\text{Naph})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Naph})\text{Mn-Cp}]$ et $[(\text{Naph})\text{Ti}(\text{CO})_3]$, $[(\text{Naph})\text{Cr}(\text{CO})_3]$. Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.

Les principales données obtenues pour des complexes $\text{CpV}(\text{Naph})$, $\text{CpMn}(\text{Naph})$, $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Naph})$ et $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Naph})$ sont présentées dans la Figure 2 et le Tableau 2. Pour les complexes du titane et du vanadium, les centres métalliques $\text{Ti}(0)$ et $\text{V}(+I)$ ont une configuration à 16-EVM, alors que pour les complexes du chrome et du manganèse, les centres métalliques $\text{Cr}(0)$ et $\text{Mn}(+I)$ ont une configuration à 18-EVM. Quel que soit le métal et le compte électronique, les structures de bas-spin affichent un même mode de coordination de type η^6 , par contre les structures de l'état triplet du Cr et Mn Pour ces modes de coordination affichent un même mode de coordination de type η^4 suite à des allongements de distances de liaisons Cr-C et Mn-C comme illustré dans le Tableau 2. Les distances de liaison Mn-C(Naph) sont plus courtes pour le manganèse, s'étendant de 2,09 à 2,10 Å (BP86), tandis que les distances les plus longues sont dans l'intervalle 2,5-2,9 Å (BP86) pour le Cr-C(Naph). Pour les deux autres complexes, les distances varient entre 2,2 et 2,3 Å. Les complexes avec 16 électrons présentent un écart énergétique HOMO-LUMO de 0,27-1,62 eV (BP86), tandis que pour les complexes à 18 électrons, cet écart est plus large, soit de 3,16-2,64 eV. Ceci indique de manière significative que l'état singulet est plus stable que l'état triplet, avec une différence de 32-45 kcal/mol pour les complexes à 16 électrons. En revanche, pour le complexe du vanadium, l'état triplet est plus stable de 6-13 kcal/mol par rapport à l'état singulet, avec la même tendance comme minimum global calculé pour la structure du titane à l'état triplet qui est calculée plus stable que l'état singulet de 10,1 (BP86)

ou 11,3 kcal/mol (B3LYP), en accord avec le faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0.12 eV (BP86).

Tableau 3: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Naph})\text{V}-\text{Cp}]$, $[(\text{Naph})\text{Mn}-\text{Cp}]$, $[(\text{Naph})\text{Ti}-(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Naph})\text{Cr}-(\text{CO})_3]$.

	$[(\text{Naph})\text{Ti}-(\text{CO})_3]$		$[(\text{Naph})\text{V}-\text{Cp}]$		$[(\text{Naph})\text{Cr}-(\text{CO})_3]$		$[(\text{Naph})\text{Mn}-\text{Cp}]$	
EVM	16				18	16	18	16
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^4)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1
HOMO-LUMO gap	0.12	-	1.23	-	2.12	-	1.66	-
E_{total} (BP86) eV	-169.22	-169.66	-186.04	-186.89	-173.10	-171.70	-187.77	187.03
Relative energy ΔE BP	10.1	0.0	19.6	0.0	0.0	32.3	0.0	17.06
E_{total} (B3LYP) eV	-195.20	-195.69	-211.59	-210.20	198.64	-197.71	-213.05	-212.13
Relative energy ΔE B3LYP	11.3	0.0	0.0	32.0	0.0	21.4	0.0	21.2
M-C(1)	2.318	2.370	2.145	2.251	2.228	2.209	2.095	2.051
M-C(2)	2.318	2.371	2.131	2.245	2.223	2.181	2.093	2.050
M-C(3)	2.337	2.345	2.132	2.165	2.233	2.311	2.089	2.118
M-C(4)	2.496	2.517	2.229	2.323	2.365	2.848	2.170	2.768
M-C(5)	2.494	2.516	2.244	2.324	2.377	2.840	2.170	2.768
M-C(6)	2.332	2.342	2.168	2.174	2.235	2.352	2.092	2.119
C-C (cycle-M)	1.432	1.430	1.443	1.401	1.401	1.401	1.401	1.401
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(6)-C(5)-C(4)-C(7)	180.2	181.4	181.0	184.1	181.5	180.1	183.8	182.9
C(3)-C(4)-C(5)C(10)	179.6	178.4	176.1	175.5	178.5	176.2	176.0	177.0
	Charges NPA							
M	-0.066	-0.101	0.293	0.291	-0.370	-0.058	0.114	0.395

3.3. Les complexes de type (Ant)([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃)

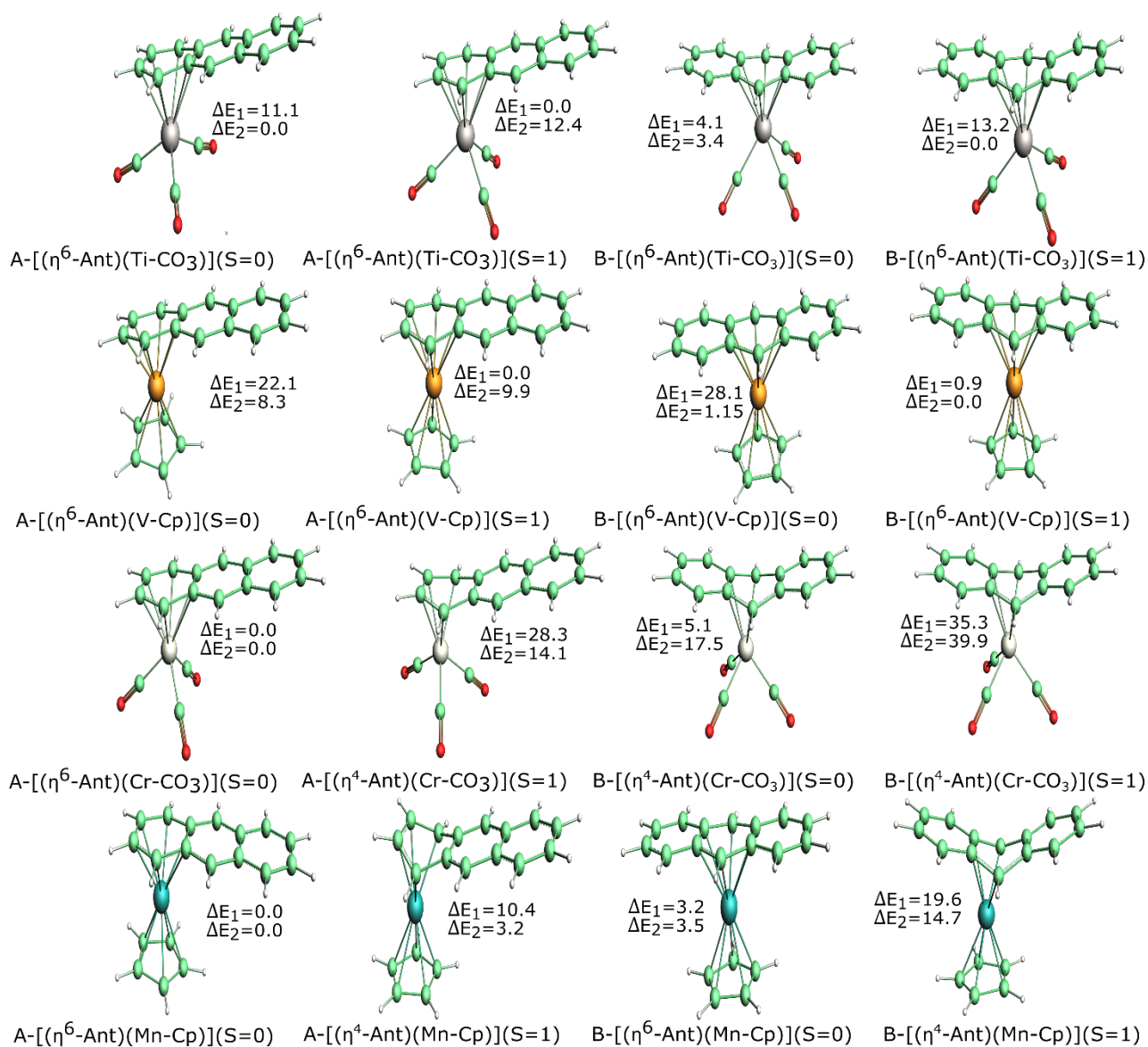


Figure 6: Structures optimisées des complexes [(Ant)V-Cp], [(Ant)Mn-Cp] et[(CO)₃Ti(Ant)] , [(CO)₃Cr(Ant)]. Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.

Pour les complexes (Ant)M-(CO)₃ (M = Ti, Cr), quel que soit la conformation A ou B, le mode de coordination du fragment métallique M-(CO)₃ est toujours η^6 donnant lieu à des espèces à 16 et 18 EVM pour les complexes (Ant)Ti-(CO)₃ et (Ant)Cr-(CO)₃ respectivement. Pour le complexe du titane la structure triplet est obtenue plus stable que la structure singulet par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP vu la déficience de deux électrons. La structure du chrome, montre une configuration électronique saturée pour le métal 18EVM en accord aux Gaps très larges de 1,95 et 1,59 eV pour les structures A et B respectivement. Les structures des complexes (Ant)V-Cp montrent une certaine

divergence entre les deux fonctionnelles concernant l'ordre de stabilité entre les deux conformations A et B. En effet, les deux méthodes privilégient l'état de spin à couche-ouvert, mais BP86 favorise la conformation A alors que B3LYP favorise B avec des ΔE faibles

Les structures (Ant)Mn-Cp sont plus stables à l'état singulet correspondant à des configurations électroniques à couche-fermée avec les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, et ceci quel que soit la configuration considérée. Chacune des deux configurations A ou B montre un mode de coordination η^6 à l'état singulet, mais un état η^4 pour l'état triplet conduisant à des comptes électroniques de 18 et 16-EVM pour l'état singulet et triplet, respectivement. La déficience en électrons pour l'état triplet est désavantageusement témoignée par son instabilité relative donnée par les énergies relatives de 19.41 Kcal/mol (BP86) ou 28.8 Kcal/mol (B3LYP) concernant la configuration A et 22.81 Kcal/mol (BP86) ou 22.1 Kcal/mol (B3LYP). Il a été constaté que pour toutes les structures indépendamment de l'état de spin, les distances M-C sont plus courtes pour la configuration A que celle de B.

Tableau 4: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Ant})\text{V-Cp}]$, $[(\text{Ant})\text{Mn-Cp}]$, isomères de conformation syn(A),(B)

	[(Ant)V-Cp]				[(Ant)Mn-Cp]			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	16
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^4)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	1.39	-	1.36	-	1.12	-	1.58	-
E _{total} (BP86) eV	-228.59	-229.55	-228.33	-229.51	-230.25	-229.80	-230.11	-229.40
	22.13	0.0	28.13	0.92	0.0	10.37	3.22	19.60
	-259.77	-259.70	-259.72	-260.13	-261.82	-261.68	-261.71	-261.18
Relative energy ΔE	8.30	9.91	1.15	0.0	0.0	3.22	2.53	14.75
M-C(1)	2.139	2.245	-	-	2.093	2.052	-	-
M-C(2)	2.156	2.250	-	-	2.094	2.052	-	-
M-C(3)	2.184	2.194	-	-	2.092	2.127	-	-
M-C(4)	2.280	2.360	2.374	2.317	2.207	2.779	2.159	2.780
M-C(5)	2.283	2.357	2.406	2.320	2.204	2.778	2.163	2.781
M-C(6)	2.149	2.185	-	-	2.088	2.126	-	-
M-C(7)	-	-	2.398	2.164	-	-	2.081	2.104
M-C(8)	-	-	2.348	2.327	-	-	2.171	2.103
M-C(9)	-	-	2.316	2.326	-	-	2.167	2.102
M-C(10)	-	-	2.322	2.160	-	-	2.077	2.101
C-C(cycle-M)	1.443	1.439		1.448	1.434	1.449	1.439	1.456
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(6)-C(5)-C(4)-C(10)	172.0	175.0	177.3	175.2	175.5	176.4	176.2	176.8
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	180.2	185.1	170.3	185.0	184.8	183.5	183.9	183.0
	Charges NPA							
M	0.453	0.553	0.450	0.442	0.331	0.551	0.247	0.536

Tableau 5: Principales données calculées pour les complexes:([(Ant)Ti-(CO)₃]) et [(Ant)Cr-(CO)₃].isomères de conformation syn(A),(B)

	[(Ant)Ti-(CO) ₃]				[(Ant)Cr-(CO) ₃ Cr] ₂			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	16
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^4)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	0,10	-	0.57	-	1.95	-	1.59	-
E _{total} (BP86) eV	-211.83	-212.31	-212.13	-212.17	-215.66	-214.44	-215.40	214.13
	11.06	0.0	4.15	3.22	0.0	28.13	5.07	35.28
E _{total} (B3LYP) eV	-243.33	-242.79	-243.73	-243.88	-246.88	-246.27	-246.12	-245.15
Relative energy ΔE	12.68	12.45	3.45	0.0	0.0	14.06	17.52	39.89
M-C(1)	2.314	2.366	-	-	2.222	2.195	-	-
M-C(2)	2.315	2.367	-	-	2.224	2.213	-	-
M-C(3)	2.344	2.357	-	-	2.239	2.330	-	-
M-C(4)	2.560	2.539	2.496	2.513	2.415	2.806	2.376	2.276
M-C(5)	2.558	2.538	2.480	2.513	2.416	2.811	2.375	2.289
M-C(6)	2.342	2.353	-	-	2.241	2.302	-	-
M-C(7)	-	-	2.327	2.323	-	-	2.230	2.297
M-C(8)	-	-	2.455	2.423	-	-	2.290	2.761
M-C(16)	-	-	2.442	2.421	-	-	2.293	2.771
M-C(15)	-	-	2.325	2.320	-	-	2.235	2.279
C-C(cycle-M)	1.435	1.433	1.438	1.440	1.430	1.433	1.435	1.442
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(6)-C(5)-C(4)-C(10)	178.4	177.6	175.8	178.0	177.8	176.4	178.1	177.4
C(7)-C(5)-C(4)-C(3)	181.6	182.3	181.2	181.7	182.2	180.0	181.9	183.2
	Charges NPA							
M	-0.058	0.105	0.115	-0.059	-0.357	-0.066	-0.462	-0.152

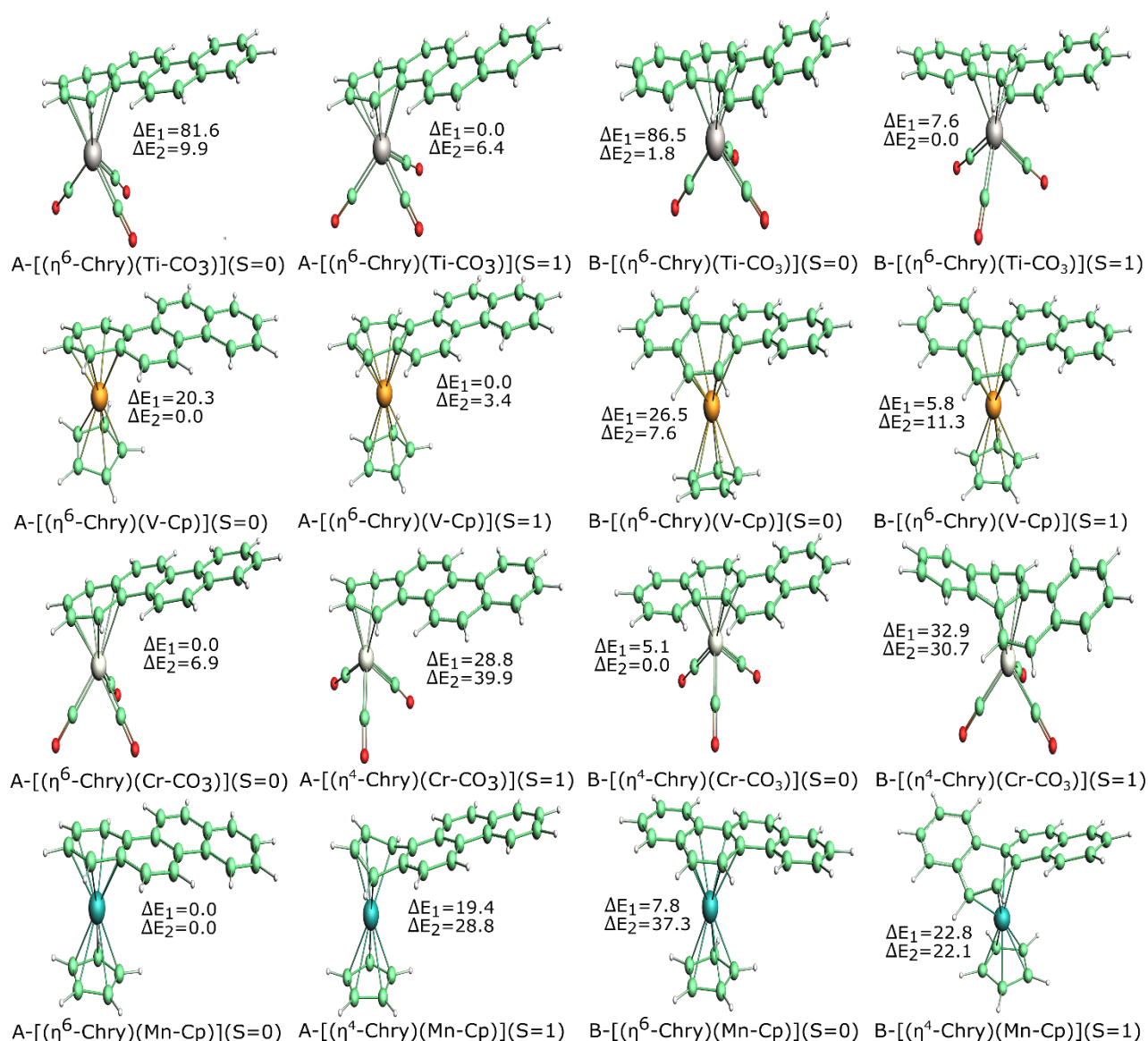
3.4. Les complexes de type Chry([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃)

Figure 7: Structures optimisées des complexes de configuration A et B ([Chry)V-Cp], [(Chry)Mn-Cp]et[(Chry)Ti-(CO)₃], [(Chry)Cr-(CO)₃]. Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.

Les complexes (Chry)M-(Co)₃ (M=Ti,Cr) et (Chry)M-Cp (M=V,Mn) les optimisations des structures de ces complexes sont des divergences concernant la stabilité entre les isomères A et B de configuration et de spin.

A Part les structures A-(Chry)Mn-Cp qui donnent le complexe A-(Chy)mn(Cp) de configuration de spin singulet comme le minimum global plus stable que la structure triplet de 19,8 (BP86) ou 28,8 kcal/mol (B3LYP) et les deux isomères de la configuration B (7,8 et 22,8 (Bp86)) ou 37,3 et 22,1 kcal/mol B3LYP par rapport à l'état singulet triplet, respectivement).

En effet, le complexe (Chyr)Mn-Cp (S=0) de configuration A, affiche un gap très large de 2.90 eV (Bp86) conforme avec sa relative stabilité. Cette structure correspond à des distances de liaisons Mn, qui s'étalent dans l'intervalle 2.107 et 2.174 Å et la planéité du ligand organique témoignée par les angles de torsion proches de 0°, comme donnés dans le Tableau 5.

Tableau 6: Principales données calculées pour les complexes:([(Chyr)Ti-(CO)₃]) et [(Chyr)Cr-(CO)₃].isomères de conformation syn(A), (B)

	[(Chyr)Ti-(CO) ₃]				[(Chyr)Cr-(CO) ₃]			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	16
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^4)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	1.81	-	1.98	-	3.25	-	3.38	-
E _{total} (BP86) eV	-254.47	-254.62	-254.82	-254.90	-258.02	-256.59	-258.32	-256.99
Relative energy ΔE	9.91	6.45	1.84	0.0	6.91	39.89	0.0	30.66
E (B3LYP) eV	-292.28	-295.82	-292.07	-291.74	-297.25	-296.00	-297.03	-295.82
Relative energy ΔE (B3LYP)	81.64	0.0	86.47	7.60	0.0	28.82	5.07	32.97
M-C(1)	2.432	2.390	-	-	2.246	2.223	-	-
M-C(2)	2.441	2.396	-	-	2.253	2.204	-	2.457
M-C(3)	2.382	2.364	-	-	2.253	2.342	-	-
M-C(4)	2.492	2.517	2.488	2.504	2.350	2.849	2.354	2.836
M-C(5)	2.503	2.527	2.469	2.519	2.368	2.848	2.370	2.918
M-C(6)	2.363	2.363	-	-	2.254	2.372	-	-
M-C(7)	-	-	2.430	2.446	-	-	2.325	2.470
M-C(8)	-	-	2.508	2.476	-	-	2.323	2.295
M-C(16)	-	-	2.383	2.346	-	-	2.221	2.185
M-C(15)	-	-	2.345	2.323	-	-	2.223	2.302
C-C(cycle-M)	1.273		1.436		1.425	1.429		
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	178.6	178.7	181.4	181.6	179.5	174.4	181.1	178.2
C(8)-C(7)-C(1)-C(6)	183.4	181.2	185.2	182.4	182.1	180.6	181.7	178.4
	Charges NPA							
M	-0.116	-0.07	-0.148	-0.06	-0.788	-0.245	-0.760	-0.248

Tableau 6 :

Tableau 7: Principales données calculées pour les complexes: [(Chry)V-Cp], [(Chry)Mn-Cp], isomères de conformation syn(A),(B)

	[(Chry)V-Cp]				[(Chry)Mn-Cp]			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	16
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^4)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	1.30	-	1.34	-	2.90	-	2.98	-
E _{total} (BP86) eV	-271.04	-271.92	-270.79	-271.67	-272.75	-271.91	-272.41	271.76
Relative energy ΔE	20.29	0.0	26.05	5.76	0.0	19.37	7.84	22.82
E _{total} (B3LYP) eV	-308.50	-308.35	-308.17	-308.01	-311.40	-310.15	-309.78	-310.74
Relative energy ΔE (B3LYP)	0.0	3.45	7.60	11.29	0.0	28.82	37.35	22.13
M-C(1)	2.189	2.282	-	-	2.126	2.075	-	-
M-C(2)	2.162	2.266	-	-	2.117	2.071	-	-
M-C(3)	2.152	2.182	-	-	2.107	2.139	-	-
M-C(4)	2.226	2.339	2.288	2.354	2.174	2.752	2.193	2.803
M-C(5)	2.221	2.321	2.285	2.355	2.159	2.734	2.187	2.759
M-C(6)	2.199	2.198	-	-	2.115	2.138	-	-
M-C(7)	-	-	2.181	2.231	-	-	2.109	2.118
M-C(8)	-	-	2.163	2.231	-	-	2.108	2.065
M-C(9)	-	-	2.220	2.336	-	-	2.164	2.111
M-C(10)	-	-	2.198	2.263	-	-	2.153	2.218
C-C(cycle-M)	1.439	1.435		1.445	1.436	1.443	1.452	
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(3)-C(4)-C(5)-C(7)	171.0	174.3	175.2	175.4	175.3	175.8	177.3	179.3
C(6)-C(5)-C(4)-C(10)	177.9	182.7	181.4	181.7	181.4	183.5	182.6	183.0
	Charges NPA							
M	0.315	0.416	0.355	0.472	0.070	0.485	0.544	0.700

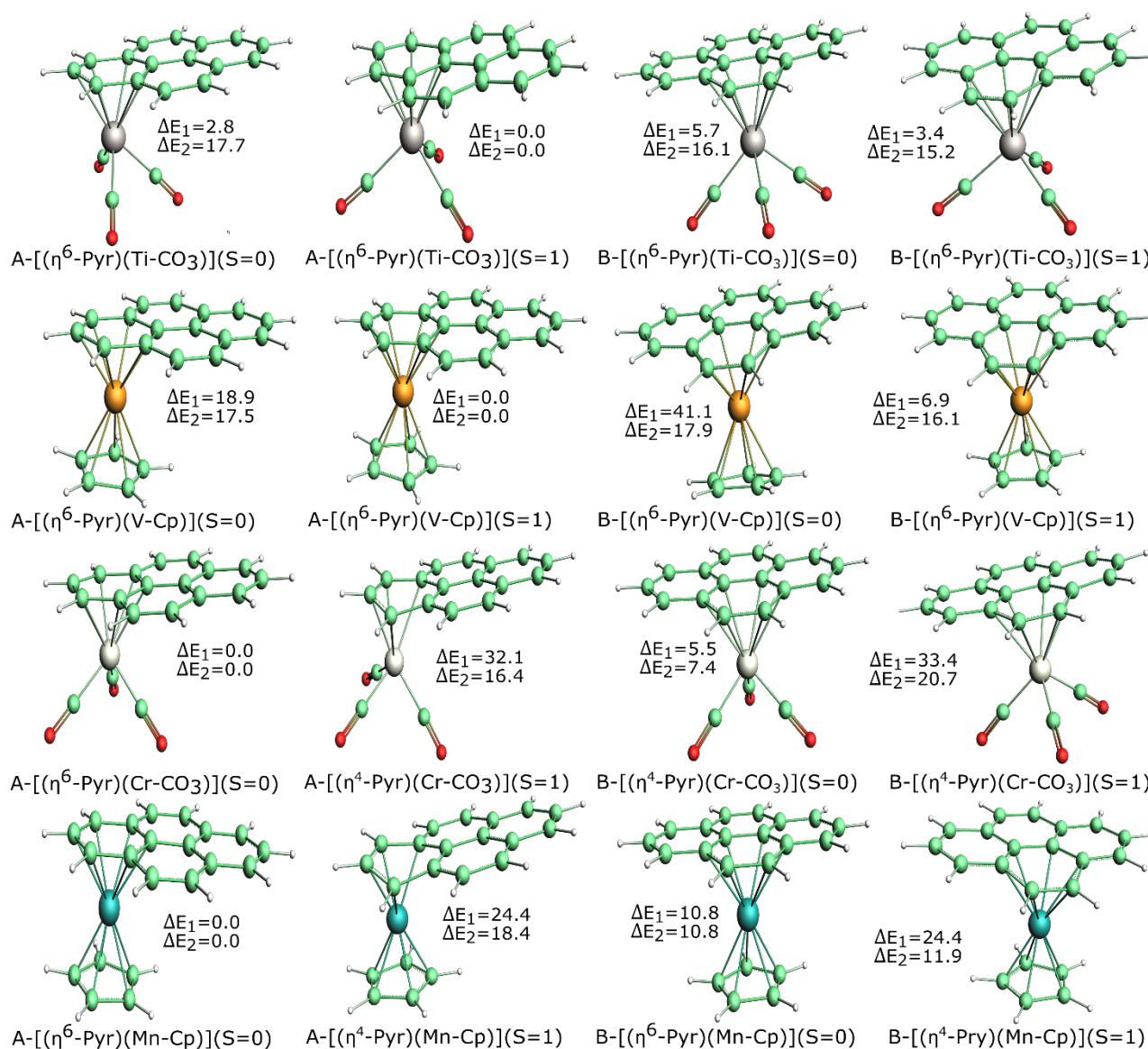
3.5. Les complexes de type (pyr)([V-Ti](Cp),[Mn-Cr](CO)₃) :

Figure 8: Structures optimisées des complexes de configuration A et B [(Pyr)V-Cp], [(Pyr)Mn-Cp] et [(Pyr)Ti-(CO)₃], [(Pyr)Cr-(CO)₃]. Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.

Tableau 8: Principales données calculées pour les complexes: [(Pyr)V-Cp], [(Pyr)Mn-Cp], isomères de conformation syn(A),(B)

	[(Pyr)V-Cp]				[(Pyr)Mn-Cp]			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^6)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	1.21	-	1.31	-	2.94	-	2.43	-
E _{total} (BP86) eV	-246.72	-247.54	-245.76	-247.24	-248.46	-247.40	-247.99	247.39
Relative energy ΔE (Bp)	18.9	0.0	41.04	6.91	0.0	24.44	10.83	24.43
	-279.80	-280.56	-279.78	-279.86	-282.94	-282.14	-282.47	-282.42
Relative energy ΔE	17.52	0.0	17.98	16.14	0.0	18.44	10.83	11.99
M-C(1)	2.207	2.333	2.262	2.316	2.172	2.642	2.153	2.287
M-C(2)	2.199	2.262	2.260	2.334	2.151	2.206	2.165	2.311
M-C(3)	2.142	2.207	-	-	2.093	2.068	-	-
M-C(4)	2.143	2.272	-	-	2.094	2.062	-	-
M-C(5)	2.142	2.208	-	-	2.094	2.121	-	-
M-C(6)	2.199	2.262	-	-	2.150	2.646	-	-
M-C(7)	-	-	2.265	2.315	-	-	2.154	2.287
M-C(8)	-	-	2.263	2.331	-	-	2.167	2.309
M-C(16)	-	-	2.166	2.178	-	-	2.095	2.079
M-C(15)	-	-	2.164	2.176	-	-	2.093	2.080
C-C(cycle-M)	1.446	1.438	1.434	1.443	1.432	1.442	1.437	1.441
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	178.9	181.9	184.2	180.0	180.2	181.4	180.2	176.0
C(8)-C(7)-C(1)-C(6)	181.1	178.1	175.6	180.0	179.6	177.0	179.5	183.8
	Charges NPA							
M	0.250	0.342	0.354	0.618	0.099	0.099	0.283	0.485

Tableau 9: Principales données calculées pour les complexes: [(Pyr)V-Cp], [(Pyr Mn-Cp)], isomères de conformation syn(A),(B)

	[(Pyr)Ti-(CO) ₃]				[(Pyr)Cr-(CO) ₃]			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^6)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	1.84	-	2.03	-	3.25	-	2.89	-
E _{total} (BP86) eV	-230.14	-230.26	-230.01	-230.11	-233.70	-232.31	-233.46	232.25
Relative energy ΔE	2.76	0.0	5.76	3.45	0.0	32.05	5.53	33.43
E _{total} (B3LYP) eV	-262.98	-263.21	-262.51	-262.55	-266.83	-266.13	-266.51	-265.93
Relative energy ΔE	17.75	0.0	16.14	15.21	0.0	16.14	7.37	20.75
M-C(1)	2.512	2.512	2.492	2.546	2.358	2.886	2.378	2.545
M-C(2)	2.440	2.468	2.506	2.506	2.336	2.494	2.358	2.457
M-C(3)	2.377	2.383	-	-	2.231	2.220	-	-
M-C(4)	2.435	2.401	-	-	2.239	2.198	-	-
M-C(5)	2.379	2.334	-	-	2.229	2.238	-	-
M-C(6)	2.439	2.419	-	-	2.304	2.854	-	-
M-C(7)	-	-	2.496	2.544	-	-	2.382	2.541
M-C(8)	-	-	2.508	2.505	-	-	2.363	2.451
M-C(16)	-	-	2.364	2.328	-	-	2.227	2.217
M-C(15)	-	-	2.364	2.326	-	-	2.225	2.217
C-C(cycle-M)	1.429	1.430	1.435	1.437	1.427	1.432	1.434	1.437
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	181.2	180.0	176.9	176.6	178.8	179.2	177.5	177.4
C(8)-C(7)-C(1)-C(6)	178.8	180.4	182.9	183.7	181.2	178.0	182.3	182.7
	Charges NPA							
M	0.055	0.053	-0.179	-0.102	-0.309	0.08	-0.504	-0.165

Le ligand du pyrène est composé de quatre cycles C₆ identiques deux à deux, ce qui offre la possibilité de deux sites de coordination différents. En effet, les optimisations des structures (Pyr)-Ti(CO)₃ et (Pyr)V-Cp montrent des tendances similaires vis-à-vis de l'ordre de stabilité des isomères de configuration et de spin. Les structures présentées sur la Figure 5 et les Tableaux 5 et 6 montrent

clairement que l'état triplet de la configuration B pour chaque (Pyr)M-(CO)₃ est obtenue plus stable que la structure de configuration A de 2,8 (BP86) ou 17,7kcal/mol (B3LYP) est aussi plus stable que les structures B de l'état singulet et l'état triplet de 5,7 et 3,4 (BP86) ou 16,1 et 15,2 kcal/mol (B3LYP), respectivement. Similairement, la structure (Pyr)V-Cp de configuration B est calculée plus stable de 18.9, 41.1 et 6.9 (BP86) ou 17.5, 17.9 et 16.1 Kcal/mol (B3LYP) que la structure A (Singulet), B (Singulet) et B(Triplet) respectivement. Les distances de liaisons Ti-C et V-C à l'état triplet dans les intervalles 2,334-2,512 et 2,207- 2,333 Å sont légèrement plus longues.

3.6. Les complexes de type (Coron)([V-Ti](Cp) et [Mn-Cr](CO)₃) :

Le ligand coronene constitué de sept cycles C₆ dont un central et six autres terminaux identiques par symétrie, ce qui donne la possibilité à deux sites de coordination différents. En effet, la coordination du fragment métallique ML₃ à un cycle terminal génère la structure A et celle au cycle central est notée B.

