

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE D'OUM EL BOUAGHI

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département des sciences de la matière

N° d'ordre :

N° de série :

**Thèse:**

Présentée par

**BENSALEM Narimene**

Pour obtenir le diplôme de :

**Doctorat**

**Option : Chimie Théorique**

**Intitulé :**

**Les complexes sandwichs polymétalliques: Etude théorique en méthode DFT**

Soutenue le 17/01/2018 devant la commission de jury

Mr M. Bouhenguel	Professeur	Université d'Oum el-Bouaghi	Président
Mr A. Ferhati	Professeur	Université de Batna	Examineur
Mr J-Y. Saillard	Professeur	Université de Rennes1- France	Examineur
Mr H. Meghezzi	Professeur	Université USTHB-Alger	Examineur
Mr B. Zouchoune	Professeur	Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de la thèse

# **Sommaire**

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I</b>	<b>Théorie et méthodologie</b>
<b>Chapitre I-A</b>	<b>Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité</b>
1. Introduction .....	03
2. L'équation de Schrödinger.....	04
3. Les principales d'approximation de la chimie quantique.....	05
3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	05
3.2 Principe d'exclusion de Pauli.....	06
3.3 Approximation orbitalaire.....	07
4. Méthode de Hartree-Fock ( <i>HF</i> ).....	07
4.1 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan ( <i>HFR</i> ).....	08
4.2 Fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO.....	09
a- Bases d'orbitales de Slater STO.....	09
b- Bases d'orbitales Gaussiennes GTO.....	10
5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
5.1 Fondements de la théorie.....	11
5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	12
5.3 Le théorème de Kohn-Sham (KS).....	14
5.4 Le trou d'échange-corrélation.....	16
5.5 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	19
a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	19
b. L'approximation des gradients généralisés (GGA).....	20
c. Les fonctionnelles hybrides.....	22
Références.....	23
<b>Chapitre I-B</b>	<b>Décompte électronique dans les complexes</b>
1. Introduction.....	26
2. Les conditions de stabilité d'un système chimique.....	26
2.1 Le principe de la couche fermée .....	26
2.2 La règle des 18 électrons.....	27
Références.....	30
<b>Chapitre II</b>	<b>Etude des propriétés moléculaires et électronique des complexes bimétalliques coordonnés au ligand anthracène de type <math>M_2(\text{Ant})_2</math></b>
1. Introduction.....	31
2. Le ligand anthracène libre.....	32
3. Structures moléculaires.....	34
4. Complexes de type $M_2(\text{Ant})_2$ , M= Ti-Ni.....	35
4.1 Les complexes $Ti_2(\text{Ant})_2$ .....	35
4.2 Les complexes $V_2(\text{Ant})_2$ .....	37
4.3 Les complexes $Cr_2(\text{Ant})_2$ .....	42
4.4 Les complexes $Mn_2(\text{Ant})_2$ .....	43
4.5 Les complexes $Fe_2(\text{Ant})_2$ .....	46
4.6 Les complexes $Co_2(\text{Ant})_2$ .....	48
4.7 Les complexes $Ni_2(\text{Ant})_2$ .....	51
5. Conclusion.....	54
Références.....	55

<b>Chapitre III</b>	<b>Etude des propriétés moléculaires et de la structure électronique des complexes trimétalliques (homogènes et hétérogènes) de formules <math>M_3(\text{Ant})_2</math>, <math>M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2</math> et <math>M_2M'(\text{Ant})_2</math>, <math>M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2</math></b>	
1.	Introduction.....	58
2.	Structures moléculaires.....	58
<b>Chapitre III-A</b>	<b>Les complexes homogènes <math>M_3(\text{Ant})_2</math>, <math>M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2</math></b>	
1.	Les complexes $\text{Ti}_3(\text{Ant})_2$ et $\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	59
2.	Les complexes $\text{Cr}_3(\text{Ant})_2$ et $\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	61
3.	Les complexes $\text{Fe}_3(\text{Ant})_2$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	62
4.	Les complexes $\text{Ni}_3(\text{Ant})_2$ et $\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	64
<b>Chapitre III-B</b>	<b>Les complexes hétérogènes <math>M_2M'(\text{Ant})_2</math>, <math>M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2</math></b>	
1.	Les complexes $(\text{V})_2\text{Ti}(\text{Ant})_2$ et $(\text{V})_2\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	66
2.	Les complexes $(\text{V})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$ et $(\text{V})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	71
3.	Les complexes $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	76
4.	Les complexes $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	80
5.	Les complexes $(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , Les complexes $(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ .....	81
6.	Conclusion.....	83
	Références.....	84
<b>Chapitre IV</b>	<b>Etude des propriétés d'oxydo-réduction sur des complexes de type <math>M_2\text{Cp}_2(\text{Ant})</math> (<math>M = \text{Fe}, \text{Ru}</math>)</b>	
1.	Introduction.....	85
2.	Considérations générales sur le magnétisme.....	85
2.1	Grandeurs caractéristiques.....	85
2.2	Les différents comportements magnétiques de la matière.....	86
4.	Les propriétés antiferromagnétiques des complexes $M_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ , ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ).....	88
4.1	Les propriétés antiferromagnétiques des complexes de type $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ .....	88
4.1.1	La méthode de calcul B3LYP.....	88
4.1.2	La méthode de calcul BP86.....	90
4.2	Les propriétés antiferromagnétiques des complexes de type $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ .....	95
4.2.1	La méthode de calcul B3LYP.....	95
4.2.2	La méthode de calcul BP86.....	96
5.	Propriétés et stabilité des formes oxydées et réduites.....	100
6.	Conclusion.....	102
	Références.....	103
	Conclusion générale.....	104
	Annexe.....	
	Résumé ( français, Anglais et Arabe)	
	Résumé	
	Abstract	
	ملخص	

## Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
EVM	Electrons de Valence Métallique
BP86	Becke-Perdew 86
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr
mPW1PW91	modified Perdew–Wang exchange functional and Perdew–Wang’s 91 gradient-correlation functional
ZORA	Zero Ordre Relativistic Approximation
NBO	Natural Bond orbital
WBI	Wiberg Bond Index
Ant	Anthracène
Cp	cyclopentadiényle
BS	Broken Symmetry

***NB : toutes les énergies données dans cette thèse sont en kcal/mol, les distances sont en Å et les angles en degré.***

# *DÉDICACES*

*Une thèse, c'est une période de la vie. Ce sont quatre années et trois mois de plaisirs, de galères, d'aides, de tristesses, de joies, d'obstinations. Et comme toute période, il y a des gens qui t'accompagnent. Ces gens m'ont permis de me dépasser, au-delà du prétendu possible.*

*'Nulle œuvre n'est exaltante que celle réalisée avec le soutien moral des personnes qui nous sont proches'.*

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes chers parents:    mon cher papa qui est toujours ma référence !  
                                 ma chère maman qui est le secret de mon succès !*

*Mes trésors:            mes chères sœurs Imène, Houda, Khalissa et la petite Khadidja*

*Mon mari :            Housseem Mrad*

*À toute ma famille....*

## ***Remerciements***

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

Dans un premier temps je remercie grandement Monsieur le Professeur Bachir Zouchoune de m'avoir proposé cette thèse, accueilli au sein du laboratoire qu'il dirigeait, encadré à la fois avec douceur et fermeté pour me former et extraire le maximum qu'il pouvait de moi. Il a toujours su répondre à mes questions, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés, merci mon encadreur.

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

Je remercie également messieurs les membres du jury :

Monsieur M. Bouhenguel Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi et le directeur précédent du Laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur J-Y. Saillard Professeur à l'université de Renne 1, Monsieur A. Ferhati Professeur à l'université de Batna, Monsieur H. Meghezzi Professeur à l'université d'USTHB, d'avoir accepté de juger et évaluer ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent également aux docteurs M. Merzoug, S. Zendaoui, H. Zaiter, S. Fathli, F. Zouchoune, S. Ababssa, L. Benchoula et S. Amira pour leurs aides, réponses et encouragements.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi pour leur humeur, leur sympathie et l'aide qu'ils m'ont apportée. Merci en particulier à Bouzghaya Latra, Chinar Tahani-Achwak, Rayhana,, Houssef Fares, Chebout Oussama, Safia, said, Zaidi Henda, Hadjer, Ilhem, Amina et souhila, Ahlem.....etc.

# **Introduction générale**

Dans le domaine de la chimie organométallique, la théorie des orbitales moléculaires a permis des avancées importantes. En effet, à partir de l'étude des interactions entre le métal et les différents ligands, elle a permis de comprendre la structure des complexes métalliques, souvent prévue de façon erronée par la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)[1-2]. La stabilité des différents complexes a également pu être rationalisée grâce à des considérations orbitales. En fin, la réactivité des composés organométalliques, pour laquelle les théories empiriques étaient inefficaces, a pu être étudiée qualitativement.

En parallèle, les premières méthodes quantitatives de la chimie théorique sont apparues. Cependant, en raison de la limitation des moyens de calculs, seuls les systèmes de taille extrêmement réduite pouvaient être traités. Avec les progrès de l'informatique, et le développement de nouvelles méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la taille des composés traités de façon quantitative a pu augmenter progressivement.

Actuellement, la chimie quantique permet de calculer de façon précise les grandeurs énergétiques décrivant une réaction chimique, ou toute sorte de propriétés associées à une molécule, pour des systèmes comportant plus d'une cinquantaine d'atomes. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable pour la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, de façon univoque, par sa densité électronique.

Le but de cette thèse est donc de caractériser la liaison métallique ainsi la liaison entre un métal de transition et un ligand (Anthracène) pour mieux comprendre les diverses implications sur le système moléculaire, notamment par la recherche de cohérence et de transférabilité des propriétés de liaison métal-ligand le long de la série des métaux de transition Ti-Ni, aussi par l'analyse des modes de coordination et la rationalisation des propriétés électroniques .

Plus précisément, le premier chapitre sera consacré à une large présentation des méthodes de la chimie théorique utilisées en modélisation moléculaire afin de décrire les complexes sandwiches. Les méthodes basées sur la fonction d'onde et sur la densité y seront présentées (première partie) sans oublier de faire appel au décompte électronique dans les complexes (deuxième partie).

Le deuxième chapitre fera l'objet d'une étude des propriétés moléculaires et électroniques des complexes bimétalliques coordonnés au ligand anthracène de type  $M_2(\text{Ant})_2$ ,  $M = \text{Ti-Ni}$ . Nous allons analyser au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tous les isomères possibles résultant de la complexation des deux cycles du

ligand anthracène par deux fragments métalliques (métaux de transitions), et ce dans le but d'évaluer les capacités de donation et de rétro-donation électroniques qui régissent ce type de complexes, ainsi que l'analyse de sa stabilité et le mode de coordination. De même, la nature des liaisons métal-ligand et métal-métal des espèces neutres sera analysée en fonction de la nature du métal.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'aspect théorique des complexes trimétalliques homogènes de type  $M_3(\text{Ant})_2$  et  $M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , ( $M = \text{Ti, Cr, Fe et Ni}$ ) et hétérogènes de type  $M_2M'(\text{Ant})_2$  et  $M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , ( $M' = \text{Ti, Cr, Fe et Ni}$  ;  $M = \text{V, Mn, Co}$ ). L'introduction d'un groupe carbonyle sera l'objectif de cette étude, afin de voir l'effet de cette substitution sur la formation où la cassure de liaisons métalliques existantes dans le composé trimétallique, ainsi sur la stabilité de complexes.

Dans le dernier chapitre IV, une étude théorique sera réalisée concernant des propriétés d'oxydo-réduction sur les complexes du fer et du ruthénium liés au ligand anthracène de type  $M_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$  ( $M = \text{Fe, Ru}$ ). Des propriétés magnétiques seront étudiées par l'intermédiaire de méthode pure DFT et celles hybrides en plus la broken-symmetry (BS) qui attribue une configuration singulet en tenant compte du caractère anti-ferromagnétique.

Références:

- [1] R. J. Gillespie and R. S. Nyholm. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 11 :339, 1994.
- [2] R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier. *Chemical Bonding and Molecular Geometry From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press, 2001.

# **Chapitre I**

## **Théorie et méthodologie**

## **Chapitre I-A**

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

## 1. Introduction

La chimie théorique, la modélisation moléculaire et la chimie computationnelle sont trois expressions qui sont généralement interchangeables dans le langage habituel des chercheurs. Une théorie est une ou un ensemble de plusieurs règles postulées afin de décrire le comportement de systèmes physiques. Souvent, en tout cas dans le domaine des sciences, ces théories sont quantitatives et sont exprimées par des équations mathématiques. Cette nature quantitative permet à la théorie d'être testée par l'expérience. Les théories de la mécanique classique par exemple, ont pu être validées pour décrire les comportements de systèmes macroscopiques mais s'est avérée inapplicable aux systèmes moléculaires, pour lesquels la mécanique quantique doit plutôt être utilisée. Le but d'une théorie est d'être la plus générale possible, sans prêter attention aux conséquences pratiques. Ainsi, la théorie quantique est extrêmement puissante, mais ses équations sont intraitables à part pour le plus idéal des systèmes. Un modèle en revanche introduit des approximations simplificatrices dans une théorie plus générale afin d'en extraire l'utilité pratique. Un modèle peut ainsi devenir délibérément très qualitatif (par exemple la théorie des répulsions des paires électroniques libres VSEPR en anglais) car sa valeur ne réside pas dans sa « beauté » mais dans sa capacité à résoudre des problèmes concrets. Bien que de nombreuses théories et de nombreux modèles ne soient pas difficiles à manipuler mathématiquement, d'autres ne peuvent l'être que grâce à l'assistance des ordinateurs. Les avancées en informatique permettent aujourd'hui de valider des théories pour des systèmes de plus en plus complexes et de tester ainsi leur puissance.

Quelles sont donc les différences entre la chimie théorique, la modélisation moléculaire et la chimie computationnelle ? Parmi les membres de la communauté, les chimistes théoriciens sont ceux dont le but principal est de développer de nouvelles théories et/ou de nouveaux modèles, afin de pouvoir traiter des problèmes chimiques de plus en plus complexes avec de plus en plus de précision. Les chercheurs qui s'intéressent à la modélisation moléculaire se concentrent sur des systèmes de fort intérêt chimique (molécules biologiques, clusters, nanoparticules, complexes de métaux...) et n'hésitent pas à sacrifier de la rigueur théorique de façon à obtenir des résultats corrects de la manière la plus pratique possible. Ces derniers sont souvent en étroite collaboration avec des chimistes expérimentateurs. Quant à la chimie computationnelle, elle s'intéresse surtout aux aspects informatiques, par exemple au développement de nouveaux algorithmes afin de résoudre les équations particulièrement complexes de la chimie théorique.

Cette partie décrit quelques outils de base de la mécanique quantique. C'est essentiellement la méthode utilisée dans ce travail qui est présentée dans ce chapitre, uniquement les règles générales concernant cette méthode sont mentionnées dans cette partie.

Notre étude a été réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés, mais les résultats obtenus restent tributaires de la fonctionnelle et de la base utilisées. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques ab-initio, Hartree-Fock et post-Hartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile à utiliser.

Bien que la méthode utilisée dans notre travail soit la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), mais nous ne limiterons pas à cet aspect. Nous donnons quelques notions fondamentales de la chimie quantique et un rappel sur les méthodes Hartree-Fock (*HF*).

## 2. Equation de Schrödinger

Pour poser les bases de la mécanique quantique, le mieux possible est de commencer par la définition du premier postulat.

Ce postulat nous dit que " toute particule, ou plus généralement tout système quantique, est complètement défini a l'instant  $t$  par une fonction complexe  $\psi$  appelée fonction d'onde. Toutes les informations accessibles concernant le système à l'instant  $t$  se déduisent de la connaissance de  $\psi$  à cet instant". Cette fonction d'onde pourra-être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps suivante:

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

où la valeur propre  $E$  représente l'énergie du système. L'hamiltonien non relativiste du système s'écrit alors en unités atomiques a la forme suivante:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k \cdot Z_l}{R_{kl}} \quad (2)$$

$$\hat{T}_E(r) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{T}_n(r) = -\sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique des noyaux de masse } M_k$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = -\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad \text{Opérateur d'attraction électron-noyau.}$$

$$\hat{V}_{EE} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Opérateur de répulsion électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k \cdot Z_l}{R_{kl}} \quad \text{Opérateur de répulsion noyau-noyau.}$$

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques.

Cette équation ne peut pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

### 3. Les principales d'approximation de la chimie quantique

#### 3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ .

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la faible masse des électrons comparée à celle du noyau.

Dans ce cas, la fonction d'onde totale d'une molécule  $\Psi(r, R)$  s'exprime sous forme de produit des fonctions électroniques  $\Psi_{el}(r, R)$  par des fonctions nucléaires  $\Psi_N(R)$ .

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r, R) \Psi_N(R) \quad (3)$$

Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque

la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

$\hat{H}_{el}$  est l'hamiltonien électronique donné par:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (4)$$

L'hamiltonien électronique est formé de l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ des noyaux et la répulsion électrostatique entre électrons. Ce dernier terme empêche la séparation de l'équation à N électrons en N équations monoélectroniques et des approximations supplémentaires sont nécessaires sur la fonction d'onde électronique.

### 3.2. Principe d'exclusion de Pauli

Dans le principe de Pauli [3], l'ensemble des coordonnées  $\{x_i\}$  comprend les coordonnées spatiales, mais aussi une coordonnée de spin. Cette grandeur exclusivement quantique peut être associée à un mouvement de rotation intrinsèque à l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin  $\hat{s}$  n'accepte que deux valeurs propres:  $+1/2$  et  $-1/2$ . Les fonctions propres de spin associées sont appelées  $\alpha$  et  $\beta$ . La notion de spin n'apparaît pas dans l'opérateur hamiltonien, il n'est donc pas suffisant d'ajouter cette coordonnée de spin à la fonction d'onde. La fonction d'onde d'un système d'électrons est une fonction des coordonnées d'espace et de spin des électrons et elle est aussi fonction propre de l'opérateur hamiltonien électronique. Ce dernier critère, bien que d'une importance capitale, n'est pas suffisant. La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons:

$$(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = - (x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (5)$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons.

La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons.

$$(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)^2 = |(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)|^2 \quad (6)$$

La fonction d'onde est alors, soit symétrique, soit antisymétrique (pour un système de fermions) par rapport à cette permutation. Les bosons sont des particules à spins entiers.

Certains noyaux en font partie. Les fermions ont des spins demi-entiers, et les électrons en font partie. Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique, est la forme la plus générale du principe d'exclusion de Pauli [3].

La conséquence la plus importante est qu'on interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin:

$$(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = - (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (7)$$

Cette égalité n'est possible que si  $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) = 0$ . La fonction d'onde doit avoir une forme particulière qui tient compte de cette propriété. La forme la plus utilisée est celle du déterminant de Slater. Nous allons voir que les propriétés d'un déterminant sont exactement celles recherchées pour écrire une fonction d'onde polyélectronique.

### 3.3 Approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à découpler les  $N$  électrons en développant la fonction  $\Psi(1,2,\dots,N)$  en un produit de  $N$  fonctions monoélectroniques de sorte que:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(i) \quad (8)$$

Pour un système à  $N$  électrons la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi$ , la plus simple s'écrira sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées:

$$\Psi = \phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \dots \phi_N(N) \quad (9)$$

$\phi$  est une orbitale moléculaire monoélectronique.

## 4. Méthode de Hartree-Fock (HF)

L'approximation Hartree-Fock (HF) est peut-être grossière mais elle permet d'introduire d'importants concepts de la chimie quantique. De plus, elle constitue un point de départ pour beaucoup de méthodes plus sophistiquées.

Cette méthode utilise l'approximation orbitalaire. La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [3].

Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des  $n$  spin-orbitales [5].

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \dots & \psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

D'après la méthode variationnelle [6], le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique. Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater ( $\phi$ ). Les équations de Hartree-Fock [7] peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies monoélectroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (11)$$

#### 4.1. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) [8]. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire  $\phi_k$  par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\varphi_t$

$$\phi_k = \sum_{t=1}^N C_{tk} \varphi_t \quad (12)$$

Les  $C_{tk}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base, N étant le nombre d'OA combinées.

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel: on minimise l'énergie totale par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations:

$$\sum_{t=1}^n C_{tk} [F_{tu} - e_k S_{tu}] = 0 \quad (13)$$

$$\sum_V [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad (14)$$

$k = 1, 2, \dots, m$  étant les coefficients des orbitales moléculaires, et  $t = 1, 2, \dots, n$  étant les coefficients des orbitales atomiques.

Nous aurons les termes suivants:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \\ H_{\mu\nu} &= \int \varphi_t(1) H(1) \varphi_u(1) du_1 \\ G_{\mu\nu} &= \sum P_{\lambda\sigma} [\langle tu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle t\lambda | u\sigma \rangle] \end{aligned} \quad (15)$$

Et  $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{t=1}^{occ} C_{\lambda t} C_{\sigma t}$  est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

ou plus simplement sous forme matricielle  $FC = SC\varepsilon$

Cette équation se résout de manière itérative à partir d'un jeu de coefficients d'essai. Les équations aux valeurs propres, alors résolues itérativement, donnent à la fois les énergies  $\varepsilon_i$  et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut alors commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies des différentes itérations inférieures à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure **SCF**, pour **Self Consistent Field** (méthode du champ auto cohérent).

#### 4.2. Fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques (OA) est important car il peut influencer sur la précision des résultats obtenus ainsi que le temps de calculs.

Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant:

- Bases formées par les orbitales de Slater (STO) (Slater Type Orbital) [9].
- Bases formées par les orbitales Gaussiennes (GTO) (Gaussian Type Orbital) [10].

##### a- Bases d'orbitales de Slater STO

Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogénoïdes, et ce sont les meilleures OA analytiques et s'écrivent:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N^l r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (16)$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques;  $r, \theta, \varphi$  sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron.

$\zeta$  est l'exposant de Slater déterminé, soit par des règles empiriques, soit par optimisation.

Il est donné par:

$$\zeta = \frac{Z'}{na_0} \quad (17)$$

$n, l, m$  sont respectivement, le nombre quantique principal effectif, secondaire et magnétique.

$Z'$  est la charge nucléaire effective et  $a_0$  est le rayon de l'atome de Bohr.

$N'$  est le coefficient de normalisation donné par:

$$N' = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \quad (18)$$

La base est dite simple Zéta (*SZ*), si l'OA de Hartree-Fock est représentée par une seule STO. Lorsqu'elle est représentée par 2, 3, ... STO, la base est dite double zéta (*DZ*), triple zéta (*TZ*). Quand on utilise une seule STO, pour représenter chaque orbitale interne et 2, 3, ... pour représenter les orbitales de valence, la base de fonction obtenue est dite split valence (*SV-DZ*, *SV-TZ*, ...).

Les fonctions de types Slater (*STO*) présentent une forme analytique simple mais si l'on construit une base LCAO de ce type pour un calcul moléculaire, le calcul des intégrales biélectroniques sera particulièrement difficile. La raison en est que le produit de deux orbitales de Slater situées sur des centres différents ne peut être exprimé simplement par une seule fonction. Cet inconvénient a été surmonté par l'introduction des bases Gaussiennes (*GTO*) dans le calcul en chimie quantique.

### **b- Bases d'orbitales Gaussiennes GTO**

Boys [10] a proposé l'utilisation d'un jeu d'orbitales atomiques de type gaussienne (*GTO*), d'expression:

$$g_R(\alpha, \mu, \nu, w) = N(\alpha, \mu, \nu, w) x_R^\mu y_R^\nu z_R^w e^{-\alpha r_R^2} \quad (19)$$

$\alpha$  est l'exposant de la gaussienne portée par un centre R.

$\mu, \nu, w$  sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme  $\mu + \nu + w = l$  définit la symétrie de la GTO.

$N$  est le facteur de normalisation qui est donné par:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'} (n'-1)!}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n'+1}}{\pi}} \quad (20)$$

$x_R^\mu, y_R^\nu, z_R^w$  sont les coordonnées cartésiennes de l'électron repéré par rapport au centre R.

Les gaussiennes sont des fonctions très populaires en chimie quantique, car le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes A et B différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Le calcul des intégrales biélectroniques sera ainsi considérablement simplifié.

Il existe un nombre important de bases de fonctions gaussiennes possibles. Les plus utilisées sont celles développées par Pople et collaborateurs [11]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée «base minimale». Ce sigle signifie que les orbitales de type Slater (*STO*) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G\*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné: 6-31G (d). La base 6-31G\* ou 6-31G (d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace située au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées, la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses.

## **5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

### **5.1. Fondements de la théorie**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique [12-14]. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [15] à la fin des années

1920, qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Par définition, une fonctionnelle est une application qui a pour variable une fonction (dans notre cas, la densité électronique  $\rho(x)$ ); une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction alors qu'une fonction fait correspondre un nombre à un nombre.

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système qui détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

## 5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Hohenberg et Kohn [16] est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi [15] par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

### a- Premier Théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $\rho(r)$  de la particule dans son état fondamental. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Etant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système. Donc, toutes les propriétés du système peuvent être

complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental. Si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (21)$$

L'énergie totale  $E_V[\rho]$  peut s'écrire sous la forme:

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(r) dr + V_{ee}(\rho) = \int \rho v(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (22)$$

Où  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

On constate que le terme  $V_{ee}[\rho]$  est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$ , et la seconde partie dite non-classique est appelée « *énergie d'échange et de corrélation* ».

$F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié.

La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle inconnue.

### **b- Deuxième théorème**

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_V[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai,  $\tilde{\rho}(r)$  telle que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) dr = N$ , on a toujours:

$$E_V[\rho] \leq E_V[\tilde{\rho}] \quad (23)$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_V[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. Donc, l'énergie du système est minimale pour la densité électronique exacte. D'après la définition:

$$\delta E_V = \int \frac{\delta E_V}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (24)$$

La relation  $\delta E_V = 0$  est donc vérifiée si:  $\frac{\delta E_V}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste à minimiser  $E_V[\rho]$  avec la contrainte  $\int \rho(r) dr = N$ .

On résout le problème par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange et après quelques étapes, on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \varphi} = V(r) + \frac{\delta F_{HF}[\rho]}{\delta \varphi} \quad (25)$$

Où la quantité  $\mu$  est appelée «*potentiel chimique*» du système.

Ces deux principes constituent la base de la théorie mais, réellement, la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn n'est pas définie analytiquement.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

### 5.3. Le théorème de Kohn-Sham (KS)

#### a- Définition

En 1965, Kohn et Sham [17] ont développé une méthode, basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique; une faible correction étant apportée dans un second temps. Pour un système à N électrons sans interaction, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn [16], un système de référence sans interactions (système fictif), et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | \frac{-1}{2} | \psi_i \rangle \quad (26)$$

$T_S[\rho]$  n'est pas l'énergie cinétique du système étudié (système réel); Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié.

Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle  $F[\rho]$  de la manière suivante:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (27)$$

Avec:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (28)$$

La quantité  $E_{xc}[\rho]$  est appelée «*énergie d'échange- corrélation* ». L'équation (25) devient alors:

$$\mu = V_{eff} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (29)$$

Avec le potentiel effectif  $V_{eff}$  :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \quad (30)$$

L'équation (30) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $V_{eff}(r)$ .

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (31)$$

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (32)$$

En pratique, par une méthode autocohérente, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ . En injectant  $V_{eff}(r)$  dans l'expression (31) on obtient une nouvelle densité électronique (32). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés en se basant sur le formalisme de Kohn et Sham; les approximations que nous allons décrire par la suite s'inscrivent dans ce cadre.

Cependant, la principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , qui peut être considérée comme la somme d'une énergie d'échange  $E_x[\rho]$  et d'une énergie de corrélation  $E_c[\rho]$ . La forme de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation n'étant pas connue, en général. On sait seulement qu'elle dépend du « *trou d'échange-corrélation* » noté  $\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ .

### **b- Signification physique des orbitales de Kohn-Sham**

Le théorème de Koopmans [18] permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires de Hartree-Fock une signification physique, en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (*HOMO*) est égale au potentiel de première ionisation.

$$\varepsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (33)$$

Ce théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation. Cependant, il possède deux sources principales d'erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation des orbitales lorsque le nombre des électrons au système est changé, ni des effets de l'ionisation sur la corrélation électronique des positions instantanées des électrons. Ces deux effets se compensent partiellement. Plusieurs travaux ont validé ce théorème [19,20]. Les orbitales de kohn-Sham n'avaient pas de signification physique, mais seulement leur carré permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, beaucoup de travaux ont été entrepris, dans le but de donner une explication physique à ces orbitales. Citons, Stowasser et Hoffman [21] qui ont montré que les orbitales de KS et celles de HF sont proches en forme et en symétrie; Baerends et Parr [22,23] ont montré que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives.

Dans la pratique, la plupart des teste comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental [19, 24, 25]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, alors qu'il est de 13.7 eV expérimentalement. Cette différence provient largement du problème de la « self-interaction » [26,27] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l'énergie de la HOMO [21,25,28]. Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction.

#### 5.4. Le trou d'échange-corrélation

Dans le modèle de Kohn-Sham, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit contenir tous les effets non classiques des interactions électron-électron et la partie non classique qui décrit la corrélation dans l'énergie cinétique  $T[\rho]$ . Une approche possible consiste à définir et à calculer l'échange et la corrélation électronique à partir de l'interaction d'un électron de référence avec son trou d'échange et de corrélation  $\rho_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Ce dernier, qui est homogène à une densité électronique, n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron pour les électrons de même spin (échange électronique) et pour les électrons de spins opposés (corrélation électronique) qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit [29].

Introduisons les matrices densité réduites d'ordre un ( $\rho_1$ ) et d'ordre deux ( $\rho_2$ ) [30]:

$$\rho_1(\vec{r}_1', \vec{r}_1) = n \int \dots \int \Psi(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' dx_2 \dots dx_n$$

$$\rho_2(\vec{r}_1' \vec{r}_2', \vec{r}_1 \vec{r}_2) =$$

$$\frac{n(n-1)}{2} \int \dots \int \Psi(x_1', x_2', x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' ds_2 ds_2' dx_3 \dots dx_n \quad (34)$$

Avec pour termes diagonaux:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_2(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \vec{r}_1 \vec{r}_2) \quad , \quad \rho_1(\vec{r}_1) = \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \quad (35)$$

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

$$V_{ee}[\rho] = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (36)$$

La répulsion coulombienne classique  $J[\rho]$  s'écrit alors:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (37)$$

Si l'on écrit:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_1(\vec{r}_1) \left[ \rho_2(\vec{r}_2) + \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \quad (38)$$

On obtient pour expression de  $V_{ee}$  :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (39)$$

Le premier terme représente la répulsion électronique classique, alors que le second contient tous les effets non classiques. La densité  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  représente la probabilité de trouver les

électrons 1 et 2 respectivement en  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ . Il est intéressant de remarquer qu'elle s'écrit dans l'équation (37) comme la probabilité inconditionnelle  $(\rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2))$  de trouver l'électron 1 en  $\vec{r}_1$  quand l'électron 2 est en  $\vec{r}_2$  quels que soient  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , corrigée par une probabilité conditionnelle  $\rho_1(\vec{r}_1) \rho_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  qui dépend explicitement des positions des électrons 1 et 2. Il s'en suit d'après l'équation (38) que la probabilité conditionnelle est un terme correctif toujours négatif, c'est-à-dire que le trou d'échange-corrélation est homogène à une densité de charge de signe opposé à la densité électronique. On a:

$$\int \rho_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (40)$$

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

$$\begin{aligned} E_X[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ E_C[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (41)$$

Les énergies d'échange et de corrélation sont donc, respectivement, décrites par des interactions électrostatiques classiques entre la distribution de charge  $\rho_1$  du système et les distributions de charge  $\rho_X$  et  $\rho_C$ . L'équation (40) montre que l'énergie d'échange est directement liée à la topologie du trou de Fermi. Plus la densité  $\rho_X$  est localisée autour de l'électron situé en  $\vec{r}_1$ , plus l'interaction coulombienne  $\{ \rho_1(\vec{r}_1) \rho_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2) / r_{12} \}$  devient forte. En pratique, les trous de Fermi et de Coulomb sont rarement utilisés tels quels. On leur préfère leur moyenne sphérique (notée  $\bar{\rho}_{XC}$ ) qui est souvent plus simple à manipuler et qui s'accorde davantage aux trous "vrais" [31,32]. La fonctionnelle  $E_{XC}$  prend alors la forme d'une somme:

$$E_{XC}[\rho] = -\frac{4\pi}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \bar{\rho}_{XC}(\vec{r}_1, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)^2 d(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (42)$$

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

## 5.5. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

Trois grandes familles de fonctionnelles  $E_{XC}$  sont généralement utilisées en DFT.

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

L'approximation de la densité locale dite LDA « *Local Density Approximation* » développée dans les années 1960-70 [13, 14, 33], stipule qu'en première approximation que la densité peut être considérée comme étant localement constante. C'est le modèle le plus simple. Ainsi, le système est assimilé à un gaz d'électrons homogènes [14].

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante [31]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\vec{r} \quad (43)$$

Où  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène. Cette énergie peut directement se calculer à partir du trou d'échange-corrélation [31]:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}_1)) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_{XC}^{LDA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (44)$$

L'énergie d'échange-corrélation est constituée de deux termes; énergie d'échange  $\varepsilon_X$  et énergie de corrélation  $\varepsilon_C$ , telle que:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (45)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [34]:

$$E_X^{LDA}[\rho] = C_X \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (46)$$

Pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation, aucune forme analytique exacte n'est connue. Elle est calculée numériquement [35].

La fonctionnelle approchée la plus connue, a été donné par Vosko, Wilk et Nusair (VWN), en 1980 [35]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [36]. Son expression est la suivante:

$$E_c(r_s) = \frac{A}{2} \left[ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left( \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \quad (47)$$

avec:  $r_s$ , rayon de Wigner-Seitz, relié à la densité électronique par:  $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \rho$ ;  $x = \sqrt{r_s}$ ;

$$X(x) = x^2 + bx + c; \quad Q = \sqrt{4c - b^2}.$$

et:  $A = 0.0621814$ ;  $x_0 = -0.409286$ ;  $b = 13.0720$ ;  $c = 42.7198$ .

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour Local Spin Density Approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [37] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. Les performances sont particulièrement bonnes pour le calcul de propriétés moléculaires comme les moments multipolaires, les fréquences de vibration qui sont généralement en bon accord avec l'expérience. Par contre, elle a tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons dans les molécules et surestimer les énergies de liaisons. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées.

Cependant, ce modèle s'est révélé insuffisant pour décrire des systèmes possédant d'importantes inhomogénéités de la densité électronique, comme les systèmes moléculaires.

### **b. L'approximation des gradients généralisés (GGA)**

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [31], appelées méthodes non locales, constituent la deuxième famille des fonctionnelles. Elles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient  $\vec{\nabla}(\rho)$  (c'est-à-dire sa dérivée première).

Le plus souvent, elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales, c'est-à-dire que la fonctionnelle  $E_{XC}$  est généralement décomposée en une contribution LDA et une contribution des gradients. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{XC}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] + E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{GGA}[\rho] \quad (48)$$

Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que la LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \Delta\rho) dr \quad (49)$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dans la recherche d'expressions analytiques de  $\varepsilon_{XC}^{GGA}$ .

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange de Becke (*B88*) [38] et de Perdew et Wang (*PW91*) [39] ou bien encore mPW (*modified Perdew-Wang*) [40]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique.

Les fonctionnelles d'échange B88 (*Becke88*) [38], P (*Perdew86*) [40] ou PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [41] sont construites de cette manière.

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, de Lee, Yang et Parr (*LYP*) [42].

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA. Cependant, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou *m-GGA*) ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité. On peut citer comme exemple, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [43].

### c. Les fonctionnelles hybrides

Afin d'augmenter encore les performances de la DFT, une troisième famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation a été définie, c'est celle des fonctionnelles dites hybrides ou bien de fonctionnelles H-GGA (*Hybrid-GGA functional*) introduites par Becke en 1993 [44].

L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique.

Elles font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans le modèle HF et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT à travers la combinaison linéaire suivante:

$$E_{XC}[\rho] = a E_X^{HF}[\rho] + b E_X^{LDA}[\rho] + c E_X^{NLD}[\rho] + d E_C^{LDA}[\rho] + e E_C^{NLD}[\rho] \quad (50)$$

Dans cette équation, les coefficients doivent satisfaire les conditions  $a + b = 1$  et  $d = e$ . Ces paramètres semi-empiriques ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaison d'une série de molécules de référence.

La fonctionnelle B3LYP, qui signifie Becke-3 paramètres-Lee, Yang, Parr représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006 [45], qui est la B3 de Becke améliorée par Stevens en 1994. La fonctionnelle BLYP indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke (*B88*) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, (*LYP*), les fonctionnelles B3P86, B3PW91 et PBE0 qui sont implémentées dans les logiciels « *Gaussian 03* » [46] et « *ADF2008* » [47] qui se sont montrées efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

Elles donnent en particulier d'excellents résultats dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [48].

D'autres types de fonctionnelles dites HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [43].

## Références

- [1] (a) E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79 (1926) 361; (b) Schrödinger, *E. Ann. Phys.*, 79 (1926) 489.
- [2] D. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.*, 84 (1927) 457.
- [3] W. Pauli, *Phys. Rev.*, 58 (1940) 719.
- [4] (a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.*, 24 (1928) 89; (b) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.*, 24 (1928) 426.
- [5] (a) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 48 (1930) 35; (b) J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, 6 (1972) 1.
- [6] D. M. Hirst, *A computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed., (1990).
- [7] V. Z. Fock, *Phys.*, 61 (1930) 126.
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69.
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- [10] S. F. Boys, F. Bernardi, *Molec. Phys.*, 19 (1970) 553.
- [11] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 939.
- [12] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.*, (2006) 762.
- [13] C. Adamo et al, *Journal of Molecular Structure, Theochem*, 493 (1999) 145.
- [14] C.-K. Skylaris, thèse de Doctorat, *The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry*, Université de Cambridge, (1999).
- [15] (a) L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (1927) 452; (b) E. Fermi, *Rend. Accad.*, 6 (1927) 602; (c) E. Fermi, *Z. Phys.*, 48 (1928) 73; (d) E. Fermi, *Rend. Accad.*, 7 (1928) 342.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, A 136 (1964) 864.
- [17] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, A 140 (1965) 1133.
- [18] T. Koopmans, *Physica.*, 1 (1934) 104.
- [19] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Theor. Chim. Acc.*, 99 (1998) 83.
- [20] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 1554.
- [21] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3414.
- [22] E. J. Baerends, O. V. Gritensko, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 5383.
- [23] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Jr. *phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 23.
- [24] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3414.
- [25] J. P. Perdew, M. R. Norman, *J. Phys. Chem.*, 26 (1982) 5445.

- [26] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3414.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 2547.
- [28] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 4439.
- [29] (a) H. Chermette, *L'Actualité Chim.*, 7 (1996) 10; (b) M. A. Buijse, E. J. Baerends, *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, p1., (1991); (c) J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, M. M. Alavarez, S. J. Anz, H. Ersching, ed., Academic Verlag: Berlin, (1991); (d) M. Levy, H. Ou-Yang, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 625; (e) C. J. Umrigar, X. Gonze, *Phys. Rev.*, A50 (1994) 3827.
- [30] (a) E. Fermi, *Rend. Acad. Lincei*, 6 (1927) 602; (b) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 (1927) 542.
- [31] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
- [32] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 651.
- [33] J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 1023.
- [34] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [35] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [36] D. M. Ceperley, B. L. Adler, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 566.
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 385.
- [38] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [39] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, 33 (1986) 8800.
- [40] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 16533.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [42] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [43] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 1040.
- [44] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372.
- [45] S. F. Sousa, P. A. Fernandes et M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 10439.
- [46] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Shlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Milliam, S. S. Yyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Reag, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. P. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.

J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewsky, S. Dapprich, A. D. Daniel, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).

[47] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, 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, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391; (c) ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

[48] N. Barros, Thèse en Physico-Chimie Théorique, Université de Toulouse, juin, (2007).

## **Chapitre I-B**

### **Décompte électronique dans les complexes**

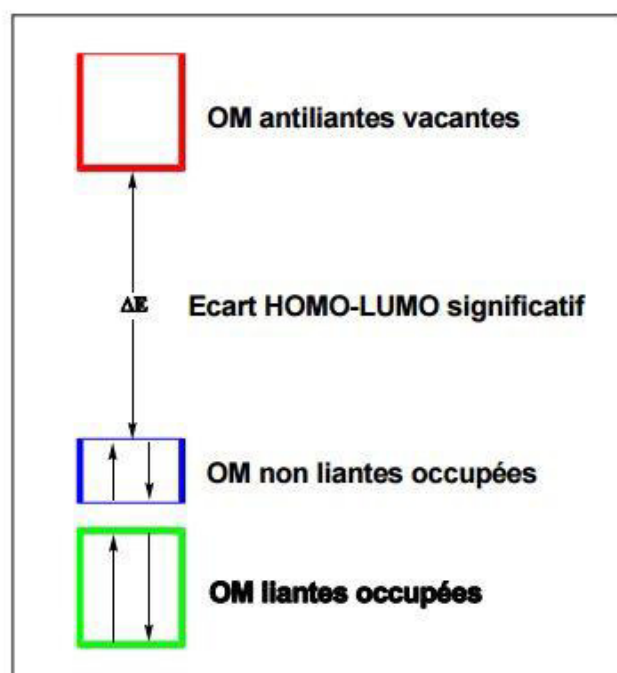
## 1. Introduction

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

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

### 2.1. Le principe de la couche fermée

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



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

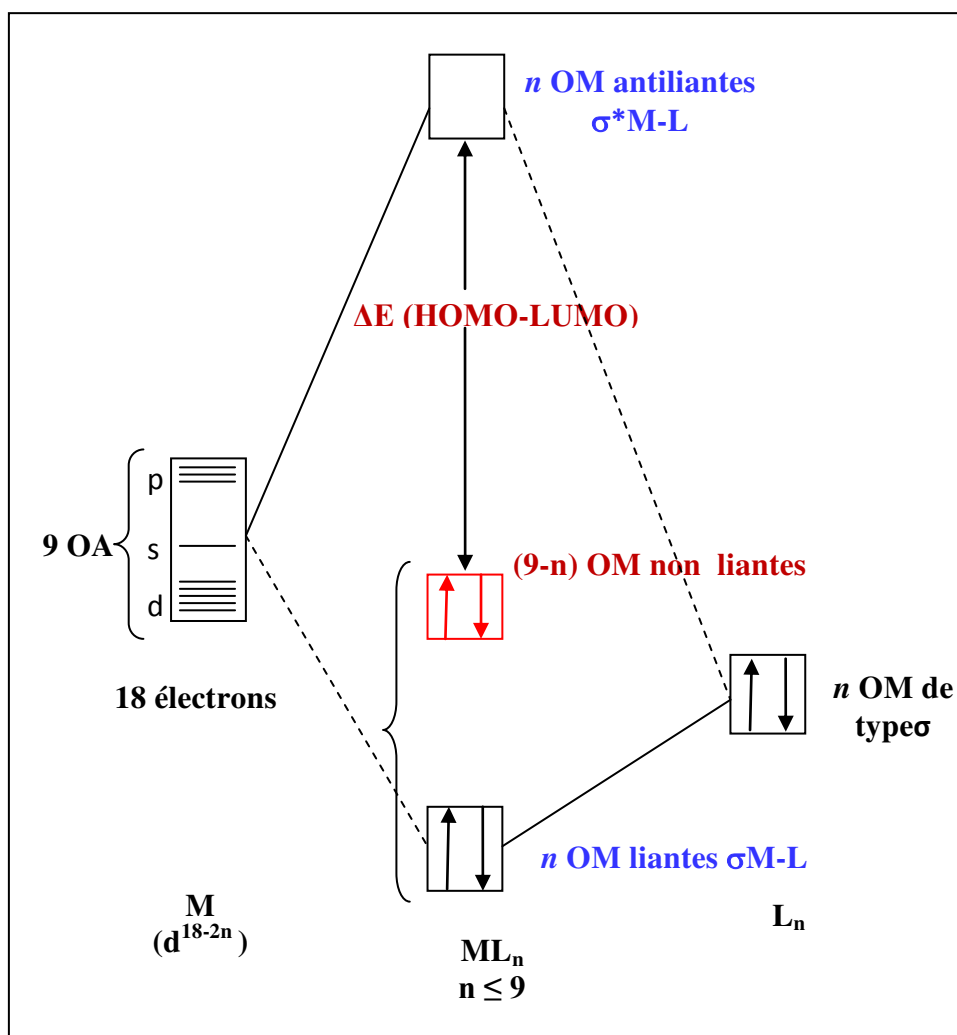
Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [2], l'occupation

totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [3] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égal au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la Figure 1 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme moins stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique, car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

## 2.2. La règle des 18 électrons

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

Cette règle dite E.A.N en Anglais (Effectif Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [4], pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe  $ML_n$  (L : un ligand donneur d'un doublet électronique,  $n \leq 9$ ) représenté sur la Figure 2 [5]. Cette figure montre les interactions orbitales des  $n$  combinaisons des orbitales frontières des  $n$  ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (1s, 3p et 5d) conduisant à la formation de  $n$  OM liantes et  $n$  OM antiliantes. Les  $(9-n)$  OA du métal non engagées dans les liaisons forment les OM non liantes. La stabilité du complexe  $ML_n$  impose l'occupation des niveaux liants et non liants, soit:  $n + (9-n) = 9$  orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons.



**Figure 2.** Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$

Selon cette règle, le compte électronique de ce complexe est égal à 18 électrons qui représentent aussi le nombre d'électrons de valence métallique EVM dans le complexe.

Le EVM d'un métal correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'hapticité du ligand et déterminé par la relation :

$$EVM = n_M + 2n_L + n_X - q$$

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

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

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

$q$  : charge du complexe.

Il y a cependant des exceptions bien connues de complexes diamagnétiques thermodynamiquement stables à 18 électrons, comme par exemple les complexes plans à 16 électrons qui présentent un écart HOMO-LUMO significatif [6,7]. Ces systèmes respectent en fait le principe de la couche fermée bien que certaines OM non liantes soient vacantes. Pour des raisons particulières, ces dernières sont placées à haute énergie et l'écart HOMO-LUMO du complexe est significatif.

## Références

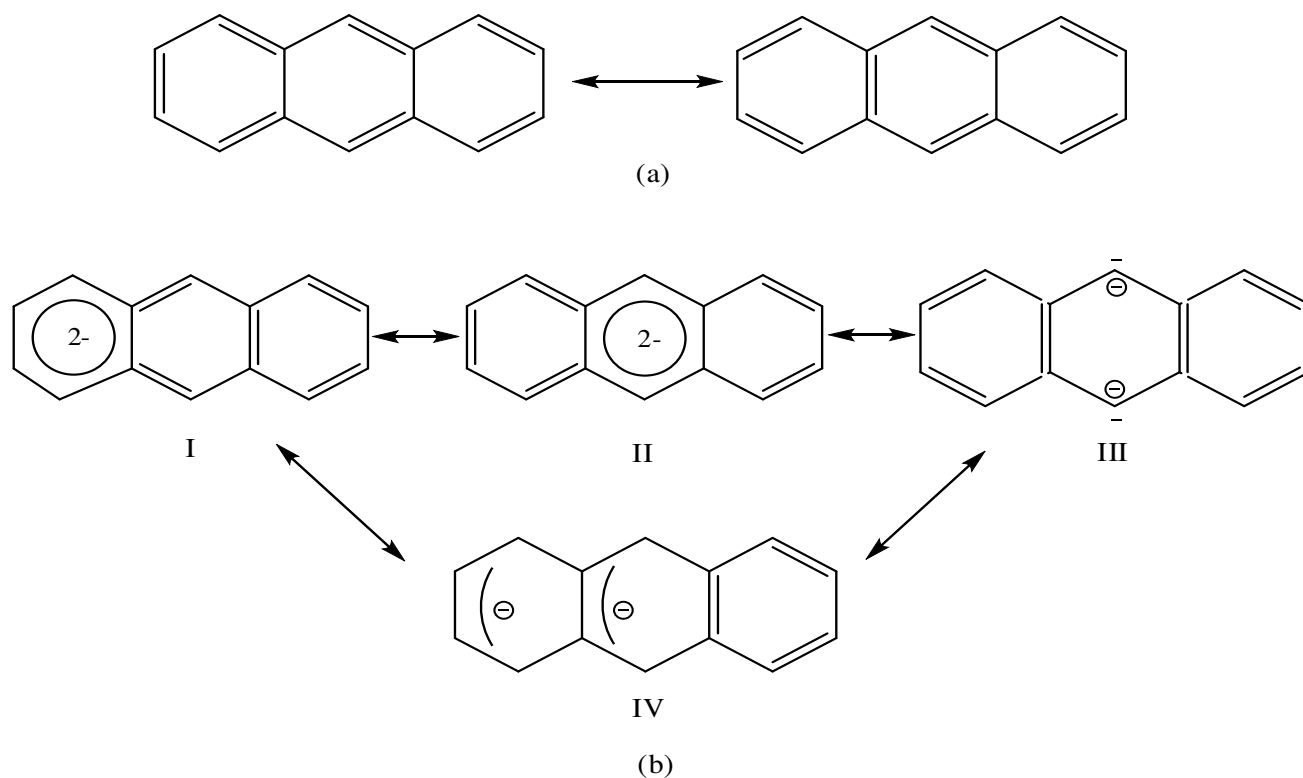
- [1] N. V. Sidwick, *the Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca,(1927).
- [2] Y. Jean, F. Volatron, *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*, McGraw-Hill: Paris, (1991).
- [3] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*,A161, 220 (1937).
- [4] N. V. Sidgwick, H. E. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A176, 153 (1940).
- [5] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (1985).
- [6] N. V. Sidwick, *The Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, (1927).
  
- [7] R. Poli, *Chem. Rev.*, 96, 2135 (1996).

# Chapitre II

**Etude des propriétés moléculaires et électroniques des complexes bimétalliques coordonnés au ligand anthracène de type  $M_2(\text{Ant})_2$**

## 1. Introduction

La nature des interactions métal-métal dans les composés organométalliques binucléaires contenant des hydrocarbures polycycliques aromatiques était l'objet d'une attention tant sur le pratique [1-3] que théorique [4-6], elle dépendant des propriétés du ligand, tels que la flexibilité et le degré de délocalisation. Les complexes bimétalliques de la catégorie  $M_2(L)_2$  ( $L = \pi$ -Ligand polyarène), appelés complexes sandwichs, ont attiré une attention croissante en raison de leur tendance à permettre une liaison métal-métal et à des propriétés électroniques et magnétiques inhabituelles [1-7]. Bien qu'il y ait eu un grand intérêt pour la chimie des complexes sandwichs bimétalliques des ligands bicycliques tels que le pentalène, le fulvalène et l'indenyle [8-20], les composés avec l'anthracène en tant que ligand tricyclique sont encore rares. À ce jour, l'as-indacène et la phénazine comme ligands tricycliques ont été rapportés comme des exemples bimétalliques rares [21-23]. L'anthracène neutre ( $C_{14}H_{10} = Ant$ ) est une molécule polyarène à 14 d'électrons  $\pi$  composée de trois anneaux benzéniques  $C_6$  (Schéma 1) et promet une communication particulièrement forte entre deux centres métalliques  $\pi$ -coordonnés, mais a rarement été utilisé dans les arrangements binucléaires.

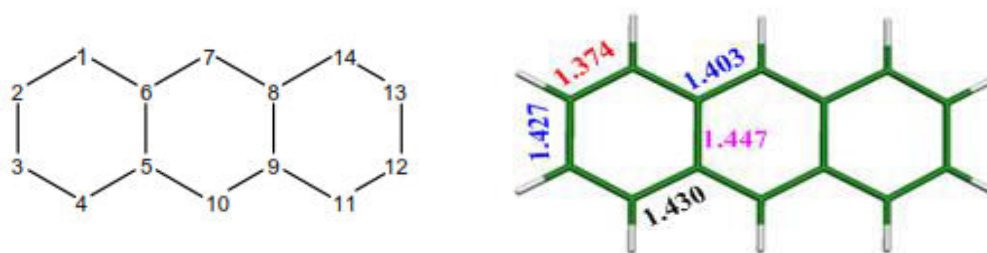


**Schéma 1:** Les formes de Lewis du ligand anthracène neutre (a) et dianionique (b).

Afin de parer à ce manque, une étude théorique avec une rationalisation complète concernant les complexes sandwichs neutres  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M=\text{Ti-Ni}$ ) a été effectuée en utilisant des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appliqués aux atomes métalliques pris en sandwich entre deux ligands anthracènes, qui ne sont pas isolés jusqu'à présent. Une caractéristique motivante de ces composés est la possibilité d'interactions métal-métal directement influencées par le ligand  $\pi$ -organique auquel ils sont connectés. Il convient de noter que précédemment, la structure sandwich multidecker vanadium-anthracène  $V_{2n}(\text{Ant})_{n+1}$  a été étudiée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrant l'absence de liaison V-V [24].

## 2. Le ligand anthracène libre

La structure de l'anthracène libre a été optimisée dans sa géométrie plane de symétrie  $D_{2h}$  et dans un état de spin singulet  $S=0$ , où les distances C-C sont données en Å sur la Figure 1. Les distances des cycles  $C_6$  se situent dans l'intervalle variant de 1.374 à 1.447 Å. Les longueurs de liaisons calculées sont en accord avec celles obtenues expérimentalement [25].



**Figure 1:** La géométrie optimisée de l'anthracène obtenue en symétrie ( $D_{2h}$ ).

Le diagramme des OM  $\pi$  calculé au niveau BP86 présente un écart énergétique important entre la HOMO et la LUMO qui est de 2.32 eV (Figure 2). La HOMO est principalement localisée sur les deux cycles  $C_6$  terminaux, mais elle s'étend aussi dans une certaine mesure au cycle central. Par contre, la LUMO est principalement localisée sur le cycle central, mais présentant une contribution non négligeable des cycles externes.