Les optimisations des géométries montrent que les structures de type A sont toujours obtenues plus stables que celles de type B.

Pour les complexes (Coron)Ti-(CO)₃, la structure A-(Coron))[Ti-Cr]-(CO)₃ à l'état triplet est calculée plus stable que son correspondant singulet de 2.9 (BP86) ou 8.8 kcal/mol (B3LYP) en accord avec le petit gap HOMO-LUMO de 0.41 eV, cette instabilité est due essentiellement à la déficience en électrons de cette espèce à 16-EVM. Les mêmes tendances sont observées pour les structures B qui sont défavorables quel que soit l'état de spin.

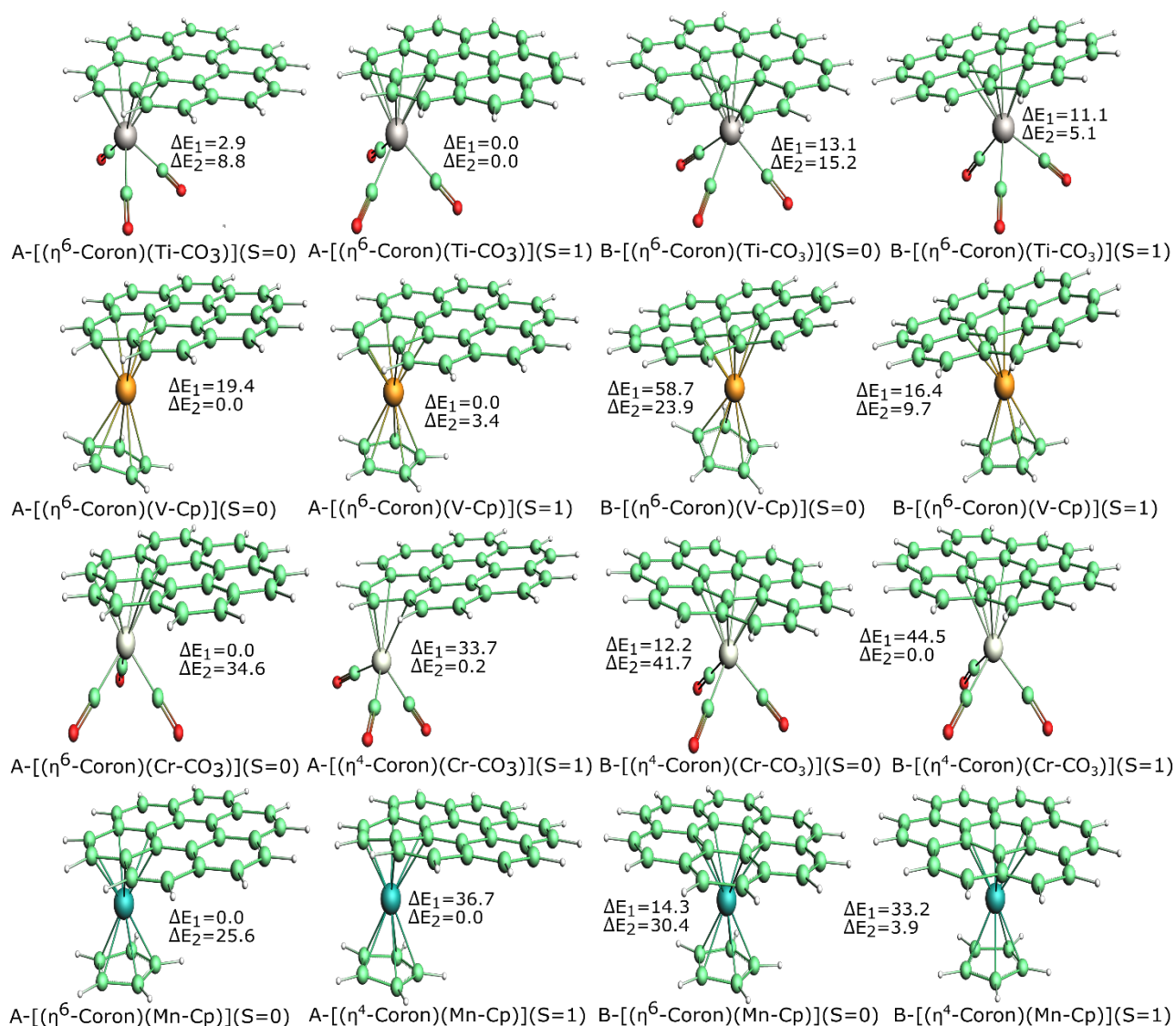


Figure 9: Structures optimisées des complexes de conformation A et B ([Coron)V-Cp], [(Coron) Mn-Cp] et[(Coron)Ti-(CO)₃], [(Coron)Cr-(CO)₃Cr]. Les énergies relatives ΔE_1 et ΔE_2 obtenues en BP86 et B3LYP sont données en kcal/mol.

Tableau 10: Principales données calculées pour les complexes: [(Coron)V-Cp], [(Coro)Mn-Cp], isomères de conformation syn(A),(B)

	[(Coron)V-Cp]				[(Coron)Mn-Cp]			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18			
Coordination mode	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	1.33	-	1.20	-	1.39	-	1.12	-
E _{total} (BP86) eV	- 325.46	- 326.30	- 323.76	- 325.59	- 327.18	- 326.29	- 326.56	-325.74
	19.37	0.0	58.57	16.37	0.0	36.66	14.29	33.2
E _{total} (B3LYP) eV	369.27	369.12	- 368.23	- 368.85	369.48	370.59	369.27	-370.42
Relative energy ΔE	0.0	3,45	23.98	9.68	25.59	0.0	30.43	3.92
M-C(1)	2.132	2.179	-	-	2.091	2.072	-	-
M-C(2)	2.131	2.181	-	-	2.092	2.068	-	-
M-C(3)	2.200	2.309	-	-	2.149	2.285	-	-
M-C(4)	2.226	2.286	2.374	2.288	2.160	2.300	2.149	2.201
M-C(5)	2.229	2.286	2.406	2.294	2.159	2.327	2.146	2.268
M-C(6)	2.206	2.309	2.322	-	2.148	2.331	-	-
M-C(7)	-	-	2.398	2.226	-	-	2.145	2.197
M-C(8)	-	-	2.348	2.291	-	-	2.146	2.198
M-C(9)	-	-	2.316	2.291	-	-	2.148	2.269
M-C(10)	-	-	2.322	2.219	-	-	2.149	2.202
C-C(cycle-M)	1.446	1.441	1.450	1.445	1.435	1.440	1.439	1.442
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(7)-C(5)-C(4)-C(3)	182.6	177.1	176.5	182.3	180.5	175.7	181.0	184.0
C(10)-C(4)-C(5)-C(6)	177.4	182.9	181.1	177.8	179.5	183.8	179.3	180.1
	Charges NPA							
M	0.322	0.961	0.322	1.006	0.646	0.818	0.676	0.789

Tableau 11: Principales données calculées pour les complexes: $[(\text{Coron})\text{Ti}(\text{CO})_3]$ et $[(\text{Coron})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ isomères de conformation A et B

	$[(\text{Coron})\text{Ti}(\text{CO})_3]$				$[(\text{Coron})\text{Cr}(\text{CO})_3]$			
	(A)		(B)		(A)		(B)	
EVM	16				18	16	18	16
Coordination mode	(η^4)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^6)	(η^4)	(η^6)	(η^4)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symmetry	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
HOMO-LUMO gap	0.41	-	0.52	-	1.86	-	1.53	-
E _{total} (BP86) eV	-308.97	-309.10	-308.53	-308.62	-312.53	-311.07	-312.00	-310.60
	2.99	0.0	13.14	11.06	0.0	33.66	12.22	44.50
	-346.59	-346.97	-346.31	-346.75	-346.62	-348.18	-346.38	-348.19
Relative energy ΔE	8.76	0.0	15.21	5.07	34.59	0.23	41.73	0.0
M-C(1)	2.361	2.330	-	-	2.225	2.226	-	-
M-C(2)	2.359	2.330	-	-	2.224	2.239	-	-
M-C(3)	2.504	2.487	-	-	2.335	2.789	-	-
M-C(4)	2.502	2.523	2.512	2.514	2.363	3.170	2.355	2.634
M-C(5)	2.502	2.518	2.480	2.547	2.358	3.147	2.354	2.636
M-C(6)	2.506	2.482	-	-	2.329	2.746	-	-
M-C(7)	-	-	2.527	2.548	-	-	2.363	2.581
M-C(8)	-	-	2.517	2.535	-	-	2.355	2.437
M-C(16)	-	-	2.495	2.549	-	-	2.358	2.433
M-C(15)	-	-	2.530	2.545	-	-	2.348	2.569
C-C(cycle-M)	1.433	1.435	1.436	1.436	1.432	1.434	1.437	1.437
	Dihedral angle ($^\circ$)							
C(2)-C(1)-C(7)-C(12)	177.2	176.2	176.5	178.6	177.9	177.8	178.0	176.5
C(8)-C(7)-C(1)-C(6)	183.2	183.9	183.2	180.5	182.5	182.3	182.0	183.3
	Charges NPA							
M	0.490	0.476	0.455	0.531	0.238	0.595	0.330	0.649

4. Analyse de la décomposition de l'Énergie :

Afin de mettre en évidence la nature de la liaison chimique et l'ampleur des interactions entre les fragments métalliques $M(\text{Cp})$ ($M = \text{V}, \text{Mn}$) et ML_3 ($M = \text{Ti}, \text{Cr}$) et arène organiques (HPA), nous fournissons une analyse de la décomposition d'énergie de type Morokuma-Ziegler [81-83] en fonction de la variation du HPA. Les énergies d'interaction calculées tiennent compte des interactions entre le fragment métallique ($\text{ML}_3 = \text{V-Cp}, \text{Ti}(\text{CO})_3, \text{Cr}(\text{CO})_3, \text{Mn-Cp}$ et l'arène (Ben, Naph, Ant, Chry, Pyr, Coron) à l'aide des fonctionnelles BP86 et B3LYP. Les Tableaux 10,11 . rassemblent les énergies d'interaction totales entre les fragments pour chaque cas, exprimées comme la somme de trois composantes : les énergies d'interaction attractive, à savoir électrostatique et orbitale (ΔE_{Elstat}) et (ΔE_{orb}) et l'énergie de répulsion de Pauli (ΔE_{pauli}) ; $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ (plus d'informations sur l'EDA sont fournies dans la littérature [81-83]). L'analyse EDA pourrait fournir des informations supplémentaires sur la nature des différentes interactions et celles qui dominant le plus par rapport à l'énergie attractive totale ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) en tant que terme stabilisant contrairement à l'énergie de répulsion ΔE_{pauli} en tant que terme déstabilisant.

Le premier constat qui ressort des résultats qui sont regroupés dans le Tableau 10, c'est que les interactions sont plus fortes dans le cas des fragments $M(\text{Cp})$ que dans les cas de $M(\text{CO})_3$.

Le deuxième constat concerne les interactions du fragment MnCp qui sont plus fortes que celles enregistrées pour $\text{V}(\text{Cp})$ en interaction avec le ligand HPA comme témoignées par les valeurs du Tableau $\Delta E_{\text{int}}\text{CpV}(\text{Ben}) > \Delta E_{\text{int}}\text{CpMn}(\text{Ben}), \Delta E_{\text{int}}\text{CpV}(\text{Naph}) > \Delta E_{\text{int}}\text{CpMn}(\text{Naph}), \Delta E_{\text{int}}\text{CpV}(\text{antra}) > \Delta E_{\text{int}}\text{CpMn}(\text{antra}), \Delta E_{\text{int}}\text{CpV}(\text{Chry}) > \Delta E_{\text{int}}\text{CpMn}(\text{Chry}), \Delta E_{\text{int}}\text{CpV}(\text{pyr}) > \Delta E_{\text{int}}\text{CpMn}(\text{pyr})$
 $\Delta E_{\text{int}}\text{CpMn}(\text{Coro}) > \Delta E_{\text{int}}\text{CpV}(\text{Coro})$

Il a été remarqué aussi que l'énergie d'interaction augmente avec l'augmentation du nombre de cycles de HPA. Les mêmes tendances ont été obtenues pour les complexes de type $(\text{HPA})\text{M}(\text{CO})_3$.

Enfin les interactions sont plus fortes dans le cas où les cycles sont linéaires comme dans le naphthalène , l'anthracène et le chrysène que le cas du pyrène et du Coronène.

L'énergie attractive ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$) montre que les interactions orbitales sont plus importantes que les interactions électrostatiques avec des contributions 55.20%, 63.11% donnant lieu à un caractère covalent plus prononcé qu'ionique.

Tableau 12: Décomposition de l'énergie en (kcal/mol) des fonctionnels B3LYP obtenue par les interactions entre (HPA) et R (R = (V-Cp), (Mn-Cp)₂ et (Ti-CO₃) (Cr-CO₃)). Les occupations orbitales σ et π calculées du fragment après interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) en pourcentage dans le composant ΔE_{orb} sont pour la fonctionnelle B3LYP."

Complexes	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}
Ben				
[(Ben) (Ti-(CO) ₃)]	-49.71	169.51	-93.92(42.85%)	-125.30(57.15 %)
[(Ben) (V-Cp)]	-73.59	107.79	-132.01(42.13%)	-181.37(57.87%)
[(Ben) (Cr-(CO) ₃)]	-50.32	151.43	-89.65(44.44%)	-112.10(55.56%)
[(Ben) (Mn-Cp)]	-86.06	195.72	-120.08(42.62%)	-161.72(57.38%)
Naph				
[(Naph) (Ti-(CO) ₃)]	-47.03	151.24	-83.77(42.26%)	-114.49(57.74%)
[(Naph) (V-Cp)]	-64.70	242.75	-133.08(43.29%)	-174.36(56.71%)
[(Naph) (Cr-(CO) ₃)]	-46.49	136.83	-80.37(43.84%)	-102.96(56.16%)
[(Naph) (Mn-Cp)]	-78.78	189.24	-112.79(40.09%)	-155.23(59.91%)
Ant				
[(Ant) (Ti-(CO) ₃)]	-49.22	146.27	-81.83(41.86%)	-113.66(58.14%)
[(Ant) (V-Cp)]	-64.02	241.42	-132.74(43.46%)	-172.70(56.54%)
[(Ant) (Cr-(CO) ₃)]	-47.04	131.53	-77.71(43.52%)	-100.87(56.48%)
[(Ant) (Mn-Cp)]	-77.69	185.35	-109.74(41.72%)	-153.30(58.28%)
Chry				
[(Chry) (Ti-(CO) ₃)]	-46.09	77.70	-45.66(36.89%)	-78.13(63.11%)
[(Chry) (V-Cp)]	-67.45	239.52	-136.80(44.57%)	-170.17(55.43%)
[(Chry) (Cr-(CO) ₃)]	-47.45	128.90	-76.46(43.36%)	-99.89(56.64%)
[(Chry) (Mn-Cp)]	-81.84	176.63	-107.05(41.42%)	-151.42(58.58%)
Pyr				
[(Pyr) (Ti-(CO) ₃)]	-41.63	81.45	-45.68(37.12%)	-77.41(62.88%)
[(Pyr) (V-Cp)]	-62.86	228.91	-126.56(43.38%)	-165.21(56.62%)
[(Pyr) (Cr-(CO) ₃)]	-42.35	134.12	-76.64(43.43%)	-99.83(56.57%)
[(Pyr) (Mn-Cp)]	-76.41	185.25	-109.80(41.97%)	-151.86(58.03%)
Coron				
[(Coron) (Ti-(CO) ₃)]	-37.73	77.39	-43.03(37.74%)	-72.10(62.26%)
[(Coron) (V-Cp)]	-55.67	248.18	-136.12(44.80%)	-167.72(55.20%)
[(Coron) (Cr-(CO) ₃)]	-38.83	124.42	-70.68(43.30%)	-92.57(56.70%)
[(Coron) (Mn-Cp)]	-70.10	182.43	-105.63(41.85%)	-146.89(58.15%)

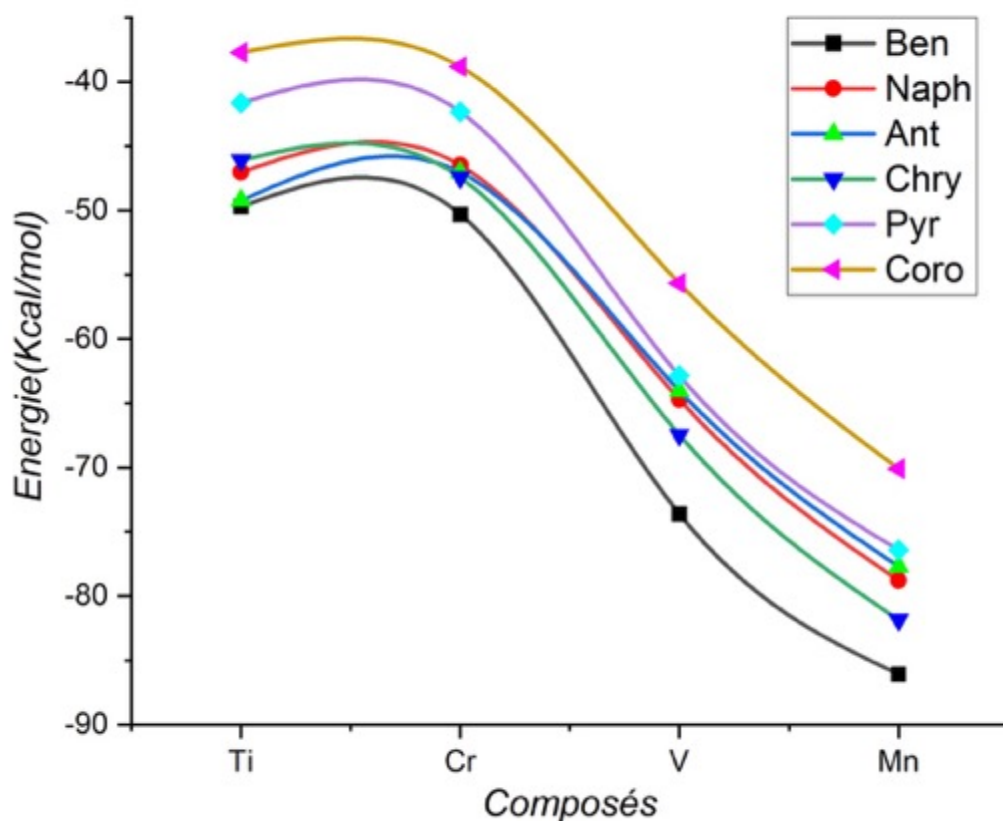


Figure 10: Evolution de l'énergies d'interaction E_{int} (kcal/mol) obtenue entre (HPA) et les fragments V-Cp, Mn-Cp, Ti(CO)₃, Cr-(CO)₃.

Les énergies totales de liaison enregistrées entre les fragments interagissant ont été calculées pour divers complexes, et toutes ces valeurs se révèlent négatives, indiquant ainsi que ces interactions sont stabilisantes. Dans l'ensemble pour les complexes étudiés, ces énergies totales de liaison se situent autour de -37 eV et de -86 eV, ce qui témoigne l'existence de fortes interactions entre le fragment métallique M-Cp et M-(CO)₃ et l'arène. Notamment, les interactions entre M-Cp (M = Mn, V) et les arènes se distinguent comme étant les plus puissantes par rapport à celle des complexes M-(CO)₃ (M = Ti, Cr), avec une coordination notée η^6, η^4 entre ces deux fragments et le ligand organique, respectivement. Ces interactions résultent d'un équilibre subtil entre des contributions répulsives de type Pauli, qui se révèlent positives, et des interactions attractives, notamment d'origine électrostatique et orbitale. Dans l'ensemble des complexes, l'ordre croissant des énergies suit la séquence : (Arène)Mn-Cp < (Arène)V-Cp < (Arène)Cr-(CO)₃ < (Arène)Ti-(CO)₃. Ces interactions attractives ont donc un caractère légèrement ionique prédominant par rapport à un caractère de nature covalente.

Tableau 13: Des orbitales moléculaires (MO) pour {(HPA)(V-Cp)} obtenu par les interactions entre les fragments (HPA)(V-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr³).

FMO/Arène	Ben	Naph	Ant	Chyr	Pyr	Coron
(Cr-CO3)]						
32a	1.67 (0.30)	1.77 (0.17)	1.83 (0.10)	1.77 (0.11)	1.77 (0.13)	1.80 (0.10)
33a	1.67 (0.30)	1.61 (0.29)	1.61 (0.24)	1.66 (0.13)	1.67 (0.20)	1.70 (0.13)
34a	0.35 (1.70)	0.36 (1.88)	0.22 (-)	0.22 (-)	0.21 (1.90)	0.20 (-)
35a	0.35 (1.70)	0.26 (1.80)	0.33 (1.87)	0.31 (1.91)	0.30 (1.90)	0.28 (1.92)
36a	0.24 (1.79)	0.22 (1.89)	0.22 (1.86)	0.25 (1.91)	0.27 (1.90)	0.23 (1.90)
(Mn-Cp)						
29a	1.56 (0.42)	1.44 (0.35)	1.68 (0.21)	1.62(0.23)	1.61 (0.26)	1.55 (0.20)
30a	1.56 (0.42)	1.44 (0.40)	1.40 (0.33)	1.50(0.18)	1.50 (0.31)	1.57 (0.22)
31a	0.20 (1.81)	0.25 (-)	0.21 (1.91)	0.22(-)	0.21 (1.92)	0.21 (-)
32a	0.35 (1.71)	0.32 (1.86)	0.38 (1.85)	0.34(1.89)	0.33 (1.89)	0.32 (1.87)
33a	0.35 (1.71)	0.32 (1.76)	0.31 (1.84)	0.31(1.93)	0.31 (1.90)	0.30 (1.89)
(Ti-CO3)]						
31a	1.54 (0.40)	1.69 (0.21)	1.75 (0.13)	1.95 (-)	1.95 (-)	1.95 (-)
32a	1.54 (0.40)	1.45 (0.43)	1.37 (0.43)	1.49 (0.25)	1.51 (0.37)	1.56 (0.22)
34a	0.32 (1.73)	0.34 (1.80)	0.36 (1.85)	0.16 (-)	0.15 (1.91)	0.15 (1.95)
35a	0.32 (1.73)	0.19 (1.83)	0.17 (1.88)	0.18 (1.91)	0.19 (1.91)	0.14 (1.95)
36a	0.22 (1.81)	0.23 (1.88)	0.23 (1.88)	0.18 (1.91)	0.16 (-)	0.17 (1.96)
(V-Cp)						
29a	1.31 (0.61)	1.33 (0.44)	1.28 (0.33)	1.44 (0.40)	1.24 (0.46)	1.36 (0.37)
30a	1.50 (0.61)	1.48 (0.49)	1.28 (0.36)	1.22 (1.51)	1.24 (0.55)	1.27 (0.24)
31a	0.15 (1.90)	0.22 (1.83)	0.22 (1.88)	0.16 (1.92)	0.17 (1.92)	0.20 (1.94)
32a	0.38 (1.69)	0.36 (1.89)	0.30 (1.90)	0.37 (1.90)	0.35 (1.81)	0.30 (1.88)
33a	0.38 (1.69)	0.39 (1.91)	0.33 (1.92)	0.34 (1.92)	0.38 (1.80)	0.30 (1.85)

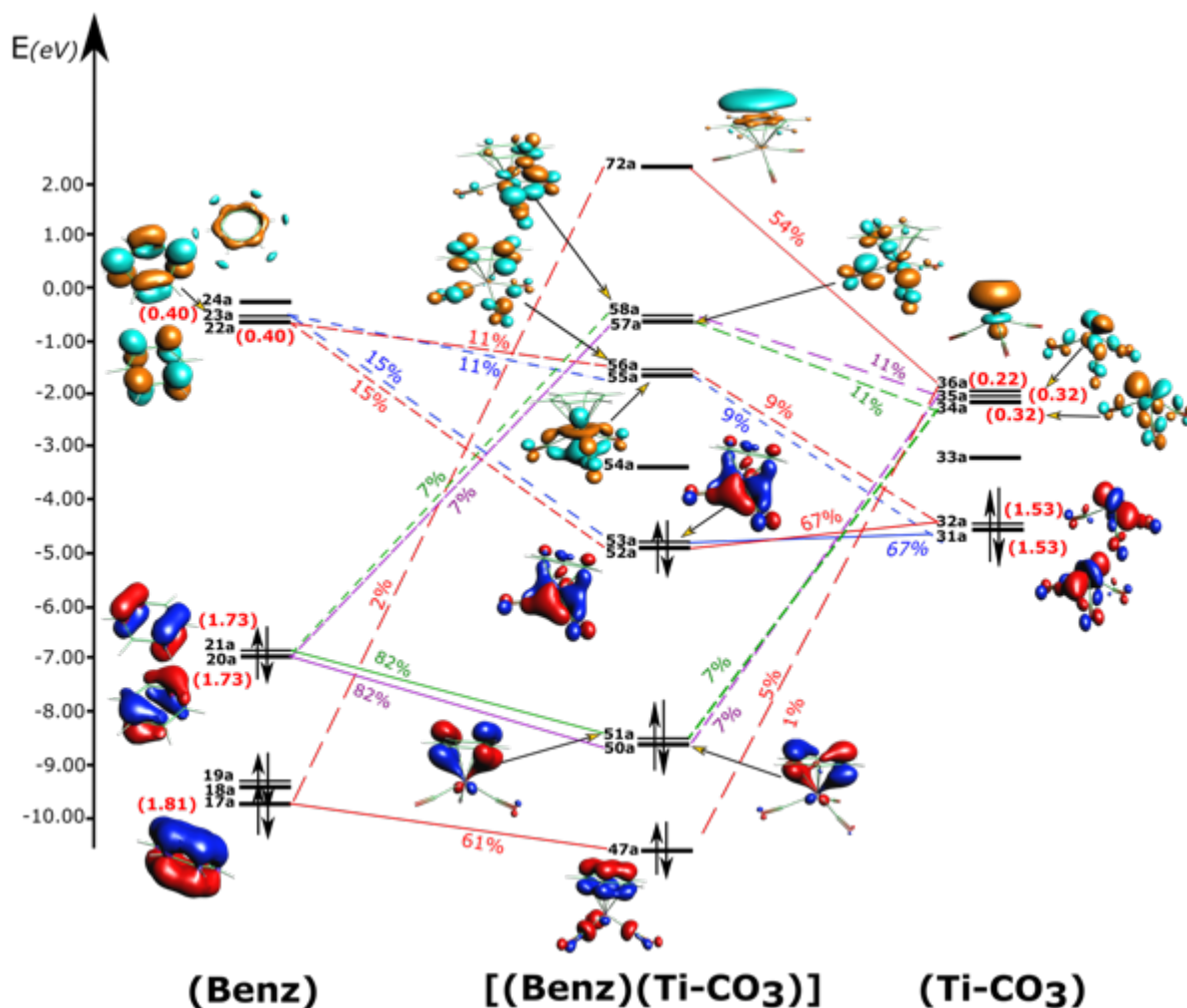


Figure 12: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(\text{Ben})(\text{Ti}(\text{CO})_3)\}$ obtenu par les interactions entre les fragments $(\text{Ben})(\text{Ti}(\text{CO})_3)$. Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr^3).

Le diagramme de la figure 9 montre l'implication de trois OMF du benzène à savoir 17a, 20a et 21a qui perdent $0,19e$, $0,27e$ respectivement au profit des OMF 34a, 35a et 36a (tableau) acquièrent des occupations de $0,32$, $0,32$, $0,22$ électrons, respectivement, par le biais des donations électroniques de type sigma plus que des OMF 31a et 32a du fragment métallique $\text{Ti}(\text{CO})_3$ interagissent fortement avec les OMF vacantes 22a et 23a du ligand organique à travers des π retro donation.

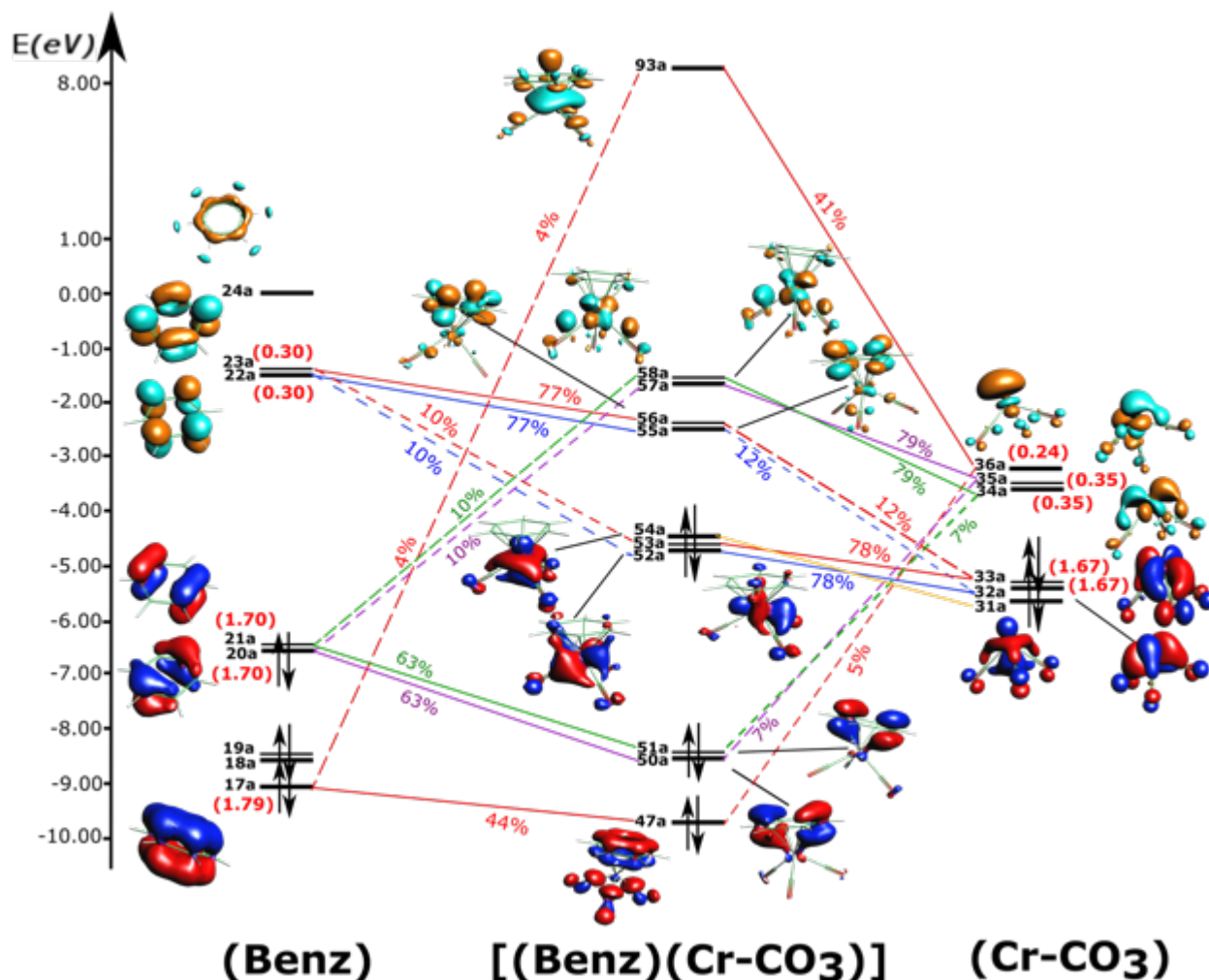


Figure 13: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(\text{Benz})(\text{Cr-CO}_3)\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (Ben)(V-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr³)

Le diagramme de la figure 10 montre l'implication de trois OMF du benzène à savoir 17a, 20a et 21a qui perdent 0.19e, 0.27e respectivement au profit des OMF 34a, 35a et 36a (tableau) acquièrent des occupations de 0.32, 0.32, 0.22 électrons, respectivement, par le biais des donations électroniques de type sigma plus que des OMF 31a et 32a du fragment métallique $\text{Ti}(\text{CO})_3$ interagissent fortement avec les OMF vacantes 22a et 23a du ligand organique à travers des π retro-donation.

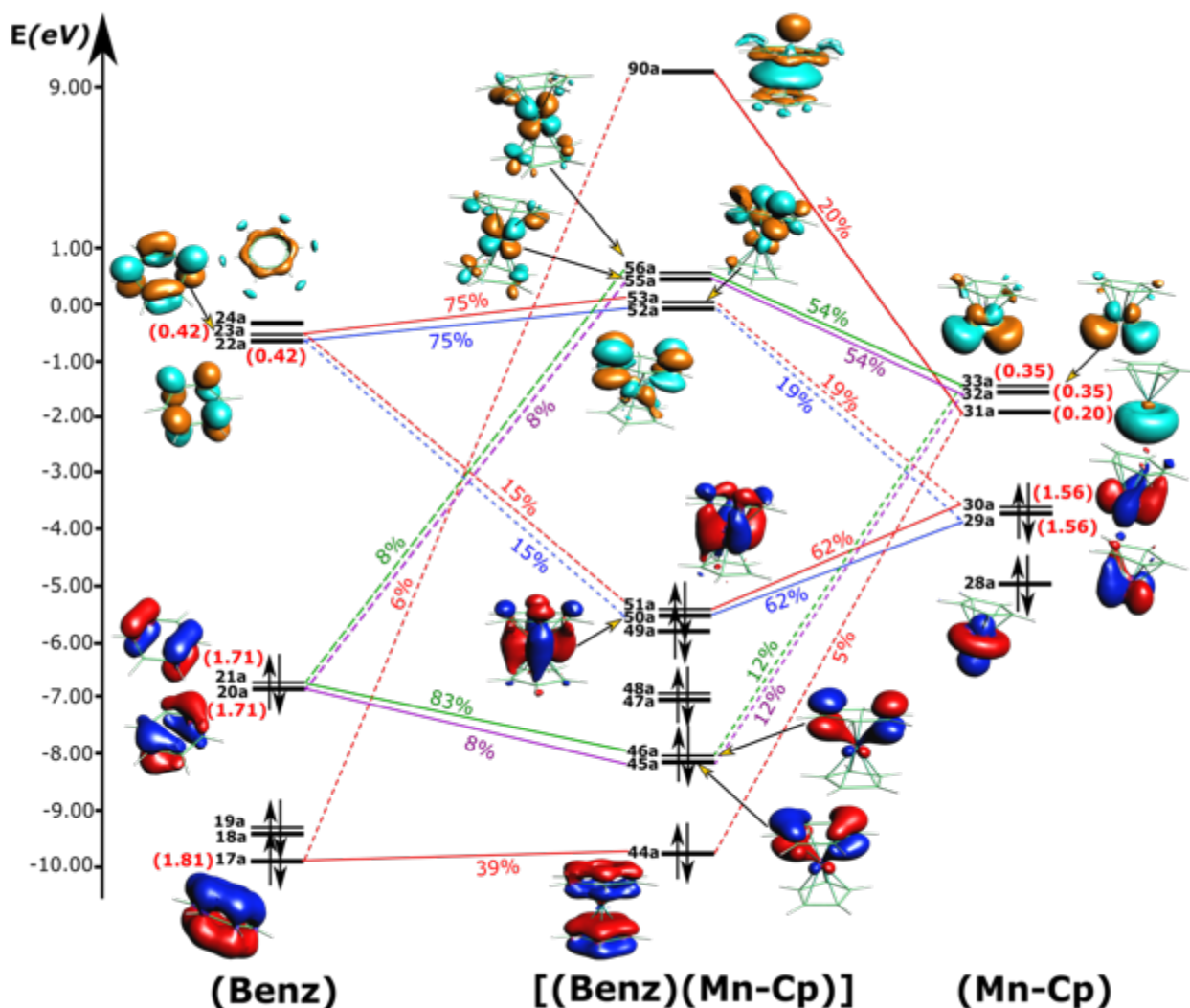


Figure 14: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(\text{Ben})(\text{Mn-Cp})\}$ obtenu par les interactions entre les fragments (Ben)(Mn-Cp). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr³).

Les différentes interactions enregistrées sur le diagramme de la figure 11 montrent l'implication des OMF du benzène de type π , qui sont 17a, 20a et 21a. en effet ces orbitales interagissent avec leurs correspondantes 30a, 32a et 33a par des recouvrements de type σ en leur transférant 0,15 0,38 et 0,38 électrons. En revanche les OMF vacantes 22a et 23a interagissent fortement avec les OMF les plus hautes occupées du fragment Mn-Cp à savoir 28a et 31a en recevant 0,61 et 0,61 électrons.

5. La HOMA :

L'indice HOMA (Modèle de l'Oscillateur Harmonique de l'Aromaticité) représente l'un des indices d'aromaticité le plus simple, le plus réussi et le plus largement utilisé. Il prend en compte l'aspect géométrique de l'aromaticité dans une formule où la longueur des liaisons benzéniques servent de référence interne pour l'aromaticité parfaite. Plus les liaisons diffèrent de celles du benzène, plus elles sont inégales et alternées, plus l'indice HOMA de l'anneau analysé est bas, ce qui indique un degré d'aromaticité géométrique moindre.

L'indice HOMA peut être exprimé de la manière suivante :

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{opt})^2 \quad [29]$$

R_i représente la longueur de la i ème liaison dans l'anneau analysé,

R_{opt} est la longueur de référence de la liaison benzénique (1,388 Å),

n est le nombre de liaisons C-C dans l'anneau

$\alpha = 257,7 \text{ \AA}^{-2}$ est un facteur de normalisation permettant de rendre l'indice HOMA sans unité égale à 1 pour le benzène parfaitement aromatique et à 0 pour un anneau hypothétique de Kekulé parfaitement alternant cyclohexatriène.

L'indice HOMA est paramétré pour les hétéroatomes les plus importants et peut être reparamétré davantage. Il peut être décomposé en composantes purement géométriques et énergétiques. De plus, il a récemment été démontré que le HOMA peut également être utilisé en tant qu'indice moléculaire général, adapté aux molécules saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, linéaires ou ramifiées (hydrocarbures).

Récemment, il a également été démontré qu'il pouvait servir d'indice topologique dans la version de la formule structurale basée sur la théorie des graphes. L'indice HOMA a également été à l'origine de plusieurs modifications intéressantes. La multi-dimensionalité de l'aromaticité et l'incompatibilité des différentes mesures d'aromaticité ont longtemps fait l'objet de débats, mais récemment, il semble que l'évaluation directe de l'aromaticité est devenue possible. Par exemple, l'impact de la délocalisation cyclique des électrons π .

D'après le tableau 12, on remarque que l'aromaticité diminue dans les ligands polycycliques, particulièrement pour l'anthracène,

Tableau 14: valeur de la Homa obtenu entre [(HPA) et les fragments V-Cp, Mn-Cp, Ti-(CO)₃, Cr-(CO)₃.

	Benz	Napht	Antra	Chry	Pyr	Coron
libre	1	0.84	0.72	0.89	0.90	0.82
Ti-(CO) ₃	0.81	0.63	0.56	0.75	0.69	0.67
V-Cp	0.61	0.45	0.44	0.53	0.40	0.40
Cr-(CO) ₃	0.88	0.71	0.64	0.75	0.74	0.67
Mn-Cp	0.85	0.70	0.62	0.72	0.69	0.63

se traduit par des transferts d'électrons des ligands organiques vers le fragment métallique c'est très clair que la perte d'aromaticité est très significative dans le cas du fragment V-Cp qui est réduit à la moitié par contre elle est faiblement affectée dans le cas du Ti-(CO)₃ et particulièrement pour Cr-(CO)₃

- Les valeurs de HOMA dans les ligands libres sont plus élevées que celles dans les complexes.
- Les valeurs de HOMA sont considérablement affaiblies dans les complexes M-Cp, démontrant une interaction forte dans ce cas en raison du transfert électronique significatif du ligand vers le fragment M-Cp plus accepteur, ou la perte d'aromaticité est plus importante que dans le de M-(CO)₃.

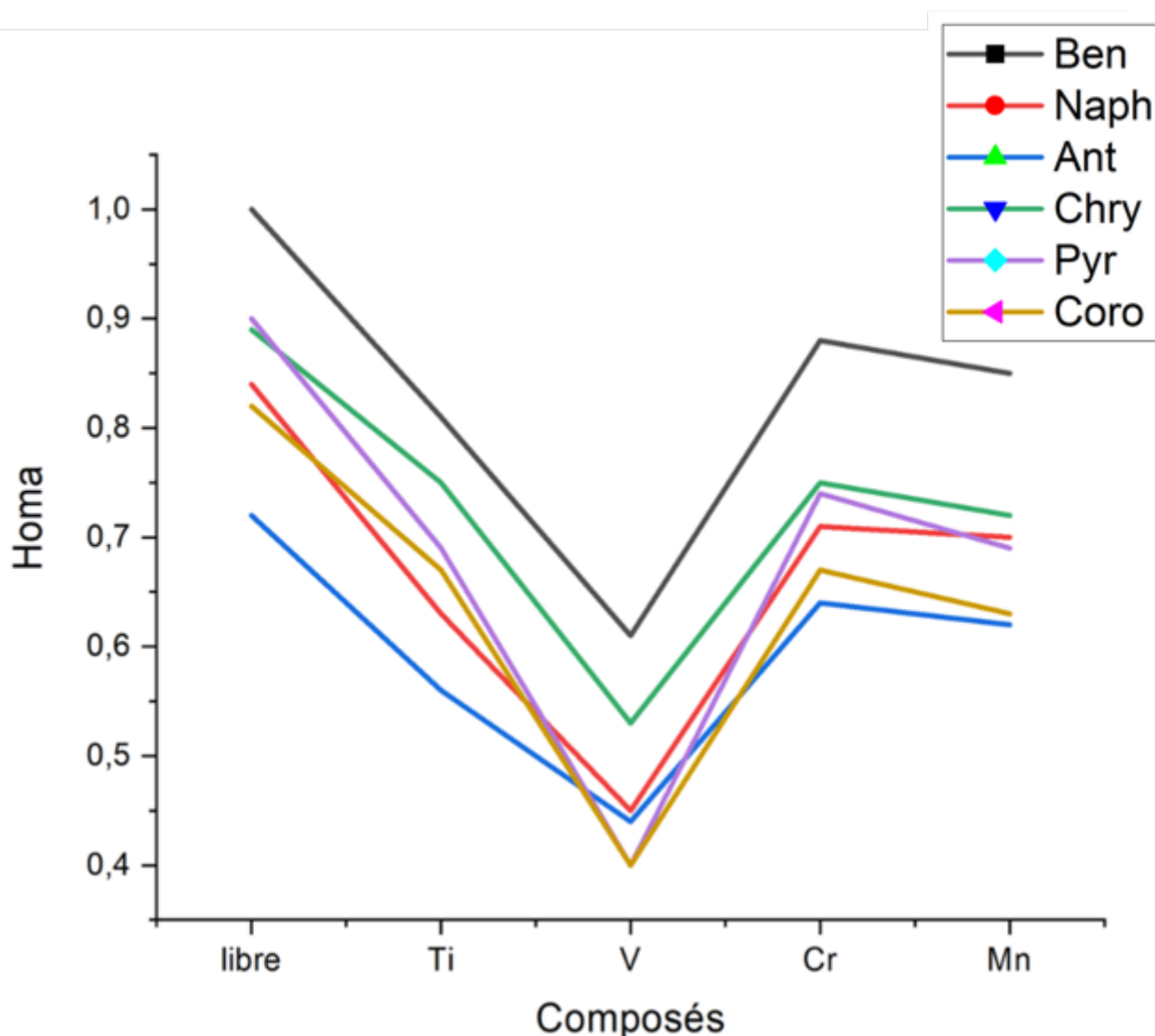


Figure 15: L'évolution de La Homa obtenu entre [(HPA) et les fragments V-Cp, Mn-Cp, Ti(CO)₃, Cr(CO)₃.

D'après les valeurs récoltées dans le tableau 12, on constate que l'aromaticité dans les cycles condensés est inférieure à celle du benzène en tant que monocyclique libre. Les valeurs de l'aromaticité montrent que l'anthracène est moins aromatique parmi les ligands cycliques étudiés, les valeurs de la HOMA montrent bien qu'il y a peu de l'aromaticité du ligand lorsqu'il est coordonné à un fragment métallique.

Pour le même ligand l'aromaticité est plus alternée dans les complexes (HPA)M-Cp que dans les complexes (HPA)M-(CO)₃, mettant en évidence un transfert d'électrons plus important dans des complexes (HPA)Mn-Cp que dans leurs homologues (HPA)M-(CO)₃. De plus, les complexes du benzène, les valeurs de la HOMA sont grandes, indiquant que ce ligand conserve son aromaticité dans sa complexation, alors que l'aromaticité de l'anthracène est plus affectée parmi tous les autres ligands.

6. Descripteurs de réactivité locale :

Afin d'analyser la régiosélectivité des composés étudiés, y compris leurs complexes avec certains métaux de transition comme le titane (Ti) et le vanadium (V), nous avons fait appel aux indicateurs de réactivité locale. Cette approche nous a permis de prédire les sites les plus réactifs en nous appuyant sur les fonctions de Fukui, à savoir f_k^+ et f_k^- [30-31]. Ces fonctions nous fournissent des indications respectivement sur les attaques nucléophiles et électrophiles. Pour calculer les fonctions de Fukui condensées [30], nous avons utilisé une méthode basée sur le schéma des différences finies. Cette méthode repose sur l'analyse de population de Hirshfeld [31].

$$f_k^+ = q_K(N + 1) - q_K(N) \text{ (Attaque nucléophile)} \quad (1)$$

$$f_k^- = q_K(N) - q_K(N - 1) \quad \text{ (Attaque électrophile)} \quad (2)$$

Où $q_k(N + 1)$, $q_k(N)$ et $q_k(N - 1)$ sont les charges des atomes sur les systèmes à N+1, N et N-1 électrons respectivement. Des valeurs f^+ plus élevées pour un atome (K) indiquent une préférence pour une attaque nucléophile, tandis que des valeurs f^- plus élevées indiquent une préférence pour une attaque électrophile sur cet atome.

Les cartes Fukui des surfaces isosurfaces pour les attaques nucléophiles (f_k^+) et électrophiles (f_k^-) ont été générées et visualisées à l'aide du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF version 2022).

La Figure 13 montre les graphes d'isosurfaces de Fukui concernant les attaques nucléophiles et électrophiles (f_k^+ et f_k^-) pour les composés étudiés, à savoir Ben, Naph, Ant, Chry, Pyr et Corro. Ces graphiques sont accompagnés des valeurs maximales des indices de Fukui calculés, f_k^+ (en rouge) et f_k^- (en bleu), en utilisant la charge atomique selon la méthode de Hirshfeld [32].

L'examen des résultats d'isosurfaces Fukui présenté à la Figure 13, révèle que tous les atomes de carbone de l'anneau benzénique sont favorables à une attaque électrophile, dans laquelle les atomes C1 et C4 représentent les sites les plus favorables pour une attaque électrophile. En revanche, les atomes d'hydrogène sont les sites les plus réactifs pour une attaque nucléophile.

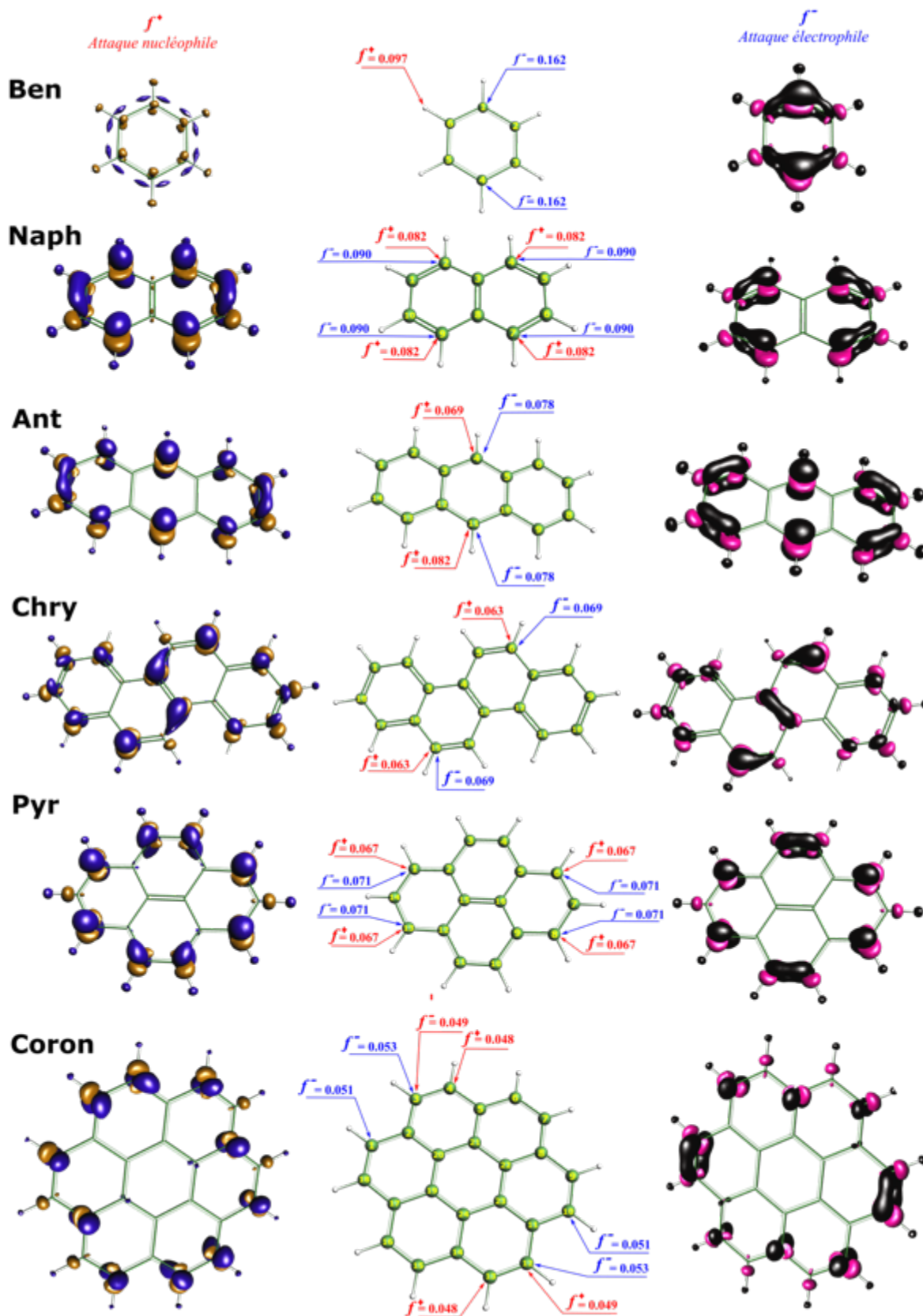


Figure 16: Graphiques d'isosurface de Fukui pour l'attaque nucléophile f_k^+ (à gauche) et l'attaque électrophile f_k^- (à droite) et des valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui.

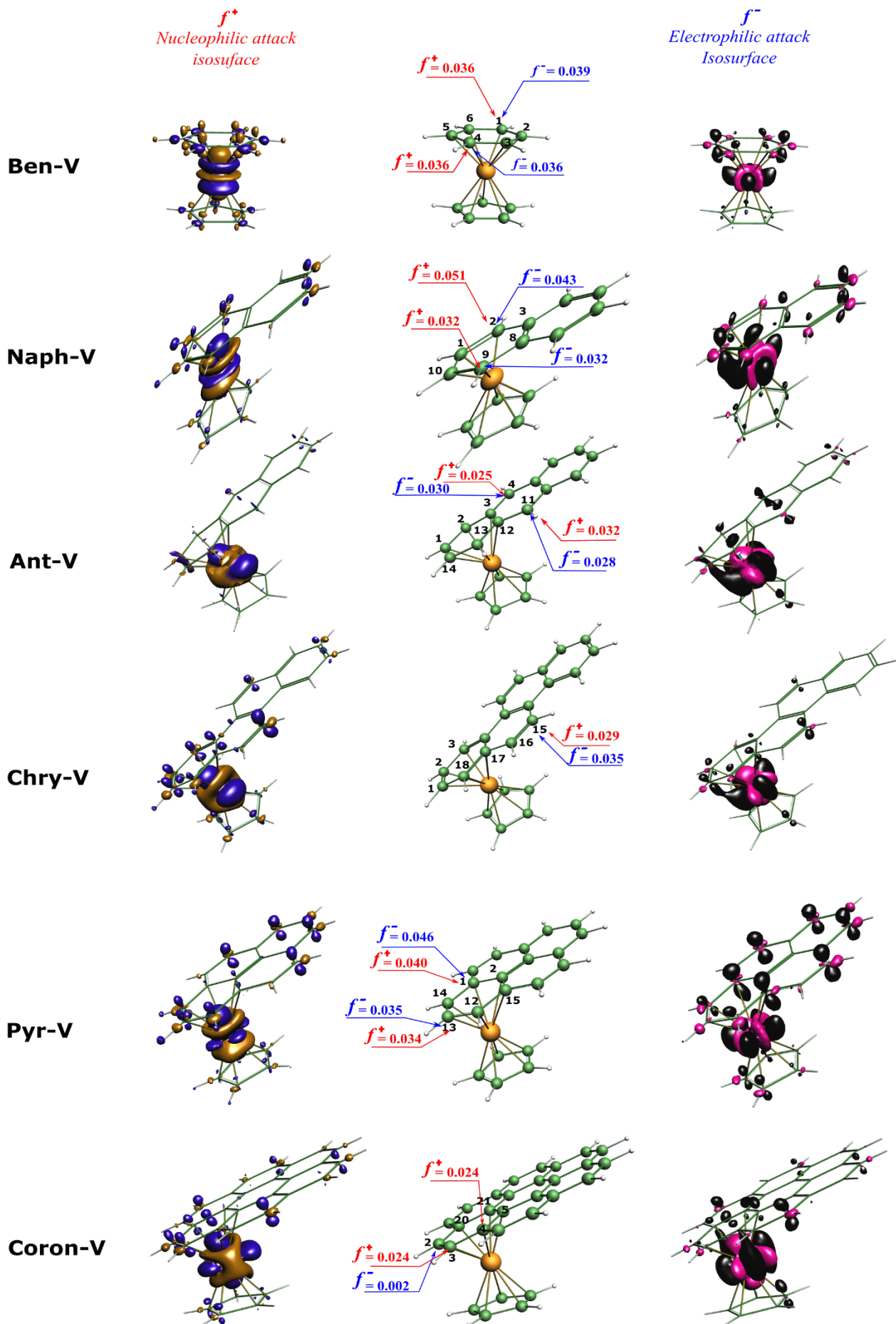


Figure 17: Graphiques d'isosurface de Fukui pour l'attaque nucléophile f_k^+ (à gauche) et l'attaque électrophile f_k^- (à droite) et des valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui.

Basé sur les résultats de Fukui (Figure 13), les composés aromatiques polycycliques (Naph, Ant, Chry, Pyr et Corro) révèlent que tous les atomes de carbone situés à la périphérie des structures sont favorisés pour les deux attaques électrophiles et nucléophiles.

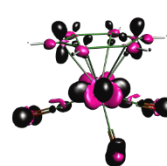
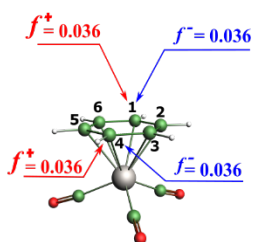
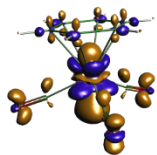
Les Figures 14 et 15 représentent les graphiques des isosurfaces de Fukui illustrant les attaques nucléophiles et électrophiles (f_k^+ et f_k^-) dans le contexte des complexes formés avec les éléments V et Ti. Ces complexes incluent Ben-Ti, Naph-Ti, Ant-Ti, Chry-Ti, Pyr-Ti, Coron-Ti ainsi que Ben-V, Naph-V, Ant-V, Chry-V, Pyr-V et Coron-V.

Comme on peut le distinguer sur les Figures 14 et 15, le site le plus réactif envers les attaques nucléophiles et électrophiles des complexes étudiés est principalement localisée sur l'ion Ti et V. Ces résultats suggèrent la possibilité de réactions chimiques avec ces éléments métalliques, indiquant clairement que le titane et le vanadium peuvent servir de sites de réaction privilégiés. Cette découverte est significative car elle ouvre la voie à la formation potentielle de liaisons chimiques avec ces métaux, ce qui pourrait avoir des implications importantes dans la compréhension de la réactivité de ces complexes et dans le développement de nouvelles réactions chimiques catalysées par ces métaux de transition. Ces données renforcent également l'importance de l'étude approfondie de la réactivité des complexes métalliques, car elle pourrait avoir des applications potentielles dans divers domaines de la chimie et de la catalyse.

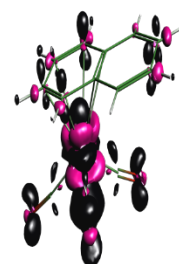
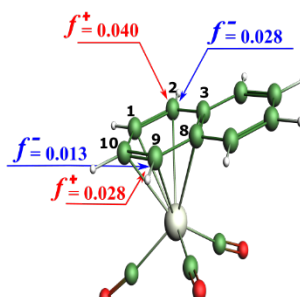
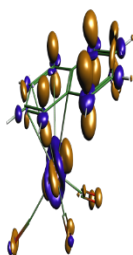
f^+
Nucleophilic attack
isosurface

f^-
Electrophilic attack
Isosurface

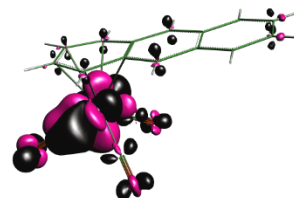
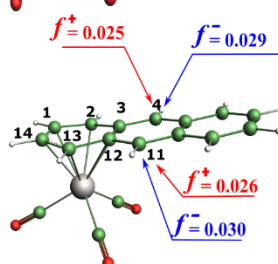
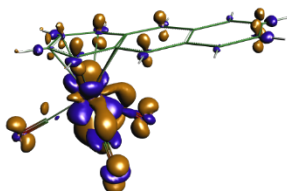
Ben-Ti



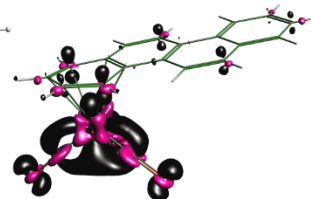
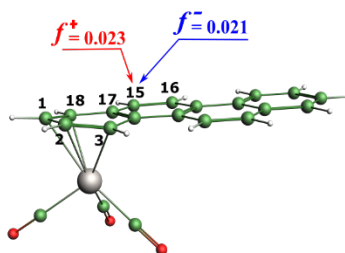
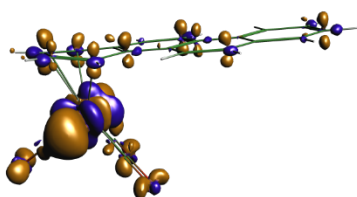
Naph-Ti



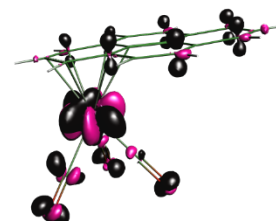
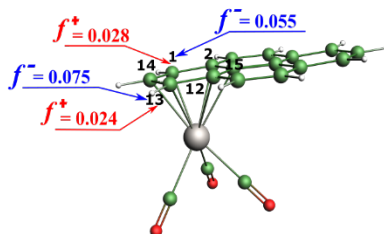
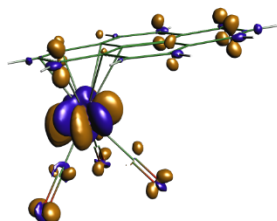
Ant-Ti



Chry-Ti



Pyr-Ti



Coron-Ti

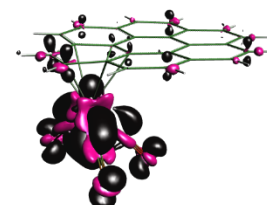
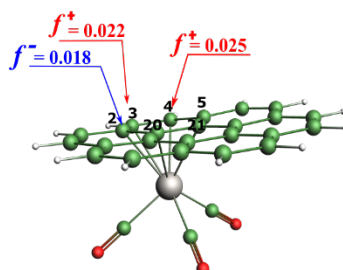
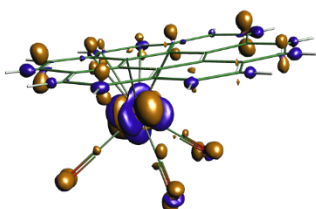


Figure 18: Graphiques d'isosurface de Fukui pour l'attaque nucléophile f_k^+ (à gauche) et l'attaque électrophile f_k^- (à droite) et des valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui.

7. Conclusion :

Les énergies totales des liaisons enregistrées entre les fragments interagissant qui ont été calculées pour divers complexes sont négatives, indiquant ainsi que ces interactions sont stabilisantes. Les énergies totales de liaison se situent autour de -37 eV et de -86 eV, ce qui témoigne de l'existence de fortes interactions entre le fragment métallique M-Cp et M-(CO)₃ et l'arène. Ces interactions résultent d'un déséquilibre entre des contributions répulsives de type Pauli et celles attractives, notamment d'origine électrostatique et orbitaire. Dans l'ensemble des complexes, l'ordre croissant des énergies suit la séquence : (Arène)Mn-Cp < (Arène)V-Cp < (Arène)Cr-(CO)₃Cr < (Arène)Ti-(CO)₃. Ces interactions attractives ont donc un caractère légèrement ionique prédominant par rapport à un caractère de nature covalente. Les différentes interactions enregistrées sur les différents diagrammes montrent l'implication de trois OMF de type π du ligand organique interagissant avec leurs correspondantes métalliques par des recouvrements de type σ en leurs transférant des fractions d'électrons considérables. En revanche les deux OMF vacantes interagissent fortement avec les OMF les plus hautes occupées du fragment métalliques à travers des recouvrements de type π .

Les valeurs de HOMA dans les ligands libres sont plus élevées que celles dans les complexes.

Les valeurs de HOMA sont considérablement affaiblies dans les complexes M-Cp, démontrant une interaction forte dans ce cas en raison du transfert électronique significatif du ligand vers le fragment M-Cp le plus accepteur, où la perte d'aromaticité est plus importante que dans le de M-(CO)₃, ceci est en parfait accord avec les transferts d'électrons entre les fragments interagissants illustrés par les populations des OMFs.

8 .Références

- [1] R. Rousseau, D. W. Stephane. *Organometallics*.**1991**,10,3399-3403.
- [2] W.A. Schenk, G. H. Hilpert. *Chem. Ber.***1991**,124,433-437.
- [3] J.H., Jr. Davis, M. Benvenuto, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.***1991**,30,1765-1779.
- [4] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.***1995**,117,6182-6193.
- [5] P. Roussel, M.J. Drewitt, D.R. Cary, C.G. Webster, D. O'Hare, *J. Chem., Commun.***1998**,2205-2206.
- [6] A. Cecon, A. Bisello, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.***2000**,600,94-111.
- [7] M.T. Garland, J.Y. Saillard, I. Chávez, B. Oëlckers, J.M. Manriquez, *Teochem.***1997**,390,199-208.
- [8] S. Santi, A. Cecon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics*.**2002**,21,2679-2686.
- [9] S. Farah, S. Ababsa, N. Bouchakri, B. Zouchoune, *Polyhedron*.**2010**,29,2722-2730.
- [10] N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Polyhedron*.**2011**,30,2644-2653.
- [11] A. Benmachiche, N. Bouchakri, M-S. Zendaoui, S.E Bouaoud, B. Zouchoune, *Intern. J. Quant. Chem. (Online)* **2012**, DOI: 10:1002/qua;24071).
- [12] R. Giordano, E. Sappa, S.A.R. Knox, *J. Cluster Sci.***1996**,7,179-190.
- [13] C.R.K. Rao, P.S. Zacharias, *Polyhedron*.**1997**,16,1201-1209.
- [14] Z.Z. Zhang, H.P. Xi, W.J. Zhao, K.Y. Jiang, R.J. Wang, H.G. Wang, and Y. Wu, *J. Organomet. Chem.***1993**,454,221-228.
- [15] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Hen-ling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.***1989**,111,1319-1327.
- [16] B.D. Steffey, J.C. Vites, A.R. Cutler, *Organometallics*.**1991**,10,3432-3435.
- [17] A. Cecon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.***2004**,248.
- [18] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.***1995**,117,6182-6193.
- [19] E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J.M. Manriquez, F. Delpesch, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.***2006**,691,3011-3017.
- [20] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**,97,637-670.
- [21] J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**,31,84-851.
- [22] J. Clayden, et al., "Organic Chemistry," Oxford University Press, **2012**. L. G. Wade Jr., "Organic Chemistry," Pearson, **2017**.
- [23] A. Geissman, "The Structure of Naphthalene," *Journal of Chemical Education*, **1966**. A. M. Watson, et al., "Naphthalene Chemistry," *Chemical Reviews*, **1961**.
- [24] R. G. Harvey, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity," Cambridge University Press, **1991**. J. F. Bunnett, "Introduction to the Naphthalene Anthracene Group," *Comprehensive Organic Chemistry*, **1979**.