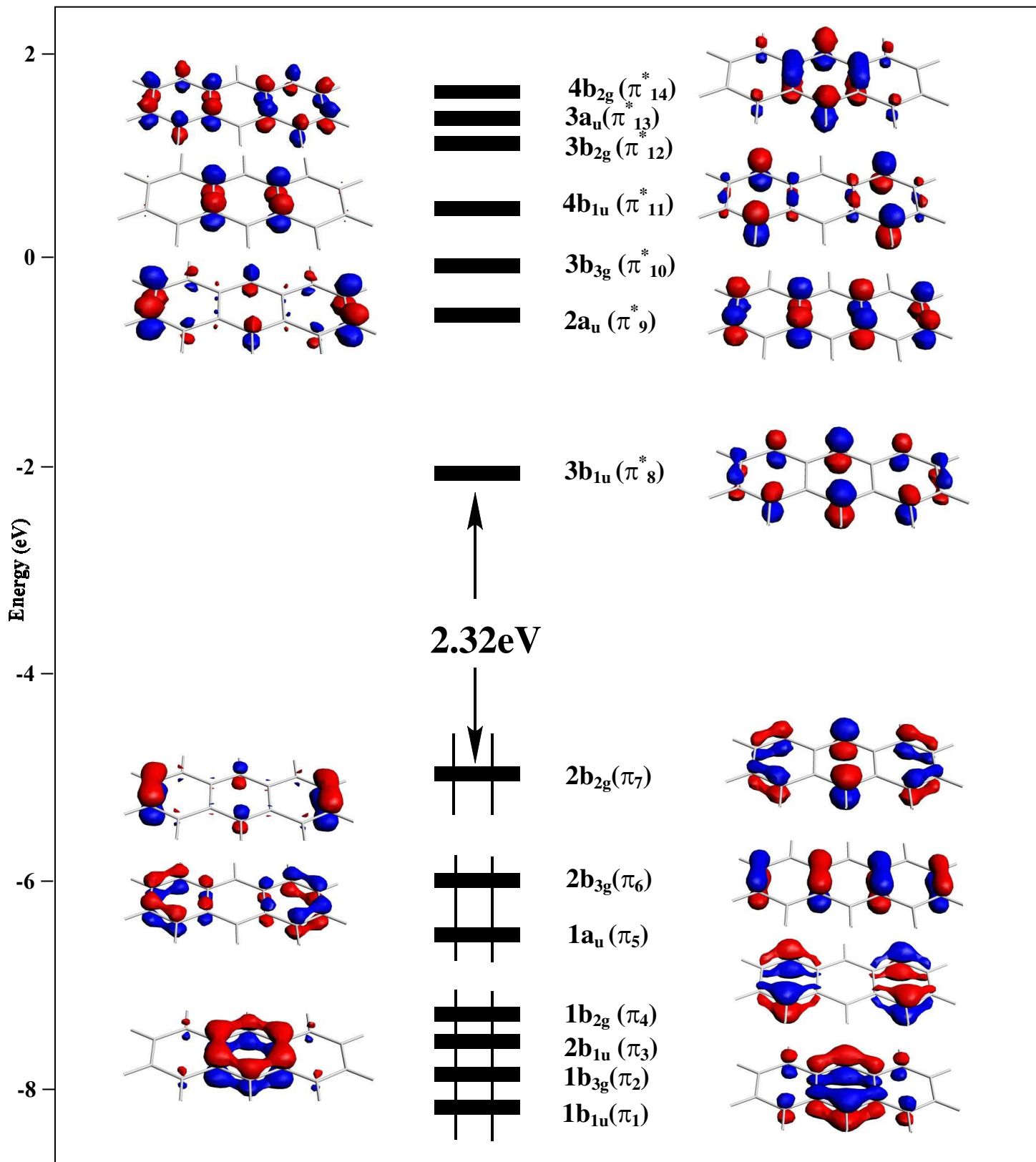
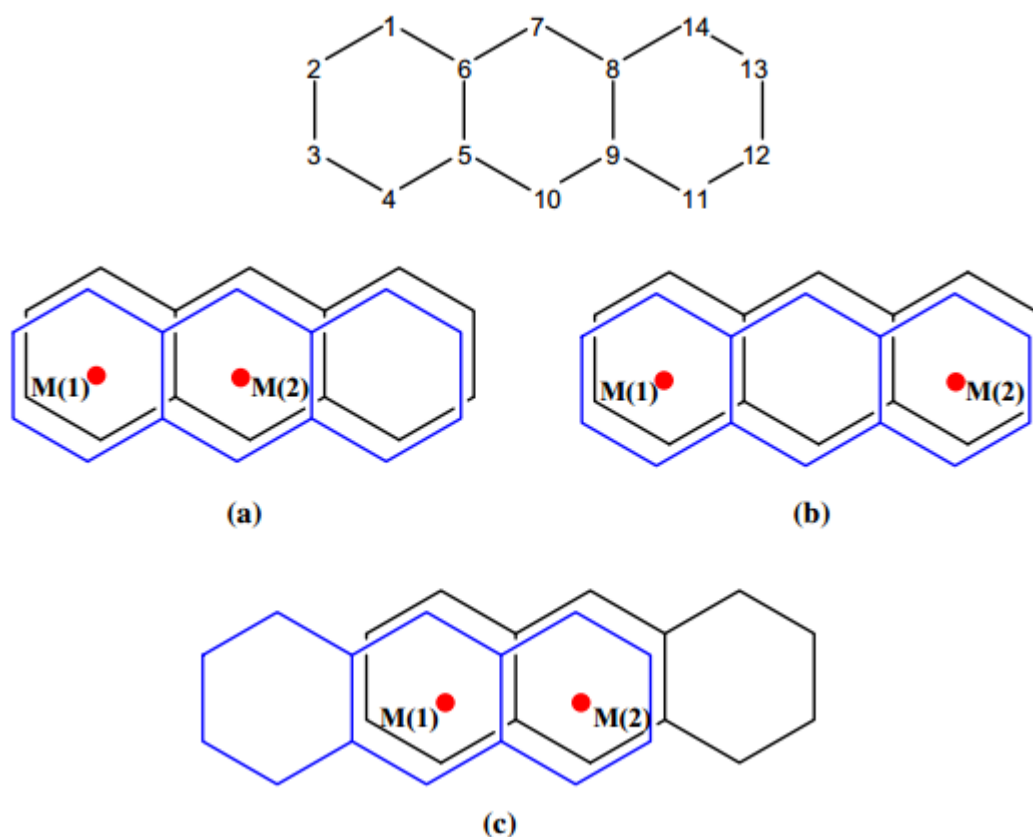


Figure 2 : Diagramme des OM de type  $\pi$  du ligand anthracène libre en symétrie ( $D_{2h}$ ).

### 3. Structures moléculaires

Selon la disposition des deux ligands anthracènes et les emplacements des deux métaux, trois structures sont possibles pour les complexes  $M_2(\text{Ant})_2$ , comme le montre le Schéma 2. Lorsque les deux ligands sont éclipsés, deux conformations (a) et (b) sont à envisager. Pour la conformation (a) qui correspond à la symétrie  $C_{2v}$ , un centre métallique M(1) dans le Schéma 2 est coordonné à deux cycles  $C_6$  terminaux et l'autre M(2) est coordonné aux deux anneaux  $C_6$  centraux, tandis que pour la conformation (b) (symétrie  $D_{2h}$ ), chaque métal est coordonné aux deux anneaux  $C_6$  terminaux. La conformation (c) correspond aux anthracènes partiellement éclipsés, avec une symétrie idéale  $C_{2h}$ , et les deux métaux sont coordonnés de manière identique à un anneau  $C_6$  terminal et à un anneau  $C_6$  central (Schéma 2). Les deux conformations (a) et (c) offrent la possibilité d'une liaison métal-métal directe lorsque cela est nécessaire. Les géométries des complexes  $M_2(\text{Ant})_2$  ont été optimisées dans leurs structures énergétiques les plus basses et ont été caractérisées comme de vrais minimums de l'énergie. Les données calculées sélectionnées sont rassemblées dans les Tableaux 1-4, et les structures moléculaires optimisées pour  $M = \text{Ti-Ni}$  sont représentées sur les Figure 3-4 et 6-10. Les données détaillées sont rassemblées dans les Tableaux S1 à S4 et la Figure S5 (Annexe).



**Schéma 2:** Projections des structures  $M_2(\text{Ant})_2$  avec les configurations a, b et c.

## 4. Complexes de type $M_2(\text{Ant})_2$ , $M = \text{Ti-Ni}$

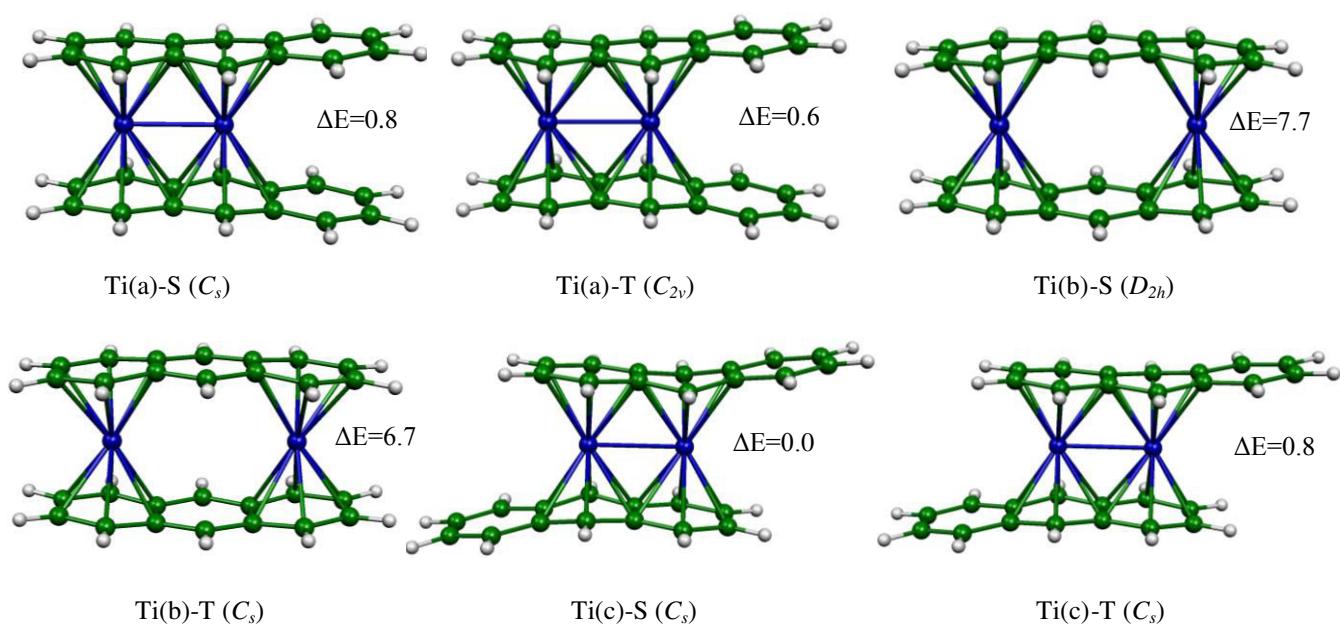
### 4.1. Les complexes du Titane $\text{Ti}_2(\text{Ant})_2$

Les optimisations de géométries ont donné des isomères singulet et triplet comme structures correspondant à des minimums de l'énergie pour chaque conformation telle que représentée sur la Figure 3 et le Tableau 1 (pour plus de détails, voir le Tableau S1 de l'annexe). La structure singulet  $C_s$ , Ti(c)-S qui correspond à l'arrangement partiellement éclipsé est calculée comme la structure d'énergie la plus basse. Pour cette structure, les centres métalliques Ti ne sont pas équivalents par symétrie, mais ils sont décrits par un mode de coordination parfait ( $\eta^6, \eta^6$ ), en mettant l'accent sur l'implication des deux anneaux  $C_6$  adjacents des deux anthracènes, qui engagent vingt-deux électrons  $\pi$  dans l'interaction avec les métaux. L'haptacité ( $\eta^6, \eta^6$ ) obtenue met en évidence de fortes interactions entre les anthracènes et les unités  $\text{Ti}_2^{+2}$ , où les distances de liaison Ti-C sont courtes et se situent dans l'intervalle 2.251-2.455 Å (BP86) ou 2.205-2.398 Å (mPW1PW91). Cette structure qui correspond au minimum global est marquée par une faible distorsion mise en évidence par un angle de pliage de  $19^\circ$ , donnant lieu à un arrangement non planaire des ligands anthracènes. Les paramètres énergétiques rassemblés dans le Tableau 1 montrent la présence d'un écart HOMO-LUMO relativement faible de 0,44 eV (BP86) ou un grand de 2,02 eV (mPW1PW91). L'analyse des orbitales moléculaires fournit un outil utile pour établir l'ordre de liaison M-M; à cet égard, la configuration électronique découlant du diagramme des OM (Figure 5) correspond à une configuration électronique  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\delta^*)^0(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$ . Cette configuration électronique suggère la présence d'une liaison multiple Ti-Ti de 2,582 Å (BP86) ou 2,565 Å (mPW1PW91) comparable à celle obtenue pour des complexes apparentés [24], conformément à un ordre de liaison formel de 3 consistant avec l'occupation des orbitales liantes  $\sigma(40a')$ ,  $\pi(29a'')$  et  $\delta(41a')$  et l'inoccupation de leurs homologues antiliantes, conduisant ainsi à des configurations à 16- et 18-EVM pour les centres métalliques Ti(I), qui sont dans une résonance mésomérique avec une situation réversible (Schéma 3). Cet ordre de liaison est cohérent avec les calculs NBO (Natural bond order) [26,27] qui ont donné une valeur de l'indice de Wiberg (WBI) de 1,054. La liaison  $\sigma$  Ti-Ti est formée par une combinaison des orbitales atomiques  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , la liaison  $\pi$  Ti-Ti est composée des orbitales atomiques métalliques pures  $d_{yz}$  de chaque métal, tandis que  $\delta$  Ti-Ti est assurée par  $d_{x^2-y^2}$ . Par conséquent, les isomères singulet sont calculés comme étant l'état fondamental pour les structures du titane indépendamment de la conformation.

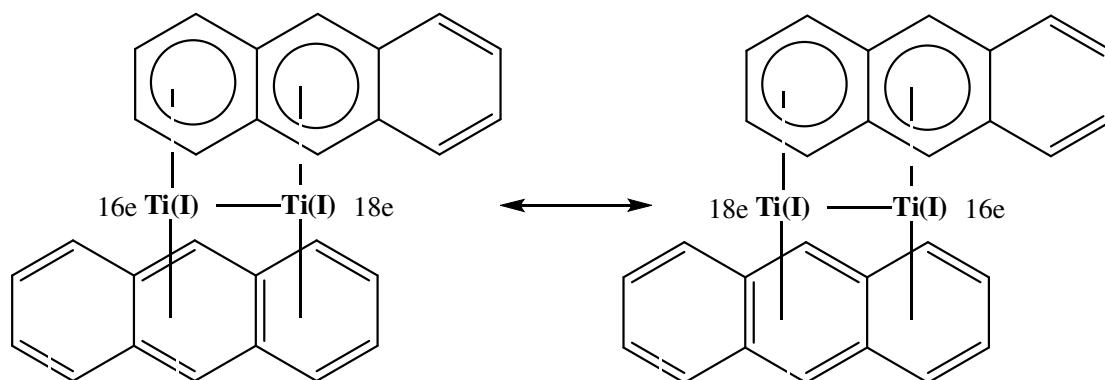
La structure triplet Ti(c)-T ( $C_s$ ) correspond à la configuration électronique suivante  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$  est moins stable de 0,8 kcal/mol que le minimum global, valeur qui

n'est pas significative au niveau du calcul considéré. On peut observer des similitudes entre les longueurs de liaison Ti-C des structures singulet et triplet (Tableau 1, Tableau annexe S1), tandis que la distance de liaison Ti-Ti subit un léger allongement (2.633 contre 2.582Å obtenue par BP86). Comme donné dans le Tableau 1. En effet, l'allongement de la distance de liaison Ti-Ti de 2,582Å avec WBI de 1,054 (correspond à l'état singulet) à 2,633Å conduit à une diminution de l'indice WBI à 0,845 (correspond à l'état triplet).

Les structures singulet et triplet de la configuration (a) ne représentent que 0,8 et 0,6 (BP86) ou 1,0 et 1,2 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global, valeurs qui sont négligeables au niveau du calcul théorique considéré, alors que celles de la configuration (b) sont relativement plus élevées en énergie (Tableau 1 et Tableau S1). La faible instabilité relative de la configuration (a) pourrait être attribuée aux termes de répulsion intervenus entre les deux anneaux C<sub>6</sub> non coordonnés des deux anthracènes.



**Figure 3:** Structures optimisées des complexes  $\text{Ti}_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

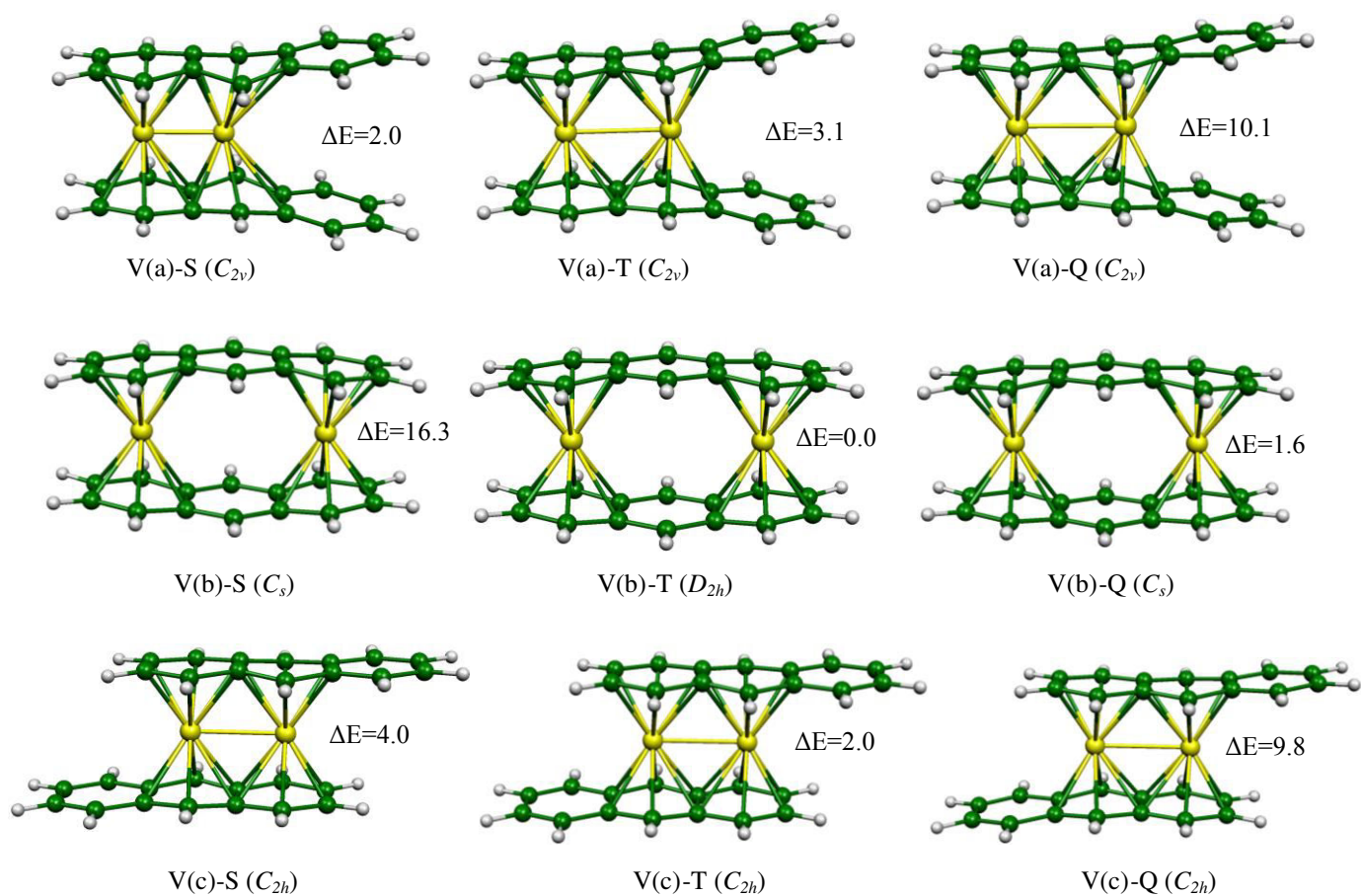


**Schéma 3:** Les formes de Lewis du complexe  $\text{Ti}_2(\text{Ant})_2, (C_{2h}), S=0$ .

#### 4.2. Les complexes du Vanadium $\text{V}_2(\text{Ant})_2$

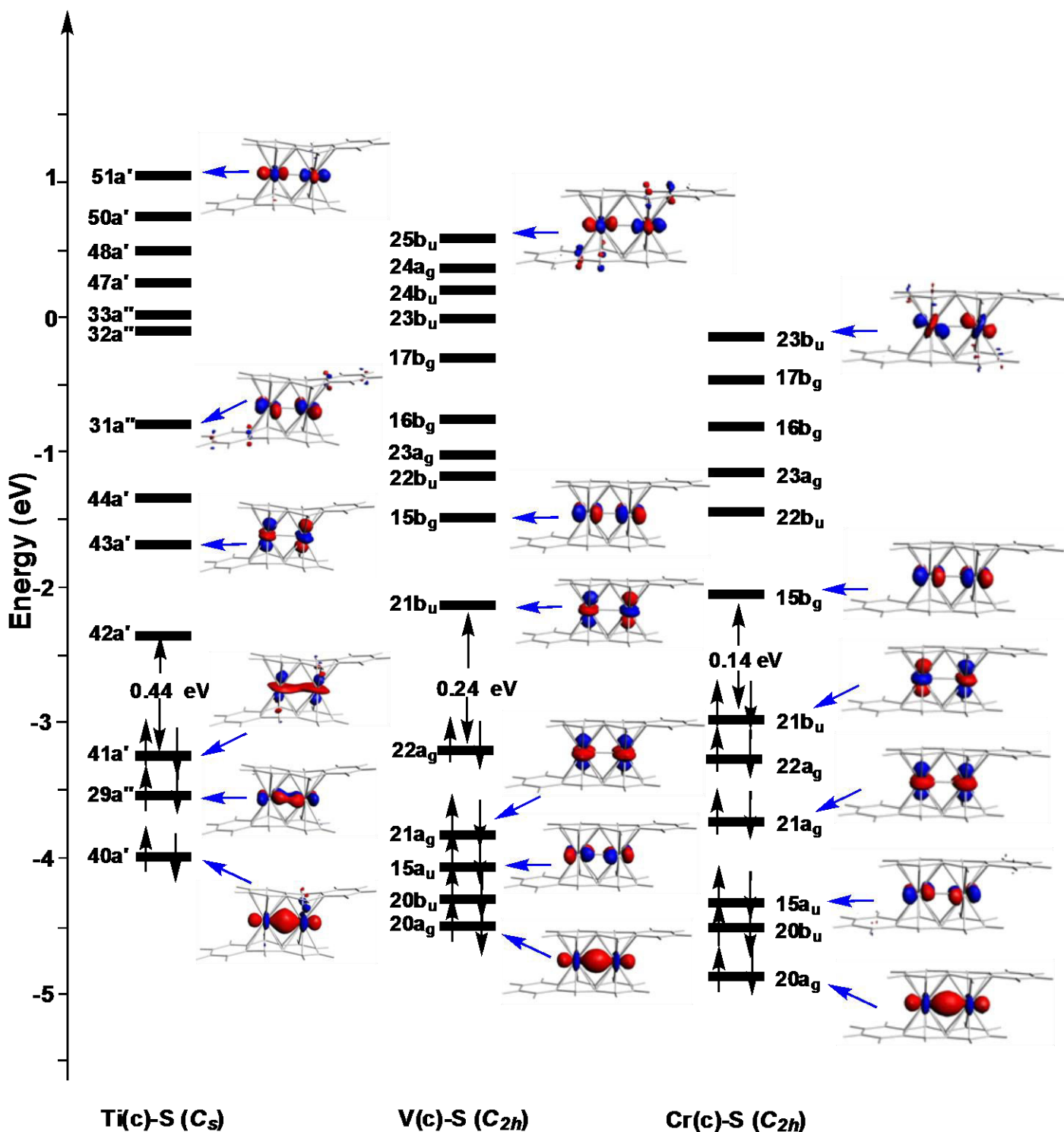
Le passage de Ti au V entraîne l'addition de deux électrons ce qui correspond à l'occupation de la LUMO des espèces du titane. En effet, les optimisations des géométries des complexes  $\text{V}_2(\text{Ant})_2$  ont donné des isomères avec différents états de spin comme énergie minimale qui sont schématisées sur la Figure 4. Les paramètres sélectionnés sont donnés dans le Tableau 1 et le Tableau S1 de l'annexe. La structure triplet V(b)-T ( $D_{2h}$ ) est obtenue à la fois par les méthodes BP86 et mPW1PW91 comme étant l'isomère d'énergie la plus basse, dans laquelle chaque métal V est lié à l'anneaux extérieur  $C_6$  du ligand d'une façon hexacoordinée  $\eta^6$  à travers de courtes distances de liaison V-C allant de 2.251 à 2.385 Å (BP86) ou de 2.211 à 2.351 Å (mPW1PW91), provoquant un faible glissement de 3% vers les atomes de carbone externes. Les structures singulet V(a)-S ( $C_{2v}$ ), V(c)-S ( $C_{2h}$ ) et triplet V(a)-T ( $C_{2v}$ ), V(c)-T ( $C_{2h}$ ) se trouvent uniquement à 2.0, 4.0, 3.1 et 2.0 kcal/mol au-dessus du minimum global montrant leur appartenance à une surface énergie potentielle plate (PES). Notant que les diverses structures singulet du vanadium affichent un petit gap HOMO-LUMO compatible avec leur instabilité relative par rapport à celles des états de spin élevés. En effet, pour la structure triplet V(b)-T ( $D_{2h}$ ), les deux électrons non appariés sont localisés sur les deux centres V (voir la Figure S5 de l'annexe) représentés par les orbitales de spin  $22a_g(\alpha)$  et  $21b_u(\alpha)$  correspondant aux valeurs de la densité de spin de 1,33 (BP86). Par conséquent, la configuration 17-EVM est atteinte pour les deux métaux V(II), dans laquelle les deux anthracènes sont associés à la formule de Lewis (schéma1, III (b)). Comme le montrent les paramètres sélectionnés rassemblés dans la Tableau 1, la structure singulet V(c)-S ( $C_{2h}$ ) est située à 4,0 kcal/mol (Bp86) au-dessus du minimum global affichant un petit écart

énergétique HOMO-LUMO de 0,24 eV (Bp86) et des distances de liaison V-C relativement courtes allant de 2,247 à 2,394Å par rapport à celles obtenues de l'isomère triplet. Les résultats attribuent une configuration à 18-/18-EVM pour les centres vanadium, qui est atteinte en supposant une liaison triple V-V de 2.626Å conformément à la localisation des OM telle que décrite à la Figure 5. Cette distance de liaison est un peu courte et cohérente avec l'indice de Wiberg calculé de 1,406 suggérant une liaison triple V-V. Ces résultats correspondent très bien à la configuration électronique:  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\delta^*)^0(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$  montrant l'occupation des orbitales liantes  $\sigma$  ( $20a_g$ ),  $\pi$  ( $15a_u$ ) et  $\delta$  ( $21a_g$ ) et le dépeuplement de leurs homologues antiliantes  $\sigma^*$  ( $25b_u$ ),  $\pi^*$  ( $15b_g$ ) et  $\delta^*$  ( $21b_u$ ) de caractères  $d_z^2$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , respectivement.



**Figure 4:** Structures optimisées des complexes  $V_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

La modification de l'état de spin ne modifie pas sensiblement les structures géométriques. En effet, pour l'état triplet, l'écart entre les distances de liaisons ne dépasse pas 7%, mais, Le WBI chute de 1.160 (S = 0) à 0.694 (S = 1), en accord avec la configuration électronique  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$ . Où les deux électrons non appariés sont localisés sur les centres du vanadium comme illustré par la densité de spin de 1,22 (voir la Figure S5 de l'annexe). On peut observer pour cette configuration électronique le dépeuplement par un électron de l'orbitale liante de type  $\delta$ , provoquant une diminution de l'ordre de liaison V-V de 3 à 2 associé à une augmentation de la distance de 2.626 Å (état de spin singulet) à 2,685 Å (état de spin triplet).



**Figure 5:** Diagramme Kohn-Sham (BP86) des OM des complexes  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}$  et  $\text{Cr}$ ) pour la configuration (c).