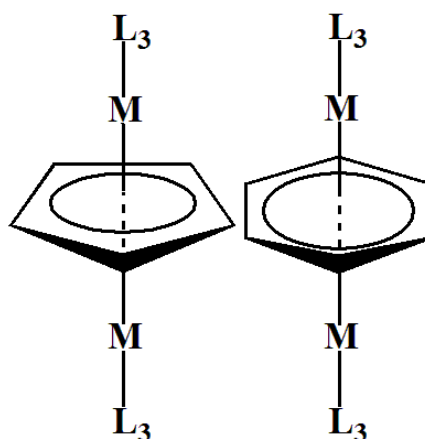
- [25] S. W. Benson, et al., "Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters," Wiley, **2009**. R. G. Harvey, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity," Cambridge University Press, **1991**.
- [26] R. E. Sievers, et al., "Formation of Pyrene by Benzene Combustion," Journal of the American Chemical Society, **1969**. R. G. Harvey, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity," Cambridge University Press, **1991**.
- [27] A. J. Banister, et al., "Aromaticity and Antiaromaticity in Hydrocarbon Pseudorotaxanes," Journal of the American Chemical Society, **2008**.
- [28] K. E. Riley, et al., "Aromaticity and Other Stabilizing Effects of Planar π Systems," Chemical Reviews, **2003**.
- [29] J. Cz. Dobrowolski, Trois requêtes sur l'index HOMA, ACS Omega 4 **2019** 18699-18710.
- [30] K. Fukui, The role of frontier orbitals in chemical reactions, Frontier Orbitals and Reaction Paths, World Scientific **1997**, pp. 150–170.
- [31] F. De Proft, J.M. Martin, P. Geerlings, Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods, Chem. Phys. Lett. **1996**, 256, 400–408.
- [32] E.R. Davidson, S. Chakravorty, A test of the Hirshfeld definition of atomic charges and moments, Theor. Chim. Acta. **1992**, 83, 319–330.

Chapitre III

**Évaluation des transferts d'électrons entre le cycle stannol
des complexes sandwichs et les fragments métalliques
 $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $MnCp(CO)_2$ et $CoCp(CO)$**

1. Introduction :

En général, les interactions combinées entre les fragments $M(\text{Bz})$, $M(\text{CO})_3$ ou MCp pourraient donner lieu à divers complexes organométalliques triple-decker de type $(\text{CO})_3\text{MCpM}(\text{CO})_3$, $(\text{CO})_3\text{MCpMCp}$, CpMCpMCp , BzMCpMBz ou CpMBzMCp (Schéma 3) [1-17] et également sous d'autres formes avec des systèmes de cycles différents en tant que plateaux intermédiaires [18-22]. Il est important de noter que les modes de coordination entre le métal et le ligand L_3 ($L_3 = (\text{CO})_3$, $\text{Bz} = \text{benzène}$, $\text{Cp}^- = \text{cyclopentadiényle}$) dépendent essentiellement de la nature du métal et de ses électrons de valence métallique [23-27]. Depuis la découverte du ferrocène [28,29], une myriade de composés triple-decker sont connus et analysés théoriquement en utilisant les orbitales frontières de $M(\text{CO})_3$ ou MCp [30-35], cependant, ceux incluant l'élément étain dans le cycle stannol central sont peu décrits dans la littérature [36,37]. Ces types de complexes de métaux de transition suscitent un intérêt considérable dans le domaine de l'électronique moléculaire en raison de leur disposition linéaire de ligands parallèles liés à deux cations métalliques suggérant qu'ils établissent une communication électronique intra-moléculaire [38-41]; permettant des interactions métal-métal considérables [1-8]. En outre, les complexes triple-decker affichent des propriétés électroniques et magnétiques particulières qui pourraient être considérées comme des matériaux potentiels dans l'électronique moléculaire [42-45]. Dans cet article, nous nous sommes intéressés à fournir une compréhension plus approfondie des interactions métal-ligand qui se produisent dans les complexes $(M'\text{Cp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ ($M' = \text{Fe}, \text{Ru}$ et $R = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{MnCp}(\text{CO})_2$ et $\text{CoCp}(\text{CO})$) entre l'élément étain du cycle C_4Sn et les fragments métalliques isoélectroniques R de 16-MVE (électrons de valence métallique) et une comparaison induite par les changements de fragment métallique. Plusieurs travaux ont analysé la liaison dans des complexes de carbènes et des homologues de groupe 14 sont largement étudiés [46-53].



Schema 3: Différentes formes de complexes à triple étage contenant des cycles à cinq ou six chaînons et des groupes ML3 tels que Cp-, (CO)₃ ou Bz.

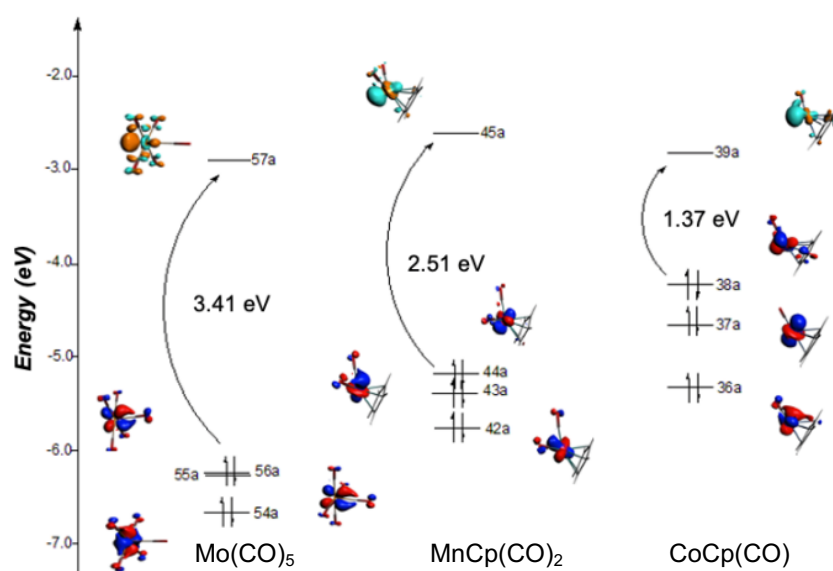


Figure 19: Orbitales frontières (FMOs) de Mo(CO)₅, MnCp(CO)₂ et CoCp(CO) des fragments métalliques 16-MVE. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr³).

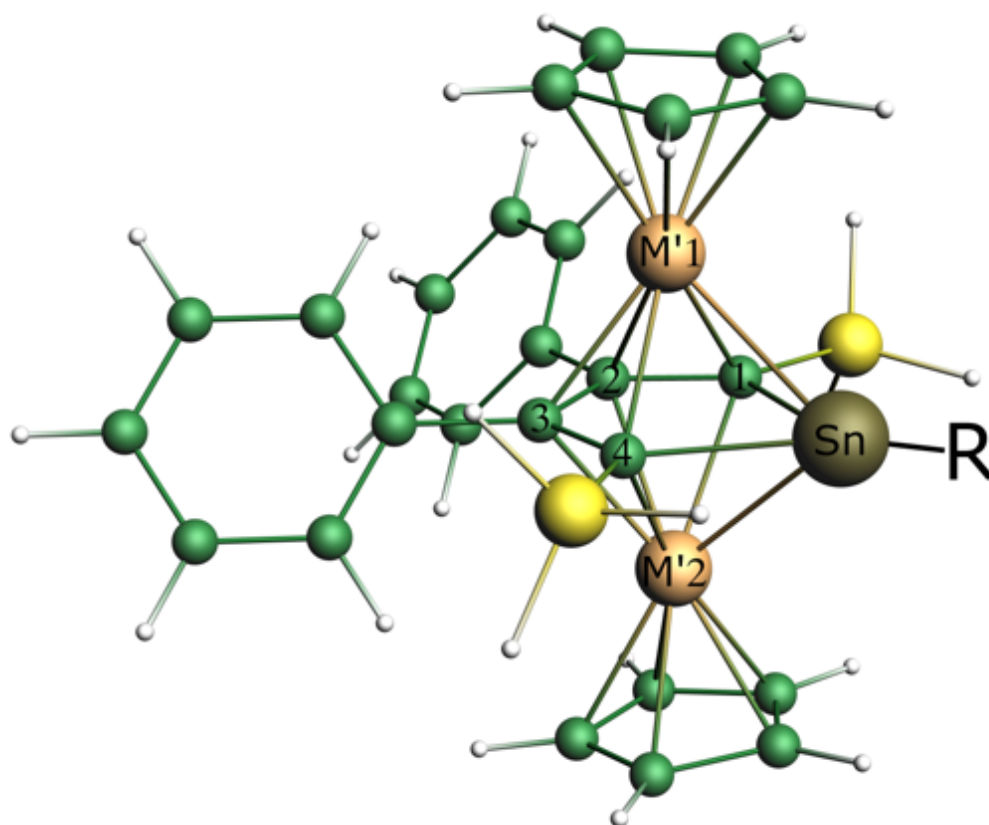
2. Détails de calculs :

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme Amsterdam Density Functional (ADF2022) [55] développé par Baerends et ses collaborateurs [56-60] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La corrélation électronique a été traitée dans l'approximation de densité locale (LDA) et dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [61]. L'approximation de gradient généralisé BP86 [62-65] et la fonctionnelle hybride de type B3LYP* [66] qui contient moins de contribution de Hartree-Fock (réduction du mélange d'échange exact à 15%) que dans B3LYP (20%) [67,68] ont été utilisées pour les calculs.

La fonctionnelle hybride de type B3LYP* [66] qui contient moins de contribution de Hartree-Fock (réduction du mélange d'échange exact à 15%) que dans B3LYP (20%) [67,68] a été utilisée pour les calculs. Les configurations électroniques atomiques ont été décrites par un ensemble de base de type orbital Slater triple- ζ (STO) pour H 1s, C 2s et 2p, O 2s et 2p augmenté d'une polarisation 3d singulet- ζ pour les atomes C et O et d'une polarisation 2p singulet- ζ pour les atomes H. Un ensemble de base de type orbital Slater triplet- ζ a été utilisé pour les 3d et 4s de Cr, Mn et Co, augmenté d'une fonction de polarisation single- ζ 4p pour Cr, Mn et Co et pour les 4d et 5s de Mo, Ru et Sn augmenté d'une fonction de polarisation singulet- ζ 5p pour Mo et Ru et pour les 4f, 5d et 6s de W augmenté d'une fonction de polarisation singulet- ζ 6p. Pour les atomes lourds Mo, Ru, Sn et W, l'approximation de régularisation de l'ordre zéro relativiste scalaire (ZORA) a été utilisée, avec l'ensemble de base de valence optimisé associé. Les calculs BP86 ont été effectués en supposant l'approximation de noyau gelé jusqu'à 1s pour C, 2p pour Si, 3p pour les métaux de première rangée Cr, Mn et Co, 4p pour Mo et Ru, 5p pour W et 4d pour Sn [56-60]. Des optimisations de géométrie complètes ont été effectuées à l'aide de la méthode de gradient analytique mise en œuvre par Versluis et Ziegler [69]. Des calculs de fréquences vibratoires ont été effectués sur toutes les géométries optimisées pour vérifier que ces structures sont des minima vrais sur la surface d'énergie potentielle [70,71]. Les représentations des orbitales et des structures moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI [55]. Les indices de liaison de population naturelle et Wiberg (NPA et WBI, respectivement) [72] ont été obtenus à partir des calculs mis en œuvre dans le programme NBO 6.0 [73,74]. La méthode EDA-NOCV [75,76] résulte de la combinaison entre des orbitales naturelles pour la valence chimique (NOCV) [77,79] et une analyse de décomposition d'énergie (EDA) [80-82] pour décomposer la densité de déformation associée à la formation de liaison en divers constituants de la liaison chimique.

3. Résultats et discussion :

Les complexes de type $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ ($M' = Fe, Ru$ et $R = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, MnCp(CO)_2$ et $CoCp(CO)$) (Schéma 3) notés $M'-1, M'-2, M'-3, M'-4$ et $M'-5$ (les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent aux fragments $Mo(CO)_5, MnCp(CO)_2, CoCp(CO), Cr(CO)_5$ et $W(CO)_5$, respectivement) ont été entièrement optimisés pour les états de spin singulet (S) et triplet (T) afin de fournir des informations géométriques sur les structures des minima d'énergie et d'évaluer les interactions entre $[(M'Cp)_2(C_4Sn)]$ et les fragments métalliques R.



Schema 4: Numérotation des atomes adoptée dans l'ensemble de l'article pour les complexes $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ ($M' = Fe, Ru$ et $R = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, MnCp(CO)_2$ et $CoCp(CO)$).

3.1. Les dérivés à triple decker de ruthenium :

Les structures optimisées $(RuCp)_2(C_4Sn)$ sans contraintes de symétrie ont donné les structures singlets comme minima globaux par rapport à celles des triplets, quel que soit le fragment ML_5 ou $CoCp(CO)$. Pour les structures singulet et triplet, les cycles à cinq Cp et C_4Sn sont reliées à chaque métal de ruthenium de manière entièrement η^5 , comme déjà observé dans des travaux précédents [36,37] et [83,84]. Pour la structure singulet $Ru-Mo(CO)_5-(S)$ (Figure 17 et Table 13), les distances moyennes $Ru-C(Cp)$ et $Ru-C(C_4Sn)$ sont de 2,244 et 2,244 Å, respectivement, tandis que la distance de liaison $Ru-Sn$ est de 2,687 Å et celle de $Mo-Sn$ est de 2,788 Å (BP86), comparable à la valeur expérimentale de 2,819 Å [36,37].

Remplacer le fragment $Mo(CO)_5$ par $MnCp(CO)_2$ ou $CoCp(CO)$ entraîne des allongements ou des raccourcissements faibles de différentes distances de liaison ne dépassant pas 0,03 Å. Cependant, les distances de liaison $Sn-Mo$, $Sn-Mn$ et $Sn-Co$ de 2,788, 2,514 et 2,435 Å, respectivement, subissent un raccourcissement considérable de Mo à Co, en accord avec la différence entre les rayons métalliques des trois métaux de transition et avec l'augmentation des

valeurs des indices de liaison Wiberg (WBI) de 0,66, 0,78 et 0,80 (BP86). Il est à noter que les distances de liaison C(1)-Sn et C(4)-Sn subissent un allongement remarquable lorsque Mo(CO)₅ est remplacé par MnCp(CO)₂ ou CoCp(CO), montrant que les deux derniers fragments sont plus électron-extracteurs que le premier, cependant les distances de liaison C-C dans l'anneau C₄Sn restent inchangées. Des écarts HOMO-LUMO importants de 2,06, 1,99 et 1,48 eV (BP86) ou 3,18, 3,06 et 2,46 eV (B3LYP) sont calculés pour Ru-Mo(CO)₅-(S), Ru-MnCp(CO)₂-(S) et Ru-CoCp(CO)-(S), respectivement, qui sont en harmonie avec les faibles séparations spin-haut spin $\Delta E_{LS/HS}$ de 37,1, 36,1 et 18,8 (BP86) ou kcal/mol (B3LYP)*, respectivement. En effet, les structures triplets sont déstabilisées en raison de la dépopulation et de la population par un électron de HOMO et LUMO de chaque structure singulet, qui ont principalement un caractère non liant (localisation sur le ML₅) et anti liant de Ru-C, respectivement.

Tableau 15: Données calculées sélectionnées pour les complexes (RuCp)₂(C₄Sn)(R) obtenues par la méthode BP86. Écart HOMO-LUMO en (eV) et en (kcal/mol), et distances de liaison en (Å).

	Ru-1		Ru-2		Ru-3	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
HOMO-LUMO gap	2.06		1.99		1.48	
Relative energy E	0.0	37.1	0.0	36.1	0.0	18.8
	Bond distances					
Sn-C(1)	2.304	2.394	2.328	2.450	2.331	2.343
C(1)-C(2)	1.448	1.455	1.445	1.454	1.444	1.448
C(2)-C(3)	1.523	1.511	1.522	1.507	1.523	1.522
C(3)-C(4)	1.448	1.457	1.446	1.458	1.446	1.447
C(4)-Sn	2.305	2.397	2.331	2.356	2.343	2.361
M'(1)-Sn	2.680	2.659	2.709	2.676	2.708	2.730
M'(1)- C(1)	2.243	2.189	2.241	2.151	2.236	2.230
M'(1)- C(4)	2.247	2.281	2.241	2.282	2.234	2.229
M'(2)-Sn	2.694	2.657	2.704	2.680	2.708	2.734
M'(2)- C(1)	2.245	2.292	2.237	2.308	2.238	2.233
M'(1)- C(4)	2.240	2.187	2.227	2.210	2.224	2.221
Sn-M	2.788	2.777	2.514	2.508	2.435	2.683
	Wiberg bond distances (WBI)					
Sn-M (Sn-Ru)	0.44 (0.26)	-	0.57 (0.22)	-	0.82 (0.51)	-
	Natural Atomic Population (NPA)					
Sn	1.1591	1.1616	1.2589	1.2568	1.0681	0.8999
Ru(1)	0.0899	0.1657	0.0831	0.1724	0.0823	0.0879
Ru(2)	0.0873	0.1536	0.0812	0.1558	0.0838	0.0883
M	-1.0246	-1.0302	-0.6487	-0.620	0.0797	0.4582
	Spin density					
Sn	-	0.0156	-	0.0173	-	0.1264
Ru(1)	-	0.6928	-	0.4847	-	0.0177
Ru(2)	-	0.6549	-	0.8384	-	0.0283
M	-	-0.0021	-	0.0403	-	1.5208
	<S ² >					
M	-	3.2917	-	2.0113	-	2.0170

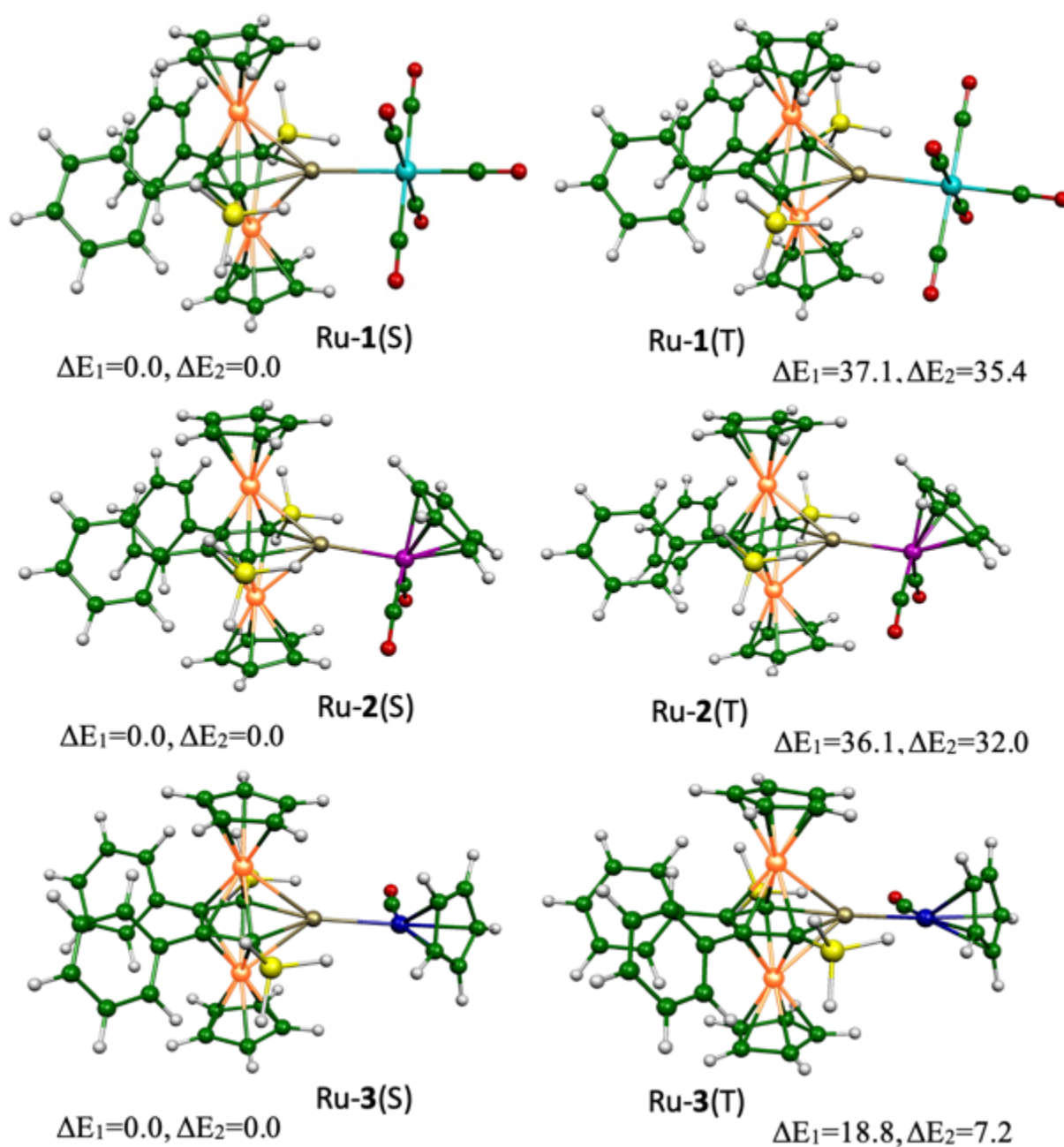


Figure 20: Structures optimisées par BP86 pour les complexes $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ pour $\text{R} = \text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ et $\text{CoCp}(\text{CO})$, respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.

Le passage des structures singulets aux structures triplets entraîne un allongement des distances de liaison en accord avec la population des orbitaux anti liantes. Les substitutions de Mo par des métaux Cr ou W d^6 n'ont pas d'impact remarquable sur les structures comme indiqué dans la Figure 17 et le Tableau 13. En effet, les paramètres géométriques des structures à triple deker présentent des similitudes et les interactions entre Sn et les fragments $M(CO)_5$ sont comparables en termes de valeurs des indices de liaison Wiberg (WBI) [57] de 0,39, 0,44 et 0,43 (BP86) pour Sn-Cr, Sn-Mo et Sn-W, en accord avec leurs distances de liaison de 2,660, 2,788, 2,814 Å (BP86)

L'analyse de population naturelle (NPA) utilisant le programme NBO [73,74] attribue des charges naturelles comparables à la fois par BP86 et B3LYP* de +1.16, +1.27 et +1.07 (BP86) ou +1.14, +1.27 et +1.10 (B3LYP*) pour les cations Sn(II), une charge naturelle moyenne de +0.09, +0.08 et +0.08 (BP86) ou +0.14, +0.12 et +0.12 (B3LYP*) pour Ru et -1.03, -0.65 et +0.08 (BP86) ou -1.03, -0.62 et +0.09 (B3LYP*) pour Mo, Mn et Co dans les complexes Ru-1, Ru-2 et Ru-3, respectivement comme rassemblé dans le tableau 13. En conséquence, pour les complexes Ru-1, Ru-2 et Ru-3, les populations naturelles obtenues pour l'élément Sn suivent la séquence : Ru-3 < Ru-1 < Ru-2. Cependant, ces charges positives sont compensées par des charges négatives de métaux de différents fragments métalliques R comme indiqué ci-dessus. Ces charges naturelles mettent en évidence des interactions fortes entre les fragments Ru, Sn et R d'autre part, reflétant les configurations électroniques de diverses orbitales atomiques indiquées dans le tableau 1. En effet, pour le complexe Ru-1, les orbitales 5s (1.30) et 5p (1.52) de Sn sont fortement dépeuplées, correspondant bien à la grande population naturelle positive de +1.16. De même, les occupations des orbitales 5s de 1.25 et 1.29 et 5p de 1.48 et 1.63 de Sn obtenues pour les complexes Ru-2 et Ru-3 mettent clairement en évidence les transferts d'électrons vers les atomes auxquels ils sont liés et concordent avec les grandes populations partielles. Les orbitales 5s et 4d de Mo en tant que d^6 acquièrent des occupations considérables de 0,43 et 6,95, respectivement, mettant en évidence un transfert important d'électrons vers les atomes auxquels ils sont liés, et décrivent bien leurs grandes populations naturelles négatives de -1,02. Les orbitales 4s et 3d de Mn en tant qu'élément d^7 deviennent plus occupées avec des valeurs respectives de 0,35 et 7,28, concordant avec une charge partielle négative relativement modérée de -0,65. Cependant, le Cr acquiert la plus grande charge naturelle négative de -1,39 (BP86) ou -1,37 (B3LYP) par rapport à celles de Mo et W en parfaite harmonie avec les électronégativités des éléments d^6 de la même colonne. Par conséquent, en remplaçant

progressivement les carbonyles ayant une meilleure capacité de π donneur comme le cyclopentadiène, il est possible de réduire la charge naturelle au niveau du métal.

3.2 Les dérivés à triple decker de fer :

De manière similaire aux complexes $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$, les structures singulets $(\text{FeCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ ont été obtenues plus stables que les structures triplets. Pour les structures singulets et triplets, les chaînes à cinq éléments Cp et C_4Sn sont connectées à chaque métal de fer de manière entièrement η^5 , comme observé et trouvé dans des travaux antérieurs [55,56]. Pour la structure singulet Fe-Mo $(\text{CO})_5(\text{S})$, les distances moyennes Fe-C(Cp) et Fe-C(C_4Sn) sont respectivement de 2,106 Å, tandis que la distance Fe-Sn est de 2,615 Å. Le remplacement de fragment Mo $(\text{CO})_5$ par $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ ou $\text{CoCp}(\text{CO})$ entraîne de légères modifications concernant les paramètres géométriques, où les variations de distance de liaison ne dépassent pas 0,03 Å. Les distances de liaison Sn-Mo, Sn-Mn et Sn-Co de 2,856, 2,524 et 2,436 Å, respectivement, subissent une réduction considérable de Mo à Co, conforme à la différence entre les rayons des métaux. Des écarts de potentiel HOMO-LUMO importants de 1,49, 1,47 et 1,48 (BP86) or 3.05, 3.06 et 2.51 eV sont calculés pour Fe-Mo $(\text{CO})_5(\text{S})$, Fe-MnCp $(\text{CO})_2(\text{S})$ et Fe-CoCp $(\text{CO})(\text{S})$, respectivement, ce qui est cohérent avec les séparations d'énergie spin bas-spin haut $\Delta E_{\text{LS/HS}}$ de 18,7, 17,3 et 17,8 kcal/mol (BP86) ou 8,5, 7,9 et 19,1 kcal/mol (B3LYP), respectivement. En effet, les structures triplets sont déstabilisées en raison de la dépopulation et de la population par un électron des orbitales HOMO et LUMO de chaque structure singulet correspondante, respectivement.

L'analyse de population naturelle (NPA) utilisant le programme NBO [73-74] attribue des charges naturelles de +1.09, +1.19 et +1.22 (BP86) ou +1.07, +1.27 et +1.04 (B3LYP*) pour les cations Sn(II), une charge naturelle moyenne de +0.26, +0.27 et +0.26 (BP86) ou +0.40, +0.18 et +0.36 (B3LYP*) pour Fe et des charges naturelles de -1.03, -0.64 et +0.09 (BP86) ou -1.03, -0.56 et +0.10 (B3LYP*) pour Mo, Mn et Co dans les complexes 1, 2 et 3, respectivement comme rassemblés dans le tableau 14. À la lumière de ces valeurs, on peut remarquer que celles de Mo, Mn et Co sont comparables, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas affectées par la présence de Fe ou Ru. Cependant, celles d'étain et de Fe d'une part et celles d'étain et de Ru de l'autre part présentent des différences mettant en évidence des interactions différentes, qui sont plus fortes dans le dernier cas que dans le premier cas.

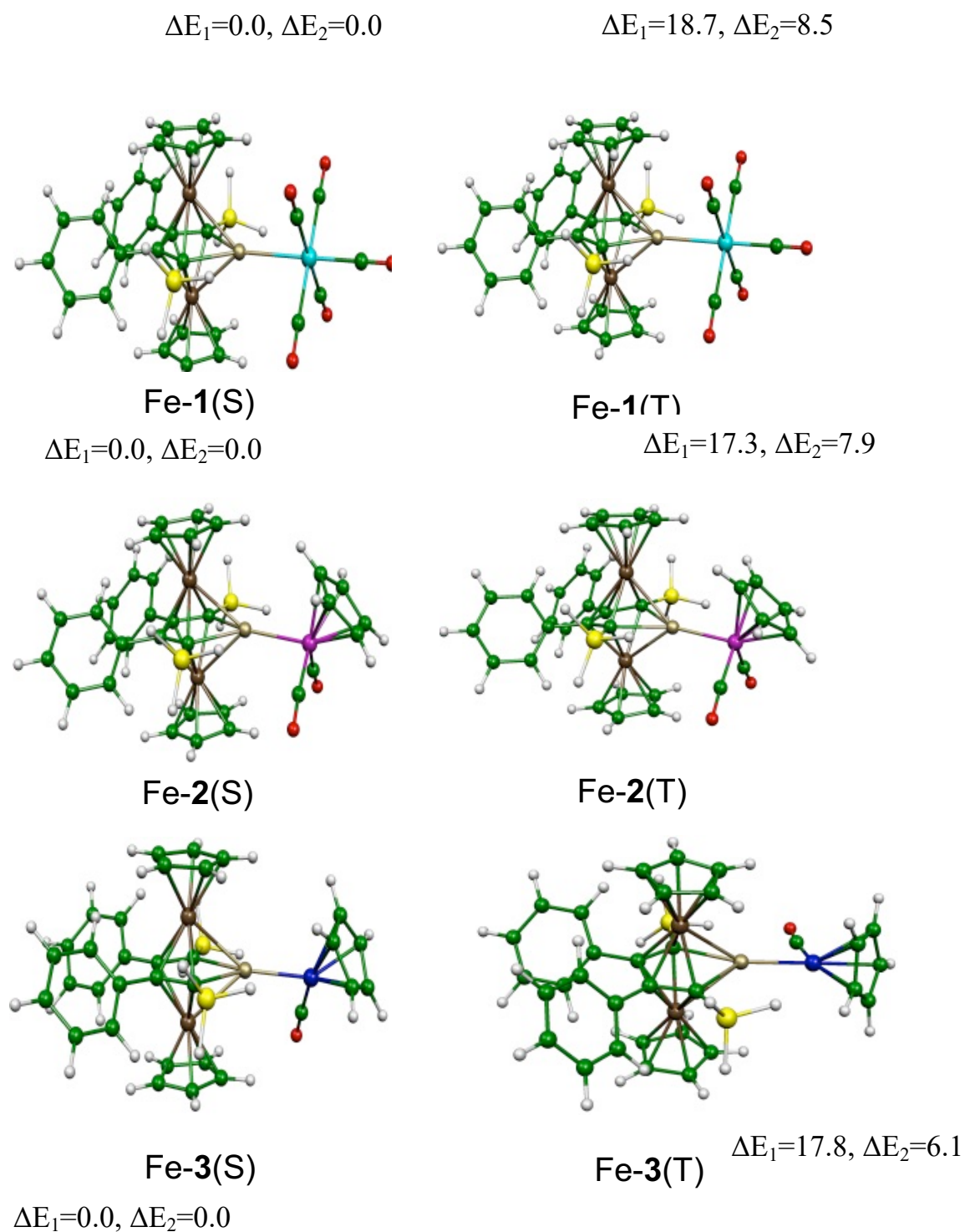


Figure 21: Structures optimisées par BP86 pour les complexes $\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ pour $\text{R} = \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{MnCp}(\text{CO})_2$ et $\text{CoCp}(\text{CO})$, respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.

Tableau 16: Données calculées sélectionnées pour les complexes (FeCp)₂(C₄Sn)(R) obtenues par la méthode BP86. Écart HOMO-LUMO en (eV) et en (kcal/mol), et distances de liaison en (Å).

	Fe-1		Fe-2		Fe-3	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
HOMO-LUMO gap	1.49	-	1.47	-	1.48	-
Relative energy ΔE	0.0	18.7	0.0	17.3	0.0	17.8
	Bond distances					
Sn-C(1)	2.298	2.368	2.297	2.374	2.291	2.310
C(1)-C(2)	1.445	1.459	1.441	1.459	1.440	1.445
C(2)-C(3)	1.518	1.471	1.522	1.471	1.521	1.522
C(3)-C(4)	1.445	1.460	1.442	1.461	1.442	1.445
C(4)-Sn	2.299	2.339	2.295	2.350	2.316	2.327
M'(1)-Sn	2.611	2.603	2.620	2.608	2.610	2.643
M'(1)- C(1)	2.105	2.055	2.108	2.048	2.104	2.101
M'(1)- C(4)	2.109	2.081	2.112	2.069	2.108	2.097
M'(2)-Sn	2.619	2.565	2.615	2.556	2.610	2.643
M'(2)- C(1)	2.109	2.159	2.102	2.154	2.108	2.097
M'(1)- C(4)	2.105	2.150	2.099	2.141	2.082	2.085
Sn-M	2.856	2.857	2.524	2.508	2.436	2.693
	Wiberg bond index (WBI)					
Sn- M (Sn- Fe)	0.66 (0.28)	-	0.78 (0.51)	-	0.81 (0.51)	-
	Natural Atomic Population (NPA)					
Sn	1.09	1.04	1.19	1.12	1.00	0.84
Fe(1)	0.27	0.45	0.26	0.37	0.26	0.28
Fe(2)	0.26	0.43	0.27	0.53	0.27	0.28
M	-1.02	-1.03	-0.64	-0.64	0.08	0.44
	Electronic configuration					
Sn	5s ^{1.34}		5s ^{1.28} 5p ^{1.51} 6p		5s ^{1.33}	
M	5s ^{0.43}		4s ^{0.35} 3d ^{7.28} 4p		4s ^{0.37}	
Fe(1)	4s ^{0.16}		4s ^{0.16} 3d ^{7.54} 4p		4s ^{0.16}	
Fe(2)	4s ^{0.16}		4s ^{0.16} 3d ^{7.54} 4p		4s ^{0.16}	
	Spin density					
Sn	-	-0.0587	-	-0.0421	-	0.12
Fe(1)	-	1.86	-	0.0999	-	0.03
Fe(2)	-	0.13	-	1.89	-	0.07
M	-	-0.0110	-	-0.0406	-	1.52
	<S ² >					
M	-	2.12	-	2.15	-	2.10

3.3. Analyse de liaison entre $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ et $(M'Cp)_2(C_4Sn)(R)$

Afin de déterminer la nature de la liaison chimique et l'importance des interactions entre les fragments métalliques $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ et R des complexes $(M'Cp)_2(C_4Sn)(R)$, l'analyse de décomposition d'énergie de Morokuma-Ziegler [81-83] (EDA) est fournie en fonction de la variation du fragment métallique R. Les énergies d'interaction calculées tiennent compte des interactions entre $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ ($M' = Fe, Ru$) et R ($ML_5 = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, MnCp(CO)_2$ et $CoCp(CO)$) à la fois par BP86 et B3LYP*. Les tableaux 15, 16 regroupent les énergies d'interaction totale entre les fragments pour chaque cas, qui sont exprimées comme la somme de trois composantes, les énergies d'interaction électrostatique et orbitale attractives (ΔE_{Elstat}) et (ΔE_{orb}) et l'énergie répulsive de répulsion de Pauli (ΔE_{pauli}). L'analyse EDA pourrait fournir des informations supplémentaires sur la nature des différentes interactions et celles qui sont les plus dominantes en relation avec l'énergie attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) en tant que terme de stabilisation en opposition à l'énergie de répulsion ΔE_{pauli} en tant que terme de déstabilisation. À la lumière des valeurs recueillies dans les tableaux 15,16 et montrées dans le graphique de la figure 19, on peut remarquer que toutes les énergies ΔE_{int} sont négatives, indiquant des interactions de stabilisation pour tous les cas. Pour les complexes $(RuCp)_2(C_4Sn)(R)$, les changements de fragments métalliques induisent des variations considérables des énergies ΔE_{int} , qui diminuent régulièrement de Ru-1(S) (-37,3 (BP86) ou -32,9 (B3LYP) kcal/mol) à Ru-3(S) (-48,5 (BP86) ou -39,3 (B3LYP*) kcal/mol) en passant par des valeurs intermédiaires pour Ru-2(S) (-43,0 (BP86) ou -34,6 (B3LYP*) kcal/mol), ce qui donne lieu à des interactions accrues en ligne avec la réduction du nombre de carbonyles (tableau 15). Ces énergies diminuent dans l'ordre $Ru-1(S) > Ru-2(S) > Ru-3(S)$, qui sont essentiellement dues à la différence entre les énergies des orbitales moléculaires des fragments R, comme le montre le schéma 4, où les orbitales d'interaction principales de $CoCp(CO)$ donnent lieu aux interactions les plus fortes dans le cas de Ru-3(S), suivies de celles de $MnCp(CO)_2$ et $Mo(CO)_5$. En effet, l'analyse de décomposition d'énergie attribue une différence d'énergie importante entre Ru-1(S) et Ru-3(S) de 11,2 (BP86) ou 6,7 kcal/mol (B3LYP*), mais cette différence est réduite à 5,6 (BP86) ou 5,0 kcal/mol (B3LYP*) entre Ru-2(S) et Ru-3(S). Les interactions orbitales contribuent à un peu moins de la moitié de l'énergie attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$) pour tous les complexes, allant de 46% pour Ru-3(S) à 49% pour Ru-1(S) (BP86). En conséquence, le tableau 15 montre que chacune des énergies ΔE_{orb} ou ΔE_{elstat} contribue plus ou moins pour la moitié de l'énergie attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$). Tableau 15 Décomposition d'énergie en (kcal/mol) des fonctionnelles BP86 et B3LYP* obtenues par

les interactions entre $[(RuCp)_2(C_4Sn)]$ et R (R = $Mo(CO)_5$, $MnCp(CO)_2$ et $CoCp(CO)$). Les occupations orbitales σ et π calculées sont celles du fragment $[(RuCp)_2(C_4Sn)]$ après l'interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) et leurs pourcentages dans la composante ΔE_{orb} sont pour la fonctionnelle BP86.

Tableau 17: : Les occupations des orbitales σ et π calculées pour le fragment $[(RuCp)_2(C_4Sn)]$ après interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) ainsi que leurs pourcentages dans la composante ΔE_{orb} sont données pour le fonctionnel BP86

	Ru-1(S)	Ru-2(S)	Ru-3(S)
ΔE_{int} (BP86)	-37.3	-42.9	-48.5
ΔE_{pauli}	51.5	89.4	84.6
ΔE_{elec}	-44.6 (50.2%)	-70.7 (52%)	-72.2 (54%)
ΔE_{orb}	-44.2 (49.8%)	-61.6 (48%)	-60.9 (46%)
ΔE_{int} (B3LYP*)	-32.9	-34.6	-39.6
ΔE_{pauli}	65.2	94.2	88.3
ΔE_{elec}	-56.2 (60%) ^a	-73.5 (57%)	-74.5 (58%)
ΔE_{orb}	-41.9 (40%) ^b	-55.3 (43%)	-53.4 (42%)
Frontier orbital occupations			
	σ		
BP86	1.65	1.47	1.47
B3LYP*	1.73	1.67	1.67
	$\pi^* \pi^*$		$\pi^* \pi^*$
BP86	0.02 0.04	0.07 0.07	0.12 0.10
B3LYP*	0.020.03	0.06 0.02)	0.11 0.10
ETS-NOCV (BP86)			
ΔE_1 (σ)	-28.7(65%) ^c	-41.63 (68%)	-40.71 (67%)
ΔE_2 (π)	-7.7(17%) ^d	-13.42 (22%)	-15.43 (25%)
ΔE_{rest}	-7.8(18%) ^c	-6.43 (10%)	-4.74 (8%)

^a La contribution électrostatique à ΔE_{elstat} l'interaction attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$)

^b La contribution orbitale ΔE_{orb} à l'interaction attractive totale ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$)

^c contribution σ à la composante ΔE_{orb}

^d contribution π à la composante ΔE_{orb}

Le reste des contributions qui ne sont pas identifiées comme σ ou π (quantités très faibles)

La contribution ΔE_{Pauli} de Pauli (répulsions à deux orbitales et quatre électrons) est responsable des répulsions stériques et présente des interactions déstabilisantes entre les orbitales remplies, mais elle est compensée par les composantes stabilisatrices ΔE_{elstat} et ΔE_{orb} telles que présentées dans le Tableau 3. En effet, la contribution de répulsion ΔE_{Pauli} (Tableau 15) est presque deux fois plus grande pour les complexes Ru-2(S) (89,3 (BP86) ou 94,2 (B3LYP*) kcal/mol) et Ru-3(S) (84,6 (BP86) ou 88,3 (B3LYP*) kcal/mol) que celle rencontrée dans les complexes Ru-1(S) (51,5 (BP86) ou 65,2 (B3LYP*) kcal/mol) et elle représente environ la moitié de l'énergie attractive totale ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$). Par conséquent, les interactions attractives dans les complexes traités sont gouvernées par presque plus de la moitié des interactions électrostatiques et moins de la moitié des interactions orbitales, donnant ainsi un léger caractère ionique plus prononcé qu'un caractère covalent tel que trouvé dans des travaux précédents sur des complexes organométalliques [96-101]. Les énergies d'interaction ΔE_{int} ont été étendues aux éléments Cr et W du groupe d^6 afin d'avoir une vue d'ensemble de la même colonne (Tableau 15). En effet, ces interactions se sont avérées plus significatives pour Cr et W que pour Mo comme le montre la Figure 19. Le graphique de la Figure 19 montre clairement que les interactions augmentent de Mo à Cr et W pour les fragments $M(\text{CO})_5$, cependant, ces interactions deviennent plus importantes pour les fragments $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ et atteignent leur maximum pour les fragments $\text{CoCp}(\text{CO})$.

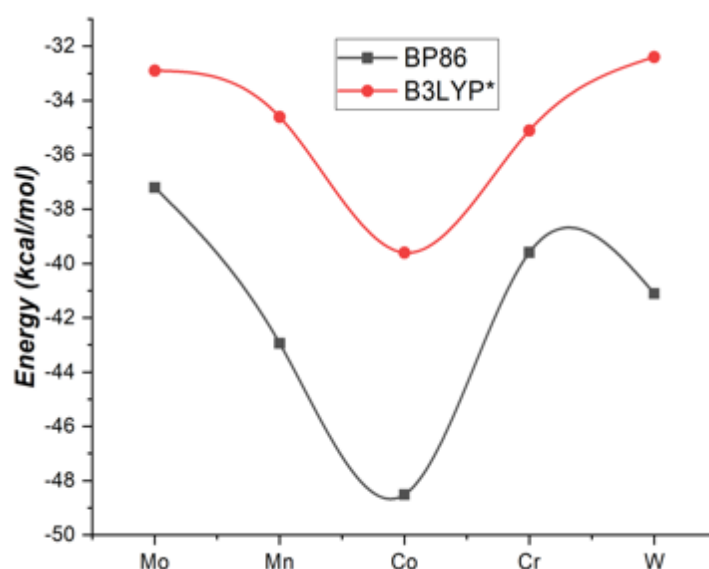


Figure 22: L'évolution des énergies d'interaction ΔE_{int} (kcal/mol) obtenues entre les fragments $[(\text{FeCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ et $\text{CoCp}(\text{CO})$.

Pour identifier les contributions des composantes $\Delta E(\sigma)$ et $\Delta E(\pi)$ dans les interactions orbitales ΔE_{orb} , l'EDA-NOCV [86-88] a été appliqué pour clarifier la nature de la liaison et analyser les interactions de liaison σ et π comme cela a été prouvé précédemment pour divers complexes de métaux de transition [102-104]. Le tableau 15 montre les contributions de différents complexes. Les interactions orbitales sont dominées par celles qui découlent de la liaison σ , représentant respectivement 65 % à 68 %. Ces résultats mettent en lumière l'augmentation des interactions de liaison π du fragment métallique $\text{Mo}(\text{CO})_5$ au fragment $\text{CoCp}(\text{CO})$. La contribution π -liante est relativement faible en présence de fragments $\text{M}(\text{CO})_5$ (17 %), mais elle se renforce modérément en présence de $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (22 %) et de $\text{CoCp}(\text{CO})$ (25 %). Par conséquent, la contribution π , malgré sa faiblesse en présence du fragment $\text{Mo}(\text{CO})_5$, n'est pas totalement supprimée et elle est de plus en plus favorisée en présence de ligands Cp dans les fragments $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ et $\text{CoCp}(\text{CO})$. En outre, la force des interactions orbitales est évaluée en termes de transferts de charge donneur-accepteur entre les orbitales de liaison remplies et les orbitales anti-liante vides, en corrélation avec les quantités de donation σ ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) et de rétro-donation π ($\text{L} \leftarrow \text{M}$) [105-106], comme indiqué dans les tableaux 15 et 16 et illustré dans les diagrammes affichés aux figures 20-22. Les différentes populations orbitales résultant des interactions entre le complexe $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ et différents fragments métalliques R sont explorées et analysées. Comme discuté précédemment, la nature du métal génère des interactions appropriées, et les orbitales impliquées dans les interactions sont différentes ; c'est ce qui est observé dans le tableau 15. Le diagramme présenté à la figure 20 est obtenu par des interactions orbitales entre les fragments $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et $[\text{CoCp}(\text{Co})]$ pour le complexe Ru-3(S), qui montre une forte interaction donneur-accepteur de type σ entre l'orbitale 173a (46%) de $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et l'orbitale 39a (13%) de $\text{CoCp}(\text{CO})$ dans un mode de liaison, donnant ainsi naissance à l'orbitale occupée 206a, mais dans un mode anti-liante, produisant une orbitale anti-liante 215a vide, issue du mélange de l'orbitale 173a (10%) de $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et de l'orbitale 39a (37%) de $\text{CoCp}(\text{CO})$. En conséquence, l'orbitale 173a perd 0,53e, mais l'orbitale 39a en acquiert une occupation significative de 0,77e

La rétro-donation π ($\text{L} \leftarrow \text{M}$) dans les orbitales vides π^* doit se produire entre la HOMO du fragment $\text{CoCp}(\text{CO})$ et les orbitales vides π^* composées d'orbitales atomiques p des carbones et des atomes d'étain du ligand du cycle C_4Sn . C'est ce qui s'est produit avec l'implication de l'orbital de type-d 38a (84%) HOMO qui transfère 0,14e et 0,12e dans l'orbital 183a, comme indiqué dans le Tableau 15. De même, le diagramme présenté dans la Figure 21 montre les interactions orbitales entre $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et les fragments $[\text{MnCp}(\text{CO})_2]$ du complexe Ru-

2(S). En effet, l'orbital 173a de type- σ de $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ interagit fortement (46%) avec l'orbital 45a.

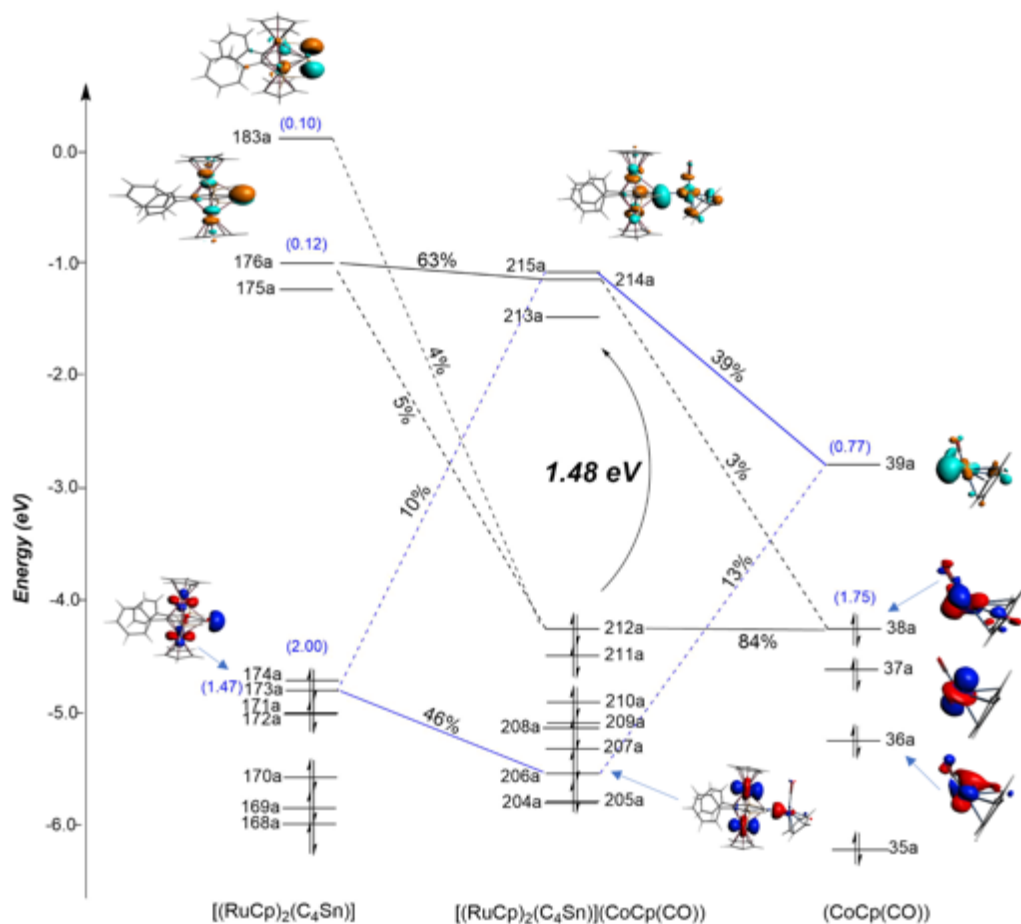


Figure 23: . MO diagram for $\{(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})[\text{CoCp}(\text{CO})]\}$ (Ru-3(S)) obtained by interactions between $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ (left side) and $[\text{CoCp}(\text{CO})]$ (right side) fragments. The populations of frontier orbitals are given in parentheses. FMO contour values are ± 0.06 (e/bohr³).

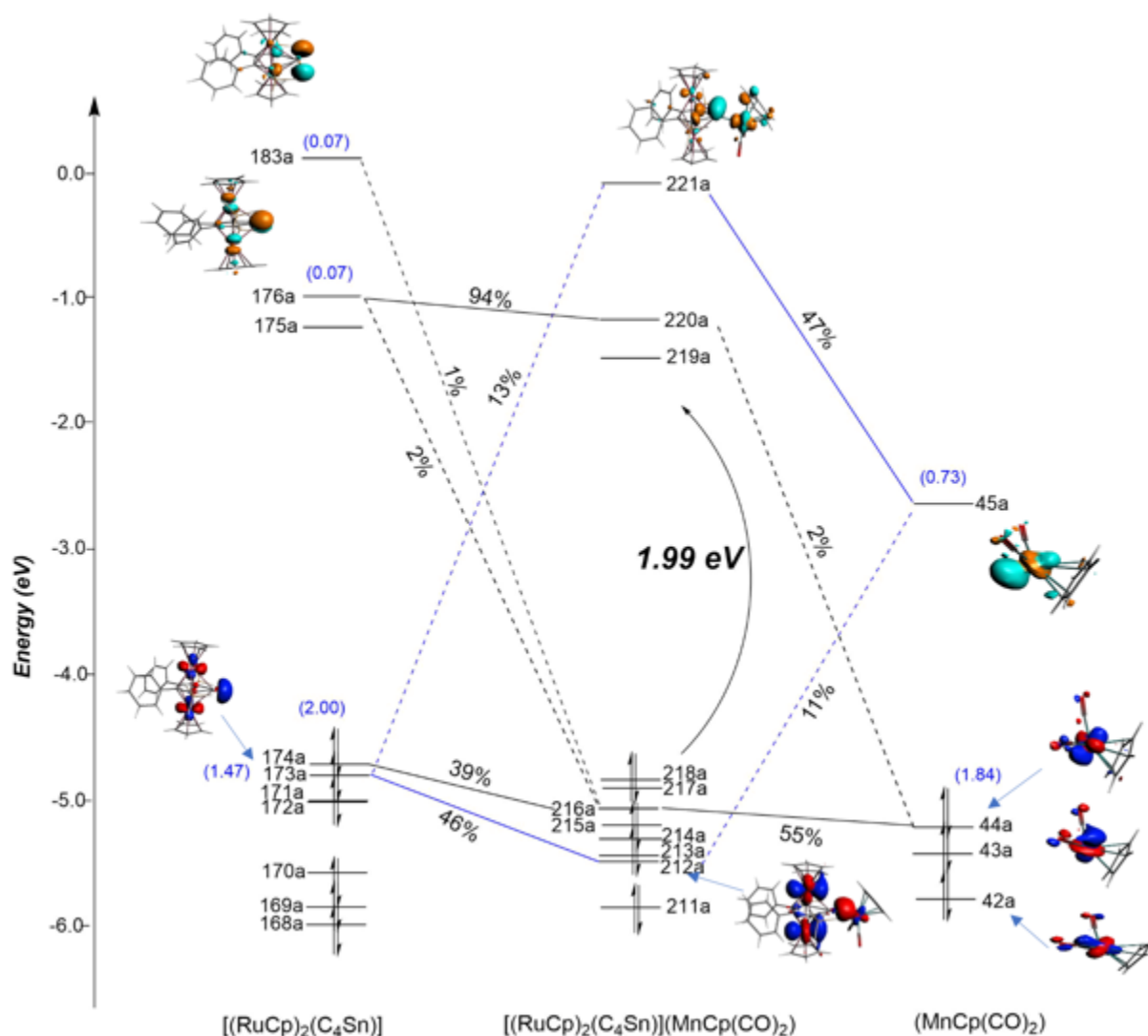


Figure 24: Diagramme des orbitales moléculaires (MO) pour $\{(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})[\text{MnCp}(\text{CO})_2]\}$ (Ru-2(S)) obtenu par les interactions entre les fragments $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ (côté gauche) et $[\text{MnCp}(\text{CO})_2]$ (côté droit). Les populations des orbitales frontières sont données entre parenthèses. Les valeurs de contour des FMO sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr^3).

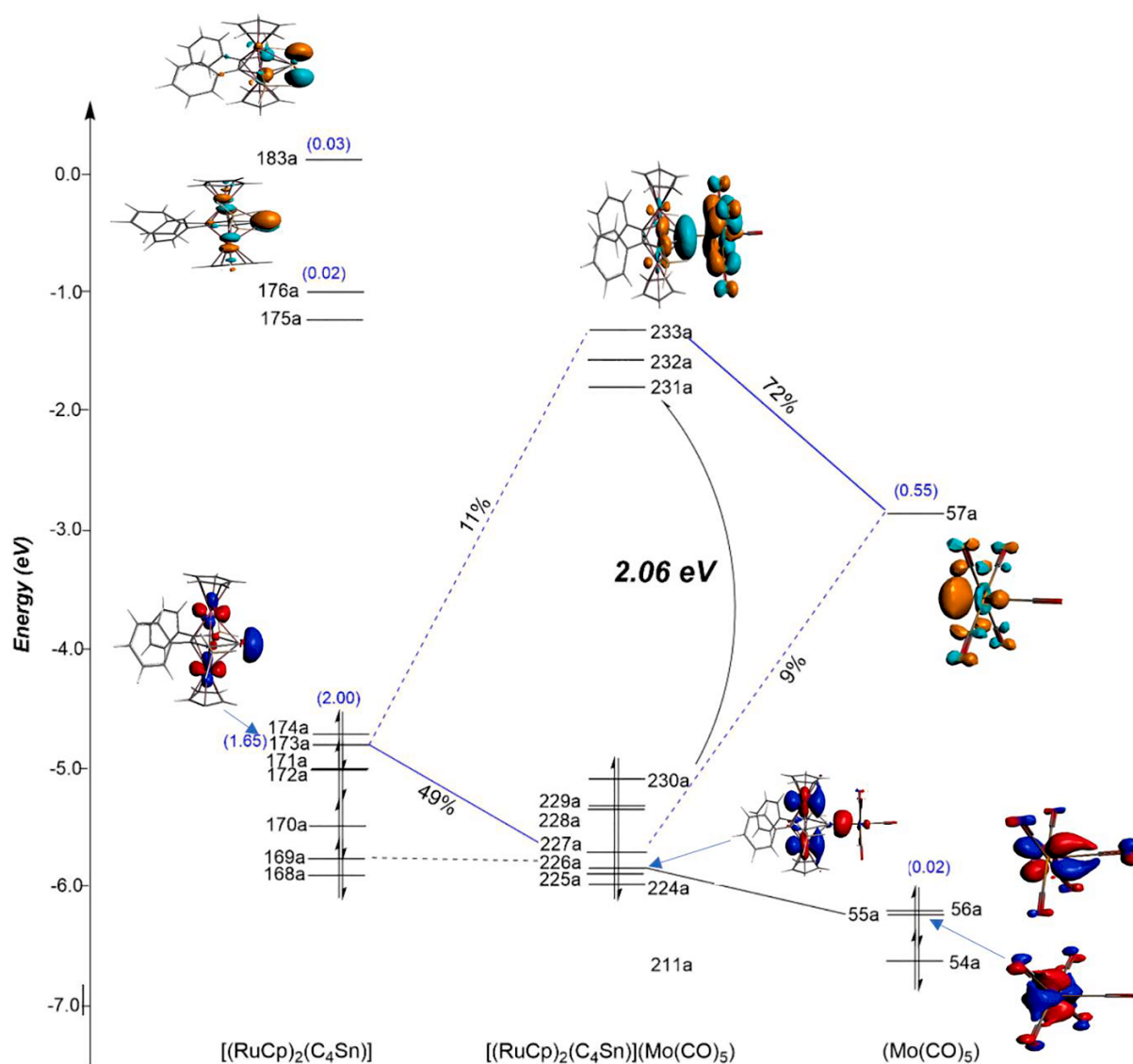


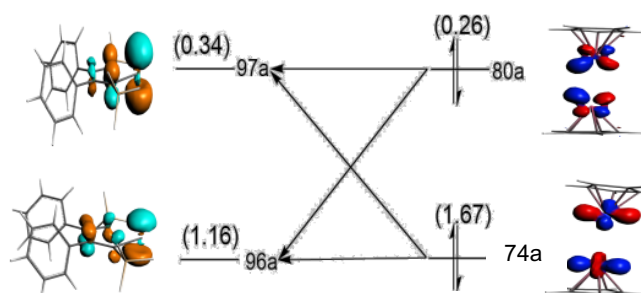
Figure 25: . Diagramme MO pour $\{(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})[\text{Mo}(\text{CO})_5]\}$ (Ru-1(S)) obtenu par des interactions entre les fragments $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})$ (côté gauche) et $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (côté droit). Les populations des orbitales frontalières sont indiquées entre parenthèses. Les valeurs des contours FMO sont de ± 0.06 (e/bohr^3).

La combinaison en phase de l'orbitale 173a (46%) de $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ avec l'orbitale 45a (11%) de $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ engendre l'orbital occupé 212a, tandis que la combinaison hors phase génère l'orbitale antiliante 221a vide, qui provient du mélange de l'orbitale 173a (13%) de $[(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})]$ et de l'orbitale 39a (47%) de $\text{MnCp}(\text{CO})_2$, ce qui souligne l'existence d'une forte interaction donneur-accepteur entre le cation d'étain et le métal de transition Mn d^7 . La π -retro-donation ($(\text{L} \leftarrow \text{M})$) dans les orbitales vides π^* entre l'orbitale HOMO 44a du fragment $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ et l'orbitale π^* vide principalement composé d'orbitales atomiques p d'atomes de

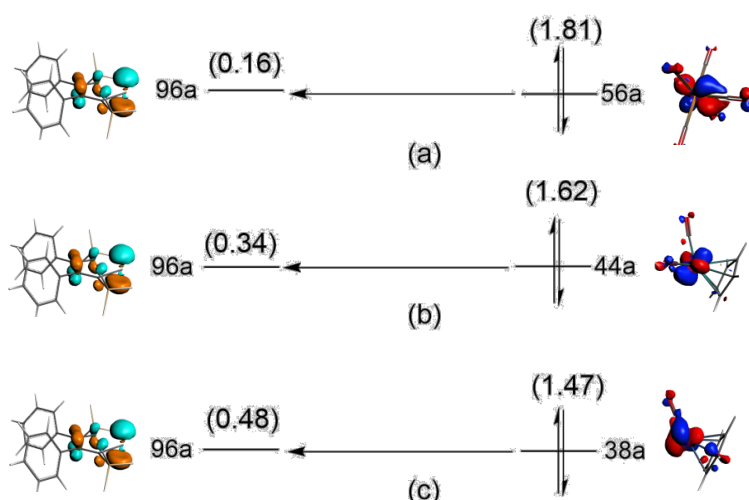
Sn(II) et de carbone de la ligand C₄Sn a eu lieu, mais avec une faible participation de l'orbitale de type-d HOMO transférant respectivement 0,07e et 0,07e, en accord avec la contribution énergétique $\Delta E(\pi)$ discutée ci-dessus et donnée dans le Tableau 15.

Finalement, le diagramme esquissé dans la Figure 22 montre les interactions orbitales entre les fragments [(RuCp)₂(C₄Sn)] et [Mo(CO)₅] constituant le complexe Ru-1(S). L'orbitale de type $-\sigma$ 173a (49%) de [(RuCp)₂(C₄Sn)] interagit fortement avec l'orbitale 45a (9%) de Mo(CO)₅ en combinaison de phase, ce qui conduit à l'orbitale occupée 226a, et en combinaison hors phase, ce qui conduit à l'orbitale anti-liante vacante 233a résultante du mélange de l'orbitale 173a (11%) de [(RuCp)₂(C₄Sn)] et de l'orbitale 57a (72%) de Mo(CO)₅. Cette interaction souligne l'existence d'une forte interaction donneur-accepteur entre le cation d'étain et le métal de transition Mo d₆. La rétro-donation $-\pi$ (L \leftarrow M) dans les orbitales vides π^* entre l'orbitale HOMO 56a du fragment Mo(CO)₅ et l'orbitale π^* vide composée principalement des orbitales atomiques p de Sn(II) et des atomes de carbone de l'anneau C₄Sn est très faible, mais pas totalement supprimée en ce qui concerne l'implication insignifiante des orbitales de type d HOMO (56a) et HOMO-1 (55a) et les orbitales π^* 176a et 183a, qui acquièrent respectivement des faibles occupations de 0,04e et 0,02e, en accord avec la contribution énergétique $\Delta E(\pi)$ correspondante à 17% de l'interaction orbitale totale ΔE_{orb} mentionnée ci-dessus. Pour identifier les causes de l'annulation ou de la faiblesse de la rétro-donation π à partir des orbitales de type d du fragment métallique R, notre étude a adopté deux approches : la première consiste en l'analyse des interactions entre (M'Cp)₂ et les fragments C₄Sn en l'absence du fragment métallique R, afin de déterminer le rôle des orbitales de type d de M' (Ru, Fe) dans la rétro-donation π vers les orbitales combinées π^* du cycle C₄Sn. La seconde approche concerne les interactions entre C₄Sn et R dans les complexes (C₄Sn)(R), sans la présence du fragment (M'Cp)₂. Les valeurs données entre parenthèses dans le Tableau 15 et illustrées dans les schémas 5 et 6 concernent la rétro-donation π montrant que le caractère π^* est fortement présent en l'absence du fragment R. L'interaction entre (RuCp)₂ et le cycle stannole C₄Sn (Schéma 6) est marquée par la rétro-donation π des deux orbitales HOMO les plus occupées (80a composée des orbitales dz² (20 %), dxy (16 %) et dyz (13 %) et HOMO-7 (74a composée des orbitales dz² (33 %), dx² - y² (30 %), dyz (8 %) et dxy (6 %)) vers les orbitales π^* 96a et 97a du fragment (C₄Sn), localisées sur les atomes de carbone et d'étain, qui reçoivent respectivement 1,16 e et 0,34 e. Les occupations de ces deux orbitales sont attestées par la forte et modérée dépolérisation des orbitales 80a et 74a qui ont perdu respectivement 1,74 e et 0,34 e, soulignant l'importance de

la retro-donation π du fragment métallique $(\text{RuCp})_2$ vers le fragment (C_4Sn) . Des résultats comparables sont obtenus dans le cas de $(\text{FeCp})_2$, comme résumé dans le tableau 16. En outre, dans les complexes $(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$, les interactions entre (R) et (C_4Sn) sont bien présentes grâce à la -retro donation π à partir des orbitales occupées de type d de (R) vers les orbitales combinées π^* du cycle C_4Sn qui sont libres de recevoir des électrons des fragments R . Ainsi, une orbitale π^* du cycle C_4Sn est impliqué dans les interactions avec des degrés différents selon les fragments métalliques, comme indiqué dans le schéma 4. En conséquence, une orbitale métallique prédominante de chaque fragment (56a pour $\text{Mo}(\text{CO})_5$ composée des orbitales dxz (33 %), dyz (18 %) et $\text{dx}^2 - \text{y}^2$ (14 %), 44a pour $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ composée des orbitales dxz (30 %), dyz (21 %), dz^2 (14 %) et dxy (5 %) et 38a pour $\text{CoCp}(\text{CO})$ composée des orbitales $\text{dx}^2 - \text{y}^2$ (31 %), dyz (16 %), dxz (10 %) et dz^2 (8 %)) Ainsi, l'interaction entre les fragments $(\text{M}'\text{Cp})_2$ et C_4Sn en l'absence du fragment métallique R a révélé le rôle joué par les orbitales d du métal M' (Ru , Fe) de $(\text{M}'\text{Cp})_2$ dans la rétro donation π à partir des orbitales combinées π^* de la chaîne C_4Sn . De plus, les interactions entre C_4Sn et R dans $(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$ en l'absence de la fraction $(\text{M}'\text{Cp})_2$ montrent que les orbitales d du fragment métallique R jouent également un rôle important dans la rétro donation π vers les orbitales combinées π^* de la chaîne C_4Sn . Ainsi, les deux approches ont montré que les orbitales d du fragment $(\text{RuCp})_2$ et celles du fragment métallique R sont en concurrence quant à leur contribution à la rétrodo-nation π au sein des complexes triple-décker. Les résultats ont également montré que la nature de l'interaction varie selon le fragment métallique R considéré, avec des énergies différentes pour les orbitales métalliques, ce qui affecte les interactions π . Les énergies de décomposition de $(\text{FeCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$ présentent des évolutions similaires à celles de $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$, avec la proportion de $\Delta\text{Eelstat}$ dans le total des interactions attractives ($\Delta\text{Eelstat} + \Delta\text{Eorb}$) diminuant dans l'ordre $\text{Fe-3(S)} > \text{Fe-2(S)} > \text{Fe-1(S)}$ comme le montre la figure 22 et le tableau 16. Cependant, pour $(\text{RuCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$ et $(\text{FeCp})_2(\text{C}_4\text{Sn})(\text{R})$, les changements sont perceptibles sur la même ligne, mais négligeables sur la même colonne. Les interactions entre les fragments $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W) et le cation Sn(II) de l'anneau stannolé (Figure 19) obéissent aux mêmes tendances que celles obtenues par Frenking et al. Concernant les interactions entre les mêmes fragments métalliques et les ligands phosphane [96], la seule différence étant relative aux résultats B3LYP* montrent que les interactions pour $\text{Cr}(\text{CO})_5$ sont les plus faibles parmi tous les autres.