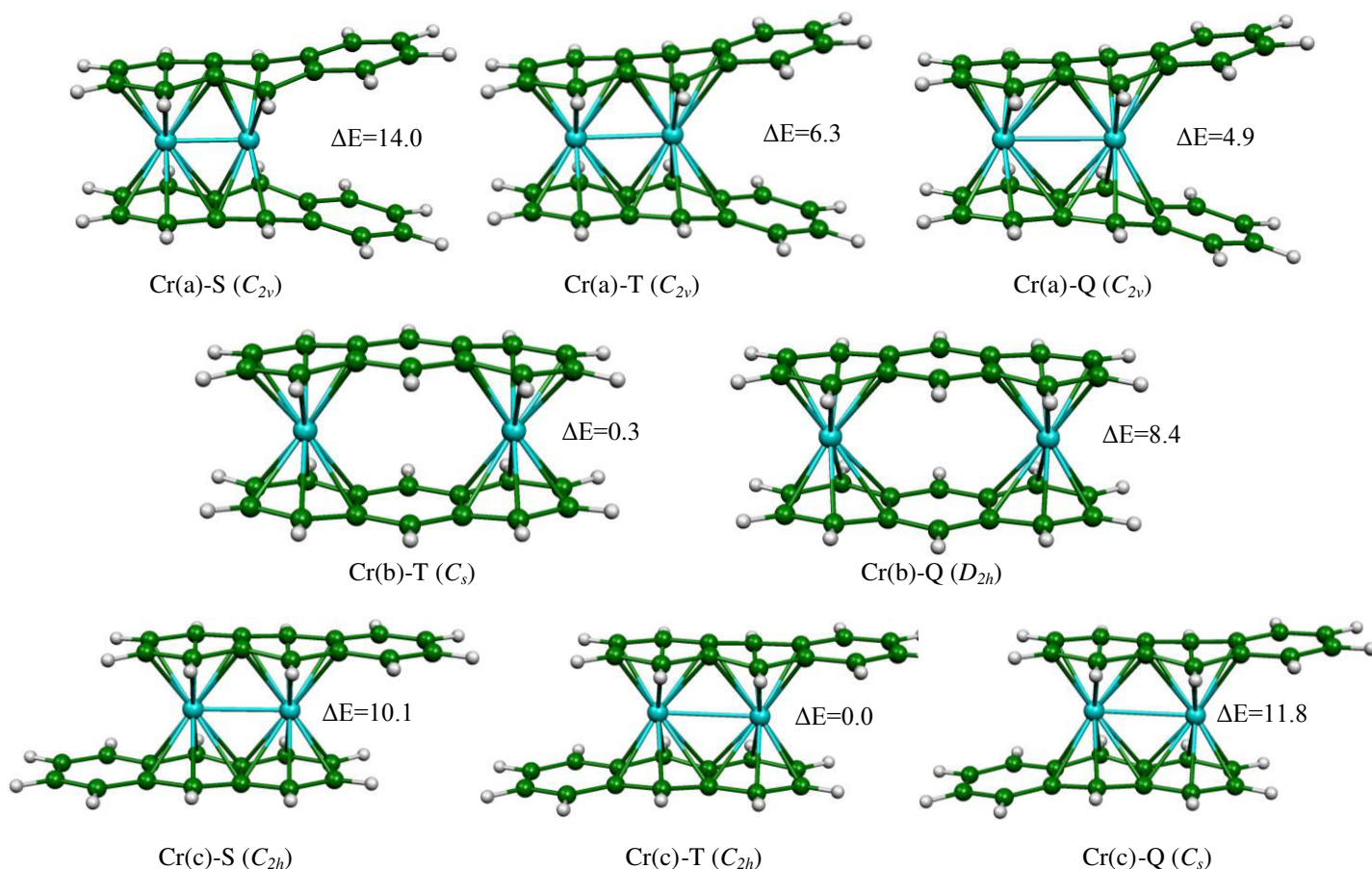
Isomère	Ti <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>						V <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>								
	Ti(a)-S	Ti(a)-T	Ti(b)-S	Ti(b)-T	Ti(c)-S	Ti(c)-T	V(a)-S	V(a)-T	V(a)-Q	V(b)-S	V(b)-T	V(b)-Q	V(c)-S	V(c)-T	V(c)-Q
L'hapticity d'anthracène Symétrie	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> D <sub>2h</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> D <sub>2h</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>
L'état de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
ΔE (kcal/mol)	0.8	0.6	7.7	6.7	0.0	0.8	2.0	3.1	10.1	16.3	0.0	1.6	4.0	2.0	9.8
Δ(HL) (eV)	0.38	-	0.19	-	0.44	-	0.81	-	-	0.16	-	-	0.24	-	-
M(1)-C l'intervalle des distances de liaisons (Å)	2.305- 2.447	2.323- 2.418	2.301- 2.438	2.342- 2.401	2.251- 2.455	2.313- 2.463	2.307- 2.486	2.245- 2.382	2.225- 2.362	2.249- 2.384	2.251- 2.385	2.249- 2.376	2.247- 2.394	2.249- 2.432	2.251- 2.404
M(2)-C l'intervalle des distances de liaisons(Å)	2.269- 2.434	2.321- 2.449	2.301- 2.438	2.342- 2.403	2.251- 2.455	2.313- 2.463	2.256- 2.752	2.277- 2.457	2.259- 2.450	2.249- 2.384	2.251- 2.385	2.250- 2.374	2.247- 2.394	2.249- 2.432	2.251- 2.404
M(1)-M(2) (Å)	2.591	2.640	-	-	2.582	2.633	2.170	2.752	2.801	-	-	-	2.626	2.685	2.799
M(1)-M(2) l'indice de Wiberg	1.340	0.888	-	-	1.054	0.845	1.903	1.392	1.071	-	-	-	1.406	0.694	0.292
Charge Naturelle M(1) M(2)	0.201 0.297	0.353 0.495	0.398 0.398	0.433 0.433	0.381 0.381	0.451 0.451	0.181 0.377	0.311 0.474	0.293 0.389	0.289 0.289	0.335 0.355	0.297 0.297	0.237 0.237	0.300 0.300	0.242 0.242
Densité de spin M(1) M(2)	- -	0.5970 0.6514	- -	0.6512 0.6575	- -	0.6302 0.6304	- -	1.0491 1.5131	1.6508 2.1858	- -	1.3392 1.3392	1.8938 1.8949	- -	1.2232 1.2232	1.9172 1.9172

**Tableau 1:** Données calculées (BP86) obtenues pour les espèces Ti<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

### 4.3. Les complexes du Chrome $\text{Cr}_2(\text{Ant})_2$

Les structures  $\text{Cr}_2(\text{Ant})_2$  ont été optimisées en tant que minimums d'énergie pour chaque conformation (a), (b) et (c) dans leurs états de spin singulet, triplet et quintuplet qui sont représentées sur la Figure 6. Les paramètres énergétiques sont rassemblés dans le Tableau 2 et les détails dans le Tableau S2 de l'annexe. L'isomère Cr(c)-T ( $C_{2h}$ ) est calculé comme étant le minimum global obtenu par BP86 et mPW1PW91, dans lequel les centres métalliques sont coordonnés aux anneaux terminaux et centraux  $C_6$  de chaque anthracène de façon  $\eta^6$ . Dans une telle structure, la symétrie  $C_{2h}$  génère des anthracènes symétriques comme ligands neutres, par conséquent, la configuration électronique 17-/17-EVM conduit à des centres neutres Cr(0) ce qui correspond à la localisation des deux électrons non appariés sur les deux métaux en relation étroite avec la valeur de la densité de spin de 1.29. Le mode de coordination ( $\eta^6, \eta^6$ ) obtenu est attesté par une forte interaction entre les métaux Cr et les anthracènes correspondant aux distances de liaison Cr-C dans la gamme 2.187-2.435 Å (voir l'annexe Tableau S2). La longueur de liaison Cr-Cr de 2.778 Å (BP86) ou 2.717 Å (mPW1PW91) suggère une liaison simple M-M associée à une valeur relativement significative de l'indice WBI de 0,320. Son homologue Cr(c)-S ( $C_{2h}$ ) obtenu par un dépeuplement électronique de l'orbitale antiliante  $15b_g$  est moins stable que la structure Cr(c)-T de 10.1 (BP86) ou 8.5 kcal/mol (mPW1PW91), générant ainsi la configuration électronique suivante:  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$  comme l'élucidé par le Schéma des OM (Figure 5) en donnant lieu à une configuration 18-/18-EVM autour les métaux Cr, mais correspondant à un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,14 (BP86) ou de 0,95 eV (mPW1PW91). La longueur de liaison de 2,592 Å et la valeur WBI de 0,78 (BP86) suggèrent l'existence d'une liaison double Cr-Cr.

Les isomères le plus stables des conformations (a) et (b) se situent respectivement à 4,9 kcal/mol ( $C_{2v}$  état quintuplet) et 0,3 kcal/mol ( $D_{2h}$  état triplet), avec la longueur de liaison Cr-Cr de 2,808 Å pour  $C_{2v}$  (S=2), cette structure suggère une seule liaison M-M avec WBI de 1,077. Pour cette conformation, la symétrie  $C_{2v}$  génère des ligands anthracènes symétriques décrits comme neutres, conduisant ainsi à des centres Cr(0), donnant à la fois aux deux métaux la configuration électronique suivante 17-/17-EVM, sur les deux centres métalliques sont localisés les quatre électrons non appariés conformément aux valeurs de la densité de spin de 1.5Cr(1)/ 3.09Cr(2) (voir la Figure S5 de l'annexe), il y a 1 électron célibataire sur le Cr(1) et trois électrons non appariés sur Cr(2).



**Figure 6:** Structures optimisées des complexes  $\text{Cr}_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

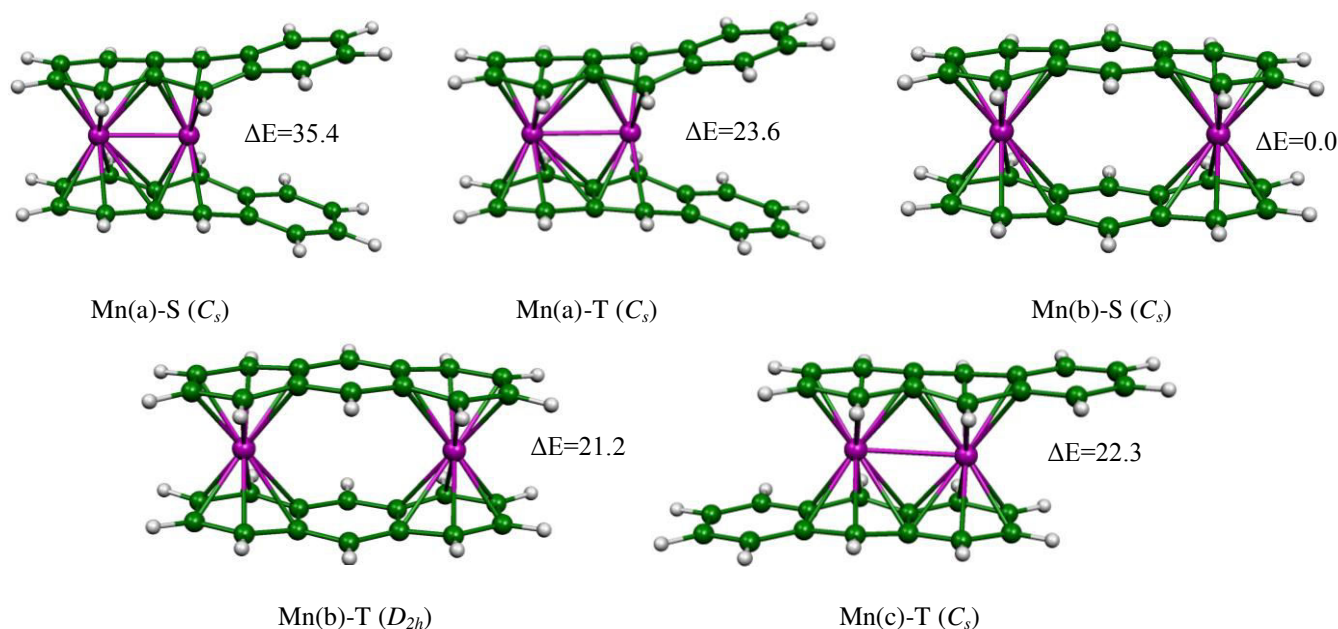
#### 4.4. Les complexes du Manganèse $\text{Mn}_2(\text{Ant})_2$

Les optimisations de géométries pour les espèces  $\text{Mn}_2(\text{Ant})_2$  ont donné des états singulet et triplet comme structures minimales d'énergie (Figure7), où les paramètres sélectionnés sont résumés dans le Tableau 2 et le Tableau S2 de l'annexe. La structure  $\text{Mn}(\text{b})\text{-S}$  avec des anthracènes asymétriques de la symétrie  $C_s$  dérivée de celle de  $D_{2h}$  correspond à la structure énergétique la plus basse. Pour cet isomère, chaque centre Mn est coordonné à un anneau  $C_6$  externe de chaque ligand anthracène d'une manière  $\eta^6$ , où les deux anthracènes sont considérés comme un neutre et l'autre dianionique. Par conséquent, chaque métal Mn est décrit par la configuration à 16-EVM comme un cation Mn (I) monovalent. Ce minimum globale présente des distances de liaison Mn-C relativement courtes dans la gamme 2.101-2.380Å (BP86) ou 2.083-2.342Å (mPW1PW91) et affichant des gap HOMO-LUMO considérable de 1.26eV(BP86) ou 2.35 eV (mPW1PW91). La structure triplet  $D_{2h}$  de  $\text{Mn}(\text{b})\text{-T}$  est 21.2(BP86) ou 17.5 kcal/mol (mPW1PW91) plus élevée en énergie que l'état

fondamental conduisant à des centres Mn (II) dicationiques qui acquièrent la configuration électronique 15-/15-EVM, en accord avec les valeurs de la densité de spin de 0.77, montrant que les deux électrons non appariés sont localisés sur les centres métalliques. La contamination de spin calculée  $S^2$  de 2,047 est comparable à la valeur attendue  $S^2 = 2.000$ .

Les structures  $Mn_2(Ant)_2$  correspondant aux conformations (a) et (c) montrent l'existence de la liaison Mn-Mn et sont calculées moins stable que la structure (b) avec des métaux Mn séparés. En effet, les isomères Mn(a)-S ( $C_s$ ), Mn(a)-T ( $C_s$ ) et Mn(c)-T ( $C_s$ ) ( la structure Mn(c)-S ( $C_{2h}$ ) présente un état excité) sont trouvés 35.4, 23.6 et 22.3(BP86) ou 29.6, 26.3 et 6.6 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus de la structure fondamentale Mn(b)-S ( $C_s$ ), respectivement. Dans lesquelles les distances de liaison Mn-Mn obtenues par mPW1PW91 de 2.557-2.594Å correspondent aux isomères Mn(a)-T ( $C_s$ ) et Mn(c)-T ( $C_s$ ) respectivement sont moins courtes que celles de BP86 2.569-2.681 Å.

L'état de spin triplet de la conformation (a) conduit à la configuration 19-/17-EVM ( $\eta^6-\eta^6, \eta^4-\eta^4$ ) et correspond à une densité de spin de 1.18 (M1)-1.43 (M2), où l'autre état triplet correspond à la conformation (c) donne naissance à une configuration 17-/19-EVM ( $\eta^6-\eta^6, \eta^6-\eta^6$ ).



**Figure 7:** Structures optimisées des complexes  $Mn_2(Ant)_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

Isomère	Mn <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>					Cr <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>							
	Mn(a)-S	Mn(a)-T	Mn(b)-S	Mn(b)-T	Mn(c)-T	Cr(a)-S	Cr(a)-T	Cr(a)-Q	Cr(b)-T	Cr(b)-Q	Cr(c)-S	Cr(c)-T	Cr(c)-Q
L'hapticity d'anthracène Symétrie	$(\eta^6, \eta^6/\eta^4, \eta^4)$ C <sub>s</sub>	$(\eta^6, \eta^6/\eta^4, \eta^4)$ C <sub>s</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>s</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ D <sub>2h</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>s</sub>	$(\eta^6, \eta^6/\eta^4, \eta^4)$ C <sub>2v</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>2v</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>2v</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>s</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ D <sub>2h</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>2h</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>2h</sub>	$(\eta^6, \eta^6)_2$ C <sub>s</sub>
L'état de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 2	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
ΔE (kcal/mol)	35.4	23.6	0.0	21.2	22.3	14.0	6.3	4.9	0.3	8.4	10.1	0.0	11.8
Δ(HL) (eV)	0.02	-	1.26	-	-	0.22	-	-	-	-	0.14	-	-
M(1)-C l'intervalle des distances de liaisons (Å)	2.151- 2.491	2.138- 2.539	2.103- 2.380	2.133- 2.365	2.176- 2.383	2.255- 2.421	2.208- 2.424	2.157- 2.463	2.180- 2.382	2.189- 2.436	2.204- 2.369	2.187- 2.435	2.219- 2.447
M(2)-C l'intervalle des distances de liaisons(Å)	2.186- 2.199	2.172- 2.201	2.101- 2.378	2.133- 2.365	2.172- 2.381	2.229- 2.233	2.266- 2.589	2.259- 2.505	2.179- 2.380	2.189- 2.436	2.204- 2.369	2.187- 2.435	2.214- 2.453
M(1)-M(2) (Å)	2.403	2.569	-	-	2.681	2.170	2.490	2.808	-	-	2.592	2.778	2.822
M(1)-M(2) l'indice de Wiberg	0.913	0.430	-	-	0.430	1.314	1.151	1.077	-	-	0.778	0.320	0.347
Charge Naturelle M(1)	0.202	0.151	0.073	0.167	0.151	0.096	0.134	0.121	0.05	0.358	0.105	0.082	16.40
M(2)	0.301	0.394	0.073	0.167	0.394	0.253	0.406	0.461	0.05	0.358	0.105	0.082	16.40
Densité de spin M(1)	-	1.1852	-	0.7737	1.3078	-	-0.6308	1.5721	1.2510	2.1818	-	1.2982	2.4873
M(2)	-	1.4343	-	0.7737	1.2805	-	2.8248	3.0920	1.2372	2.1818	-	1.2982	2.4568

**Tableau 2:** Données calculées (BP86) obtenues pour les espèces Cr<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> et Mn<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

#### 4.5. Les complexes Fe<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>

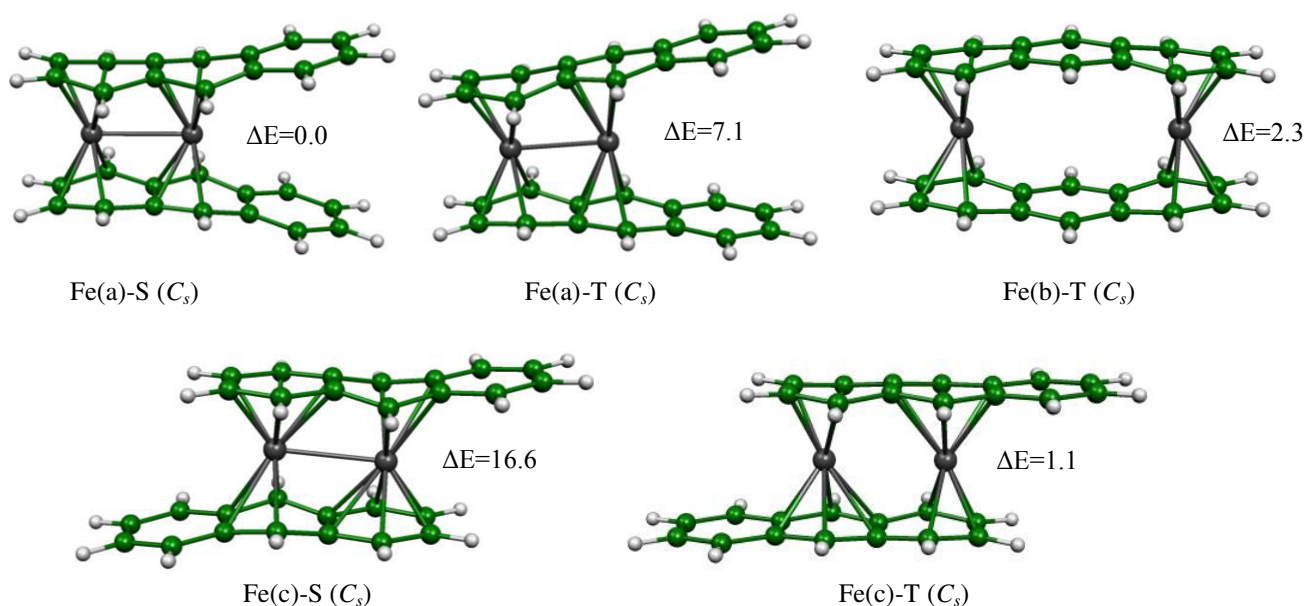
Cinq structures optimisées ont été obtenues en tant que minimums de l'énergie pour les espèces Fe<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>. Nos résultats ont montré que la structure Fe(a)-S (C<sub>s</sub>) a été optimisée en tant que minimum global (voir la Figure 8 et le Tableau 3). Pour cette structure, les deux centres métalliques sont coordonnés aux anneaux C<sub>6</sub> terminaux et centraux voisins de chaque anthracène à travers un mode de coordination η<sup>4</sup>, η<sup>4</sup>, en accord avec les distances de liaison Fe-C allant de 2,086 à 2,170 Å (BP86) ou 2.002 à 2.141Å (mPW1PW91) (voir Tableau S3 de l'annexe). Cette structure présente un écart énergétique significatif HOMO-LUMO de 1,22 eV(BP86), dans laquelle les deux métaux Fe sont décrits par un couple de 16-/18 électrons correspondant aux centres Fe (II) et Fe(0), respectivement, dans une résonance mésoamérique avec une situation réversible (Schéma 4), dans laquelle un anthracène est considéré comme neutre et le second comme un dianionique associé aux formules de Lewis (a) et (IVb), respectivement. Cet isomère montre l'existence d'une liaison simple de Fe-Fe faible de 2,657 (BP86) ou de 2,648 Å (mPW1PW91) comparable à celle observée expérimentalement pour les complexes binucléaires [28-31] et à celle calculée pour les complexes de l'indényle binucléaire [32]. En outre, la valeur WBI de 0,266 est cohérente avec la liaison simple Fe-Fe. Ces résultats correspondent très bien à la configuration électronique: (σ)<sup>2</sup>(π)<sup>2</sup>(δ)<sup>2</sup>(δ\*)<sup>2</sup>(π\*)<sup>2</sup>(σ\*)<sup>0</sup> montrant l'occupation de l'orbitale liante σ(40a') et la dépopulation de son homologue antiliante σ\*(45a'), cependant, les orbitales π(29a''), π\*(30a''), δ(41a') et δ\*(43a') sont occupées induisant l'absence de liaison π et δ. La distorsion de la structure s'accompagne d'une instabilité relative observée par des angles de pliage importants d'environ 21° dans les anneaux centraux. Cet arrangement déformé est dû aux fortes répulsions π-π entre les anneaux C<sub>6</sub> non coordonnés et les deux anthracènes mis en évidence par la longue distance d<sub>Rcent.....R'cent</sub> = 4,536Å (R = centre de l'anneau C<sub>6</sub>).

La structure Fe(a)-T (C<sub>s</sub>) est situé à 7.1 (BP86) ou 9.2 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global permettant aux métaux d'atteindre la configuration 16-/18-EVM en tant que Fe (II) et Fe (0) respectivement, en fonction des valeurs de la densité de spin de -0,06 et 2,34, montrant que les deux électrons non appariés sont localisés sur un seul centre métallique Fe (voir la Figure S5 de l'annexe). Cet état triplet affiche une faible liaison dative, en relation avec l'indice de Wiberg calculé de 0,123 (BP86).

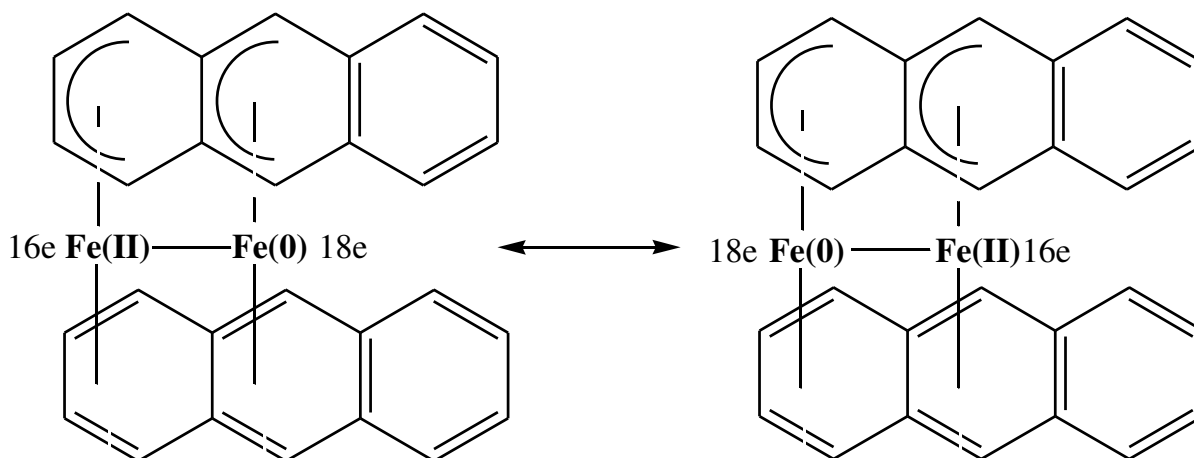
Les différentes structures optimisées ayant un arrangement totalement éclipsé de configuration (b) et dans leur disposition partiellement éclipsée (c) sont moins stables que le

minimum global. En effet, les états singulet et triplet de la configuration (c) sont situés respectivement à 16,6 et 1,1 (Bp86) ou 19,9 et 2,5 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global. L'état de spin triplet de la configuration (b) se trouve moins stable que l'état fondamental de 2,3 (BP86) ou 4,8 kcal/mol (mPW1PW91), alors que la structure singulet n'est pas obtenue en tant qu'un état fondamental.

L'état de spin triplet de la conformation  $C_{2h}$  conduit à des espèces à 17-/17-EVM, où les centres métalliques sont décrits comme des cations Fe(I) monovalents. Ces résultats sont compatibles avec la localisation des deux électrons non appariés sur les centres Fe mis en évidence par les valeurs de la densité de spin de 1.155. L'état de spin singulet de la même conformation conduit à des ligands asymétriques, qui sont décrits par une configuration 18-/18-EVM avec des métaux monovalents Fe (I) correspondant à un mode de coordination  $(\eta^6, \eta^4/\eta^4, \eta^6)$ .



**Figure 8:** Structures optimisées pour les complexes  $\text{Fe}_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.