Schema 5: La rétro-donation π entre les orbitales de type d'occupées de $(\text{RuCp})_2$ et les fragments C_4Sn vacants. Les valeurs entre parenthèses sont relatives aux populations des orbitales après les interactions. Les valeurs des contours orbitaux sont de $\pm 0,06$ (e/Bohr^3).



Schema 6: La rétro-donation π entre les orbitales de type d occupées de $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ et $\text{CoCp}(\text{CO})$ et les fragments vides de C_4Sn . Les valeurs entre parenthèses sont relatives aux populations des orbitales après les interactions. Les valeurs des contours orbitaux sont de ± 0.06 (e/Bohr^3).

Tableau 18: Décomposition de l'énergie (en kcal/mol) des fonctionnels BP86 et B3LYP* obtenue par les interactions entre [(RuCp)₂(C₄Sn)] et R (R = Mo(CO)₅, MnCp(CO)₂ et CoCp(CO)). Les occupations orbitales σ et π calculées pour le fragment [(RuCp)₂(C₄Sn)] après interaction avec le fragment R. Les contributions σ et π (en kcal/mol) ainsi que leurs pourcentages dans la composante ΔE_{orb} sont données pour le fonctionnel BP86

	Fe-1(S)	Fe-2(S)	Fe-3(S)
ΔE_{int} (BP86)	-37.6	-39.7	-45.6
ΔE_{pauli}	68.3	85.7	83.1
ΔE_{elec}	-57.0 (54%)	-67.5 (58%)	-70.8 (55%)
ΔE_{orb}	-48.9(46%)	-57.9 (42%)	-57.9 (45%)
ΔE_{int} (B3LYP*)	-30.3	-32.5	-36.5
ΔE_{pauli}	62.3	81.9	84.9
ΔE_{elec}	-53.0 (57%)	-65.5(58%)	-70.2 (58%)
ΔE_{orb}	-39.6 (43%)	-49.0 (42%)	-51.2 (42%)
Frontier orbital occupations			
	σ		
BP86	1.76	1.77	1.76
B3LYP*	1.81	1.81	1.80
	$\pi^*_1 \pi^*_2$	$\pi^*_1 \pi^*_2$	$\pi^*_1 \pi^*_2$
BP86	0.03 0.04	0.06 0.07	0.11 0.10
B3LYP*	0.01 0.02	0.06 0.08	0.08 0.09

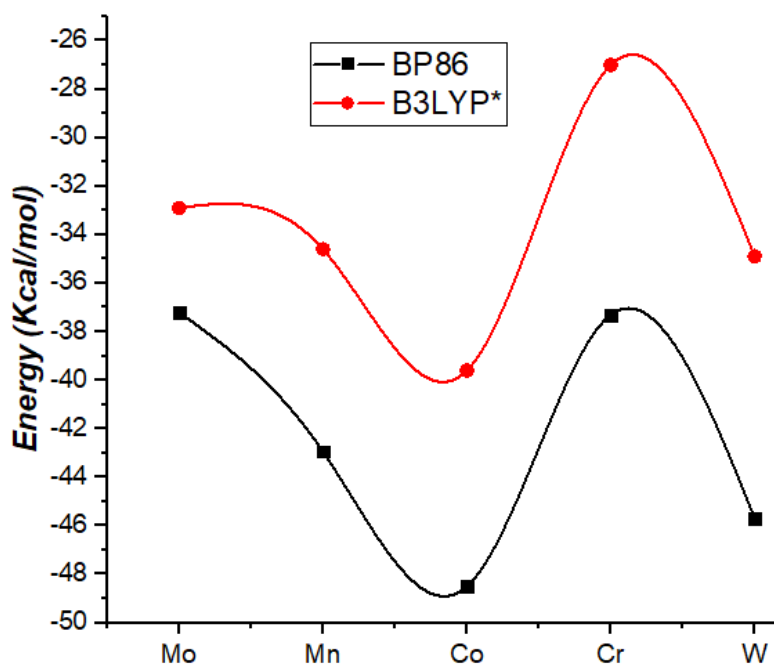


Figure 26: L'évolution des énergies d'interaction ΔE_{int} (kcal/mol) obtenues entre [(FeCp)₂(C₄Sn)] et les fragments Mo(CO)₅, MnCp(CO)₂ et CoCp(CO).

Tableau 19: Données calculées sélectionnées pour les complexes (RuCp)₂(C₄Sn)(R) (R = Cr(CO)₅ et W(CO)₅) obtenues par les méthodes BP86 et B3LYP*. Gaps HOMO-LUMO en (eV), en (kcal/mol) et distances de liaison en (Å).

	Ru-4		Ru-5	
	BP86	B3LYP*	BP86	B3LYP*
Spin state	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0
HOMO-LUMO gap	2.14	3.27	2.15	3.26
	Bond distance			
Sn-C(1)	2.338	2.319	2.333	2.319
C(1)-C(2)	1.446	1.440	1.447	1.441
C(2)-C(3)	1.525	1.515	1.525	1.515
C(3)-C(4)	1.446	1.411	1.447	1.441
C(4)-Sn	2.335	2.325	2.329	2.322
M'(1)-Sn	2.695	2.699	2.697	2.701
M'(1)- C(1)	2.224	2.249	2.226	2.250
M'(1)- C(4)	2.232	2.250	2.234	2.252
M'(2)-Sn	2.696	2.701	2.697	2.702
M'(2)- C(1)	2.229	2.252	2.231	2.253
M'(1)- C(4)	2.226	2.250	2.229	2.252
Sn-M	2.660	2.686	2.814	2.836
	Bond angle (°)			
M'(1)-Sn-M	138.1	137.5	137.8	136.9
M'(2)- Sn- M	140.4	144.2	146.2	145.2
C(1)-Sn- M	145.4	143.8	142.4	172.7
C(4)-Sn- M	143.3	139.8	140.6	140.4
	Wiberg bond index (WBI)			
Sn- M (Sn- Ru)	0.39 (0.10)	0.39 (0.09)	0.43(0.07)	0.42(0.07)
	Natural Atomic Population (NPA)			
Sn	1.15	1.13	1.06	1.05
Ru(1)	0.13	0.17	0.14	0.18
Ru(2)	0.13	0.17	0.13	0.18
M	-1.39	-1.37	-0.77	-0.79

4 .Conclusion :

En considérant les résultats obtenus, la retro-donation π dépend fortement de la nature du fragment métallique R, montrant sa faiblesse mais pas totalement annulée pour $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ et $\text{W}(\text{CO})_5$, mais sa signification pour $\text{MnCp}(\text{Co})_2$ et $\text{CoCp}(\text{Co})$. Il est important de mentionner que la donation σ de Sn(II) vers différents fragments est plus ou moins comparable, en conformité avec la dépopulation de l'orbite localisée sur Sn(II) impliquée dans les interactions. La nature du lien Sn-M est bien corrélée à la longueur de liaison de Sn-M et aux énergies des orbitales frontières des fragments R, qui sont bien en accord avec les valeurs WBI et les tendances à la décomposition d'énergie. Selon le modèle EDA pour tous les complexes analysés, le caractère ionique est légèrement plus prononcé que le caractère covalent corrélé à la contribution électrostatique ΔE_{elsta} qui représente plus de 50% des interactions attractives ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$). Une liaison Sn-Mo plus courte présente un caractère moins covalent que Sn-Mn et Sn-Co. Il a été révélé que la présence de cyclopentadiényle favorise mieux la stabilisation des complexes de stannole que la présence de seulement des carbonyles, donnant lieu à des effets de stabilisation plus importants, en particulier pour le fragment $\text{CoCp}(\text{CO})$. Pour les composés à triple étage de ruthenium et de fer, il existe une bonne corrélation entre les longueurs de liaison et les énergies d'interactions des liaisons Sn-M, à l'exception du métal W qui correspond à la liaison la plus forte mais aussi la plus longue parmi les éléments d6. Les fragments métalliques R se comportent dans l'ordre $\text{Mo}(\text{CO})_5 < \text{MnCp}(\text{CO})_2 < \text{CoCp}(\text{CO})$ en ce qui concerne l'occupation de leur orbital HOMO et de leur contribution d'énergie σ dans l'énergie orbitale totale. Les interactions orbitales dans les liaisons Sn-M ont plus de caractère σ que de caractère π . Ce dernier caractère est faible ou modéré mais pas totalement supprimé. De plus, le Cr acquiert la plus grande charge formelle négative dans les composés à triple decker de ruthenium et de fer, suivi de Mo et W respectivement, ce qui donne un complexe métallique beaucoup plus riche en électrons pour le premier, en parfait accord avec les électronégativités des métaux.

5 .Référéncé :

- [1] C. Morari, H. Allmaier, F. Beiușeanu, T. Jurcut, L. Chioncel. *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.***2012**,85,4131-4139.
- [2] H. Da, M. Jin, K.H. Lim, V. Ligatchev, M.F. Ng, K.H. Khoo, S.W. Yang, *Nano. Energy***2012**,1,297–302.
- [3] X. Zhang, Z. Tian, S.W. Yang, J. Wang, *J. Phys. Chem. C***2011**,115,2948–2953.
- [4] V. Lorenz, S. Blaurock, C.G. Hrib, F.T. Edelmann, *Organometallics***2010**,29,4787–4789.
- [5] H. Da, H.M. Jin, K.H. Lim, S.W. Yang, *J. Phys. Chem.***2010**,114,21705–21707.
- [6] H. Da, H.M. Jin, S.W. Yang, K.H. Lim, *J. Phys. Chem.***2009**,113,21422–21427.
- [7] L. Zhou, S.W. Yang, M.F. Ng, M.B. Sullivan, V.B.C. Tan, L. Shen, *J. Am. Chem. Soc.***2008**,130,4023–4027.
- [8] A. Hradsky, B. Bildstein, N. Schuler, H. Schottenberger, P. Jaitner, K.H. Ongania, K. Wurst, J.P. Launay, *Organometallics***1997**,16,392–402.
- [9] E. Gerhard, Herberich, Ulli Englert, *Organometallics***1993**,12,4039–4045.
- [10] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.***1972**,2,239.
- [11] A. Salzer, Werner, H, *Angew. Chem.***1972**,84,949.
- [12] E. Dubler, M. Textor, H.R. Oswald, A. Salzer, *Angew. Chem.***1974**,55,125.
- [13] V. Beck, D.J. O'Hare, *J. Organomet. Chem.***2004**,689,3920.
- [14] A.W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.***1983**,105,5479.
- [15] J.J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.***1995**,34,592.
- [16] J. Priego, L.H. Doerrer, L.H. Rees, M.L.H. Green, *Chem. Commun.***2000**,779.
- [17] A.K. Kandalam, B.K. Rao, P. Jena, J. Pandey. *Chem. Phys.***2004**,120,10414.
- [18] B. Rink, O.J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.***1992**,125,1011–1016.

- [19] A.R. Kudinov, M.I. Rybinskaya. **1999**,48,1636-1642.
- [20] A.R. Kudinov, D.A. Loginov, Z.A. Starikova, P.V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**,3018–3027.
- [21] A.R. Kudinov, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya. *Russ. Chem. Bull.* **1999**,48,1374-1376.
- [22] E. M^ˆadl, E.V. Peresyphkina, A.Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2016**,52,12298–12301.
- [23] R. Bag, R. Prakash, S. Saha, T. Roisnel, S. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2021**,60,3524–3528.
- [24] A. Thakur, K.K.V. Chakrahari, B. Mondal, S. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2013**,52,2262–2264.
- [25] B. Mondal, B. Mondal, K. Pal, B. Varghese, S. Ghosh, *Chem. Commun.* **2015**,51,3828–3831.
- [26] B. Mondal, M. Bhattacharyya, B. Varghese, S. Ghosh, *Dalton Trans.* **2016**,45,10999–11007.
- [27] G.E. Herberich, B. Ganter, *Organometallics.* **1997**,16,522–524.
- [28] D.E. Jemmis, A.C. Reddy, *Organometallics.* **1988**,7,1561–1564.
- [29] B.F. Bush, J.J. Lagowski, *Organometallics.* **1988**,7,1945–1948.
- [30] A. Saiad, B. Zouhoune, *Can. J. Chem.* **2015**,93,1096–1108.
- [31] M.S. Zendaoui, B. Zouhoune, *Polyhedron.* **2013**,51,123–131.
- [32] A. Benmachiche, N. Bouchakri, M.-S. Zendaoui, S.E. Bouaoud, B. Zouhoune, *Inter. J. Quant. Chem.* **2013**,113,985–996.
- [33] S. Farah, S. Ababsa, N. Bouchakri, B. Zouhoune, *Polyhedron.* **2010**,29,2722.
- [34] S. Farah, H. Korichi, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouhoune, *Inorg. Chim. Acta.* **2009**,362,3541–3546.
- [35] T.J. Kealy, P.L. Paulson, *Nature.* **1951**,168,1039.
- [36] S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**,632.
- [37] W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**,9,3219–3224.

- [38] N. Naili, B. Zouhoune, *Struct. Chem.***2017**,*29*,725–739.
- [39] H. Nemdili, B. Zouhoune, S.M. Zendaoui, A. Ferhati, *Polyhedron***2019**,*160*,219–228.
- [40] H. Korichi, F. Zouhoune, S.M. Zendaoui, B. Zouhoune, J.Y. Saillard, *Organometallics***2010**,*29*,1693–1706.
- [41] S. Drideh, B.Zouhoune, S.M Zendaoui, J.Y Saillard. *Theor. Chem. Acc.***2018**,214.
- [42] S. Gong, Q. Luo, X. Feng, Q.S. Li, Y. Xie, R.B. King, H.F. Schaeffer III, *Phys. Chem. Chem. Phys.***2015**,*17*,20100–20113.
- [43] J.K. Burdett, E. Canadell, *Organometallics***1985**,*4*,805–815.
- [44] T. Kuwabara, J.D. Guo, S. Nagase, T. Sasamori, N. Tokitoh, M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.***2014**,*136*,13059–13064.
- [45] M. Saito, J. Hamada, S. Furukawa, M. Hada, L. Dostál, A. Ružička. *Organometallic***2020**,*39*,23,4191–4194.
- [46] D. Astruc, *From. Acc. Chem. Res.***1997**,*30*,383–391.
- [47] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.***1997**,*97*,637–669.
- [48] P. Aguirre-Etcheverry , D. O'Hare. *Chem. Rev.***2010**,*110*,4839-4864.
- [49] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.***2004**,*248*,683–724.
- [50] W. Siebert, *Russ. Chem. Rev.***1991**,*60*,784–791.
- [51] P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.***1999**,*99*,1515–1548.
- [52] K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M.B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.***2004**,*126*,13202–13203.
- [53] J. Wang, P.H. Acioli, J. Jellinek, *J. Am. Chem. Soc.***2005**,*127*,2812–2813.
- [54] T.R. Cundari, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.***1991**,*113*,5231.
- [55] T.R. Cundari, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.***1992**,*114*,539.
- [56] H. Jacobsen, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.***1994**,*98*,11406.
- [57] H. Nakatsuji, M. Hada, K. Kondo, *Chem. Phys. Lett.***1992**,*196*,404.

- [58] A. Marquez, J.F. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.***1992**,114,2903
- [59] W.W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A.B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.***2000**,122,10115.
- [60] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics***2004**,23,755.
- [61] I. Fernández, F.P. Cossio, A. Arrieta, B. Lecea, M.J. Mancheño, M.A. Sierra, *Organometallics***2004**,23,1065.
- [62] Z. Mokrane, B. Zouhoune, A. Zaiter, *Theor. Chem. Acc.***2020**,139,114–127.
- [63] M. Piesch, S. Reichl, F. Dielmann, M. Scheer, *Chem. Eur. J.***2020**,26,1518–1524.
- [64] ADF, SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.**2022**.
- [65] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.***1973**,2,41–51.
- [66] G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Compt. Phys.***1992**,99,84–98.
- [67] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.***1998**,99,391–403.
- [68] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.***2000**,15,1–86.
- [69] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.***2001**,22, 931–967.
- [70] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.***1980**,58,1200–1211.
- [71] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.***1986**,84,4524–4529.
- [72] A.D. Becke, *Phys Rev A***1988**,38,3098–3100.
- [73] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B***1986**,33,8822–8824.
- [74] J.P. Perdew, *Erratum Phys. Rev. B***1986**,34,7406.
- [75] O. Salomon, M. Reiher, B.A. Hess, *J. Chem. Phys.***2002**,117,4729–4737.
- [76] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.***1993**,98,5648–5652.
- [77] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B***1988**,37,785–789.
- [78] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.***1988**,88,322–328.

- [79] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.***1992**,*96*,9005–9012.
- [80] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.***1992**,*96*,6937–6941.
- [81] K.B. Wiberg, *Tetrahedron***1968**,*24*,1083–1096.
- [82] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [83] F. Weinhold, E.D. Glendening. *NBO 5.0 program manual: natural bond orbital analysis programs*, **2001**. Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI 53706.
- [84] M. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory. Comput.***2009**,*5*,962–975.
- [85] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A***2008**,*112*,1933–1939.
- [86] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.***2007**,*13*,347–355.
- [87] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.***2008**,*14*,681–687.
- [88] M. Mitoraj, A. Michalak, *Organometallics***2007**,*26*,6576–6580.
- [89] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.***1971**,*55*,1236–1244.
- [90] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.***1979**,*18*,1755–1759.
- [91] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.***1979**,*18*,1558–1565.
- [92] M.S. Zendaoui, B. Zouhoune, *New J. Chem.***2016**,*40*,2554–2564.
- [93] B. Zouhoune, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.***2018**,*858*,47–52.
- [94] W. Siebert, T. Renk, K. Kingberger, M. Bochmann, C. Krüger. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***1976**,*15*,779-181.
- [95] J. Edwin, M. Bochmann, M.C. Bohm, D.E. Brennan, W.E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Bnneck, *J. Am. Chem. Soc.***1983**,*105*,2582–2587.
- [96] G. Frenking, K. Wichmann, N. Frochlich, J. Grobe, W. Golla, D. Le Van, B. Krebs, M. Lage, *Organometallics***2002**,*21*,2921–2930.
- [97] A. Benmachiche, B. Zouhoune, *Struct. Chem.***2019**,*30*,2339–2346.

- [98] L. Tabrizi, B. Zouhoune, A. Zaiter. *RSC Advances*. **2019**, *9*, 287-300.
- [99] L. Tabrizi, B. Zouhoune, A. Zaiter, *Inorg. Chim. Acta*. **2020**, *499*, 119211–119244.
- [100] B. Zouhoune, A. Saiad, *Inorg. Chim. Acta*. **2018**, *473*, 204–215.
- [101] A. Zaiter, B. Zouhoune, *Struct. Chem*. **2018**, *29*, 1307–1320.
- [102] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D.M. Andrada, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2017**, 1345.
- [103] L. Zhao, S. Pan, N. Holzmann, P. Schwerdtfeger, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8781–8845.
- [104] J. Jin, T. Yang, K. Xin, G. Wang, X. Jin, M. Zhou, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6236-6241; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6344-6349.
- [105] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.
- [106] M. Khireche, B. Zouhoune, A. Ferhati, H. Nemdili, *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*, 117.
- [107] S. Mecheri, B. Zouhoune, S.M. Zendaoui, *Theor. Chem Acc.* **2020**, *139*, 1–13.

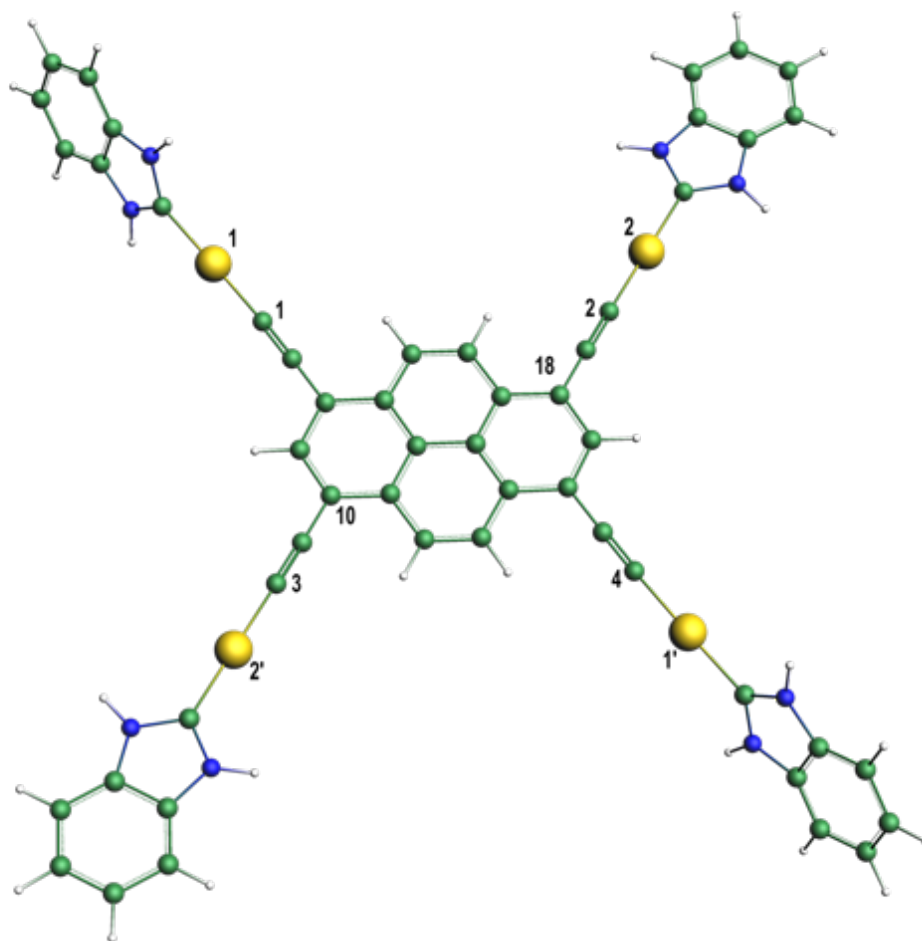
Chapitre IV

Etude structurale et détermination des propriétés photochimiques des complexes polymétalliques [(NHC)M(alkyne)]₄(pyr) (M = Cu, Ag, Au)

1.Introduction :

Depuis la découverte des dispositifs organiques luminescents[1], il y a eu un intérêt croissant pour le développement de matériaux présentant des propriétés émissives, principalement en raison de leurs applications en tant que capteurs fluorescents[2], diodes électroluminescentes organiques (OLED)[3] et sondes de bio-imagerie[4]. Bien que les matériaux luminescents puissent trouver des applications dans tous les états physiques, la grande majorité est utilisée sous forme de films et d'agrégats[5], comme dans la fabrication des OLED, par exemple. Cela justifie pourquoi de nombreux efforts ont été déployés pour étudier le phénomène d'émission induite par l'agrégation (AIE), un processus par lequel des luminogènes non émissifs sont induits à émettre lors de la formation d'agrégats. Cependant, dans le domaine de la recherche biomédicale, les luminophores sont souvent utilisés en solution ; il est donc très important de trouver de nouveaux matériaux présentant de bonnes propriétés d'émission en solutions diluées. Si les luminophores sont également capables de montrer une activité chimiothérapeutique, il est possible d'obtenir des agents theranostiques optiques, susceptibles de fournir des informations pertinentes sur leur interaction biologique [6]. Les composés de transition luminescents à base de métaux de transition ont suscité une attention intense au cours des deux dernières décennies [7]. L'une des principales raisons du grand succès des chromophores à base de métaux est que l'atome lourd améliore le couplage spin-orbite pour produire un mélange partiel entre les états excités triplet et singulet, permettant une rapide transition intersystème suivie de la phosphorescence et, parfois, de rendements quantiques élevés. Parmi les luminophores à base de métaux de transition, les alcynes d'or(I) constituent l'un des groupes les plus largement étudiés, probablement parce que les acétylides peuvent relier l'atome d'or à une très grande variété de fonctions organiques [8]. Les ligands de carbène N-hétérocyclique (NHC) ont également été largement étudiés. Les complexes métalliques présentent des propriétés photoluminescentes, car leur caractère fortement σ -donateur assure des émissions à haute énergie qui facilitent la couleur bleue souhaitée pour les applications des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [9]. Bien que des émissions très efficaces ($\phi > 85\%$) aient été trouvées pour un (faible) nombre de complexes d'or à l'état solide ou agrégé, à notre connaissance, il n'existe qu'un seul rapport décrivant des rendements quantiques comparativement élevés en solution. Dans la plupart des cas, la nature des ligands, l'état d'oxydation, la géométrie de coordination des complexes d'or ou la présence d'interactions métalliques déterminent la nature de la luminescence. À la fois la fluorescence et la phosphorescence ont été obtenues dans les composés d'or(I), en fonction de la participation du

métal aux états excités [10]. On a observé que, dans les complexes portant des fluorophores organiques, la participation de l'atome métallique aux états excités est négligeable dans de nombreux cas. Cela se traduit généralement par une diminution des rendements quantiques luminescents par rapport au fluorophore en raison de processus de désactivation. Dans certains cas, l'atome Au(I) peut avoir des implications structurales importantes dans l'amélioration de l'émission, comme le montre un article récent publié par Strassert et Hahn, décrivant un exemple d'amélioration de l'émission par rigidification grâce à la complexation métallique. Dans ce contexte, nous décrivons trois complexes d'or(I) tétraalkynyles à base de pyrène portant des ligands NHC aromatiques ou des phosphines [11]. Deux de ces complexes se sont révélés hautement émissifs en solution, une propriété principalement liée au noyau central de pyrène. Cependant, cette émission est améliorée par la coordination des fragments métalliques et la rigidification conséquente du système final [12].



Schema 7: Numérotation des atomes adoptée dans l'ensemble de l'article pour les complexes $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$).

2. Résultats et discussion :

Nous avons effectué des calculs DFT sur une série de complexes tétra-M(I) reliés par un ligand tétraalcyne de pyrène. Notre objectif initial est de combiner le pyrène, l'un des matériaux organiques les plus largement étudiés dans le domaine de la photochimie et de la photophysique, avec des composés de (Au,Ag,Cu(I)) alcynes portant des ligands auxiliaires NHC et d'étudier leurs propriétés photophysiques. Comme cela sera décrit ci-dessous, cette combinaison de constituants nous a permis d'obtenir des émetteurs de fluorescence avec des résultats significatifs aux résultats expérimentaux

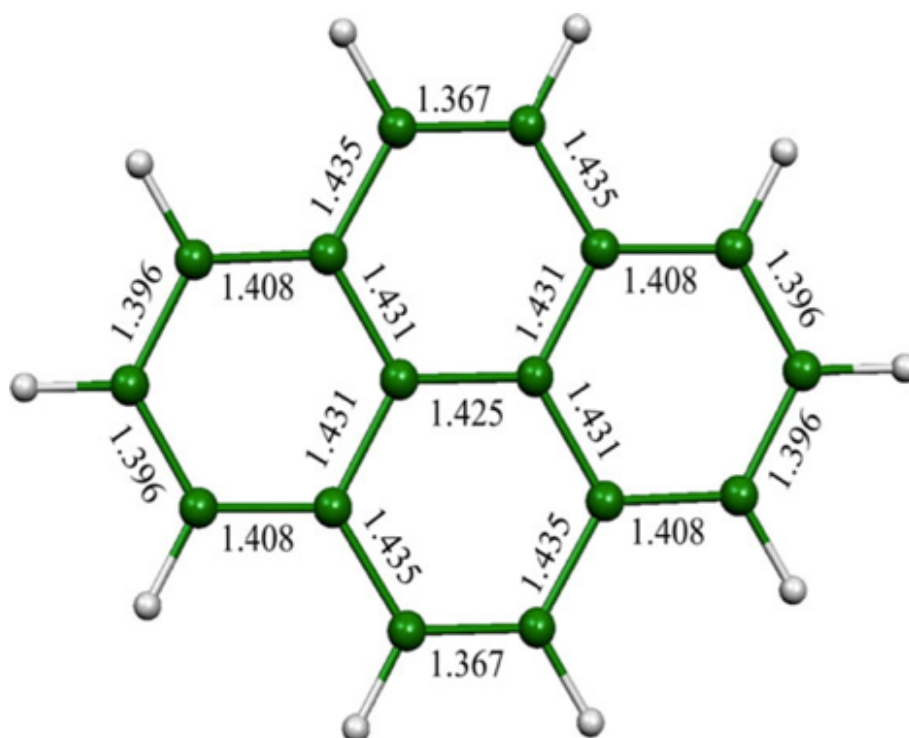


Figure 27: La numérotation des atomes (a), la géométrie optimisée du ligand de pyrène libre avec les longueurs de liaison en Ångströms (b)

Le pyrène, une molécule chimique composée de 16 atomes de carbone et 10 d'hydrogène, appartenant à la famille des hydrocarbures polycycliques [13]. Il est formé de quatre noyaux benzéniques fusionnés. Le pyrène est un composé étudié comme ligand en chimie organométallique. Sous sa forme neutre, il possède 16 électrons π , ce qui le classe parmi les ligands riches en électrons π . Lorsqu'il est réduit, sa structure passe d'une forme en trois dimensions à une forme plane, telle qu'illustrée dans la figure 24, avec des longueurs de liaisons optimisées présentées dans la figure 24. Les orbitales moléculaires du pyrène neutre sont analysées avec un écart énergétique HOMO-LUMO de 2,62 eV, indiquant une stabilité élevée du composé. La géométrie optimisée est évaluée grâce à un calcul des vibrations moléculaires, montrant une configuration énergétique minimale [14]. Les orbitales HOMO et LUMO révèlent

une localisation préférentielle sur certains atomes, suggérant une forte affinité avec les atomes métalliques. L'addition de deux électrons entraîne une légère augmentation des distances de liaison. L'écart énergétique HOMO-LUMO pour la forme réduite est de 0,94 eV, mettant en évidence une modification significative des orbitales moléculaires, comme exposé dans la figure 25.

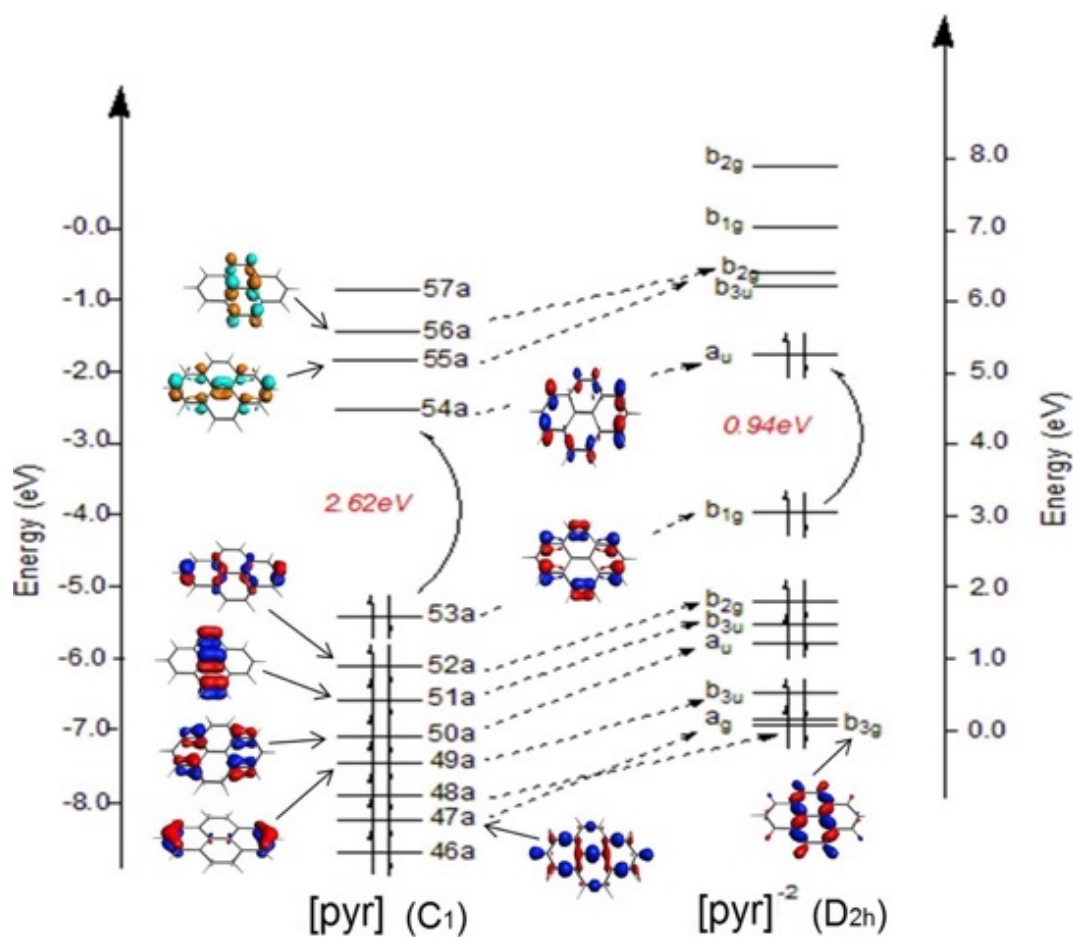


Figure 28: Diagrammes de Kohn-Sham obtenus par BP86 pour le (pyr)neutre déformé(a) et le (pyr)-2plan (b) de symétries C1 et D2h, respectivement

Tableau 20: Principales données calculées des Structures optimisées par la fonctionnelle BP86,B3lyp* pour les complexes $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE1 (BP86) et ΔE2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.

	[AuR] ₄				[AgR] ₄				[CuR] ₄			
	BP86		B3LYP*		BP86		B3LYP*		BP86		B3LYP*	
Spin state	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
Gap (eV)	0.99	-	1.74	-	0.65	-	1.40	-	0.91	-	1.65	-
E _T ev	-634.82	-633.68	-701.64	-700.26	-630.22	-629.20	-697.12	-695.79	-635.85	-634.19	-702.24	-700.48
ΔE	0.0	14.86	0.0	32.56	0.0	23.52	0.0	30.66	0.0	38.28	0.0	40.58
Distances												
Au ₁ -C ₁	2.024(2.027)	2.028	2.024	2.044	2.024	2.084	2.108	2.108	1.883	1.890	1.888	1.909
Au ₁ -C ₂	1.979(1.992)	1.979	1.097	1.989	1.979	2.020	2.029	2.031	1.844	1.843	1.841	1.856
Au ₂ -C ₄	2.022(2.029)	2.030	2.022	2.040	2.022	2.080	2.106	2.102	1.883	1.889	1.887	1.909
Au ₂ -C ₅	1.978(2.015)	1.976	1.978	1.987	1.978	2.018	2.027	2.029	1.884	1.843	1.837	1.855
C ₂ -C	1.232	1.236	1.232	1.227	1.232	1.238	1.230	1.229	1.237	1.241	1.227	1.232
C ₃ -C ₁₀	1.233	1.410	1.233	1.408	1.233	1.239	1.230	1.410	1.236	1.242	1.423	1.407
C ₃ -C ₁₀	1.421	1.238	1.421	1.228	1.234	1.239	1.230	1.230	1.237	1.242	1.227	1.232
C ₆ -C ₁₈	1.420	1.406	1.420	1.404	1.422	1.408	1.424	1.407	1.420	1.408	1.422	1.406
C-C _{pyren}	1.425	1.431	1.420	1.428	1.422	1.430	1.417	1.428	1.423	1.431	1.421	1.428
C-C _{bnz}	1.406	1.401	1.400	1.399	1.400	1.402	1.394	1.398	1.401	1.402	1.398	1.393
Charge NBO												
M ₁ / M ₃	0.3875	0.5102	0.5215	0.5190	0.4959	0.4988	0.5586	0.5117	0.5811	0.58464	0.5793	0.5791
M ₂ / M ₄	0.3885	0.5091	0.5222	0.5195	0.4969	0.4997	0.5592	0.5123	0.5805	0.58185	0.5811	0.5790
Angles												
C ₃ -Au ₁ -C ₁	178.9(177.2)	178.8	178.9	178.7	178.9	178.8	179.1	178.7	175.0	173.2	173.3	173.3
C ₂ -Au ₂ -C ₄	179.6(176.9)	179.5	179.6	179.1	179.7	179.6	179.3	179.1	177.8	171.8	172.1	175.1

2.1 Les structures moléculaires optimales :

Les optimisations de géométries ont été effectuées sur les complexes de formule $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) sans contraintes de symétrie avec des états de spin singulet et triplet avec les deux fonctionnelles BP86 (GGA) et B3LYP* (hybride). Les structures optimisées quel que soit l'état de spin correspondent à des minimums de l'énergie confirmés par des calculs des fréquences qui ne donnent pas des valeurs imaginaires. En effet, toutes les structures $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) singulets sont obtenues plus stables que leurs homologues de l'état triplet tels que rassemblés dans le Tableau 18. Pour les structures $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$, l'état singulet présente un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.91 (BP86) ou 1.65 eV (B3LYP*) est calculé plus stable que celui de l'état triplet de 38.28 (BP86) ou 40.58 kcal/mol (B3LYP)*. La représentation spatiale de $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ donnée sur la Figure 24, montre la non planéité de la molécule avec une liaison moyenne de 1.886 Å Cu-C(acétylène) correspondant à une liaison covalente dative, alors que la distance de liaison moyenne Cu-C(NHC) est de 2.040 Å. Les distances de liaisons C-C à l'intérieur des cycles benzéniques du phényle et du pyrène sont d'une moyenne de 1.401 et 1.423 Å, respectivement, correspondant à un ordre de liaison de 1.5 donnant lieu à des systèmes π délocalisés. Les C-C acétyléniques de 1.234 Å qui correspond parfaitement bien à une triple liaison.

De même pour les structures $[(\text{NHC})\text{Ag}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$, l'état singulet présente un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.65 (BP86) ou 1.40 eV (B3LYP*) est calculé plus stable que celui de l'état triplet de 10.28 (BP86) ou 30.66 kcal/mol (B3LYP)*. La représentation spatiale de $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ donnée sur la Figure 23, montre la non planéité de la molécule avec une liaison moyenne de 2.00 Å Ag-C(acétylène) correspondant à une liaison covalente dative, alors que la distance de liaison moyenne Ag-C(NHC) est de 2.240 Å. Les distances de liaisons C-C à l'intérieur des cycles benzéniques du phényle et du pyrène sont d'une moyenne de 1.400 et 1.422 Å, respectivement, correspondant à un ordre de liaison de 1.5 donnant lieu à des systèmes π délocalisés. De plus, les C-C acétyléniques de 1.233 Å qui correspondent parfaitement bien à une triple liaison.

Les structures $[(\text{NHC})\text{Au}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ optimisées sont parfaitement comparables à celle observées expérimentalement. L'état singulet présente un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.99 (BP86) ou 1.74 eV (B3LYP*) est obtenu plus stable que celui de l'état triplet de 14.86 (BP86) ou 32.56 kcal/mol (B3LYP)*. La représentation spatiale de $[(\text{NHC})\text{Au}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ donnée sur la Figure 25, montre la non planéité de la molécule avec une distance de liaison

moyenne de 1.990 Å Au-C(acétylène) correspondante à une liaison covalente dative, alors que la distance de liaison moyenne Au-C(NHC) est de 2.280 Å. Les distances de liaisons C-C à l'intérieur des cycles benzéniques du phényle et du pyrène sont d'une moyenne de 1.406 et 1.425 Å, respectivement, correspondant à un ordre de liaison de 1.5 donnant lieu à des systèmes π délocalisés. De plus, les C-C acétyléniques de 1.232 Å qui correspond parfaitement bien à une triple liaison. Les charges atomiques naturelles de 0.39, 0.50 et 0.58 (BP86) ou 0.52, 0.56 et 0.58 (B3LYP), pour Au, Ag et Cu, respectivement, ce qui montre des valeurs inférieures à 1, donnant lieu à un état d'oxydation intermédiaire entre 0 et +I. Ceci est confirmé par les configurations électroniques des différents métaux qui mettent en évidence la population des orbitales 3s, 4s et 5s de Cu, Ag et Au, respectivement.

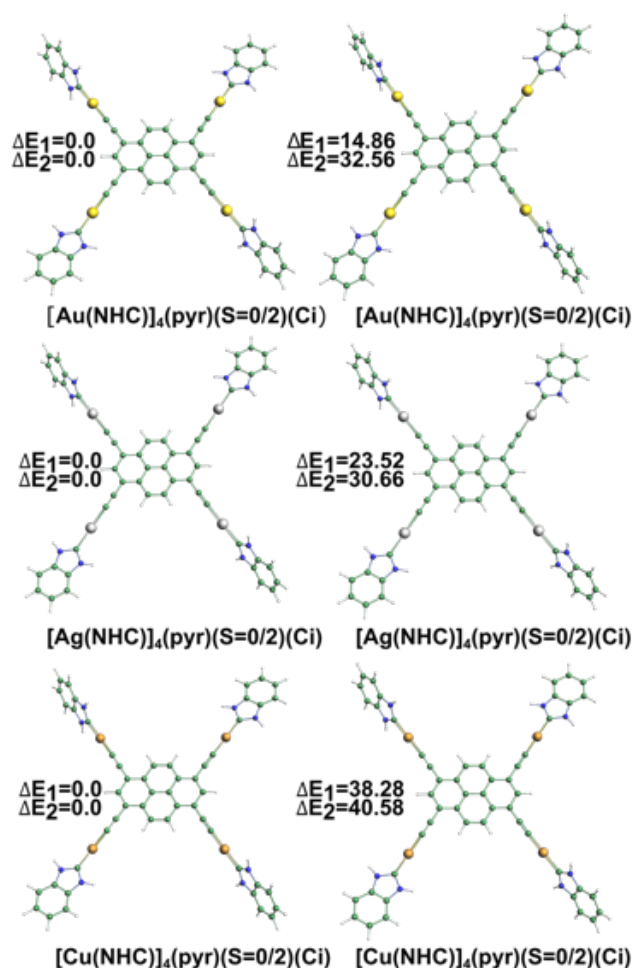


Figure 29: Structures optimisées par BP86,B3LYP* pour les complexes $[(\text{NHC})\text{M}(\text{alcyne})]_4(\text{pyr})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) respectivement. S et T désignent les états de spin singulet et triplet, respectivement. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP*) sont données en kcal/mol.

2.2. Etude spectrale en méthode TD-DFT

Propriétés spectroscopiques d'absorption UV-Visible

Nous nous sommes intéressés à l'étude TD-DFT des propriétés spectroscopiques des composés, synthétisés benzimidazolylidene tetra-Au(I), hypothétiques AgR₄ et CuR₄ en solution dans différents solvants (CH₂Cl₂, THF et DMSO), utilisant la fonctionnelle OPBE0 combinée à la base d'orbitale atomique TZP.

Expérimentalement, le composé AuR₄ présente une large bande d'excitation égale 345 nm, une bande d'émission à 585 nm à l'état solide [15]. Les spectres théoriques de ce complexe sont donnés dans la Figure 27 et les longueurs d'onde maximales d'absorption sont rassemblées dans le Tableau 19.

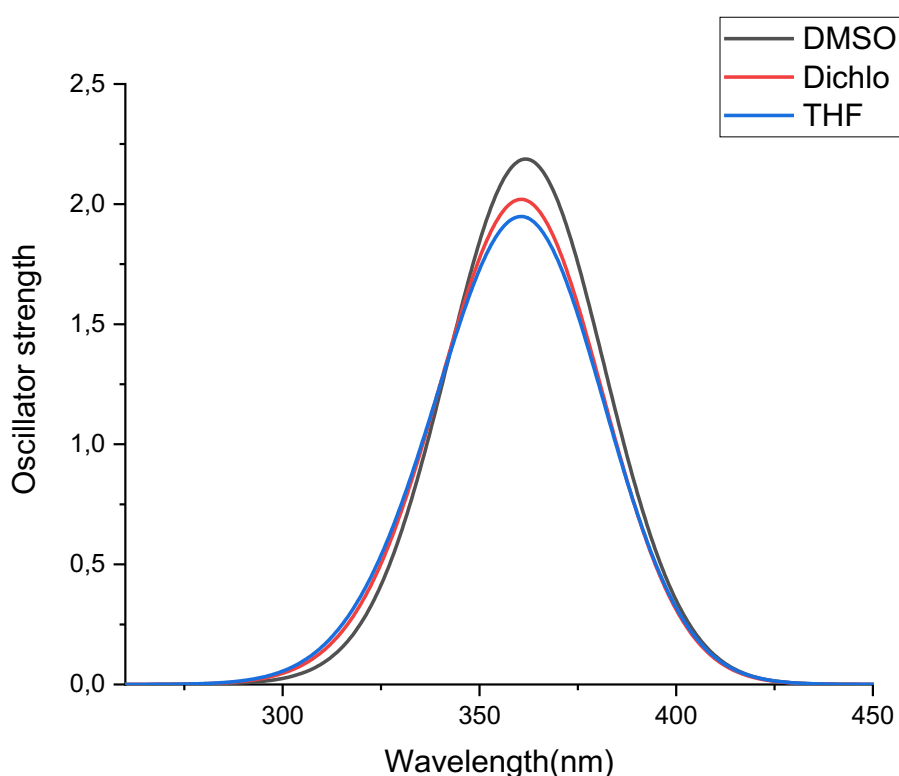


Figure 30: Spectre d'absorption théorique du composé Au₄R dans les 3 solvants CH₂Cl₂, DMSO et THF.

Tableau 21: Longueurs d'onde d'absorption théoriques et force d'oscillateur (f) ainsi que la composition de l'excitation du calcul TD-DFT calculés au niveau PBE0/TZP du complexe Au4R dans CH₂Cl₂, DMSO et THF

Métal	Solvatation	λ (nm)(abs)	F	Energie	Transitions
Au	Dichlo	362	2.04	3.43	HOMO-1→LUMO (46%) HOMO→LUMO+1 (46%)
	DMSO	361	2.39	3.42	HOMO-1→LUMO (53%) HOMO→LUMO+1 (42%)
	THF	362	1.74	3.41	HOMO→LUMO+2 (54%) HOMO-1→LUMO (40%)

Les résultats obtenus indiquent un bon accord entre les spectres d'absorption théorique avec ceux mesurés expérimentalement, les longueurs d'ondes d'absorptions calculées (en tenant compte les solvants CH₂Cl₂, DMSO et THF) sont de 362, 361 et 362 nm respectivement, proche de la valeur expérimentale 345 nm, et correspondant aux transitions (Voir Tableau 19) HOMO-1→LUMO (46%), HOMO→LUMO+1 (46%) dans CH₂Cl₂, HOMO-1→LUMO (53%), HOMO→LUMO+1 (42%) dans THF et HOMO→LUMO+2 (54 %), HOMO-1→LUMO(40%) dans DMSO, l'absorption calculée pour ce complexe dans CH₂Cl₂ correspond à un transfert de charge $\pi \rightarrow \pi^*$ du pyrène tétra acétylure vers le pyrène tétra acétylure et les deux benzimidazolydene avec une contribution négligeable de l'atome de l'or, la HOMO-1 et la HOMO sont localisées sur le pyrène tétra acétylure avec un poids égal à (0/44/35/0)et(0/36/24/0), la LUMO et la LUMO+2 sont délocalisée sur le pyrène (0/70/20/0) et les benzimidazolydene (50/0/0/70) (Figure 28) respectivement. Le changement du solvant affecte légèrement les transitions électroniques vis-à-vis de la longueur d'onde et l'intensité d'absorption en impliquant les mêmes orbitales moléculaires.

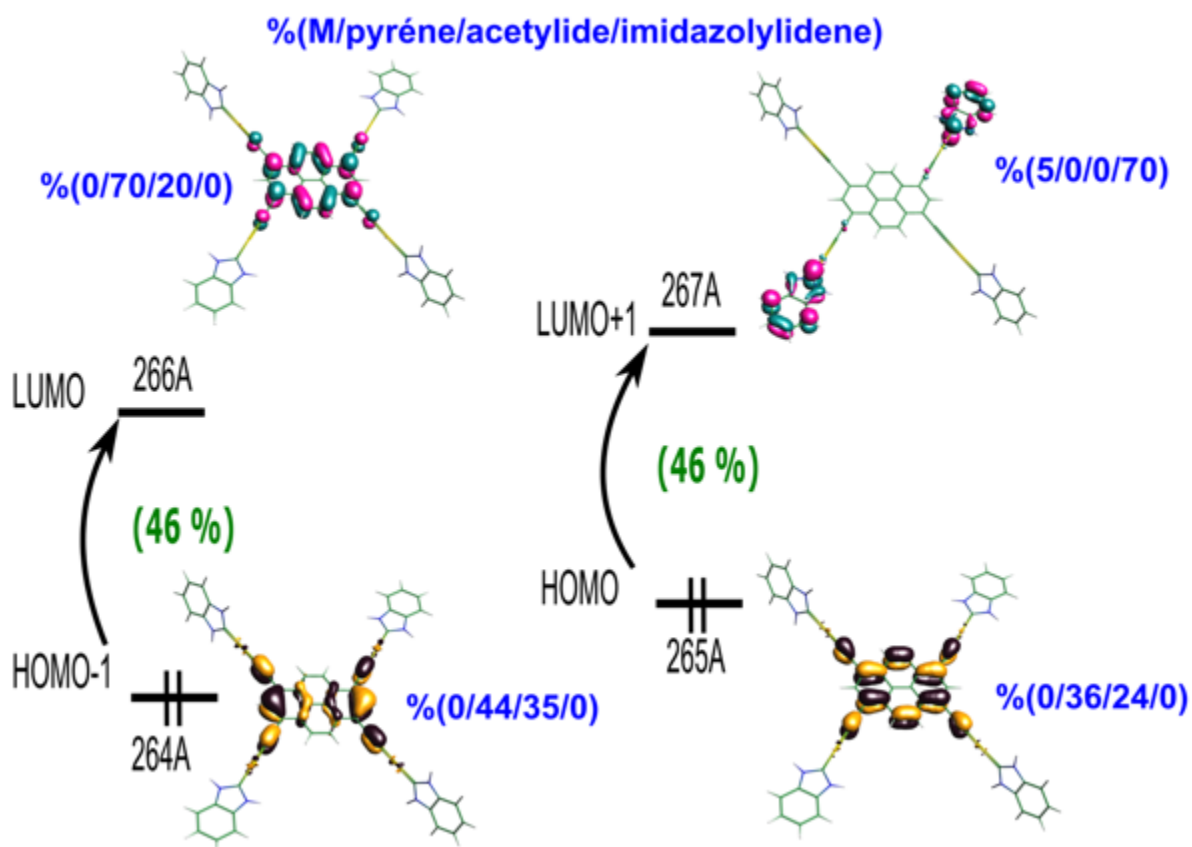


Figure 31: Les transitions HOMO-1→LUMO et HOMO→LUMO+1 pour AuR4 dans CH₂Cl₂

Nous avons également étudié les propriétés spectroscopiques des modèles hypothétiques AgR₄ et CuR₄ dans le solvant CH₂Cl₂. Les résultats obtenus des calculs théoriques de l'absorption de ces espèces sont très en accord avec ceux obtenus pour l'espèce AuR₄. Nos calculs théoriques montrent aussi une seule bande d'absorption pour AgR₄ et CuR₄ située à 356 nm et 359 nm respectivement, cette absorption résulte aussi d'une transition (HOMO-1→LUMO et HOMO→LUMO+2) dans le complexe AgR₄, et (HOMO-1→LUMO+1 et HOMO→LUMO+2) dans CuR₄ des pyrènes tétra acétylure vers les pyrènes tétra acétylures et les benzimidazolylidene avec une participation négligeable des atomes de l'argent (Ag) et de cuivre (Cu). Les spectres d'absorption théoriques sont insensibles aux changements des centres métalliques Cu, Ag et Au, vu leurs longueurs d'ondes et leurs valeurs des forces oscillateurs f qui sont très semblables.

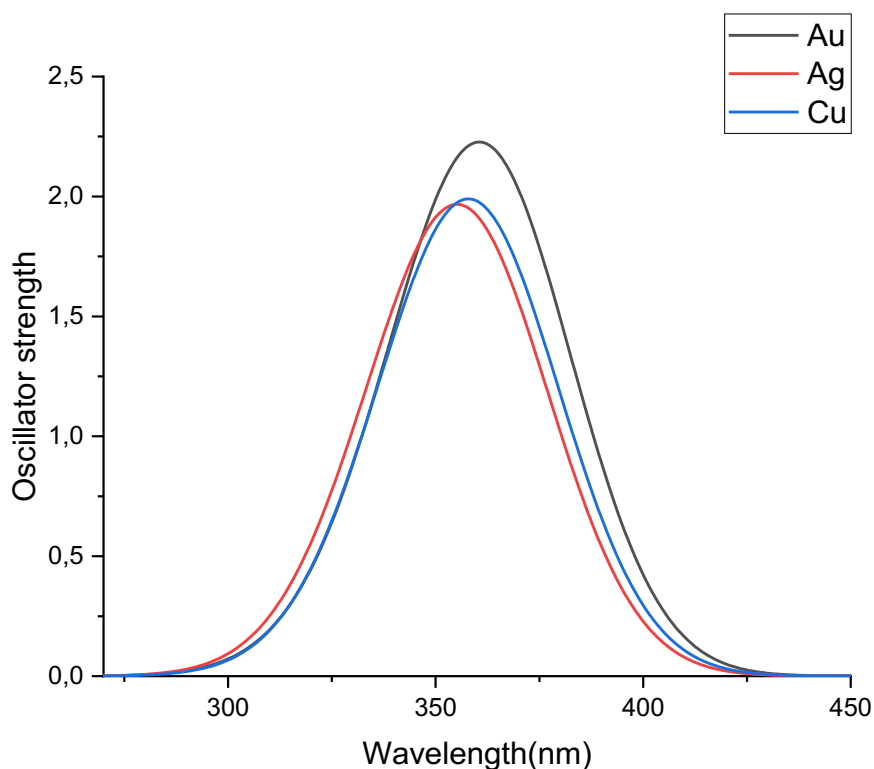


Figure 32: Spectres d'absorptions théoriques des complexes AuR₄, AgR₄ et CuR₄ dans le solvant CH₂Cl₂.

Tableau 22: Longueurs d'onde d'absorption théoriques et force d'oscillateur (f) ainsi que la composition de l'excitation du calcul TD-DFT calculés au niveau PBE0/TZP des complexes AuR₄, AgR₄ et CuR₄ dans CH₂Cl₂

Solvant	Métal	λ (nm)(abs)	F	Energie	Transitions
Dichlo	Au	362	2.04	3.43	HOMO-1→LUMO (46%) HOMO→LUMO+1 (46%)
	Ag	356.68	1.79	3.48	HOMO-1→LUMO (47%) HOMO→LUMO+2 (42%)
	Cu	359.0216	1.86	3.45	HOMO-1→LUMO (47%) HOMO→LUMO+2 (13%)

Spectroscopie d'émission :

Dans la suite de notre étude, nous avons analysé les propriétés d'émission des complexes AuR₄, AgR₄ et CuR₄ en solution dans CH₂Cl₂, THF et DMSO. Pour le complexe

AuR₄. Expérimentalement, il présente trois bandes d'émission à 481, 507 et 543 nm dans CH₂Cl₂ avec un rendement quantique Φ_{em} de 0.90. Théoriquement, nous avons calculé les longueurs d'ondes et les énergies d'émission, les résultats sont reportés dans le Tableau 21. Les spectres de luminescence de ce complexe en solution dans CH₂Cl₂, THF et DMSO sont illustrés à la Figure 28, cette luminescence est attribuée à un processus de phosphorescence. Dans les trois cas, les bandes d'émission sont larges et de forme gaussienne et elles possèdent des longueurs d'ondes de 535 (2.31 eV), 543 (2.28 eV) et 533 (2.32 eV) nm et un temps de vie de 2.69, 2.74 et 2.72 ans dans CH₂Cl₂, THF et DMSO respectivement. Ces résultats sont en accord avec les mesures expérimentales. Les longueurs d'onde de phosphorescence calculées correspondent à l'émission à partir d'un état triplet principalement issu d'une excitation de la HOMO vers la LUMO, cette émission est indexée comme une transition de transfert de charge intra-ligand du pyrène tétra acétylure vers le pyrène tétra acétylure (figure 30).

%(M/pyrène/acetylure/imidazolylidene)

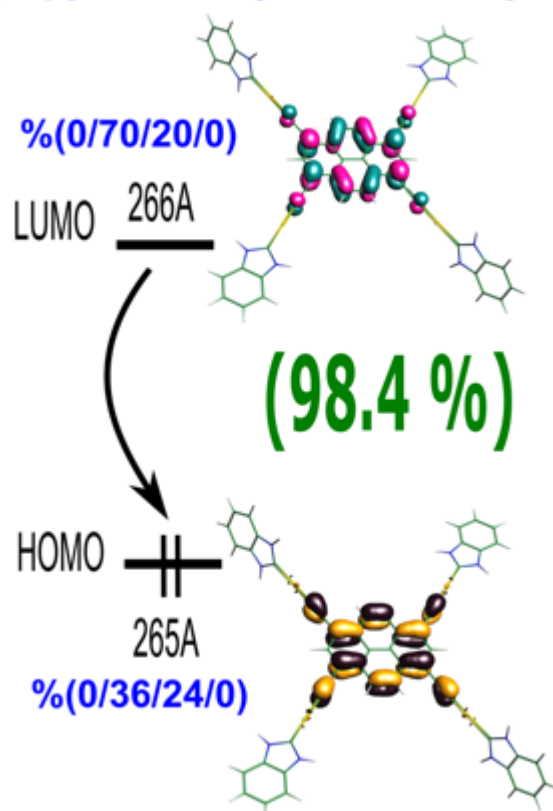


Figure 33: La transition HOMO → LUMO pour AuR₄ dans CH₂Cl₂

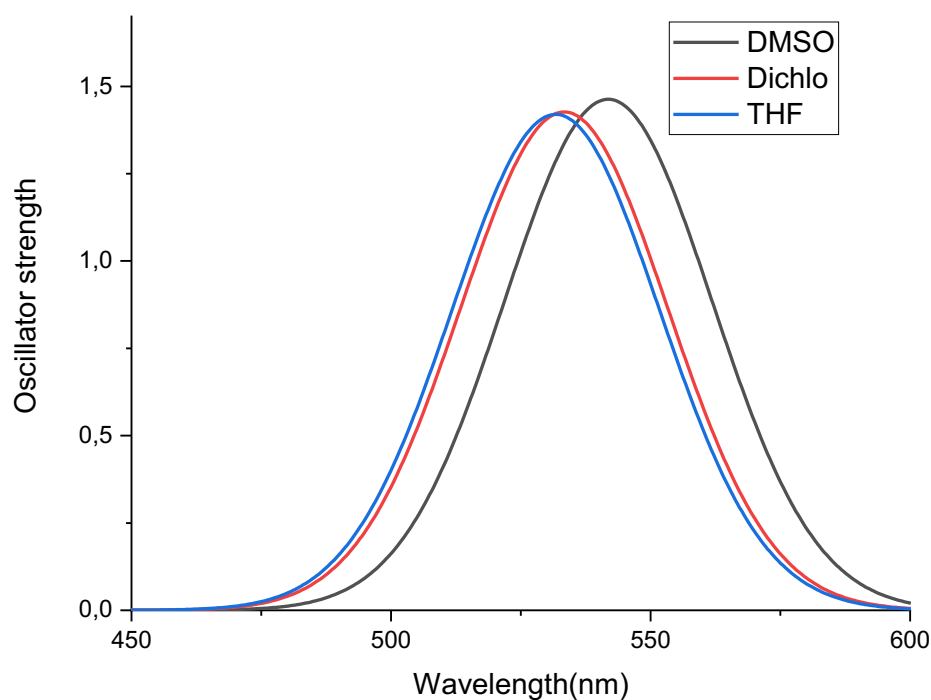


Figure 34: Spectre d'absorption théorique du composé Au₄R dans les 3 solvants CH₂Cl₂, DMSO et THF.

Tableau 23: Longueurs d'onde d'émission théoriques et force d'oscillateur (f) ainsi que les transitions du calcul TD-DFT calculés au niveau PBE0/TZP du complexe Au₄R dans CH₂Cl₂, DMSO et THF.

Métal	Solvation	λ (nm) (emi)	f	Energie (eV)	Life time (Ns)	Transition
Au	Dichlo	535	1.59	2.31	2.69	LUMO→HOMO (98.4%)
	DMSO	543	1.60	2.28	2.74	LUMO→HOMO (98.8%)
	THF	533	1.56	2.32	2.72	LUMO→HOMO (98.8%)

De manière similaire, et comme il est représenté sur la Figure 32 et indiqué dans le Tableau 22, nous observons un excellent accord entre les modèles hypothétiques AgR₄ et CuR₄ et le complexe synthétisé AuR₄ en solution dans le solvant CH₂Cl₂. Les longueurs d'ondes et les énergies d'émission calculées pour les deux complexes donnant un résultat plus proche des valeurs observées en AuR₄. Nos calculs montrent une seule bande large d'émission pour AgR₄ et CuR₄ située à 527 (2.35 eV) nm et 529 (2.34 eV) nm et un temps de vie de 2.81 et 2.86 ns,

respectivement, cette émission résulte aussi d'une transition LUMO→HOMO dans les deux complexes.

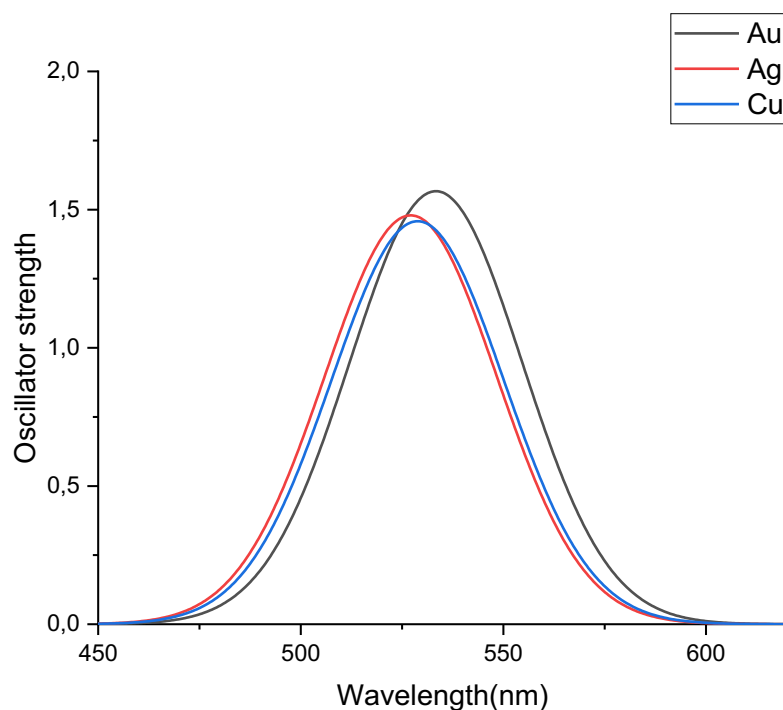


Figure 35: Spectre d'absorption théorique des composés Au₄R, AgR₄ et CuR₄ dans CH₂Cl₂.

Tableau 22 :

Tableau 24: Longueurs d'onde d'émission théoriques et force de l'oscillateur (f) ainsi que les transitions obtenues par TD-DFT au niveau PBE0/TZP des composés Au₄R, AgR₄ et CuR₄ dans CH₂Cl₂.

Solvatation	Métal	λ (nm)(emi)	f	Energie (eV)	Life time (ns)	Transition
Dichlo	Au	535	1.59	2.31	2.69	LUMO→HOMO (98.4%)
	Ag	527	1.48	2.35	2.81	LUMO→HOMO (83.2%)
	Cu	529	1.46	2.34	2.86	LUMO→HOMO (98.2%)

Les orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques pour trois complexes, synthétisés AuR₄ et hypothétiques AgR₄ et CuR₄ sont regroupées au niveau du diagramme des OM de la Figure 33. Dans cette figure, le poids des ligands pyrène, tétra acétylure et benzimidazolédène des OM qui correspondent aux transitions ainsi que celui des OAs des atomes (Au, Ag et Cu).