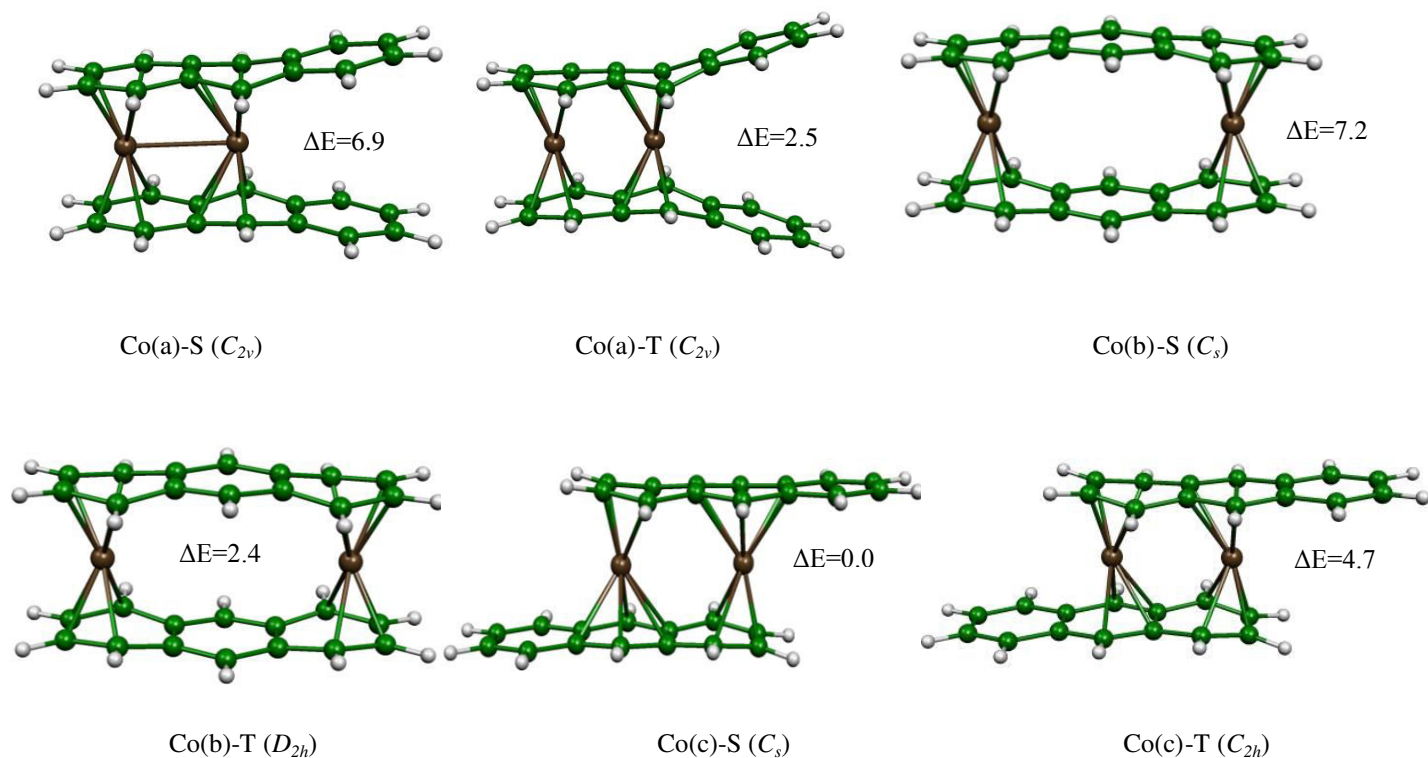
**Schéma 4:** Les formes de Lewis du complexe  $\text{Fe}_2(\text{Ant})_2$ .

#### 4.6. Les complexes $\text{Co}_2(\text{Ant})_2$

Les calculs effectués sur les structures  $\text{Co}_2(\text{Ant})_2$  ont montré que la structure  $\text{Co}(c)\text{-S}$  ( $C_s$ ) correspond à l'isomère d'énergie la plus basse, dans laquelle chaque centre Co est relié à un cycle  $C_6$  externe d'un anthracène de manière  $\eta^4$  et à l'anneau central de manière  $\eta^6$  du second anthracène par des distances de liaison Co-C allant de 2,026 à 2,335 Å (BP86) ou de 2,001 à 2,279 Å (mPW1PW91). Comme le montre la Figure 9, la distance Co-Co de 3,423 Å (BP86) ou 3,340 Å (mPW1PW91) est longue et ne pourrait pas correspondre à une liaison directe par rapport à celles calculées pour des liaisons simples ou multiples [33]. Cela conduit à une configuration à 18-/18-EVM atteinte pour les cations métalliques  $\text{Co}(I)$ , en accord avec le grand écart énergétique HOMO-LUMO calculé de 1,07 eV (BP86) ou 2,06 eV (mPW1PW91). Alors que la structure de l'état triplet de symétrie  $C_{2h}$  est calculée moins stable que le minimum global de 4,7 (BP86) ou de 5,8 kcal/mol (mPW1PW91). Dans ce cas, l'indice de Wiberg calculé de 0,093 (BP86) corrobore bien l'absence de liaison Co-Co de 3,164 Å (BP86), ce qui donne lieu à une configuration 17-/17-EVM pour les deux centres Co neutres, en accord avec les valeurs de la densité de spin de 0,98, indiquant que les deux électrons célibataires sont localisés sur les deux centres métalliques (voir la Figure S5 de l'annexe). La contamination de spin  $\langle S^2 \rangle$  calculée de 2,083 est comparable à la valeur attendue de 2,000 montrant ainsi l'absence de la contamination.

Malgré la formation d'une faible liaison Co-Co de 2,809 (BP86) ou 2,774 Å (MPW1PW91) (WBI de 0,335) comparable à celles obtenues dans nos travaux antérieurs [32], l'espèce  $\text{Co}(a)\text{-S}$  ( $C_{2v}$ ) est calculée moins stable de 6,9 (BP86) ou 11,3 (mP1PW91)

kcal/mol que le minimum global Co(c)-S, où l'état de spin triplet du même isomère Co(a)-T ( $C_{2v}$ ) montre l'absence de liaisons, ce qui conduit à une configuration à 17-/17-EVM pour chaque centre métallique Co. Alors que les structures  $[\text{Co}(\eta^4, \eta^4\text{-Ant})_2]$  singulet et triplet de la conformation (b) de symétries  $D_{2h}$  et  $C_s$  respectivement se trouvent au-dessus de la structure la plus basse de 7,2 et 2,4 kcal/mol(BP86) respectivement.



**Figure 9:** Structures optimisées des complexes  $\text{Co}_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

Isomère	Fe <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>					Co <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>					
	Fe(a)-S	Fe(a)-T	Fe(b)-T	Fe(c)-S	Fe(c)-T	Co(a)-S	Co(a)-T	Co(b)-S	Co(b)-T	Co(c)-S	Co(c)-T
L'hapticity d'anthracène Symétrie	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^4/\eta^4, \eta^6$ ) C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^6/\eta^6, \eta^4$ ) C <sub>2h</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> D <sub>2h</sub>	( $\eta^4, \eta^6/\eta^6, \eta^4$ ) C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>
L'état de spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	0.0	7.1	2.3	16.6	1.1	6.9	2.5	7.2	2.4	0.0	4.7
Δ(HL) (eV)	1.22	-	-	0.16	-	0.37	-	0.20	-	1.07	-
M(1)-C l'intervalle des distances de liaisons (Å)	2.086- 2.119	2.090- 2.143	2.105- 2.214	2.097-2.355	2.074-2.351	2.050- 2.320	2.107- 2.266	2.068- 2.316	2.100- 2.224	2.027-2.329	2.069- 2.311
M(2)-C l'intervalle des distances de liaisons(Å)	2.170- 2.146	2.232- 2.429	2.107- 2.227	2.097-2.355	2.074-2.351	2.184- 2.274	2.150- 2.178	2.068- 2.312	2.100- 2.224	2.026-2.335	2.069- 2.311
M(1)-M(2) (Å)	2.657	2.511	-	2.739	3.027	2.809	2.719	-	-	3.423	3.164
M(1)-M(2) l'indice de Wiberg	0.266	0.123	-	0.259	0.182	0.335	0.087	-	-	0.263	0.093
Charge Naturelle M(1) M(2)	0.247	0.225	0.378	0.322	0.373	0.529	0.60	0.522	0.584	0.524	0.599
	0.353	0.510	0.378	0.322	0.373	0.529	0.60	0.522	0.584	0.524	0.599
Densité de spin M(1) M(2)	-	-0.0609	1.1215	-	1.1555	-	0.9690	-	0.7277	-	0.9834
	-	2.3446	1.2141	-	1.1555	-	0.8166	-	0.7277	-	0.9834

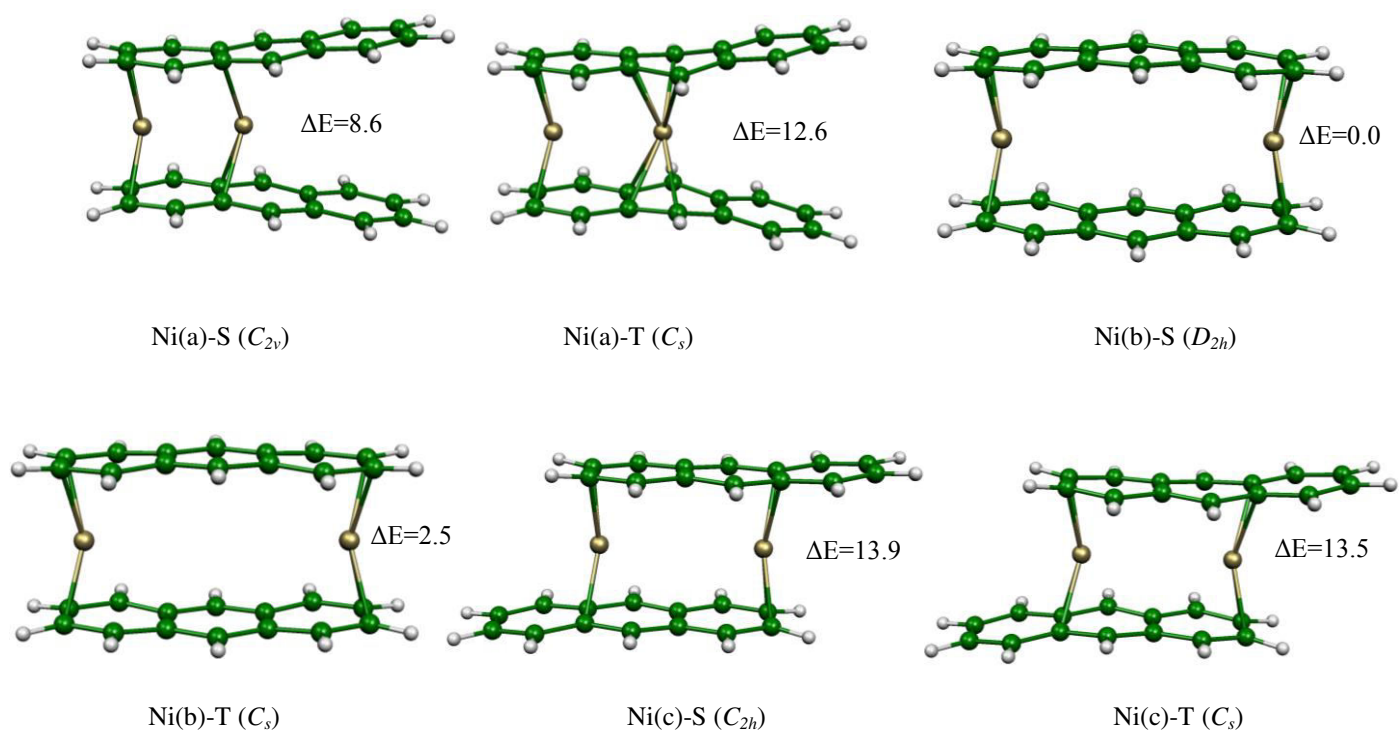
**Tableau 3:** Données calculées (BP86) obtenues pour les espèces Fe<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

#### 4.7. Les complexes de Nickel Ni<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>

Les isomères du Nickel adoptent des structures avec des positions séparées pour les métaux, malgré leur carence électronique (Figure 10). En réalité, la structure Ni(b)-S ( $D_{2h}$ ) correspondant aux positions Ni éloignées avec l'hapticité ( $\eta^2, \eta^2$ ) est obtenue comme l'état fondamental par les fonctionnelles BP86 et mPW1PW91, qui présente un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,36 (BP86) mais un autre significatif de 1,63 eV (mPW1PW91), en accord avec la configuration déficiente en électrons de 14-/14-EVM. La structure correspondant à l'état triplet Ni(b)-T ( $C_s$ ) se situe à seulement 2,5(BP86) ou 3,6 kcal/mol (mPW1PW91) au-dessus du minimum global.

Il convient de noter que les isomères des configurations (a) et (c) sont moins stables que ceux de (b) quel que soit l'état de spin. L'isomère Ni(a)-S ( $C_{2v}$ ) présentant une faible hapticité ( $\eta^2, \eta^2$ ) donnant lieu à une configuration déficiente de 14-/14-EVM pour les deux centres Ni qui n'admettent pas un contact Ni-Ni direct, même si les métaux sont déficients en électrons. Pour cet isomère, la distance Ni-Ni de 2.726Å (BP86) ou 2.698Å (mPW1PW91), ne peut pas être considérée comme un lien direct lié à la valeur WBI de 0,088. De même, la structure Ni(c)-S ( $C_{2h}$ ) est de 13,9 (BP86) ou 14,6 kcal/mol (mPW1PW91) plus élevée en énergie que la structure énergétique la plus basse, présentant un petit écart énergétique HOMO-LUMO de 0,25 eV(BP86).

Il est à noter que la structure des configurations (a) et (c) offre la possibilité de liaison M-M; en revanche, les métaux évitent les contacts directs malgré leur faible coordination conduisant à des structures déficientes; ainsi, les structures du nickel préfèrent de faibles modes de coordination que d'établir des liaisons M-M.



**Figure 10:** Structures optimisées des complexes  $Ni_2(Ant)_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

	Ni <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>					
Isomère	Ni(a)-S	Ni(a)-T	Ni(b)-S	Ni(b)-T	Ni(c)-S	Ni(c)-T
L'hapticity d'anthracène	$(\eta^2, \eta^2)_2$	$(\eta^2, \eta^2/\eta^4, \eta^4)$	$(\eta^2, \eta^2)_2$	$(\eta^2, \eta^2)_2$	$(\eta^2, \eta^2)_2$	$(\eta^2, \eta^2)_2$
Symétrie	$C_{2v}$	$C_s$	$D_{2h}$	$C_s$	$C_{2h}$	$C_s$
L'état de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	8.6	12.6	0.0	2.5	13.9	13.5
Δ(HL) (eV)	0.59	-	0.36	-	0.25	-
M(1)-C l'intervalle des distances de liaisons (Å)	2.085-2.085	2/073-2.074	2.082-2.082	2.086-2.091	2.078-2.123	2.099-2.136
M(2)-C l'intervalle des distances de liaisons(Å)	2.137-2.137	2/244-2.324	2.082-2.082	2.081-2.096	2.078-2.123	2.091-2.132
M(1)-M(2) (Å)	2.726	2.925	-	-	4.388	4.051
M(1)-M(2) l'indice de Wiberg	0.088	0.050	-	-	0.063	0.058
Charge Naturelle M(1)	0.578	0.392	0.585	0.626	0.608	0.670
M(2)	0.633	1.097	0.585	0.626	0.608	0.670
Densité de spin M(1)	-	0.1030	-	0.3621	-	0.4278
M(2)	-	0.7714	-	0.3614	-	0.4394

**Tableau 4:** Données calculées (BP86) obtenues pour les espèces Ni<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

## 5. Conclusion

Cette étude rapporte les résultats de la structure électronique et moléculaire des complexes sandwichs  $M_2(\text{Ant})_2$  pour les métaux de transition de la première rangée ( $M=\text{Ti-Ni}$ ). Les géométries obtenues par les méthodes BP86 et mPW1PW91 sont cohérentes entre elles donnant les mêmes ordres de stabilité entre les isomères des complexes métalliques étudiés. Les distances de liaison M-M et M-C obtenues par BP86 sont légèrement inférieures à celles obtenues par mPW1PW91. Les structures à couche fermée présentent de petits gaps HOMO-LUMO par rapport à ceux fournies par mPW1PW91. Les résultats rapportés soulignent la richesse de la coordination du ligand anthracène et sa flexibilité se comporte comme un ligand neutre ou di anionique par rapport à la demande électronique des métaux. Ainsi, en fonction du nombre d'électrons et de la nature du métal,  $\eta^2-\eta^2$ ,  $\eta^2-\eta^4$ ,  $\eta^4-\eta^4$ ,  $\eta^4-\eta^6$  et  $\eta^6-\eta^6$  les modes de coordination peuvent être adoptés par le ligand anthracène. L'augmentation du nombre d'électrons conduit à une décoordination partielle progressive de Ti à Ni. Diverses configurations électroniques à couches fermées et ouvertes de 13 à 20 électrons de valence métallique sont établies pour les complexes de métaux de transition étudiés. La discussion a assigné des ordres de liaisons formels M-M basé sur les distances de liaison et les localisations OM. Afin de fournir un aperçu supplémentaire concernant la liaison métal-métal dans ces espèces, les indices de Wiberg ont été déterminés en utilisant l'analyse orbitale des liaisons naturelles. Pour les systèmes métalliques pauvres, même les multiples liaisons métal-métal sont suggérées par des règles de comptage d'électrons. Ceci est cohérent avec la présence de triple double, simple ou l'absence de M-M liaison. Les résultats obtenus devraient stimuler d'autres recherches expérimentales des complexes bimétalliques liés au ligand  $\pi$  d'anthracène. Selon cette étude, nous avons montré que le ligand aromatique d'anthracène fournit divers modes de coordination dans ses complexes organométalliques et prédit diverses structures.

## Références

- [1] Ceccon A, Santi S, Orian L, Bisello A. Electronic communication in heterobinuclear organometallic complexes through unsaturated hydrocarbon bridges. *Coord Chem Rev* (2004) 248:683–724.
- [2] Barlow S, O'Hare D. Metal - metal interactions in linked metallocenes. *Chem Rev* (1997) 97:637.
- [3] Aguirre-Etcheverry P, O'Hare D. Electronic communication in heterobinuclear organometallic complexes through unsaturated hydrocarbons bridges. *Chem Rev* (2010) 110:4839–4864.
- [4] Bendjaballah S, Kahlal S, Costuas K, Bevillon E, Saillard JY. The versatility of pentalene coordination to transition metals: a density functional theory investigation. *Chem Eur J* (2006) 12:2048–2065.
- [5] Zendaoui SM, Zouchoune B. Molecular properties and electronic structure of phenazine ligand in binuclear molybdenum and manganese metal complexes: a density functional theory study. *Polyhedron* (2013) 51:123.
- [6] Korichi H, Zouchoune F, Zendaoui S-M, Zouchoune B, Saillard J-Y. The coordination chemistry of azulene: a comprehensive DFT investigation. *Organometallics* (2010) 29:1693.
- [7] Resa I, Carmona E, Gutierrez-Puebla E, Monge A. Decamethyldizincocene, a stable compound of Zn(I) with a Zn–Zn Bond. *Science* (2004) 305:1136–1138.
- [8] Kaltz T-J, Acton N. Bis(pentalenylnickel). *J Am Chem Soc* (1972) 94:3281.
- [9] Kaltz TJ, Acton N, McGinnis J. Sandwiches of iron and cobalt with pentalene. *J Am Chem Soc* (1972) 94:6205.
- [10] Balazs G, Clock FGN, Gagliardi L, Green JC, Harrison A, Hitchcock PB, Shahi ARM, Summerscales OT. Adichromium(II) bis(g8-pentalene) double-sandwich complex with a spin equilibrium: synthetic, structural, magnetic, and theoretical studies. *Organometallics* (2008) 27:2013
- [11] Balazs G, Cloke FG, Harrison A, Hitchcock PB, Green J, Summerscales OT, Mn<sub>2</sub> bis(pentalene): a mixed-spin bimetallic with two extremes of bonding within the same molecule. *Chem Commun* (2007), doi:10.1039/b614765h.
- [12] Kuchta MC, Clock FGN, Hitchcock PB. A bimetallic bispentalene sandwich complex: synthesis and Structure of Mo<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(1,4-SiPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Organometallics* (1998) 17:1934.

- [13] Clock FGN, Green JC, Jardine CN, Kuchta MC. Bonding in bis(pentalene)dimolybdenum: density functional calculations on  $\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_{10})_2$  and photoelectron spectroscopy of  $\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_4(1,4\text{-SiPr}^i_3)_2)_2$ . *Organometallics* (1999) 18:1087.
- [14] Ashley AE, Cooper RT, Wildgoose GG, Green JC, O'Hare D. Homoleptic permethylpentalene complexes: "double metallocenes" of the first-row transition metals. *J Am Chem Soc* (2008) 13:15662.
- [15] Jonas K, Russeler W, Kruger C, Raabe E. Synthesis of diindenyldivanadium—a new variant of the reductive degradation of metallocenes and related compounds. *Angew Chem Int Ed Engl* (1986) 25:928.
- [16] Kilpatrick AFR, Green JC, Cloke FGN, Tsoureas N. Bis(pentalene)di-titanium: a bent double-sandwich complex with a very short Ti–Ti bond. *Chem Commun* (2013) 49:9434.
- [17] Kilpatrick AFR, Green JC, Cloke FGN. Bonding in complexes of bis(pentalene)ditanium,  $\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_6)_2$ . *Organometallics* (2015) 34:4830.
- [18] Smart JC, Pinsky BL. The synthesis and characterization of bis(fulvalene)nickel, in three oxidation levels. *J Am Chem Soc* (1977) 99:956.
- [19] Smart JC, Pinsky BL, Fredrih MF, Day VW. Synthesis and characterization of bis(fulvalene)divanadium and the crystal structure of its oxidation product, bis(fulvalene)bis(acetonitrile)divanadium(III)(V–V) bis(hexafluorophosphate) acetonitrile (1/1). *J Am Chem Soc* (1979) 101:4371.
- [20] Fernando HL, Bradely CA. Indenyl ligands as supports for reactive, low-valent cobalt(I) fragments. *Organometallic* (2011) 30:2636.
- [21] Kaltz TJ, Schulman J. The as-indacenyl dianion and bis(as-indacenyliron). *J Am Chem Soc* (1964) 86:3169.
- [22] Shuster V, Gambarotta S, Nikiforov GB, Budzelaar P. Heterometallic aluminum–chromium phenazine and thiophenazine complexes. formation of a tetranuclear chromium(I) sandwich complex. *Organometallics* (2013) 32:2329.
- [23] Merzoug M, Zouchoune B. Coordination diversity of the phenazine ligand in binuclear transition metal sandwich complexes: theoretical investigation. *J Organomet Chem* (2014) 770:68–77.
- [24] Wang L, Cai Z, Wang J, Lu J, Luo G, Lai L, Zhou J, Qin R, GaoZ, Yu D, Li G, Mei WN, Sanvito S. Polymer-encapsulated gold-nanoparticle dimers: facile preparation and catalytical application in guided growth of dimeric ZnO-nanowires. *Nano Lett* (2008)

8:3640.

- [25] A. McL Mathieson, J. M. Robertson and V. C. Sinclair. The crystal and molecular structure of anthracene. I.X-ray measurements 3 (1950). 245-250.
- [26] Weinhold F, Landis C-R. Valency and bonding: a natural bond order donor acceptor perspective. Cambridge University Press, Cambridge (2005).
- [27] Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Weinhold F. Natural bond orbitals ‘‘analysis programs’’. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison(2001).
- [28] Fleischer EB, Stone AL, Dewar RBK, Wright JD, Keller CE, Pettit R. The molecular structure of the complex of cyclooctatetraene and iron pentacarbonyl. J Am Chem Soc (1966) 88:3158.
- [29] Newton MG, King RB, Chang M, Gimeno J. Novel bimetallic products from iron carbonyls and methylaminobis(difluorophosphine): an example of square pyramidal pentacoordinate iron(0). J Am Chem Soc (1977) 99:2802.
- [30] Wang H, Sun S, Wang H, King R-B. Binuclear cyclooctatetraene–iron carbonyl complexes: examples of fluxionality and valence tautomerism. NJC. (2016), doi:10.1039/c5nj02307f
- [31] Li GG, Zhou L, Zhai X, Li QS, Xie Y, King R-B, SchaeferIII HF. Binuclear methylaminobis(difluorophosphine) iron carbonyls: phosphorus–nitrogen bond cleavage in preference to iron–iron multiple bond formation. New J Chem (2013) 37:3294.
- [32] Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B. Ten-electron donor indenyl anion in binuclear transition-metal sandwich complexes: electronic structure and bonding analysis. ChemistrySelect (2016) 5:940.
- [33] Wang H, Xie Y, King RB, SchaeferIII HF. Binuclear Cyclopentadienylcobalt carbonyls: comparison with binuclear iron carbonyls. J Am Chem Soc (2005) 127:11646.

# Chapitre III

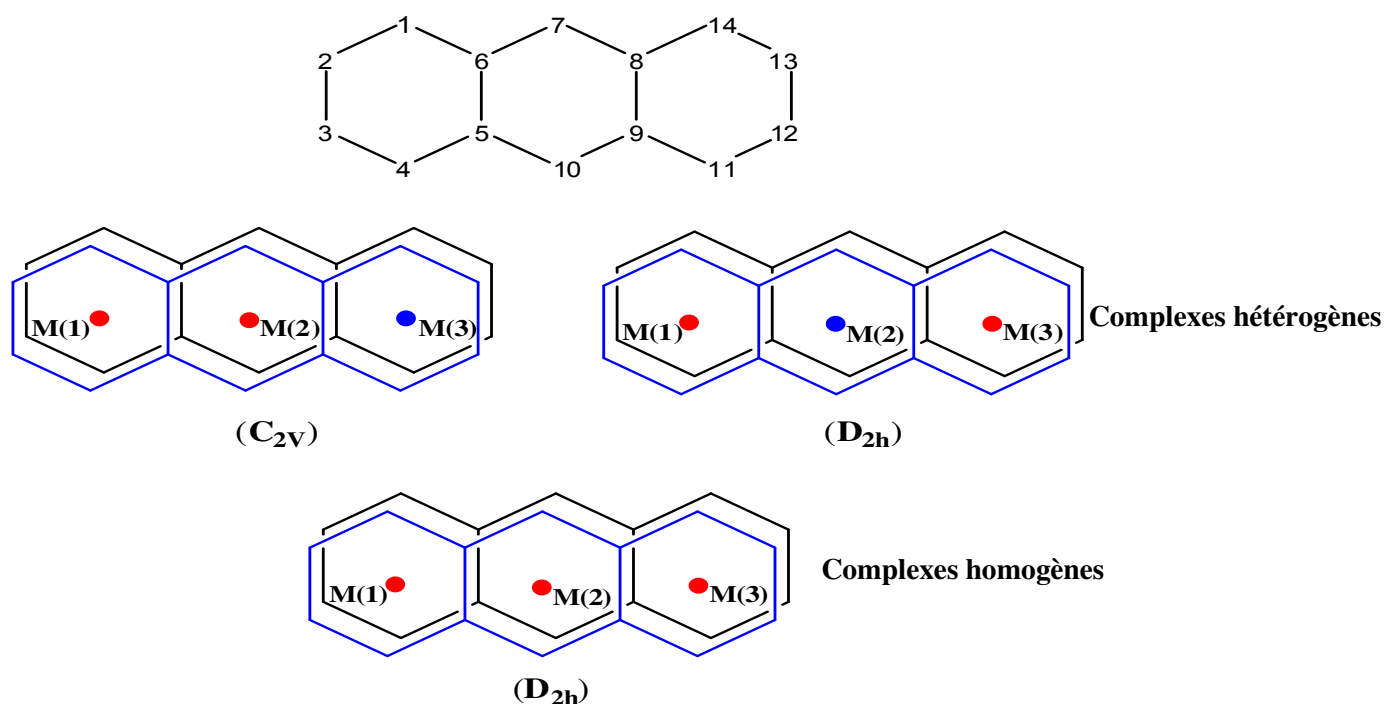
**Etude des propriétés moléculaires et de la structure électronique des complexes trimétalliques (homogènes et hétérogènes) de formules  $M_3(\text{Ant})_2$ ,  $M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  et  $M_2M'(\text{Ant})_2$ ,  $M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$**

## 1. Introduction

Les calculs de cette partie ont été effectués sur des complexes trimétalliques homogènes de type  $M_3(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ) et hétérogènes de type  $M_2M'(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{V, Mn, Co}$ ;  $M' = \text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ) par l'intermédiaire de la fonctionnelle GGA BP86 afin d'élucider le mode de coordination qui régit ce type de complexes ainsi que l'ordre de liaison métal-métal, ceci en fonction de la nature du métal. Aussi deux types de complexes substitués  $M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  et  $M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  seront analysés par l'introduction de substituants carbonyles, afin de voir l'effet de cette substitution sur la formation où la cassure de liaisons métalliques existantes dans le composé trimétallique. Dans ce cadre on cite quelques exemples expérimentaux de complexes trimétalliques à base des métaux  $\text{Ni}_3$ ,  $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Cr}_3$ [1-5].

## 2. Structures moléculaires

Il existe un seul arrangement pour les trois centres métalliques qui correspond à une disposition unique des anthracènes, par conséquent une structure ( $D_{2h}$ ) est possible pour les complexes homogènes  $M_3(\text{Ant})_2$ . Pour les homologues hétérogènes  $M_2M'(\text{Ant})_2$ , se trouve deux possibilités pour les deux centres métalliques identiques et le troisième métal, donc deux conformations de symétries ( $D_{2h}$ ) et ( $C_{2v}$ ) sont possibles (Schéma 1).



**Schéma 1:** La représentation en projection des structures des complexes trimétalliques homogènes et hétérogènes.

# **Les complexes Homogènes**

**$M_3(\text{Ant})_2, M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$**

## 1. Les complexes de type $Ti_3(Ant)_2$ et $Ti_3(CO)_2(Ant)_2$

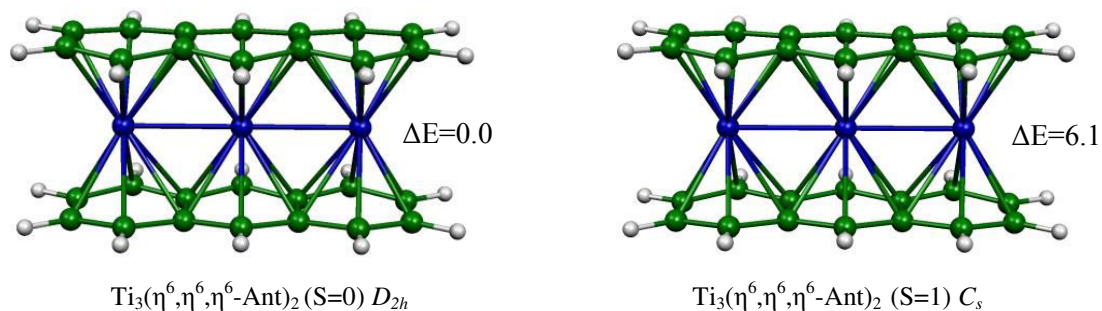
### 1.1. Les complexes $Ti_3(Ant)_2$

Deux structures de type  $Ti_3(Ant)_2$  optimisées à l'état singulet et à l'état triplet correspondent à des minimums de l'énergie ont été obtenues ayant comme symétrie  $D_{2h}$  et  $C_s$  dérivée de celle  $D_{2h}$  respectivement, sont représentés sur la Figure 1. Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans Tableau 1. En effet, l'isomère  $Ti_3(D_{2h})-S$  (l'état de spin singulet) est calculé comme étant le minimum global, pour lequel les trois cycles du ligand anthracène sont liés à l'unité métallique  $Ti_3$  en tant que ligand hexacoordonné, présentant un écart énergétique HOMO/LUMO modéré de 0.63 eV. Les distances Ti-Ti optimisées de 2.618 Å, avec les indices de Wiberg de 0.775 indiquent la présence d'une liaison double entre les métaux, ce qui est en accord avec la nature des OM où la configuration électronique s'écrit:  $(\sigma)^2(\pi)^2(\sigma_{nl})^2(\delta)^0(\pi_{nl})^0(\delta_{nl})^0(\pi^*)^0(\delta^*)(\sigma^*)^0$  (Figure 2), la HOMO 43a' est localisée sur les atomes métalliques (74 %) et la LUMO 44a' principalement localisée sur les atomes métalliques avec un pourcentage de 97%. Il en résulte que la configuration 16-/18-/14-EVM correspond à trois centres Ti neutres qui se lient à deux anthracènes neutres, chacun de ces derniers offre 14 électrons- $\pi$  à l'unité  $Ti_3$  métalliques. L'état triplet a été calculé par conséquent moins stable que l'état singulet de 6.1 kcal/mol, avec un mode de coordination de type  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$  avec des liaisons Ti-Ti de 2.647 Å et des indices de Wiberg de 0.620 et 0.617 pour Ti(1)-Ti(2) et Ti(2)-Ti(3) respectivement, ceci conduit à l'existence d'une double liaison qui se trouve entre chaque paires métalliques  $Ti_2$ , conférant la configuration électronique 15-/18-/15-EVM, où les deux métaux localisés aux extrémités du complexe sont des cations monovalents  $Ti^+$  se coordonnant de façon  $\eta^6$  aux cycles des ligands (l'un est neutre offrant 14 électrons- $\pi$  et l'autre dianionique donnant 16 électrons- $\pi$ ), et le métal central est neutre  $Ti(0)$ . Afin d'identifier la localisation des deux électrons célibataires correspondant à cet état, il s'est avéré nécessaire de connaître les valeurs de la distribution de la densité électronique (Figure 3) sur les trois métaux qui nous montrent ici (0.81Ti(1)-0.65Ti(2)-0.81Ti(3)) que la densité de spin n'est pas localisée uniquement sur les métaux, mais aussi sur les carbones avec un signe opposé. D'autre part la valeur de la contamination de spin confirme la fiabilité de cette structure.

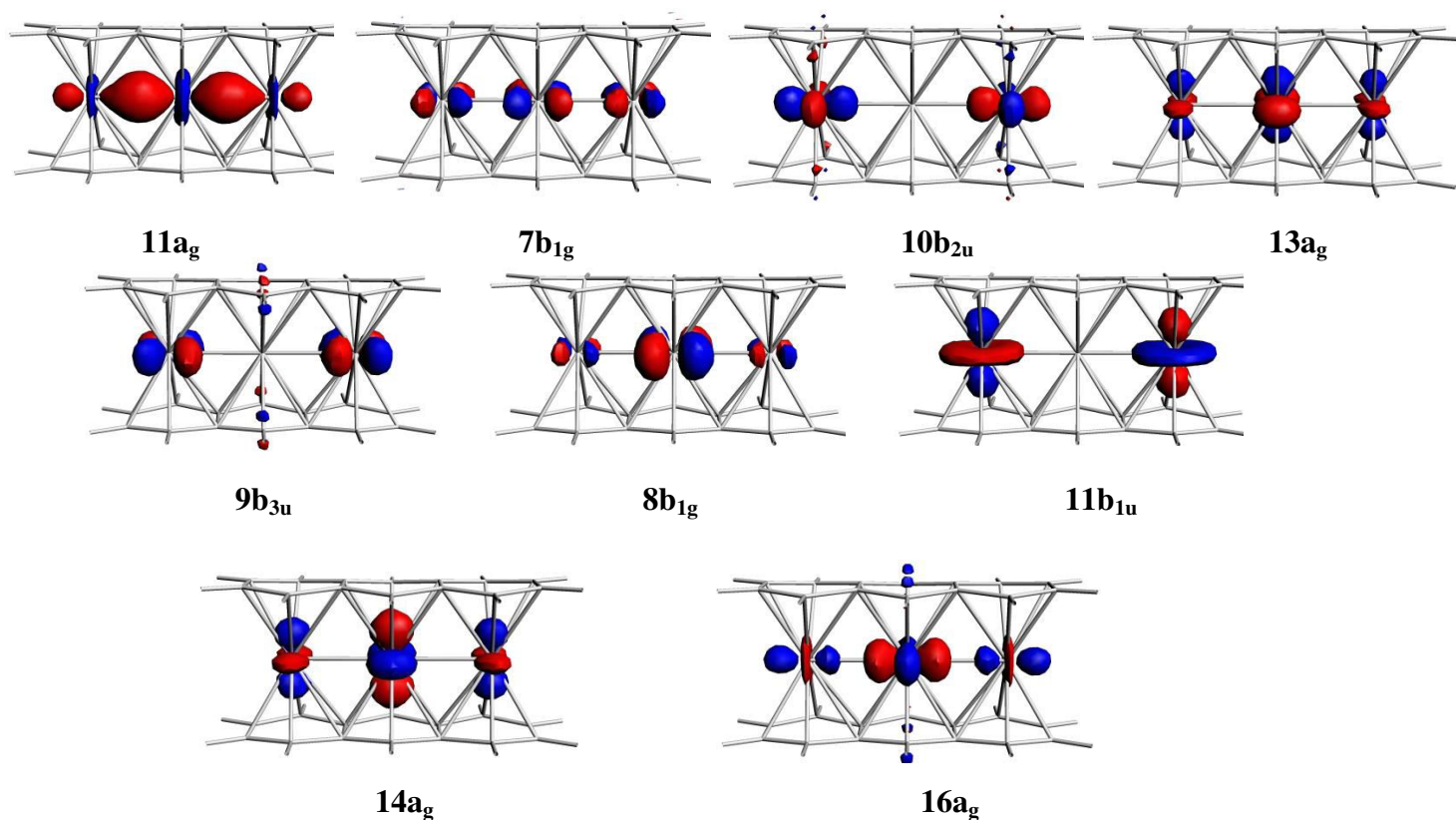
### 1.2. Les complexes $Ti_3(CO)_2(Ant)_2$

Il est intéressant de mentionner que l'état singulet des structures  $Ti_3(CO)_2(Ant)_2$  optimisés en symétries  $D_{2h}$  et  $C_s$  ont été caractérisés en tant que des complexes instables, dont le calcul des modes normaux de vibration a conduit à des fréquences imaginaires 341.5i et

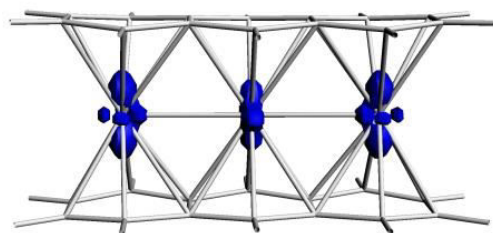
338.5i cm<sup>-1</sup>. En outre, leurs homologues de l'état triplet sont irréels à cause de l'existence de la contamination de spin, en conséquence l'addition du groupe carbonyle sur ces complexes induit une instabilité.



**Figure 1:** Structures optimisées des complexes  $\text{Ti}_3(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 2:** La représentation des OM de la structure  $\text{Ti}_3(D_{2h})\text{-S}$ .



**Figure 3** : La densité de spin correspond à l'état triplet du complexe  $Ti_3(D_{2h})-T (C_s)$ .

## 2. Les complexes de type $Cr_3(Ant)_2$ et $Cr_3(CO)_2(Ant)_2$

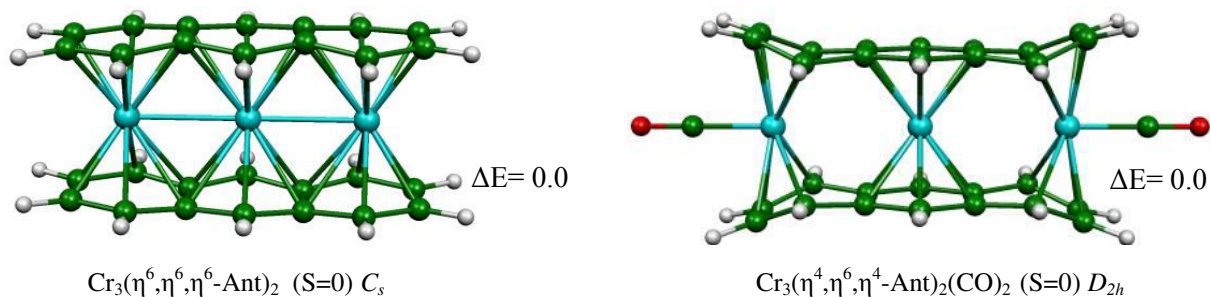
### 2.1. Les complexes $Cr_3(Ant)_2$

Pour le complexe sandwich  $Cr_3(Ant)_2$  seulement un isomère à l'état singulet a été identifié en tant que minimum de l'énergie comme montré sur la Figure 4 et le Tableau 1. Le minimum global a été optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $D_{2h}$ , avec un faible écart énergétique HOMO/LUMO de 0.05eV. Les longueurs de liaisons métalliques de 2.618 et 2.594 Å, les indices de Wiberg de 0.615 et 0.639 plus les OM suggèrent la présence d'une liaison double entre les centres métalliques Cr-Cr, les distances Cr-C allant de 2.176 à 2.402 Å sont synonymes d'un mode de coordination de type  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$  pour chaque ligand d'anthracène, conférant de cette façon une configuration électronique à couche fermée 18-/18-/18-EVM, ce qui conduit à un cation bivalent de Cr(II) situé au centre des métaux en se coordonnant à deux ligands dissymétriques, où l'un est dianionique et l'autre est neutre. Son état triplet correspondant ne pourrait pas exister à cause de la contamination de spin qui le rend instable.

### 2.2. Les complexes $Cr_3(CO)_2(Ant)_2$

Afin de voir l'effet du substituant CO sur l'isomère  $Cr_3(Ant)_2$ , une analyse des longueurs de liaisons métalliques Cr-Cr avant et après la substitution s'avère nécessaire, vu que l'état singulet ne présente pas un état stationnaire, on fait la comparaison entre le complexe substitué optimisé en symétrie  $D_{2h}$  et celui optimisé sans substitution en symétrie  $C_s$ . Ce qui nous arrive à conclure ici que l'addition du groupe carbonyle sur l'isomère  $Cr_3(D_{2h})-S (C_s)$  conduit à un allongement de liaison métallique de 2.618 à 3.352 Å et de 2.594 à 3.352 Å, agissant aussi une cassure de liaisons Cr-Cr et par conséquent une formation de liaisons Cr-CO. Les données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 1, la structure optimisée est montrée sur la Figure 4. Un glissement très remarqué pour l'atome Cr(1) lié au cycle terminal du ligand en direction des atomes C(2) et C(3) qui sont beaucoup plus courtes que les distances entre Cr(1) et les atomes C(5) et C(6) (voir Tableau 1), donc un mode de

coordination  $\eta^4$  se révèle plutôt que  $\eta^6$ , compatible avec un glissement  $\delta=28.3\%$  et l'angle de pliage  $27.30^\circ$ . Par conséquent une configuration électronique de 16-/18-/16-EVM est obtenue pour les métaux. L'état triplet est calculé en symétrie  $D_{2h}$  et  $C_s$  moins stable que l'état fondamental dont le calcul des fréquences des modes normaux de vibration donnent des valeurs imaginaires pour ces deux isomères  $112.9i$  et  $113.6i$   $\text{cm}^{-1}$  respectivement.



**Figure 4:** Structures optimisées des complexes  $\text{Cr}_3(\text{Ant})_2$  et  $\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

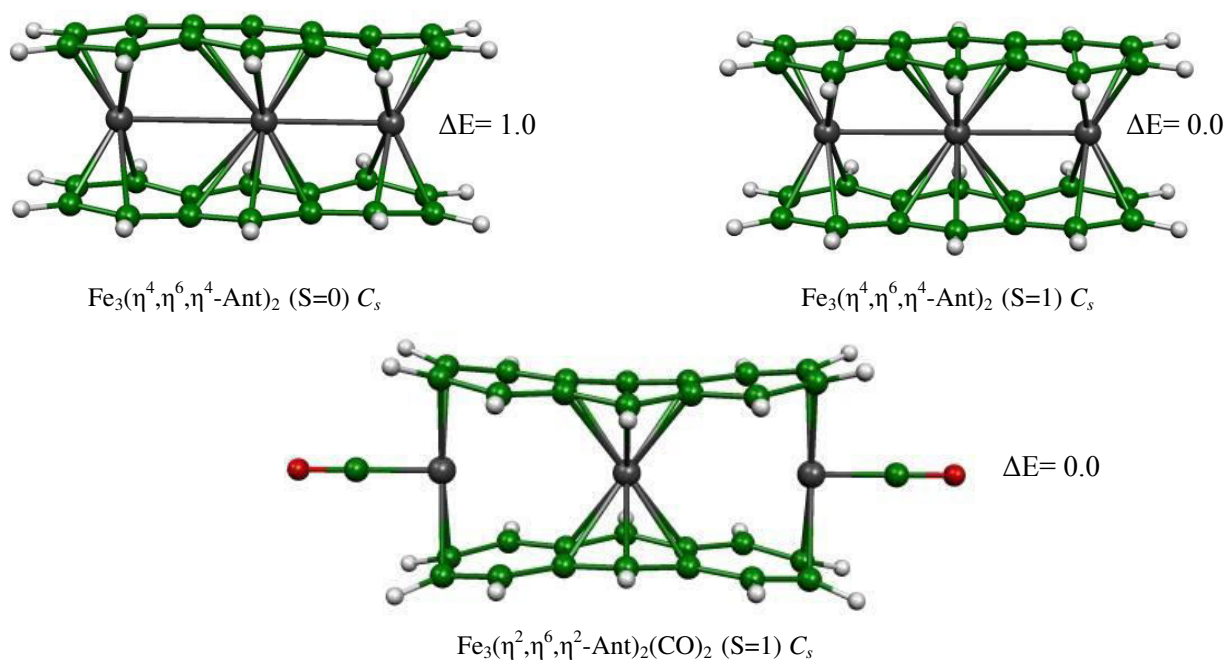
### 3. Les complexes de type $\text{Fe}_3(\text{Ant})_2$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

#### 3.1. Les complexes $\text{Fe}_3(\text{Ant})_2$

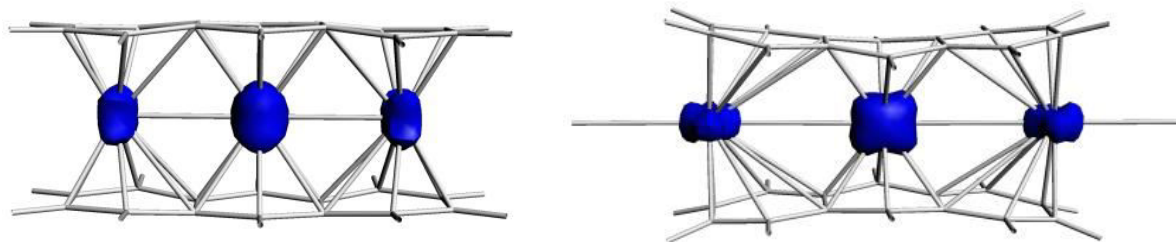
Dans le cas  $M=\text{Fe}$ , l'optimisation du complexe  $\text{Fe}_3(\text{Ant})_2$  conduit à deux structures avec différents états de spin ont été obtenues en symétrie  $C_s$  dérivé de  $D_{2h}$ , où le minimum global se trouve dans un état triplet présentant un mode de coordination  $\eta^4, \eta^6, \eta^4$ , avec des longueurs de liaisons métalliques de  $2.806 \text{ \AA}$ . Les OM plus les indices de Wiberg de 0.283 nous montrent l'existence d'une liaison métallique simple, ceci conduit à une configuration électronique de 19-/20-/17-EVM où les deux électrons célibataires ne sont pas uniquement localisés sur les trois centres métalliques, mais aussi sur les anthracènes en référence aux valeurs de la densité la densité de spin suivantes:  $0.50\text{Fe}(1)-0.93\text{Fe}(2)-0.48\text{Fe}(3)$ , en conséquence un cation bivalents  $\text{Fe}(\text{II})$  se lie aux cycles centrales des ligands, et les autres métaux sont neutres se coordonnant aux cycles terminaux des ligands de façon  $\eta^4$ . Dans ce cas les deux ligands sont asymétriques. Pour ce complexe les distances  $\text{Fe-C}$  sont dans l'intervalle  $2.074$  à  $2.310 \text{ \AA}$ . L'état singulet est calculé moins stable que le minimum global de  $1.0$  kcal/mol, présentant un mode de coordination de type  $\eta^4, \eta^6, \eta^4$ , dont les distances  $\text{Fe-Fe}$  de  $2.831$  et  $2.833 \text{ \AA}$  et les indices de Wiberg de 0.234 nous montrent la présence d'une liaison simple entre chaque deux atomes de  $\text{Fe}$ . Cette espèce présente un écart énergétique HOMO/LUMO de  $0.80$  eV et des distances  $\text{Fe-C}$  sont de  $2.049$  et  $2.306 \text{ \AA}$  comme il est mentionné dans le Tableau 1.

### 3.2. Les complexes $\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

L'optimisation de la géométrie du complexe  $\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  à l'état singulet (symétrie  $D_{2h}$  et  $C_s$ ) n'a donné qu'un seul état excité. Si bien que on a analysé l'état triplet (symétrie  $C_s$  dérivé de celle  $D_{2h}$ ), par conséquent les longueurs de liaisons Fe-Fe nous montrent l'extension de celles-ci de 2.806 Å à 3.766 Å et à 3.759 Å, ce qui met en évidence une cassure des liaisons métalliques de l'unité  $\text{Fe}_3$ , avec la réduction du mode de coordination qui correspond aux cycles terminaux des ligands de  $\eta^4$  à  $\eta^2$ , qui revient à l'excentrage de l'atome métallique Fe en direction du centre de la liaison C2-C3 ( $\delta = 27\%$ ,  $\theta = 6.5^\circ$ ), qui nous affirme l'affinité du groupe carbonyle à attirer l'atome afin d'établir une liaison Fe-CO et de l'arracher des ligands anthracènes.



**Figure 5:** Structures optimisées des complexes  $\text{Fe}_3(\text{Ant})_2$  et  $(\text{Fe})_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies  $\Delta E$  relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 6** : La densité de spin correspondant à l'état triplet des complexes  $\text{Fe}_3(\text{D}_{2h})\text{-T}$  ( $C_s$ ) et  $\text{Fe}_3(\text{D}_{2h})(\text{CO})_2\text{-T}$  ( $C_s$ ).

#### 4. Les complexes $\text{Ni}_3(\text{Ant})_2$ et $\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

L'optimisation de la géométrie des complexes  $\text{Ni}_3(\text{Ant})_2$  et  $\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  révèle qu'aucune structure ne corresponde à un état stationnaire vue la présence d'une fréquence imaginaire très large calculée, ce qui reflète la stabilité du Ni sans complexation et substitution.

	$Ti_3(Ant)_2$		$Cr_3(Ant)_2$	$Cr_3(CO)_2(Ant)_2$	$Fe_3(Ant)_2$		$Fe_3(CO)_2(Ant)_2$
Isomère	$Ti_3(D_{2h})$ - S	$Ti_3(D_{2h})$ - T	$Cr_3(D_{2h})$ - S	$Cr_3(D_{2h})$ - S	$Fe_3(D_{2h})$ - S	$Fe_3(D_{2h})$ - T	$Fe_3(D_{2h})$ - T
Symétrie	$(D_{2h})$	$(C_s)$	$(C_s)$	$(D_{2h})$	$(C_s)$	$(C_s)$	$(C_s)$
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 0	S = 0	S = 1	S = 1
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.0	6.1	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
$\Delta(HL)$ (eV)	0.63	-	0.05	0.78	0.8	-	-
Hapticity	$\eta^6-\eta^6/\eta^6-\eta^6/\eta^6-\eta^6$	$\eta^6-\eta^6/\eta^6-\eta^6/\eta^6-\eta^6$	$\eta^6-\eta^6/\eta^6-\eta^6/\eta^6-\eta^6$	$\eta^4-\eta^4/\eta^6-\eta^6/\eta^4-\eta^4$	$\eta^4-\eta^4/\eta^6-\eta^6/\eta^4-\eta^4$	$\eta^4-\eta^4/\eta^6-\eta^6/\eta^4-\eta^4$	$\eta^2-\eta^2/\eta^6-\eta^6/\eta^2-\eta^2$
M (1) - C (1)	2.343	2.351	2.178	2.248	2.211	2.197	2.626
M (1) - C (2)	2.368	2.381	2.180	2.203	2.050	2.075	2.135
M (1) - C (3)	2.368	2.381	2.180	2.203	2.050	2.075	2.135
M (1) - C (4)	2.343	2.351	2.178	2.248	2.211	2.197	2.626
M (1) - C (5)	2.483	2.482	2.402	2.792	2.490	2.487	3.144
M (1) - C (6)	2.483	2.482	2.402	2.792	2.490	2.487	3.144
M (1) - C'(1)	2.343	2.355	2.235	2.248	2.219	2.203	2.651
M (1) - C'(2)	2.368	2.379	2.183	2.203	2.049	2.075	2.142
M (1) - C'(3)	2.368	2.379	2.183	2.203	2.049	2.075	2.142
M (1) - C'(4)	2.343	2.355	2.235	2.248	2.219	2.203	2.651
M (1) - C'(5)	2.483	2.488	2.361	2.792	2.494	2.493	3.167
M (1) - C'(6)	2.483	2.488	2.361	2.792	2.494	2.493	3.167
M (2) - C (5)	2.433	2.422	2.292	2.201	2.306	2.310	2.288
M (2) - C (6)	2.433	2.422	2.292	2.201	2.306	2.310	2.288
M (2) - C (7)	2.323	2.340	2.246	2.196	2.189	2.247	2.145
M (2) - C (8)	2.433	2.422	2.370	2.201	2.303	2.305	2.288
M (2) - C (9)	2.433	2.422	2.370	2.201	2.303	2.305	2.288
M (2) - C (10)	2.323	2.340	2.246	2.196	2.189	2.247	2.145
M (2) - C'(5)	2.433	2.423	2.384	2.201	2.305	2.304	2.287
M (2) - C'(6)	2.433	2.423	2.384	2.201	2.305	2.304	2.287
M (2) - C'(7)	2.323	2.343	2.236	2.196	2.188	2.245	2.145
M (2) - C'(8)	2.433	2.426	2.287	2.201	2.306	2.308	2.285
M (2) - C'(9)	2.433	2.426	2.287	2.201	2.306	2.308	2.285
M (2) - C'(10)	2.323	2.343	2.236	2.196	2.188	2.245	2.145
M (3) - C(8)	2.483	2.484	2.374	2.792	2.492	2.491	3.150
M (3) - C(9)	2.483	2.484	2.374	2.792	2.492	2.491	3.150
M (3) - C(11)	2.343	2.352	2.238	2.248	2.212	2.196	2.633
M (3) - C(12)	2.368	2.381	2.190	2.203	2.050	2.075	2.136
M (3) - C(13)	2.368	2.381	2.190	2.203	2.050	2.075	2.136
M (3) - C(14)	2.343	2.352	2.238	2.248	2.212	2.196	2.633
M (3) - C'(8)	2.483	2.483	2.390	2.792	2.493	2.488	3.152
M (3) - C'(9)	2.483	2.483	2.390	2.792	2.493	2.488	3.152
M (3) - C'(11)	2.343	2.352	2.176	2.248	2.210	2.195	2.634
M (3) - C'(12)	2.368	2.382	2.179	2.203	2.050	2.074	2.137
M (3) - C'(13)	2.368	2.382	2.179	2.203	2.050	2.074	2.137
M (3) - C'(14)	2.343	2.352	2.176	2.248	2.210	2.195	2.634
M (1) - M (2)	2.618	2.647	2.618	3.352	2.831	2.806	3.766
M (2) - M (3)	2.618	2.647	2.594	3.352	2.833	2.806	3.759
WBI(M1-M2-M3)	0.777-0.777	0.620-0.617	0.615-0.639	0.182-0.182	0.234-0.234	0.281-0.281	0.137-0.137
S <sup>2</sup>	-	2.02	-	-	-	2.07	2.40
Densité de spin(M1/M2/M3)	-	0.81/0.65/0.81	-	-	-	0.49-0.93-0.48	0.67-1.33-0.66

**Tableau 1:** Les principales données calculées pour les complexes  $Ti_3(Ant)_2$ ,  $Cr_3(Ant)_2$ ,  $Cr_3(Ant)_2(CO)_2$ ,  $Fe_3(Ant)_2$  et  $Fe_3(Ant)_2(CO)_2$ .