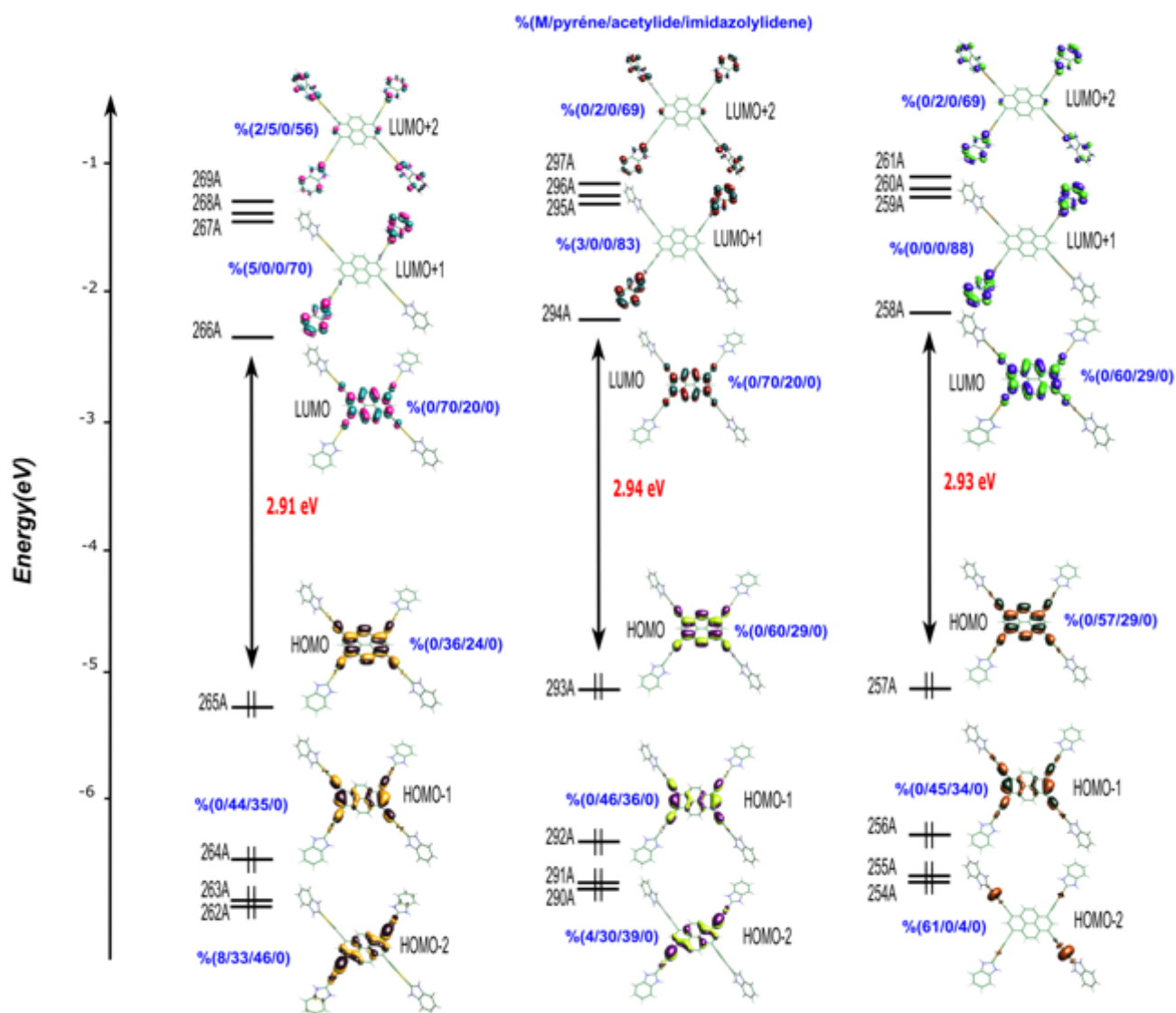


Figure 36: Diagramme des OM frontières des complexes étudiés, AuR4 (à gauche), AgR4 (au milieu) et CuR4 (à droite).

Les compositions des orbitales frontières de ces complexes dans le solvant CH_2Cl_2 sont similaires à l'exception de la HOMO-2 du complexe CuR4 qui possède une contribution plus importante en métal Cu (61 %) et plus faible en pyrène (0%) et l'acétylure (4 %). Les excitations correspondantes aux transitions de la HOMO vers la LUMO impliquent principalement les ligands pyrène > 36 % et l'acétylure > 20 %. L'excitation des bandes correspond à un transfert de charges intra-ligands des ligands pyrènes et acétylures vers les pyrènes et les acétylures avec une proportion négligeable des métaux Au, Ag ou Cu.

3. Conclusion :

Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) du complexe Au(I) (tétraalkynyle pyrène) est obtenu par les interactions orbitales moléculaires, qui déterminent les propriétés électroniques de ce composé. L'une des caractéristiques clé de ce composé est l'écart énergétique HOMO-LUMO, qui est mesuré à 2.37 eV, et qui est la preuve d'une très bonne stabilité du composé. La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) présente un caractère π C-C liant, et elle est principalement localisée sur la partie pyrène de la molécule et qui s'étend légèrement aux entités acétyléniques. Cependant, on observe également une contribution non négligeable du métal dans cette orbitale. Cette distribution électronique particulière confère des propriétés spécifiques au complexe Au(I) [tétraalkynyle pyrène]. Par contre, l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) est purement localisée sur la partie pyrène de la molécule.

Le changement du solvant affecte légèrement les transitions électroniques vis-à-vis de la longueur d'onde et l'intensité d'absorption en impliquant les mêmes orbitales moléculaires.

Les spectres d'absorption théoriques sont insensibles aux changements des centres métalliques Cu, Ag et Au, vus leurs longueurs d'ondes et leurs valeurs des forces oscillateurs f qui sont très semblables.

. L'écart énergétique HOMO-LUMO contribue à la stabilité du composé, tandis que la répartition des orbitales moléculaires met en évidence l'implication du pyrène et du métal dans les interactions chimiques. Cette analyse approfondie des OM permet de mieux comprendre les caractéristiques et le comportement du Au(I) [tétraalkynyle pyrène] sur le plan électronique.

Le changement du solvant affecte légèrement les transitions électroniques vis-à-vis de la longueur d'onde et l'intensité d'absorption en impliquant les mêmes orbitales moléculaires.

Les spectres d'absorption théoriques sont insensibles aux changements des centres métalliques Cu, Ag et Au, vus leurs longueurs d'ondes et leurs valeurs des forces oscillateurs f qui sont très semblables.

4 .Référéncé

- [1] (a) Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science*.**1995** 267,1332–1334. (b) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*.**1990**,347,539–541.
- [2] (a) Chen, X. Q.; Tian, X. Z.; Shin, I.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.***2011**,40,4783–4804. (b) Chen, X. Q.; Wang, F.; Hyun, J. Y.; Wei, T.W.; Qiang, J.; Ren, X. T.; Shin, I.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.***2016**,45,2976–3016. (c) Niu, L. Y.; Chen, Y. Z.; Zheng, H. R.; Wu, L. Z.;Tung, C. H.; Yang, Q. Z. *Chem. Soc. Rev.***2015**,44,6143–6160. (d) Vendrell, M.; Zhai, D. T.; Er, J. C.; Chang, Y. T. *Chem. Rev.***2012**,112,4391–4420. (e) Yang, S. K.; Shi, X. H.; Park, S.; Ha, T.;Zimmerman, S. C. *Nat. Chem.***2013**,5,692–697. (f) Wu, J. S.; Liu, W. *Organometallics* M.; Ge, J. C.; Zhang, H. Y.; Wang, P. F. *Chem. Soc. Rev.***2011**,40,3483–3495.
- [3] (a) Dai, X. L.; Zhang, Z. X.; Jin, Y. Z.; Niu, Y.; Cao, H. J.; Liang,X. Y.; Chen, L. W.; Wang, J. P.; Peng, X. G. *Nature*.**2014**, 515,96–99. (b) Zhu, M. R.; Yang, C. L. *Chem. Soc. Rev.***2013**, 42,4963–4976.
- [4] (a) Ashton, T. D.; Jolliffe, K. A.; Pfeffer, F. M. *Chem. Soc. Rev.***2015**, 44, 4547–4595. (b) Yao, J.; Yang, M.; Duan, Y. X. *Chem. Rev.***2014**,114,6130–6178.
- [5] (a) Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.***2009**,4332–4353. (b) Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc.Rev.***2011**,40,5361–5388. (c) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T.K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.***2015**,115,11718–11940. (d) Hu, R.; Leung, N. L. C.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.***2014**,43,4494–4562.
- [6] Fernández-Moreira, V.; Gimeno, M. C. *Chem. - Eur. J.***2018**,24,3345–3353.
- [7] (a) Wagenknecht, P. S.; Ford, P. C. *Coord. Chem. Rev.***2011**, 255,591–616. (b) Chou, P. T.; Chi, Y.; Chung, M. W.; Lin, C. C. *Coord.Chem. Rev.***2011**,255,2653–2665. (c) Heine, J.; Müller-Buschbaum,K. *Chem. Soc. Rev.***2013**,42,9232–9242.
- [8] Lima, J. C.; Rodriguez, L. *Chem. Soc. Rev.***2011**,40,5442–5456.
- [9] Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.***2014**,43,3551–3574.
- [10] (a) Visbal, R.; Ospino, I.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Laguna, A.;Gimeno, M. C. *J. Am. Chem. Soc.***2013**,135,4712–4715. (b) To, W.P.; Chan, K. T.; Tong, G. S. M.; Ma, C. S.; Kwok, W. M.; Guan, X. G.;Low, K. H.; Che, C. M. *Angew. Chem., Int. Ed.***2013**,52,6648–6652. (c) To, W. P.; Zhou, D. L.; Tong, G. S. M.; Cheng, G.; Yang, C.; Che,C. M. *Angew. Chem., Int. Ed.***2017**,56,14036–14041. (d) Wong, B. Y.W.; Wong, H. L.; Wong, Y. C.; Au, V. K. M.; Chan, M. Y.; Yam, V. W.W. *Chem. Sci.***2017**,8,6936–6946.
- [11] Chan, K. T.; Tong, G. S. M.; To, W. P.; Yang, C.; Du, L. L.;Phillips, D. L.; Che, C. M. *Chem. Sci.***2017**,8,2352–2364.
- [12] Sinha, N.; Stegemann, L.; Tan, T. T. Y.; Doltsinis, N. L.;Strassert, C. A.; Hahn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.***2017**,56,2785–2789.
- [13] S. Fadli, B. Zouchoune. *Struct Chem.***2017**,28,985–997.
- [14] Weinhold F, Landis CR *Valency and bonding: a natural bond order donor–acceptor perspective*. Cambridge University Press, U. K.**2005**.

[15] A. Gutiérrez-Blanco, V. Fernández-Moreira, M.C. Gimeno, E. Peris, M. Poyatos. *Organometallics*.**2018**, 37,1795–1800.

Conclusion générale

Notre étude utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nous a permis d'avoir une compréhension plus approfondie et une description précise des caractéristiques des séries de complexes organométalliques traités, couvrant une gamme variée de métaux de transition. Tout cela a été rendu possible grâce à l'utilisation du logiciel ADF, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de ces systèmes complexes.

La première partie des résultats a été consacrée à une famille de complexes de type ML_3 liée à des ligands HPA de type $(LM)_3(HPA)$ ($L_3 = (CO)_3, Cp^-$) donnant lieu à deux configurations **A** et **B**. La structure **A** correspond à la coordination de l'un des cycles C_6 terminaux des arènes HPA, tandis que la structure **B** correspond à la coordination du cycle central à l'exception du benzène et du naphthalène. Les configurations **B** sont stériquement plus encombrées, par contre les configurations **A** sont plus stables. Notre étude a montré que les interactions entre fragments sont plus favorables dans le cas des fragments métalliques $M(Cp)$ vu les énergies des liaisons, les transferts électroniques, en plus des valeurs de la HOMA qui indiquent bien des déplacements des densités électroniques significatifs en présence des fragments $M(Cp)$, contrairement en cas de la présence des fragments $M(CO)_3$.

La deuxième partie a traité des complexes triple-deckers, où les résultats obtenus montrent bien que la rétro-donation π dépend fortement de la nature du fragment métallique R , tout en montrant sa faiblesse mais pas totalement annulée pour $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$ et $W(CO)_5$, mais sa signification pour $MnCp(Co)_2$ et $CoCp(Co)$ est notoire. Les interactions orbitales dans les liaisons $Sn-M$ ont plus de caractère σ que de caractère π . Ce dernier caractère est faible ou modéré mais pas totalement supprimé. De plus, le Cr acquiert la plus grande charge formelle négative dans les composés triple-deckers du ruthénium et du fer, suivi de Mo et W respectivement, ce qui donne un complexe métallique beaucoup plus riche en électrons pour le premier, ce qui est en parfait accord avec les électronégativités des métaux.

La dernière partie a traité une série de complexes tétraalkynylpyrène à base $Au(I)$, $Ag(I)$, $Cu(I)$, ainsi qu'exploré leurs propriétés photophysiques. Ces complexes se démarquent en tant que complexes à l'origine des émissions lumineuses soit attribuée à une transition intra ligand, il est crucial de souligner que la coordination au centre du métal joue un rôle essentiel. Elle permet un déplacement des émissions vers des longueurs d'ondes plus élevées (bleu-vert) et entraîne une augmentation impressionnante du rendement quantique. Nous croyons que ces complexes pourraient être utilisés comme agents de bioimagerie, en raison de leurs excellentes propriétés émissives en solution.

ANNEXE

I. Introduction :

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

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

II. Détails des calculs :

La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais *Local Density Approximation*) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [2]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et Perdew86 (BP) [3,4]. Les éléments des matrices de Fock \mathbf{F} et de recouvrement \mathbf{S} ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde et coll [5]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [6]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimums étant des de sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

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

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL 4.1 [7]. Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [8] ou par une méthode

appropriée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [9]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 42$.

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

Elément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	TZP	-	1s ²	3	2p
C	TZP	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	TZP	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	TZP	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
P	TZP	1s ² 2s ²	3s ² 3p ⁵		-
Sc	TZP3p ⁶	3d ² 4s ¹ 4p ⁰		4d
Ti	TZP3p ⁶	3d ² 4s ² 4p ⁰		4d
V	TZP3p ⁶	3d ³ 4s ² 4p ⁰		4d
Cr	TZP3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		4d
Mn	TZP3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Fe	TZP3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Co	TZP3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Ni	TZP3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	4d
Mo	TZP (ZORA)4p ⁶	4d ⁴ 5s ² 5p ⁰	331	5d
Ru	TZP(ZORA)4p ⁶	4d ⁷ 5s ¹ 5p ⁰	331	5d
Rh	TZP(ZORA)4p ⁶	4d ⁸ 5s ¹ 4p ⁰	331	
Pd	TZP(ZORA)4p ⁶	4d ⁸ 5s ² 4p ⁰	331	
Re	TZP(ZORA)4p ⁶	5s ² 6s ² 5p ⁶ 5d ⁵ 4f ¹⁴ 6p ⁰	1233331	
Ir	TZP(ZORA)4p ⁶	5s ² 6s ² 5p ⁶ 5d ⁷ 4f ¹⁴ 6p ⁰	1233331	

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

TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation

Références :

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

Tableau S1 : calcul des fonctions de Fukui condensées(f_k^+ , f_k^-) pour les complexes (CO)₃Ti(Ben) CpV(Ben) Ben libre

(CO) ₃ Ti(Ben)			CpV(Ben)			Ben libre		
Atom	f+	f-	Atom	f+	f-	Atom	f+	f-
C(1)	0.036	0.036	V(1)	0.134	0.097	C(1)	0.070	0.162
C(2)	0.036	0.050	C(2)	0.036	0.039	C(2)	0.070	0.083
C(3)	0.036	0.039	C(3)	0.036	0.036	C(3)	0.070	0.087
C(4)	0.036	0.038	C(4)	0.036	0.035	C(4)	0.070	0.162
C(5)	0.037	0.049	C(5)	0.036	0.038	C(5)	0.070	0.083
C(6)	0.036	0.036	C(6)	0.037	0.041	C(6)	0.070	0.087
Ti	0.140	0.112	C(7)	0.047	0.052			
O(1)	0.087	0.094	C(8)	0.048	0.073			
O(2)	0.087	0.081	C(9)	0.049	0.050			
O(3)	0.087	0.095	C(10)	0.049	0.056			
C(7)	0.069	0.073	C(11)	0.048	0.056			
C(8)	0.068	0.055	C(12)	0.048	0.073			
C(9)	0.068	0.075						

Tableau S2 : calcul des fonctions de Fukui condensées(f_k^+ , f_k^-) pour les complexes (CO)₃Ti(Naph),CpV(Naph), Naph libre

(CO) ₃ Ti(Naph)			CpV(Naph)			Naph libre		
Atom	f+	f-	Atom	f+	f-	Atom	f+	f-
O(1)	0.070	0.068	V	0.118	0.077	C(1)	0.082	0.090
O(2)	0.078	0.094	C(1)	0.032	0.032	C(2)	0.071	0.070
C(1)	0.059	0.060	C(2)	0.032	0.029	C(3)	0.071	0.070
C(2)	0.059	0.053	C(3)	0.030	0.029	C(4)	0.082	0.090
C(3)	0.068	0.091	C(4)	0.030	0.030	C(5)	0.071	0.070
Ti	0.131	0.108	C(5)	0.029	0.032	C(6)	0.071	0.070
O(3)	0.072	0.072	C(6)	0.042	0.038	C(7)	0.082	0.090
C(4)	0.031	0.027	C(7)	0.044	0.045	C(8)	0.020	0.017
C(5)	0.033	0.035	C(8)	0.045	0.060	C(9)	0.020	0.017
C(6)	0.034	0.033	C(9)	0.039	0.051	C(10)	0.082	0.090
C(7)	0.035	0.034	C(10)	0.043	0.051			
C(8)	0.038	0.043	C(11)	0.047	0.060			
C(9)	0.039	0.038	C(12)	0.020	0.033			
C(10)	0.018	0.024	C(13)	0.017	0.028			
C(11)	0.011	0.010	C(14)	0.019	0.022			
C(12)	0.014	0.014	C(15)	0.024	0.039			
C(13)	0.024	0.024						

Tableau S3 : calcul des fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-) pour les complexes (CO)₃Ti(Ant), CpV(Ant), Ant libre

(CO) ₃ Ti(Ant)			CpV(Ant)			Ant libre		
Atom	f+	f-	Atom	f+	f-	Atom	f+	f-
O(1)	0.071	0.071	V	0.058	0.104	C(1)	0.069	0.078
O(2)	0.076	0.076	C(1)	0.025	0.030	C(2)	0.069	0.078
O(3)	0.070	0.052	C(2)	0.032	0.028	C(3)	0.020	0.017
C(1)	0.052	0.052	C(3)	0.038	0.036	C(4)	0.019	0.017
C(2)	0.052	0.058	C(4)	0.022	0.023	C(5)	0.058	0.058
C(3)	0.058	0.095	C(5)	0.024	0.027	C(6)	0.058	0.058
Ti	0.095	0.070	C(6)	0.043	0.027	C(7)	0.055	0.056
C(4)	0.025	0.025	C(7)	0.042	0.036	C(8)	0.019	0.017
C(5)	0.026	0.026	C(8)	0.014	0.012	C(9)	0.020	0.017
C(6)	0.006	0.006	C(9)	0.016	0.012	C(10)	0.055	0.056
C(7)	0.005	0.005	C(10)	0.045	0.041	C(11)	0.055	0.056
C(8)	0.036	0.036	C(11)	0.045	0.041	C(12)	0.055	0.056
C(9)	0.035	0.035	C(12)	0.028	0.025	C(13)	0.058	0.058
C(10)	0.021	0.021	C(13)	0.024	0.019	C(14)	0.058	0.058
C(11)	0.015	0.015	C(14)	0.024	0.020	C(15)	0.055	0.056
C(12)	0.015	0.015	C(15)	0.027	0.024	C(16)	0.055	0.056
C(13)	0.021	0.021	C(16)	0.039	0.030	C(17)	0.058	0.058
C(14)	0.030	0.030	C(17)	0.042	0.033	C(18)	0.058	0.058
C(15)	0.030	0.030	C(18)	0.036	0.037			
C(16)	0.030	0.030	C(19)	0.047	0.038			
C(17)	0.030	0.030						

Tableau S4 : calcul des fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-) pour les complexes (CO)₃Ti(Chry), CpV(Chry), Chry libre

(CO) ₃ Ti(Chry)			CpV(Chry)			Chry libre		
Atom	f+	f-	Atom	f+	f-	Atom	f+	f-
C(1)	0.007	0.000	C(1)	0.009	0.014	C(1)	0.043	0.040
C(2)	0.020	0.012	C(2)	0.013	0.024	C(2)	0.043	0.040
C(3)	0.020	0.007	C(3)	0.023	0.028	C(3)	0.010	0.010
C(4)	0.006	0.003	C(4)	0.011	0.007	C(4)	0.009	0.010
C(5)	0.014	0.008	C(5)	0.018	0.031	C(5)	0.013	0.011
C(6)	0.012	0.008	C(6)	0.014	0.013	C(6)	0.013	0.011
C(7)	0.002	-0.003	C(7)	0.008	0.006	C(7)	0.031	0.036
C(8)	0.029	0.023	C(8)	0.042	0.048	C(8)	0.031	0.036
C(9)	0.023	0.021	C(9)	0.029	0.035	C(9)	0.063	0.069
C(10)	0.012	0.004	C(10)	0.012	0.020	C(10)	0.063	0.069
C(11)	0.028	0.030	C(11)	0.032	0.035	C(11)	0.040	0.041
C(12)	0.012	0.009	C(12)	0.012	0.014	C(12)	0.040	0.041
C(13)	0.030	0.030	C(13)	0.035	0.040	C(13)	0.047	0.048
C(14)	0.017	0.013	C(14)	0.018	0.019	C(14)	0.047	0.048
C(15)	0.033	0.024	C(15)	0.037	0.042	C(15)	0.045	0.049
C(16)	0.023	0.021	C(16)	0.026	0.028	C(16)	0.045	0.049
C(17)	0.037	0.021	C(17)	0.038	0.055	C(17)	0.046	0.042
C(18)	0.030	0.025	C(18)	0.032	0.032	C(18)	0.046	0.042
Ti	0.118	0.112	V	0.102	0.059	C(19)	0.043	0.040
O(1)	0.057	0.080	C(19)	0.028	0.023	C(20)	0.043	0.040
O(2)	0.061	0.088	C(20)	0.026	0.029	C(21)	0.010	0.010
O(3)	0.071	0.090	C(21)	0.034	0.037			
C(19)	0.034	0.054						
C(20)	0.046	0.073						
C(21)	0.056	0.073						

Tableau S5 : calcul des fonctions de Fukui condensées(fk^+ , fk^-) pour les complexes (CO)₃Ti(Pyr) CpV(Pyr) Pyr libre

(CO) ₃ Ti(Pyr)			CpV(Pyr)			Pyr libre		
Atom	f+	f-	Atom	f+	f-	Atom	f+	f-
C(1)	0.024	0.008	C(1)	0.017	0.015	C(1)	0.053	0.053
C(2)	0.006	0.005	C(2)	0.013	0.012	C(2)	0.008	0.008
C(3)	0.022	0.020	C(3)	0.017	0.037	C(3)	0.026	0.026
C(4)	0.041	0.031	C(4)	0.036	0.048	C(4)	0.053	0.053
C(5)	0.030	0.027	C(5)	0.034	0.032	C(5)	0.038	0.036
C(6)	0.045	0.037	C(6)	0.040	0.046	C(6)	0.067	0.071
C(7)	0.013	0.005	C(7)	0.013	0.011	C(7)	0.026	0.026
C(8)	0.005	0.000	C(8)	0.002	0.002	C(8)	0.008	0.008
C(9)	0.014	0.006	C(9)	0.013	0.011	C(9)	0.026	0.026
C(10)	0.044	0.037	C(10)	0.040	0.046	C(10)	0.067	0.072
C(11)	0.030	0.035	C(11)	0.034	0.035	C(11)	0.067	0.071
C(12)	0.016	0.029	C(15)	0.017	0.037	C(12)	0.026	0.026
C(13)	0.045	0.018	C(17)	0.034	0.036	C(13)	0.067	0.072
C(14)	0.028	0.020	C(18)	0.035	0.032	C(14)	0.038	0.036
C(15)	0.034	0.041	C(22)	0.036	0.047	C(15)	0.053	0.053
C(16)	0.023	0.011	C(23)	0.017	0.014	C(16)	0.053	0.053
Ti	0.075	0.099	V	0.103	0.064			
O(1)	0.047	0.078	C(30)	0.026	0.027			
O(2)	0.075	0.059	C(31)	0.026	0.034			
O(3)	0.043	0.077	C(32)	0.026	0.034			
C(17)	0.070	0.039	C(33)	0.026	0.027			
C(18)	0.021	0.065	C(34)	0.026	0.023			
C(19)	0.028	0.064						

Tableau S6 : calcul des fonctions de Fukui condensées(fk^+ , fk^-) pour les complexes (CO)₃Ti(Cor) CpV(Cor) Cor libre

CpV(Cor)						Naph libre		
Atom	f+	f-	Atom	f+	f-	Atom	f+	f-
C(2)	0.016	0.021	C(2)	0.007	0.014	C(1)	0.051	0.044
C(3)	0.021	0.027	C(3)	0.002	0.014	C(2)	0.015	0.019
C(4)	0.012	0.022	C(4)	0.008	0.020	C(3)	0.007	0.009
C(5)	0.012	0.022	C(5)	0.009	0.012	C(4)	0.011	0.009
C(6)	0.001	0.007	C(6)	-0.000	0.011	C(5)	0.018	0.018
C(7)	0.015	0.021	C(7)	0.011	0.003	C(6)	0.041	0.039
C(8)	0.034	0.044	C(8)	0.020	0.014	C(7)	0.025	0.026
C(10)	0.016	0.021	C(10)	0.006	0.022	C(8)	0.041	0.044
C(12)	0.021	0.027	C(12)	0.002	0.014	C(9)	0.025	0.019
C(13)	0.032	0.029	C(13)	0.024	0.020	C(10)	0.044	0.048
C(15)	0.031	0.029	C(15)	0.024	0.020	C(11)	0.053	0.049
C(17)	0.025	0.021	C(17)	0.014	0.020	C(12)	0.026	0.026
C(19)	0.032	0.034	C(19)	0.023	0.016	C(13)	0.051	0.044
C(21)	0.017	0.017	C(21)	0.011	0.019	C(14)	0.015	0.019
C(22)	0.004	0.003	C(22)	0.002	0.015	C(15)	0.007	0.009
C(23)	0.005	0.003	C(23)	0.001	0.002	C(16)	0.011	0.009
C(24)	0.001	0.007	C(24)	-0.000	0.002	C(17)	0.018	0.018
C(25)	0.015	0.021	C(25)	0.011	0.003	C(18)	0.041	0.039
C(26)	0.034	0.044	C(26)	0.020	0.014	C(19)	0.026	0.026
C(28)	0.025	0.021	C(28)	0.014	0.022	C(20)	0.025	0.026
C(30)	0.032	0.033	C(30)	0.023	0.016	C(21)	0.041	0.019
C(32)	0.017	0.017	C(32)	0.011	0.019	C(22)	0.025	0.048
C(33)	0.022	0.026	C(33)	0.018	0.015	C(23)	0.044	0.049
C(35)	0.022	0.026	C(35)	0.018	0.017	C(24)	0.053	0.039
V(37)	0.088	0.039	Ti(37)	0.109	0.017			
C(39)	0.025	0.018	O(38)	0.085	0.093			
C(40)	0.025	0.018	O(39)	0.086	0.057			
C(41)	0.020	0.021	O(40)	0.075	0.056			
C(42)	0.027	0.031	C(41)	0.069	0.046			
C(43)	0.021	0.020	C(42)	0.051	0.042			
			C(43)	0.069	0.026			

Résumé

Résumé :

Ce manuscrit de thèse plonge au cœur de la structure électronique et moléculaire, explorant un univers de complexes aussi bien réels qu'hypothétiques. Dans sa première partie, il se base sur les ligands organiques HPA liés à des métaux de transition tels que V, Ti, Cr et Mn. Les assemblages triple-deckers de type $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ sont traités minutieusement dans sa deuxième partie, alors que les complexes $[M(NHC)]_4(\text{pyrène})$, où M représente Cu, Ag ou Au, sont scrutés profondément lors de la troisième partie. Notre arme de prédilection : la puissante et sophistiquée boîte à outils du logiciel ADF 2023.01, mis en œuvre avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les fonctionnelles BP86, B3LYP, B3LYP* et OPBE0. Les résultats obtenus grâce à ces fonctionnelles révèlent des tendances intéressantes et rassurantes quant à la cohésion des résultats pour la plupart de ces complexes. La géométrie des assemblages est méticuleusement dessinée à travers l'analyse minutieuse des longueurs de liaisons et des angles de valence, ces données se rapprochant étroitement des mesures expérimentales. Cette concordance témoigne non seulement de la puissance, mais aussi de la fiabilité intrinsèque de la méthode DFT, tout en mettant en lumière la pertinence des fonctionnelles BP86, B3LYP, B3LYP* et OPBE0 pour les spectres d'absorption et d'émission. La souplesse de ces systèmes complexes se révèle intrinsèquement liée à la nature des liaisons métal-ligand. Pour les complexes $M(Cp)$ et $M(CO)_3$, un ensemble d'assemblages possédant une énergie de liaison de 18,16 eV, une liaison métallique d'ordre 1 est optimale. Toute tentative de dépasser cet ordre conduit irrémédiablement à la rupture de la liaison, tandis que la réduction de cet ordre entraîne son renforcement. De manière générale, la plupart de ces complexes se montrent plus stables dans leur état singulet, dévoilant des écarts énergétiques HOMO/LUMO considérables qui garantissent leur stabilité remarquable.

Mots clés : – Orbitales moléculaires — Indices de Wiberg Structure électroniques— Fonctionnelle de la densité — Structure moléculaire—métal-ligand.

Summary :

This thesis explores the inner workings of electronic and molecular structures, investigating a world of both real and hypothetical complexes. In the first part, it focuses on organic ligands (HPA) connected to transition metals like V, Ti, Cr, and Mn. The triple-decker assemblies of the type $(M'Cp)_2(C_4Sn)$ are meticulously treated in its second part, while the complexes $[M(NHC)]_4(\text{pyrene})$, where M represents Cu, Ag, or Au, are thoroughly examined in the third part. Using our best instrument: the powerful and sophisticated toolbox of the ADF 2023.01 software, implemented with density functional theory (DFT), using the functionals BP86, B3LYP, B3LYP*, and OPBE0. The results obtained through these functionals reveal interesting and reassuring trends regarding the coherence of results for most of these complexes. The geometry of the assemblies is meticulously drawn through the detailed analysis of bond lengths and valence angles, with these data closely approaching experimental measurements. This agreement testifies not only to the power but also to the intrinsic reliability of the DFT method, while highlighting the relevance of the BP86, B3LYP, B3LYP*, and OPBE0 functionals for absorption and emission spectra. The flexibility of these complex systems is intrinsically linked to the nature of metal-ligand bonds. For $M(Cp)$ and $M(CO)_3$ complexes, a set of assemblies with a binding energy of 18.16 eV, and a metal bond of order 1 is optimal. Any attempt to exceed this order inevitably leads to bond rupture, while reducing this order strengthens the bond. In general, most of these complexes prove more stable in their singlet state, revealing considerable HOMO/LUMO energy gaps that ensure their remarkable stability.

Keywords: - Molecular orbitals - Wiberg indices - Electronic structure - Density functional - Molecular structure - Metal-ligand.

ملخص:

تستكشف هذه الأطروحة الأعمال الداخلية للهياكل الإلكترونية والجزيئية، وتبحث في عالم من المجمعات الحقيقية والافتراضية. في الجزء الأول، يركز على الروابط العضوية (HPA) المتصلة بالمعادن الانتقالية مثل V و Ti و Cr و Mn. يتم معالجة التجميعات ثلاثية الطوابق من النوع $(M(Cp)_2(C_4Sn))$ بدقة في الجزء الثاني، بينما يتم فحص المجمعات $[M(NHC)]_4$ (pyrene)، حيث M تمثل Cu أو Ag أو Au بدقة في الجزء الثالث. باستخدام أفضل أداة لدينا: صندوق الأدوات القوي والمتطور لبرنامج ADF 2023.01، الذي تم تنفيذه بنظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، باستخدام الوظائف BP86 و B3LYP و B3LYP* و OPBE0. تكشف النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه الوظائف عن اتجاهات مثيرة للاهتمام ومطمئنة فيما يتعلق بتماسك النتائج لمعظم هذه المجمعات. يتم رسم هندسة التجميعات بدقة من خلال التحليل التفصيلي لأطوال الرابطة وزوايا التكافؤ، مع اقتراب هذه البيانات من القياسات التجريبية. لا تشهد هذه الاتفاقية على القوة فحسب، بل تشهد أيضًا على الموثوقية الجوهرية لطريقة DFT، مع تسليط الضوء على أهمية B3LYP و BP86 B3LYP* والوظائف OPBE0 للامتصاص وأطياف الانبعاثات. ترتبط مرونة هذه الأنظمة المعقدة ارتباطًا وثيقًا بطبيعة روابط الربط المعدني. بالنسبة لمجمعات $M(Cp)_3$ و $M(CO)_3$ ، فإن مجموعة من التجميعات بطاقة ربط $eV_{18.16}$ ، ورابطة معدنية من الرتبة 1 هي الأمثل. أي محاولة لتجاوز هذا الأمر تؤدي حتمًا إلى تمزق السندات، بينما يؤدي تقليل هذا الأمر إلى تقوية الرابطة. بشكل عام، أثبتت معظم هذه المجمعات أنها أكثر استقرارًا في حالتها الفردية، مما يكشف عن فجوات كبيرة في طاقة HOMO/LUMO تضمن استقرارها الملحوظ.

الكلمات الرئيسية: - المدارات الجزيئية - مؤشرات وبيبرغ - البنية الإلكترونية - وظائف الكثافة - البنية الجزيئية - الرباط المعدني.