# **Les complexes hétérogènes**

**$M_2M'(Ant)_2, M_2M'(CO)_2(Ant)_2$**

## 1. Les complexes de type $(V)_2Ti(Ant)_2$ et $(V)_2Ti(CO)_2(Ant)_2$

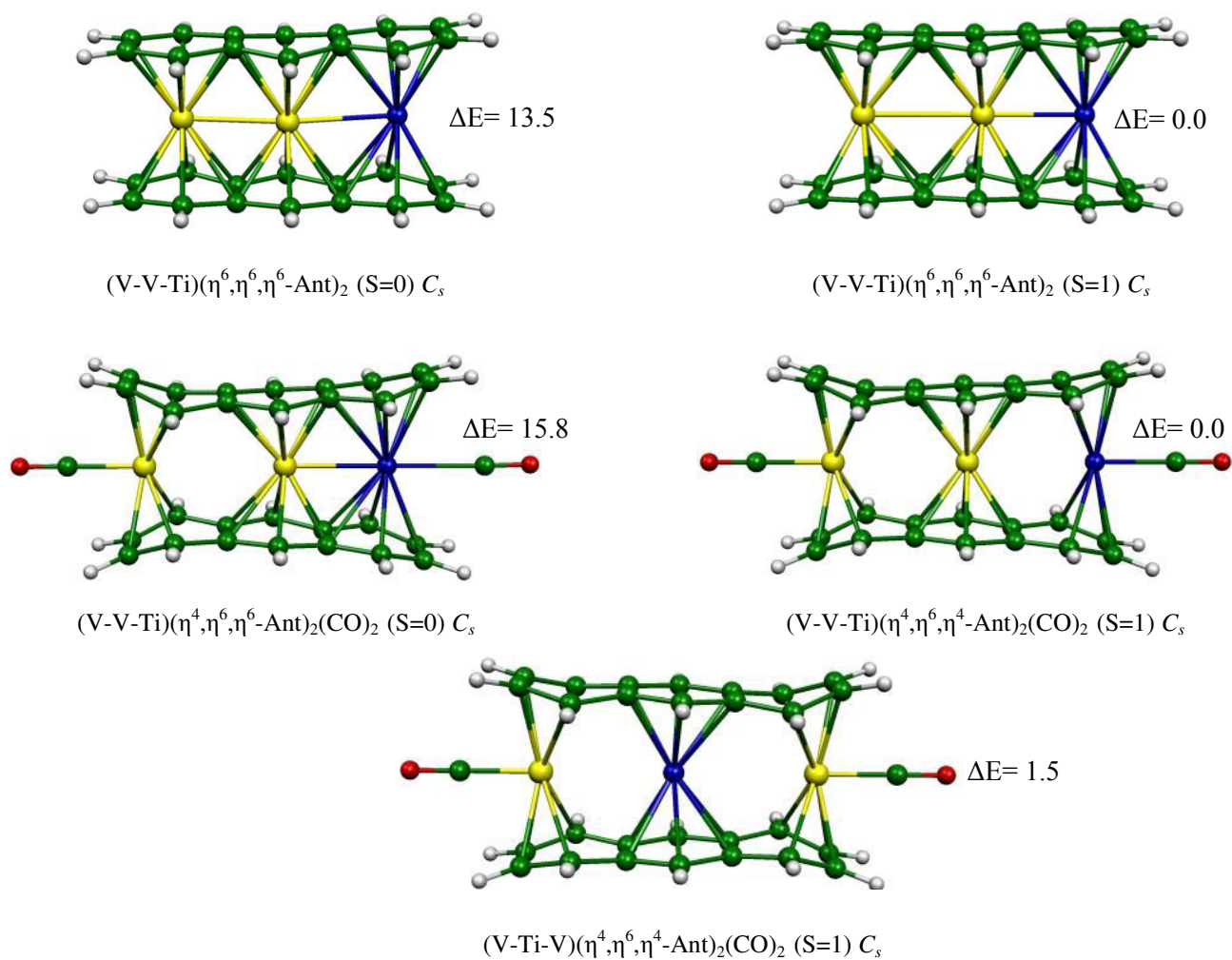
### 1.1. Les complexes $(V)_2Ti(Ant)_2$

Les isomères du vanadium et du titane  $(V)_2Ti(Ant)_2$  ont été optimisés en symétrie  $D_{2h}$  et  $C_{2v}$ . Le composé  $(V-Ti-V)(Ant)_2, S=0$  qui correspond à la symétrie  $D_{2h}$  n'a donné qu'un état excité, ainsi son état triplet a été optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $D_{2h}$  présente une contamination de spin considérable (La contamination de spin calculée  $S^2$  de 2,653 n'est pas comparable à la valeur attendue  $\langle S^2 \rangle = 2.000$ ), donc la symétrie  $D_{2h}$  n'a aucun composé afin de le présenter. Par contre le calcul a montré que la structure  $(V-V-Ti)(Ant)_2$  est plus réelle, où son état triplet est optimisé en symétrie  $C_s$  (dérivé de  $C_{2v}$ ) a été calculé comme étant le minimum global, présentant un mode de coordination parfait  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$ , dont les distances M-C allant de 2.261 à 2.470 Å. Les distances V-V et V-Ti optimisées de 2.876 et 2.464 Å indiquent l'existence d'une liaison triple entre V-Ti (l'indice de Wiberg 1.118), et une liaison simple entre les métaux de même type V-V (l'indice de Wiberg 0.231) conférant une configuration électronique de 18-/18-/14-EVM, sachant que les deux métaux V et Ti adjacents sont des monocations, et l'autre vanadium reste neutre. Tous ces unités métalliques se lient à deux ligands différents d'anthracène l'un est neutre et l'autre dianionique. Les deux électrons célibataires de cet état excité se trouvent délocalisés sur tout le complexe (voir Tableau 1), la Figure 2 montre la distribution de cette densité de spin. Son état singulet se trouve à 13.5 kcal/mol au-dessus, possédant un faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0.21 eV, présentant un mode de coordination de type  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$ , mais avec différents longueurs de liaisons métalliques V-V de 2.552 Å, où la distance ici est plus courte qu'avant, conduisant à une liaison double, la distance V-Ti de 2.659 Å reste toujours comme étant une liaison triple. Les deux centres métalliques terminaux sont des monocations Ti(I) et V(I), ils sont coordonnés aux deux ligands asymétriques, conférant une configuration électronique de 18-/18-/16-EVM pour les métaux V,V et Ti respectivement. Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 2, les structures optimisées sont représentées sur la Figure 1.

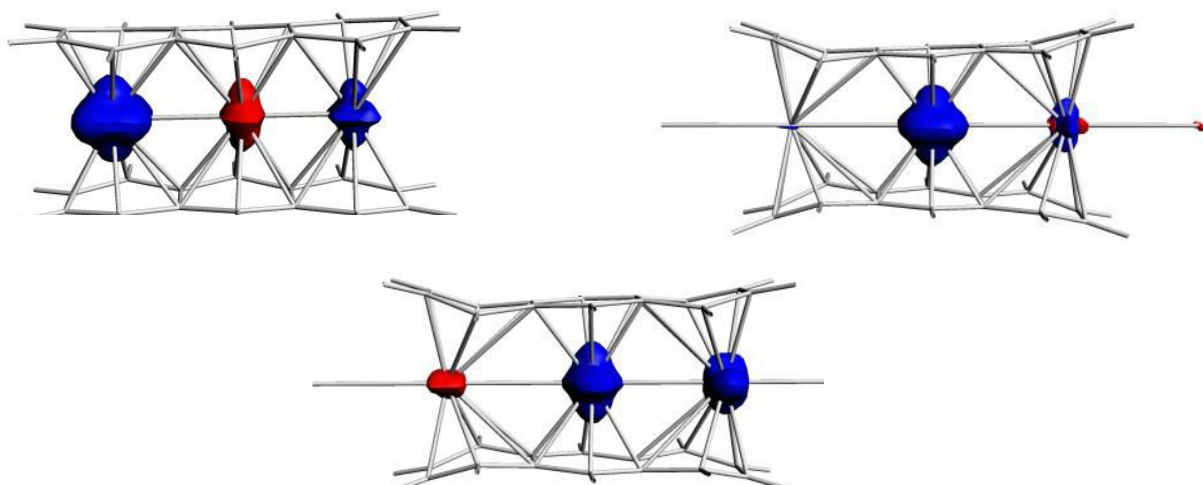
### 1.2. Les complexes $(V)_2Ti(CO)_2(Ant)_2$

L'ajout du groupe carbonyle aux isomères de type  $(V)_2Ti(Ant)_2$  a conduit à des changements structuraux, les structures optimisées sont montrées sur la Figure 1, les principales distances optimisées sont reportées dans le Tableau 2. L'isomère  $(V-V-Ti)(CO)_2(Ant)_2$  qui a été optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $C_{2v}$  dans un état de spin triplet, a été calculé comme étant le complexe le plus stable, présentant le mode de coordination

suivant  $\eta^4, \eta^6, \eta^4$  plutôt que  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$  qui correspond à son homologue sans substitution, dont les longueurs de liaisons V-V et V-Ti deviennent de 3.375 et 3.215 Å, plutôt que 2.876 et 2.464 Å. La distorsion résulte d'un glissement de l'atome V terminal ( $\delta=26\%$ ) vers les atomes externes C(2) et C(3), ce qui montre l'élongation et la cassure des liaisons V-V et V-Ti sous l'effet du CO. Les valeurs de la densité de spin correspondantes à cette espèce sont : 0.09V(1)/1.82V(2) /0.17Ti montrant la localisation des deux électrons non appariés sur le métal V central, conduisant à une configuration électronique de 14-/16-/16-EVM, sachant que les deux vanadiums sont des monocations  $V^+$ , et le Ti est neutre. Tous ces noyaux métalliques se coordonnent à deux ligands différents. L'état singulet (symétrie  $C_s$ ) a été calculé en conséquence moins stable de 15.8 kcal/mol, mais avec un mode de coordination  $\eta^4, \eta^6, \eta^6$ , présentant aussi un faible écart énergétique HOMO/LUMO de 0.24 eV, dans lequel le vanadium attaché au CO présente un glissement ( $\delta=26\%$ ), conduisant à une importante distorsion structurale représentée par la longue distance V...V de 3.517 Å. Ces changements sont dus en fait à l'effet donneur d'électrons à partir des OM du ligand carbonyle et de l'effet rétro-donneur des OM métalliques. Pour cet isomère la méthode de fragmentation nous permet de faire un diagramme correspondant aux interactions entre les métaux et les carbonyles (Figure 3), donnant lieu à une configuration électronique de 16-/18-/18-EVM pour les trois centres V, V, Ti respectivement, correspondant à des monocations de  $Ti^+$  et  $V^+$ . En effet l'optimisation des complexes  $(V-Ti-V)(CO)_2(Ant)_2$  en symétrie  $D_{2h}$  dont l'état de spin singulet ne donne pas des états stationnaires où des fréquences imaginaires sont obtenus, tandis que, l'isomère  $(V-Ti-V)(CO)_2(Ant)_2$  optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $D_{2h}$  dans un état triplet se trouve moins stable que le minimum global de 1.5 kcal/mol, un complexe réel que son homologue sans substitution (aucune contamination de spin), où la densité de spin est localisée (les 2 électrons célibataires) sur les deux centres métalliques adjacents Ti et V (voir le Tableau 2), conférant une architecture électronique de 14-/15-/17-EVM, sachant que le vanadium ayant un nombre d'électrons pair possède une charge positive (monocation  $V^+$ ), le deuxième vanadium est neutre et le  $Ti^+$  est un monocation. Les distances M-C sont synonyme d'un mode de coordination de type  $\eta^4, \eta^6, \eta^4$ , les distances V-Ti et Ti-V de 3.401 et 3.162 Å montrent l'absence d'interactions métalliques. Par conséquent, les isomères de type  $(V)_2Ti(Ant)_2$  et  $(V)_2Ti(CO)_2(Ant)_2$  favorisent l'état dans lequel les métaux ayant l'électronégativité la plus haute sont adjacents, donc on parle de la symétrie  $C_{2v}$ .



**Figure 1:** Structures optimisées des complexes  $(V)_2Ti(Ant)_2$  et  $(V)_2Ti(CO)_2(Ant)_2$ . Les énergies  $\Delta E$  relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 2 :** La densité de spin correspond à l'état triplet des complexes  $(V)_2Ti(C_{2v})-T (C_s)$ ;  $(V)_2Ti(CO)_2(C_{2v})-T (C_s)$ ;  $(V)_2Ti(CO)_2(D_{2h})-T (C_s)$  respectivement.

Isomère	(V) <sub>2</sub> Ti(Ant) <sub>2</sub>			(V) <sub>2</sub> Ti(CO) <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>	
	(V) <sub>2</sub> -Ti(C <sub>2v</sub> )- S	(V) <sub>2</sub> -Ti(C <sub>2v</sub> )- T	(V) <sub>2</sub> -Ti(C <sub>2v</sub> )- S	(V) <sub>2</sub> -Ti(C <sub>2v</sub> )- T	(V) <sub>2</sub> -Ti(D <sub>2h</sub> )- T
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1
ΔE (kcal/mol)	13.5	0.0	15.8	0.0	1.5
Δ(HL) (eV)	0.21	-	0.24	-	-
Hapticity	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup>
V (1) - C (1)	2.280	2.275	2.283	2.303	2.314
V (1) - C (2)	2.291	2.273	2.245	2.257	2.268
V (1) - C (3)	2.291	2.273	2.245	2.257	2.268
V (1) - C (4)	2.280	2.275	2.283	2.303	2.314
V (1) - C (5)	2.366	2.469	2.793	2.808	2.818
V (1) - C (6)	2.366	2.469	2.793	2.808	2.818
V (1) - C'(1)	2.260	2.275	2.282	2.300	2.312
V (1) - C'(2)	2.292	2.276	2.244	2.257	2.265
V (1) - C'(3)	2.292	2.276	2.244	2.257	2.265
V (1) - C'(4)	2.260	2.275	2.282	2.300	2.312
V (1) - C'(5)	2.421	2.470	2.792	2.805	2.817
V (1) - C'(6)	2.421	2.470	2.792	2.805	2.817
V (2) - C (5) /Ti (2) - C(5)	2.452	2.449	2.379	2.316	2.409
V (2) -C (6) /Ti (2) - C(6)	2.452	2.449	2.379	2.316	2.409
V (2) -C (7) /Ti (2) - C(7)	2.312	2.261	2.223	2.264	2.363
V (2) -C (8) /Ti (2) - C(8)	2.463	2.308	2.249	2.319	2.359
V (2) -C (9) /Ti (2) - C(9)	2.463	2.308	2.249	2.319	2.359
V (2) -C (10)/Ti (2) - C(10)	2.312	2.261	2.223	2.264	2.363
V (2) -C'(5) /Ti (2) - C'(5)	2.306	2.452	2.381	2.318	2.408
V (2) -C'(6) /Ti (2) - C'(6)	2.306	2.452	2.381	2.318	2.408
V (2) -C'(7) /Ti (2) - C'(7)	2.234	2.264	2.224	2.264	2.363
V (2) -C'(8) /Ti (2) - C'(8)	2.338	2.308	2.248	2.319	2.360
V (2) -C'(9) /Ti (2) - C'(9)	2.338	2.308	2.248	2.319	2.360
V (2) -C'(10) /Ti (2) - C'(10)	2.234	2.264	2.224	2.264	2.363
Ti (3) -C(8) /V (3) - C(8)	2.450	2.445	2.509	2.847	2.931
Ti (3) -C(9) /V (3) - C(9)	2.450	2.445	2.509	2.847	2.931
Ti (3) -C(11) /V (3) - C(11)	2.346	2.342	2.389	2.455	2.424
Ti (3) -C(12) /V (3) - C(12)	2.390	2.391	2.531	2.377	2.293
Ti (3) -C(13) /V (3) - C(13)	2.390	2.391	2.531	2.377	2.293
Ti (3) -C(14) /V (3) - C(14)	2.346	2.342	2.389	2.455	2.424
Ti (3) -C'(8) /V (3) - C'(8)	2.503	2.447	2.514	2.848	2.931
Ti (3) -C'(9) /V (3) - C'(9)	2.503	2.447	2.514	2.848	2.931
Ti (3) -C'(11) /V (3) - C'(11)	2.331	2.343	2.393	2.455	2.426
Ti (3) -C'(12) /V (3) - C'(12)	2.384	2.390	2.533	2.375	2.295
Ti (3) -C'(13) /V (3) - C'(13)	2.384	2.390	2.533	2.375	2.295
Ti (3) -C'(14) /V (3) - C'(14)	2.331	2.343	2.393	2.455	2.426
M (1) - M (2)	2.552	2.876	3.517	3.375	3.401
M (2) - M (3)	2.659	2.464	2.563	3.215	3.162
WBI(M1...M2...M3)	0.867-0.825	0.231-1.118	0.097-1.090	0.312-0.266	0.293-0.313
S <sup>2</sup>	-	2.34	-	2.40	2.18
Densité de spin (M1/M2/M3)	-	2.04/-0.70/0.81	-	0.09/1.82/0.17	-0.40/1.40/1.08

**Tableau 1 :** Les principales données calculées pour les complexes (V)<sub>2</sub>Ti(Ant)<sub>2</sub> et (V)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

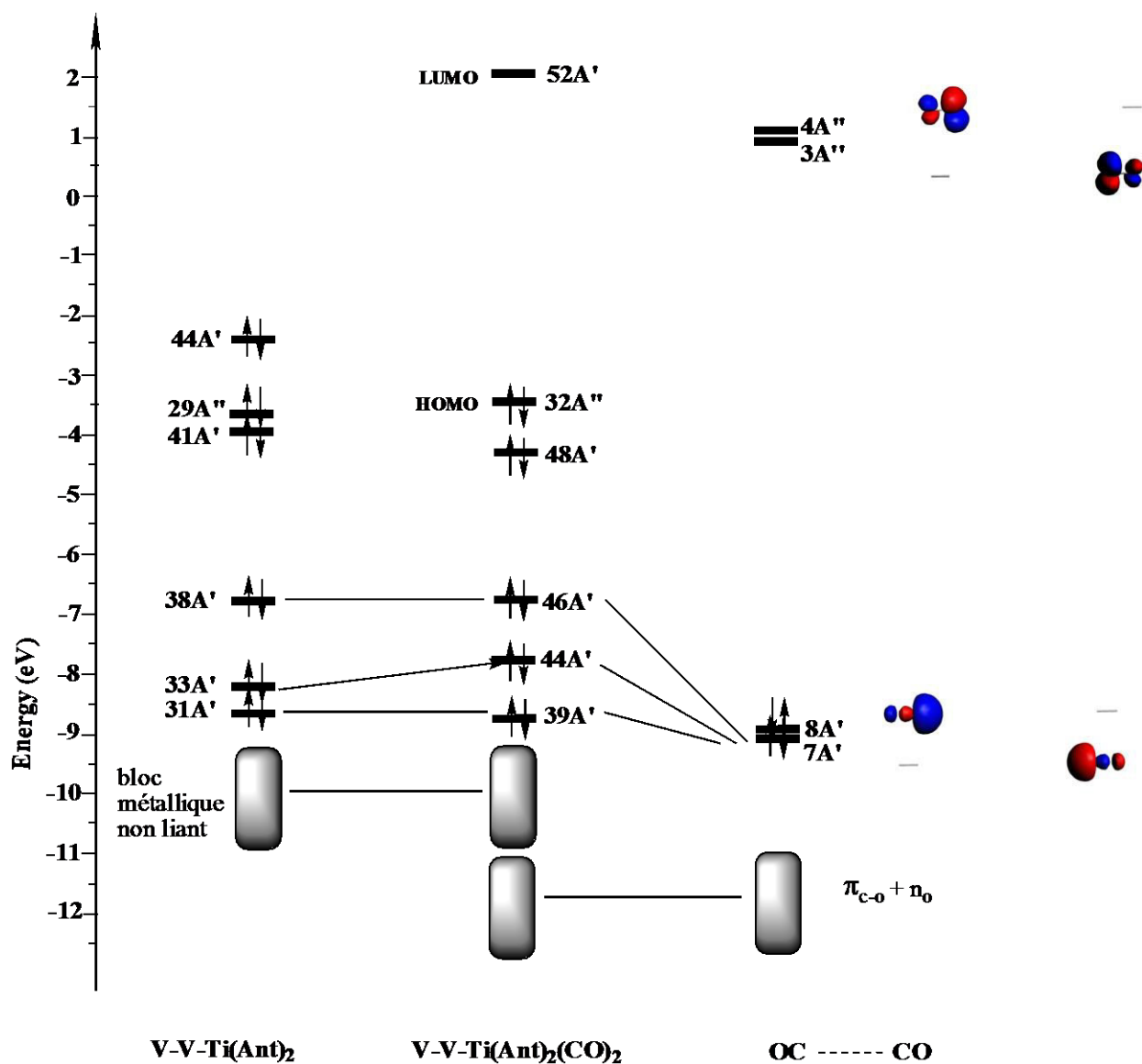


Figure 3 : Diagramme d'interactions orbitaire du complexe (V-V-Ti)(CO)<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>

## 2. Les complexes de type $(V)_2Cr(Ant)_2$ et $(V)_2Cr(CO)_2(Ant)_2$

### 2.1. Les complexes $(V)_2Cr(Ant)_2$

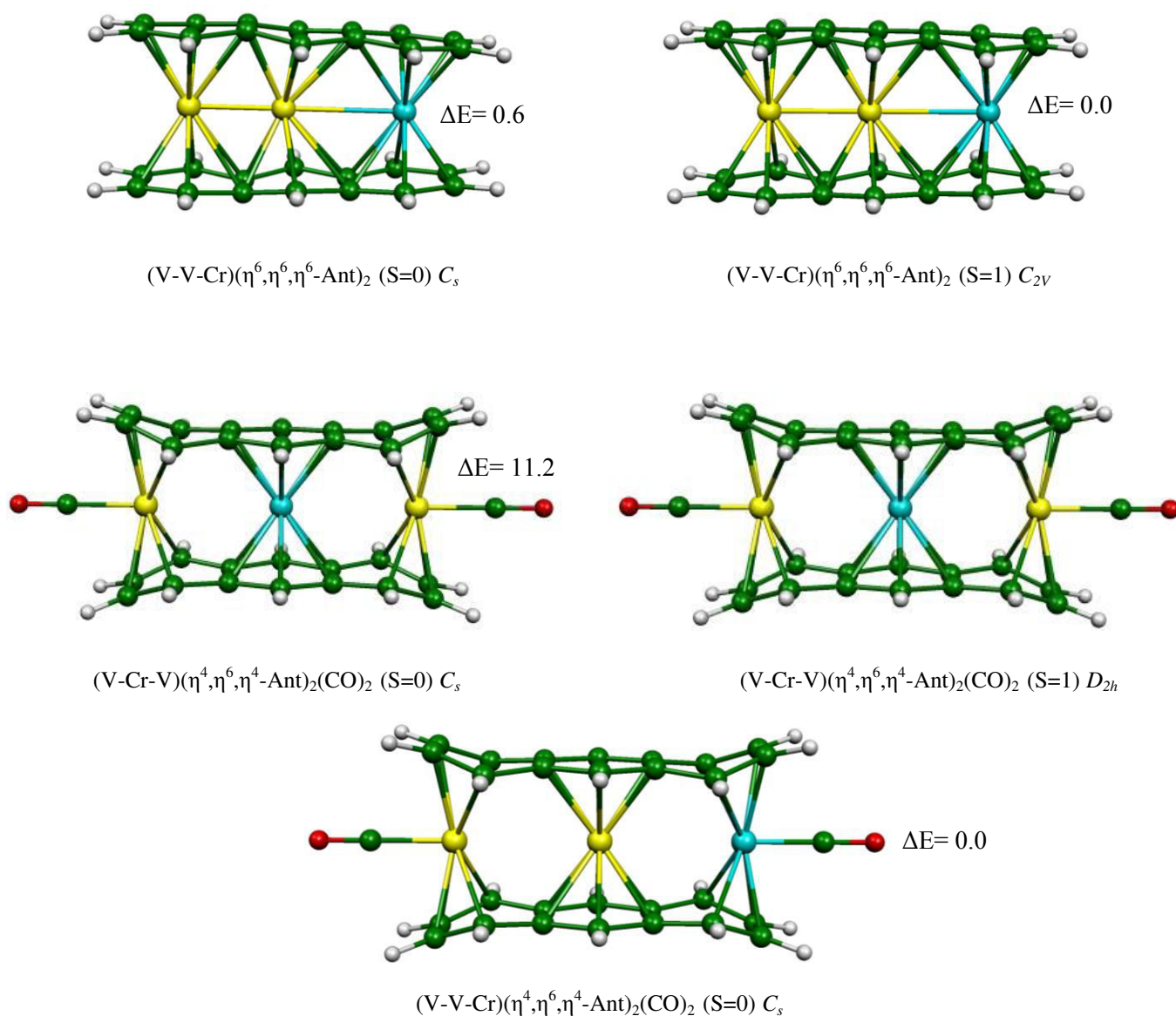
En fait, l'instabilité que nous avons mentionné pour les complexes optimisés en symétrie  $D_{2h}$  de type  $(V)_2Ti(Ant)_2$ , existe aussi pour les isomères de type  $(V)_2Cr(Ant)_2$ , où l'optimisation du complexe  $(V)_2Cr(Ant)_2$  à l'état singulet en symétrie  $D_{2h}$  n'a donné qu'un état excité, plus la géométrie optimisée en symétrie  $C_s$  n'a pas convergé. En revanche les isomères optimisés dans un état triplet en symétries  $D_{2h}$  et  $C_s$  présentent des contaminations de spin (Les valeurs de la contamination de spin calculés  $\langle S^2 \rangle$  de 3,251 et 3.127 ne sont pas comparable à la valeur attendue  $\langle S^2 \rangle = 2.000$ ). Par conséquent, l'optimisation de la géométrie des isomères  $(V-V-Cr)(Ant)_2$  en symétrie  $C_{2v}$  révèle que l'état triplet est le minimum global, présentant un mode de coordination hexacoordonné  $\eta^6$ , dont les distances M-C sont comprises entre 2.149 et 2.435 Å. La structure optimisée schématisée sur la Figure 4, et les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 3. Les distances V-V et V-Cr optimisées de 2.414 et 2.841 Å, sont en accord avec les indices de Wiberg de 0.259 et 0.184 respectivement, mettent en évidence la présence d'une liaison double V-V, et une liaison simple V-Cr, où les centres métalliques font la coordination aux cycles d'anthracènes neutres, donnant lieu ainsi à configuration électronique à 19-/16-/15-EVM, sachant que les deux électrons célibataires sont localisés sur les deux métaux terminaux du complexe, comme le montre la Figure 5. L'état singulet (symétrie  $C_s$ ) a été trouvé moins stable que le minimum global de 0.6 kcal/mol, avec un écart énergétique HOMO/LUMO de 0.38 eV, présentant le mode de coordination  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$ , où les liaisons M-C allant de 2.154 à 2.539 Å. Les principales données structurales correspondantes sont regroupées dans le tableau 2, La structure optimisée schématisée sur la Figure 4. Les longueurs de liaisons métalliques V-V et V-Cr de 2.268 et 2.904 Å (indices de Wiberg 0.262 et 0.187) confirment l'existence d'une double et simple liaison V-V et V-Cr respectivement, conduisant à la configuration électronique suivante 18-/18-/14-EVM pour les trois métaux, dont les deux terminaux sont des monocations et le V central est un espèce neutre.

### 2.2. Les complexes $(V)_2Cr(CO)_2(Ant)_2$

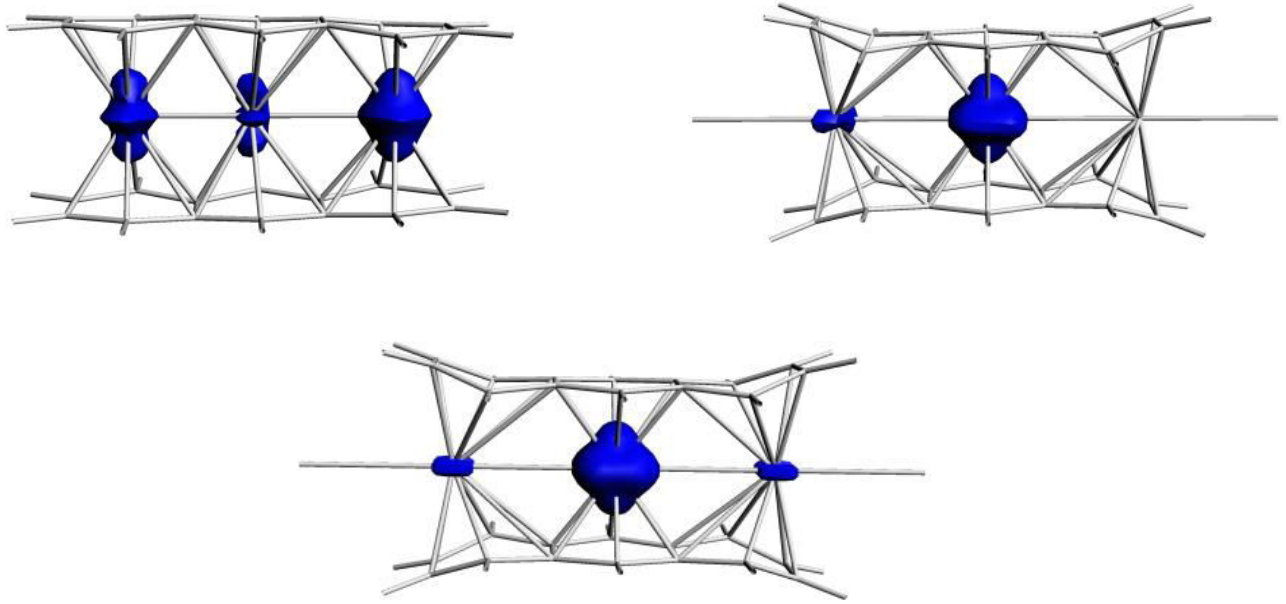
On a vu précédemment que l'introduction d'un groupe carbonyle a provoqué des changements structuraux dans les complexes sandwichs étudiés, on a procédé de la même manière pour les structures de type  $(V)_2Cr(CO)_2(Ant)_2$ , dans laquelle on a trouvé que l'état triplet du complexe  $(V-V-Cr)(CO)_2(Ant)_2$  optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $C_{2v}$  présente l'isomère le plus stable, où on peut constater un excentrage plus marqué de l'atome métallique

V(1) en direction du centre de la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, engendrant ainsi un pliage de  $\theta=25.2^\circ$  du cycle d'anthracène. D'où se crée un mode de coordination de type  $\eta^4$  différent que précédemment de  $\eta^6$ . Un allongement marqué de longueurs des liaisons V-V et V-Cr de 3.326 et 3.310 Å (les indices de Wiberg de 0.18 et 0.03 respectivement) confirme formellement la cassure des liaisons métalliques, donc aucune interaction établie entre les unités métalliques sous l'effet de CO par rapport aux interactions établies pour V-V et V-Cr de 2.414 et 2.841 Å sans coordination au groupe CO, conduisant à une configuration électronique de type 14-/16-/18-EVM, dont les deux électrons non appariés se trouvent localisés sur l'atome de V(I) central (les deux ligands sont asymétriques), comme le montre la Figure 5. L'optimisation de la géométrie ne donne pas un état stationnaire correspond à l'état de spin singulet, soit avec la symétrie  $C_{2v}$  ou  $C_s$ . L'état singulet de l'isomère V-Cr-V(CO)<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> optimisé en symétrie  $C_s$  (dérivé de  $D_{2h}$ ) et son homologue triplet optimisé en symétrie  $D_{2h}$  ont été calculés moins stable que le minimum global de 11.2 et 3.5 kcal/mol respectivement, sachant que l'état singulet présente un écart énergétique HOMO/LUMO très faible de  $4 \cdot 10^{-3}$  eV qui assure l'instabilité de cette structure. Les longueurs de liaisons M-C allant de 2.191 à 2.304 Å. Les atomes métalliques se trouvent coordonnés de façon  $\eta^4, \eta^6, \eta^4$  aux deux ligands asymétriques, conférant une configuration électronique de 14-/18-/16-EVM pour laquelle les deux vanadiums sont des monocations  $V^+$  et le Cr reste neutre. En outre l'état triplet possède le même mode de coordination que celui de l'état singulet, mais présentant la configuration électronique suivante 15-/18-/15-EVM, dont chaque centre métallique reste neutre ainsi les ligands d'anthracène. Les valeurs de la densité de spin indiquent que les deux électrons célibataires se trouvent au milieu du complexe donc on parle de l'atome du Cr.

Une fois de plus, les résultats obtenus montrent la préférence des complexes (V)<sub>2</sub>Cr(Ant)<sub>2</sub> et (V)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> à faire la coordination quand les métaux les moins électro-négatif soient adjacents, synonyme de la symétrie  $C_{2v}$ .



**Figure 4:** Structures optimisées des complexes  $(V)_2Cr(Ant)_2$  et  $(V)_2Cr(CO)_2(Ant)_2$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 5** : La densité de spin correspond à l'état triplet des complexes  $(V)_2Cr(C_{2v})-T$  ;  $(V)_2Cr(CO)_2(C_{2v})-T$  ( $C_s$ ) ;  $(V)_2Cr(CO)_2(D_{2h})-T$  respectivement.

Isomère	(V) <sub>2</sub> Cr(Ant) <sub>2</sub>		(V) <sub>2</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>		
	(V) <sub>2</sub> -Cr(C <sub>2v</sub> )- S	(V) <sub>2</sub> -Cr(C <sub>2v</sub> )- T	(V) <sub>2</sub> -Cr(C <sub>2v</sub> )- T	(V) <sub>2</sub> -Cr(D <sub>2h</sub> )- S	(V) <sub>2</sub> -Cr(D <sub>2h</sub> )- T
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	0.6	0.0	0.0	11.3	3.5
Δ(HL) (eV)	0.38	-	-	4.10 <sup>-3</sup>	-
Hapticity	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup>
V (1) - C (1)	2.309	2.279	2.312	2.300	2.297
V (1) - C (2)	2.302	2.296	2.263	2.275	2.255
V (1) - C (3)	2.302	2.296	2.263	2.275	2.255
V (1) - C (4)	2.309	2.279	2.312	2.300	2.297
V (1) - C (5)	2.472	2.411	2.806	2.761	2.786
V (1) - C (6)	2.472	2.411	2.806	2.761	2.786
V (1) - C'(1)	2.300	2.279	2.306	2.304	2.297
V (1) - C'(2)	2.305	2.296	2.262	2.276	2.255
V (1) - C'(3)	2.305	2.296	2.262	2.276	2.255
V (1) - C'(4)	2.300	2.279	2.306	2.304	2.297
V (1) - C'(5)	2.465	2.411	2.801	2.761	2.786
V (1) - C'(6)	2.465	2.411	2.801	2.761	2.786
V (2) - C (5) / Cr (2) - C(5)	2.259	2.297	2.306	2.248	2.268
V (2) - C (6) / Cr (2) - C(6)	2.259	2.297	2.306	2.248	2.268
V (2) - C (7) / Cr (2) - C(7)	2.248	2.267	2.255	2.191	2.206
V (2) - C (8) / Cr (2) - C(8)	2.539	2.435	2.260	2.249	2.268
V (2) - C (9) / Cr (2) - C(9)	2.539	2.435	2.260	2.249	2.268
V (2) - C (10) / Cr (2) - C(10)	2.248	2.267	2.255	2.191	2.206
V (2) - C'(5) / Cr (2) - C'(5)	2.260	2.297	2.308	2.247	2.268
V (2) - C'(6) / Cr (2) - C'(6)	2.260	2.297	2.308	2.247	2.268
V (2) - C'(7) / Cr (2) - C'(7)	2.246	2.267	2.256	2.191	2.206
V (2) - C'(8) / Cr (2) - C'(8)	2.536	2.435	2.259	2.250	2.268
V (2) - C'(9) / Cr (2) - C'(9)	2.536	2.435	2.259	2.250	2.268
V (2) - C'(10) / Cr (2) - C'(10)	2.246	2.267	2.256	2.191	2.206
Cr (3) - C(8) / V (3) - C(8)	2.338	2.432	2.831	2.762	2.786
Cr (3) - C(9) / V (3) - C(9)	2.338	2.432	2.831	2.762	2.786
Cr (3) - C(11) / V (3) - C(11)	2.208	2.201	2.280	2.300	2.297
Cr (3) - C(12) / V (3) - C(12)	2.154	2.149	2.213	2.276	2.255
Cr (3) - C(13) / V (3) - C(13)	2.154	2.149	2.213	2.276	2.255
Cr (3) - C(14) / V (3) - C(14)	2.208	2.201	2.280	2.300	2.297
Cr (3) - C'(8) / V (3) - C'(8)	2.338	2.432	2.831	2.759	2.786
Cr (3) - C'(9) / V (3) - C'(9)	2.338	2.432	2.831	2.759	2.786
Cr (3) - C'(11) / V (3) - C'(11)	2.207	2.201	2.279	2.300	2.297
Cr (3) - C'(12) / V (3) - C'(12)	2.155	2.149	2.211	2.276	2.255
Cr (3) - C'(13) / V (3) - C'(13)	2.155	2.149	2.211	2.276	2.255
Cr (3) - C'(14) / V (3) - C'(14)	2.207	2.201	2.279	2.300	2.297
M (1) - M (2)	2.268	2.414	3.326	3.273	3.302
M (2) - M (3)	2.904	2.841	3.310	3.274	3.302
WBI(M1...M2...M3)	0.262-0.187	0.259-0.184	0.180-0.03	0.378-0.378	0.269-0.269
S <sup>2</sup>	-	2.05	2.06	-	2.09
Densité de spin (M1/M2/M3)	-	0.91/0.45/1.16	0.28/1.94/0.05	-	1.83/-1.21/1.83

**Tableau 2:** Les principales données calculées pour les complexes (V)<sub>2</sub>Cr(Ant)<sub>2</sub> et (V)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

### 3. Les complexes de type $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

#### 3.1. Les complexes $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$

La structure moléculaire du complexe hypothétique  $(\text{Mn-Cr-Mn})(\text{Ant})_2$  a été optimisée en symétrie  $C_s$  dérivé de la symétrie  $D_{2h}$  dont l'état de spin est triplet, présentant le minimum global. Le mode de coordination pour ce complexe est de type  $\eta^{4/6}, \eta^{6/6}, \eta^{6/4}$ , la structure optimisée est représentée sur la Figure 6, les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 4. Le moyen de liaisons M-C est de 2.095 Å. Selon les distances métalliques optimisées Mn-Cr, Cr-Mn de 2.705 et 2.695 Å, et les indices de Wiberg correspondants de 0.332 et 0.347 respectivement, une liaison simple s'établit entre chaque Mn-Cr, une configuration électronique de 18-/18-/16-EVM se révèle pour les trois métaux, où on trouve le métal central présente un cation bivalent Cr(II), et les deux métaux terminaux de Mn(0) sont neutres. Les trois entités métalliques sont coordonnées aux deux ligands dont l'un est neutre et l'autre dianionique. Les valeurs de la densité de spin montrent que les deux électrons célibataires sont localisés sur l'atome du Chrome Cr(II) (Figure 7). Le faible écart énergétique HOMO/LUMO de 0.15eV donne une idée sur l'instabilité relative de l'état singlet ( $C_s$  dérivé de  $D_{2h}$ ). Son homologue de l'état triplet est obtenu moins stable que le minimum global de 15.1 Kcal/mol et adopte un mode de coordination  $\eta^6, \eta^6, \eta^6$ , la structure optimisée est représentée sur la Figure 6, les principales données structurales correspondantes sont regroupées dans le tableau 4.

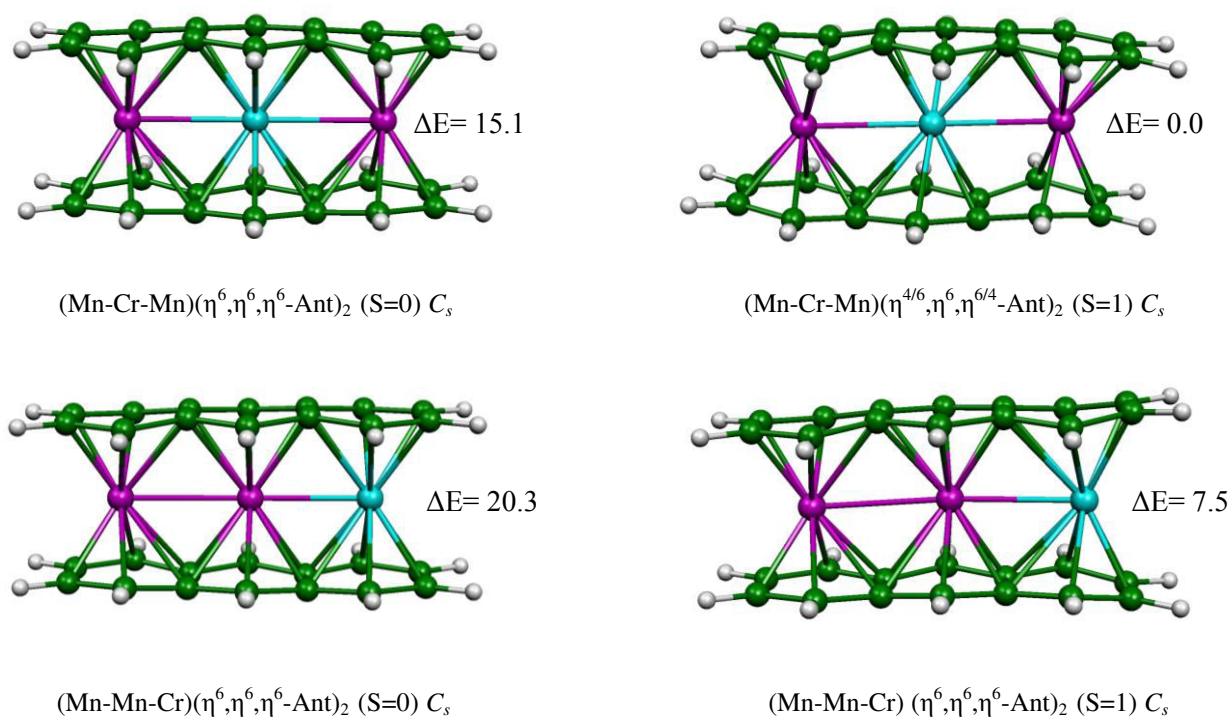
Les états singlet et triplet de complexe  $(\text{Mn-Mn-Cr})(\text{Ant})_2$ , ont été optimisés en symétrie  $C_s$  dérivé de  $C_{2v}$ , où ils se trouvent moins stables que le minimum global de 20.3 et 7.5 kcal/mol respectivement, les structures optimisées sont représentées sur la Figure 6, et les principales données structurales correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 4. L'état singlet présente un très faible écart énergétique HOMO/LUMO de 0.08eV, les distances M-C allant de 2.106 à 2.411 Å, conduisant à un mode de coordination hexacoordonné. Les longueurs de liaisons Mn-Mn et Mn-Cr de 2.760 et 2.545 Å respectivement, plus les OM montrent l'existence d'une liaison simple Mn-Mn et une liaison double Mn-Cr (indices de Wiberg 0.220-0.772), conférant une configuration électronique parfaite (couche fermée) de 18/18/18 EVM, où le métal central de Mn présente une forme cationique Mn(II). Dans l'état triplet, le mode de coordination reste le même mais la liaison double précédente de Mn-Cr a été transformée à une liaison simple, ceci est témoigné avec le glissement de l'atome du Cr (I) vers les atomes C13-C12( $\delta=16\%$ ). Pour cet état excité selon la densité de spin les électrons célibataires sont localisés sur le métal du Cr (Figure 7). Les trois noyaux métalliques sont

coordonnés aux deux ligands asymétriques (neutre et dianionique), où les deux métaux terminaux adjacents Mn-Cr sont des monocations Mn(I) et Cr(I), conférant la configuration électronique suivante 18-/18-/16-EVM.

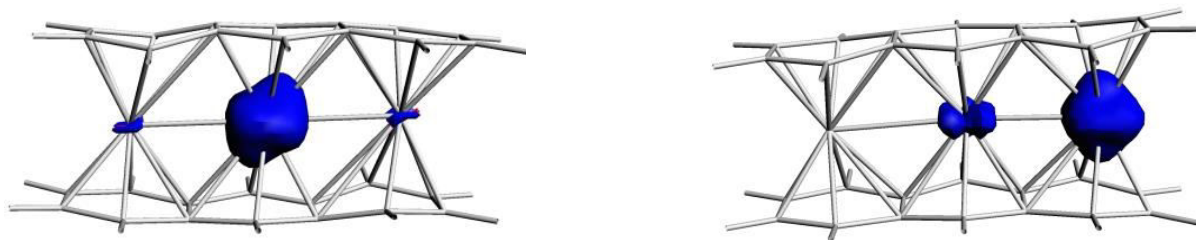
### 3.2. Les complexes $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

D'après l'optimisation de la géométrie des complexes  $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , l'addition de groupe CO sur les complexes  $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$  n'a donné aucun complexe stable, le calcul des fréquences des modes normaux de vibration donne des valeurs imaginaires pour tous les complexes qui sont optimisés en symétrie  $C_s$  dérivé de celles  $D_{2h}$  et  $C_{2v}$  respectivement (313.5i(S=0), 96.5i(S=1), 124.1i(S=0) et 106.8i(S=1)). Donc le mélange  $(\text{Mn})_2\text{Cr}$  ne favorise pas l'interaction avec le groupe carbonyle qui le rend instable et irréal.

Les complexes sandwichs de cette gamme  $(\text{Mn})_2\text{Cr}$  favorisent l'état où le métal le moins électro-négatif se trouve au centre du composé donc c'est la symétrie  $D_{2h}$ .



**Figure 6:** Structures optimisées des complexes  $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 7** : La densité de spin correspond à l'état triplet des complexes  $(\text{Mn})_2\text{Cr}(D_{2h})\text{-T}$  ( $C_s$ ) et  $(\text{Mn})_2\text{Cr}(C_{2v})\text{-T}$  ( $C_s$ ) .

(Mn) <sub>2</sub> Cr(Ant) <sub>2</sub>				
Isomère	Mn <sub>2</sub> Cr(C <sub>2v</sub> )-S	Mn <sub>2</sub> Cr(C <sub>2v</sub> )-T	Mn <sub>2</sub> Cr(D <sub>2h</sub> )-S	Mn <sub>2</sub> Cr(D <sub>2h</sub> )-T
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	20.3	7.5	15.1	0.0
Δ(HL) (eV)	0.09	-	0.15	-
Hapticity	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>	η <sup>4</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> /η <sup>6</sup> -η <sup>4</sup>
Mn (1) - C (1)	2.165	2.157	2.168	2.191
Mn (1) - C (2)	2.106	2.103	2.125	2.113
Mn (1) - C (3)	2.106	2.103	2.125	2.113
Mn (1) - C (4)	2.165	2.157	2.168	2.191
Mn (1) - C (5)	2.411	2.435	2.426	2.680
Mn (1) - C (6)	2.411	2.435	2.426	2.680
Mn (1) - C'(1)	2.161	2.157	2.172	2.154
Mn (1) - C'(2)	2.109	2.096	2.122	2.127
Mn (1) - C'(3)	2.109	2.096	2.122	2.127
Mn (1) - C'(4)	2.161	2.157	2.172	2.154
Mn (1) - C'(5)	2.403	2.326	2.437	2.226
Mn (1) - C'(6)	2.403	2.326	2.437	2.226
Mn (2) - C (5) / Cr (2) - C(5)	2.330	2.319	2.325	2.215
Mn (2) - C (6) / Cr (2) - C(6)	2.330	2.319	2.325	2.215
Mn (2) - C (7) / Cr (2) - C(7)	2.207	2.202	2.257	2.264
Mn (2) - C (8) / Cr (2) - C(8)	2.306	2.194	2.321	2.512
Mn (2) - C (9) / Cr (2) - C(9)	2.306	2.194	2.221	2.512
Mn (2)-C (10) / Cr (2) - C(10)	2.207	2.202	2.257	2.264
Mn (2) - C'(5) / Cr (2) - C'(5)	2.338	2.420	2.318	2.517
Mn (2) - C'(6) / Cr (2) - C'(6)	2.338	2.420	2.318	2.517
Mn (2) - C'(7) / Cr (2) - C'(7)	2.208	2.199	2.258	2.259
Mn (2) - C'(8) / Cr (2) - C'(8)	2.296	2.241	2.323	2.208
Mn (2) - C'(9) / Cr (2) - C'(9)	2.296	2.241	2.323	2.208
Mn (2) - C'(10) / Cr (2) - C'(10)	2.208	2.199	2.258	2.259
Cr (3) -C(8) / Mn (3) - C(8)	2.369	2.526	2.432	2.228
Cr (3) -C(9) / Mn (3) - C(9)	2.369	2.526	2.432	2.228
Cr (3) -C(11) / Mn (3) - C(11)	2.228	2.213	2.168	2.156
Cr (3) -C(12) / Mn (3) - C(12)	2.214	2.195	2.125	2.128
Cr (3) -C(13) / Mn (3) - C(13)	2.214	2.195	2.125	2.128
Cr (3) -C(14) / Mn (3) - C(14)	2.228	2.213	2.168	2.156
Cr (3) -C'(8) / Mn (3) - C'(8)	2.376	2.484	2.430	2.686
Cr (3) -C'(9) / Mn (3) - C'(9)	2.376	2.484	2.430	2.686
Cr (3) -C'(11) / Mn (3) - C'(11)	2.225	2.213	2.168	2.189
Cr (3) -C'(12) / Mn (3) - C'(12)	2.211	2.201	2.125	2.114
Cr (3) -C'(13) / Mn (3) - C'(13)	2.211	2.201	2.125	2.114
Cr (3) -C'(14) / Mn (3) - C'(14)	2.225	2.213	2.168	2.189
M (1) - M (2)	2.760	2.819	2.695	2.705
M (2) - M (3)	2.545	2.725	2.694	2.695
WBI(M1...M2...M3)	0.772-0.220	0.525-0.216	0.490-0.491	0.332-0.347
S <sup>2</sup>	-	2.12	-	2.09
Densité de spin (M1/M2/M3)	-	-0.05/0.515/2.05	-	0.03/2.23/0.05

**Tableau 3:** les principales données calculées pour les complexes (Mn)<sub>2</sub>Cr(Ant)<sub>2</sub>.

## 4. Les complexes de type $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

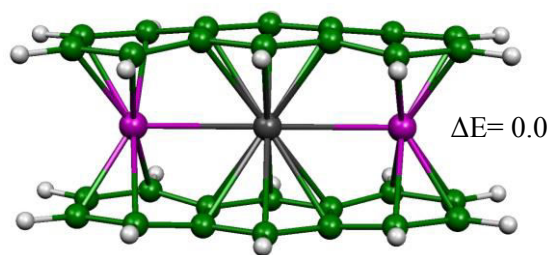
### 4.1. Les complexes $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$

Seulement deux structures à l'état triplet ont été caractérisés en tant que minimums de l'énergie, où le complexe  $(\text{Mn-Fe-Mn})(\text{Ant})_2$  optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $D_{2h}$  a été trouvé comme étant le minimum global. Dans ce cas les métaux Mn et Fe sont coordonnés d'une façon  $\eta^4, \eta^6, \eta^4$  aux ligands d'anthracène, les principales données calculées sont résumées dans le Tableau 5, et la structure optimisée est représentée sur la Figure 8. Les distances Mn-Fe optimisées de 2.674 et 2.673 Å sont appropriées pour pouvoir dire qu'il existe une liaison simple entre chaque métal de type Mn et Fe, ainsi les mêmes valeurs de Wiberg de 0.30 confirment l'existence de cette interaction. Le mode de coordination plus les interactions métalliques conférant les métaux d'avoir la configuration électronique (couche fermée) suivante 18-/18-/18-EVM, avec la distribution des deux électrons non appariés sur le métal cationique bivalent du Fe(II) comme l'indiquent les valeurs de la densité de spin (voir Tableau 5). Le deuxième complexe  $(\text{Mn-Mn-Fe})(\text{Ant})_2$  qui est optimisé en symétrie  $C_s$  dérivé de  $C_{2v}$  a été trouvé moins stable que l'état fondamental de 5.8 kcal/mol, mais dans ce cas les métaux sont coordonnés de façon  $\eta^6, \eta^6, \eta^4$  aux ligands. Les distances optimisées Mn-Mn de 2.872 Å et Mn-Fe de 2.609 Å suggèrent la formation d'une liaison simple entre Mn-Mn et Mn-Fe, les indices de Wiberg de 0.317 et 0.298 confirment cette formation. Par conséquent la configuration électronique est 18-/18-/18-EVM pour les trois centres métalliques Mn(0), Mn(I) et Fe(I) respectivement, coordonnés aux deux ligands asymétriques d'anthracène. Les deux électrons célibataires sont localisés sur l'atome central du Mn comme le montre la Figure 9. Les principales données structurales correspondantes sont regroupées dans le Tableau 5, la structure optimisée est schématisée sur la Figure 8.

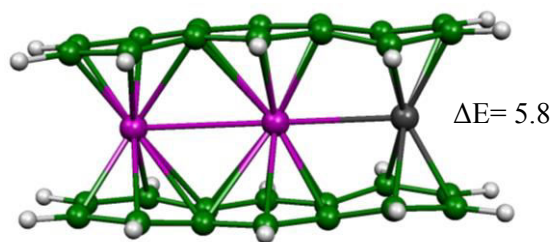
De ce fait les complexes  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$  ont tendance d'être plus stables quand le métal le plus électro-négatif se trouve au centre (symétrie  $D_{2h}$ ).

### 4.2. Les complexes $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

L'optimisation de la géométrie des structures  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  en symétries  $D_{2h}$  et  $C_{2v}$  avec les états de spin singulet et triplet ne donne pas des états stationnaires où des fréquences imaginaires sont obtenues.

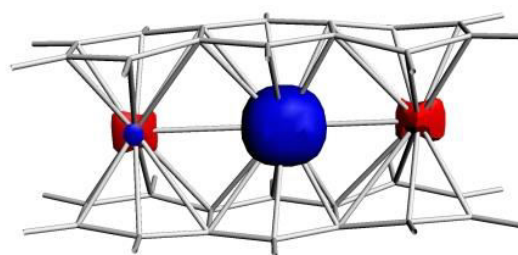
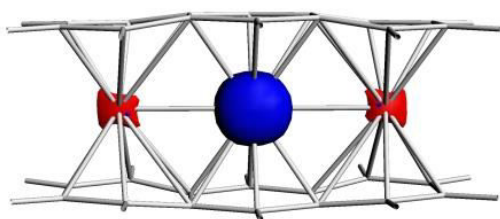


$(\text{Mn-Fe-Mn})(\eta^4, \eta^6, \eta^4\text{-Ant})_2$  ( $S=1$ )  $C_s$



$(\text{Mn-Mn-Fe})(\eta^6, \eta^6, \eta^4\text{-Ant})_2$  ( $S=1$ )  $C_s$

**Figure 8:** Structures optimisées des complexes  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$  et  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 9 :** La densité de spin correspond à l'état triplet des complexes  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(D_{2h})\text{-T}$  ( $C_s$ ) et  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(C_{2v})\text{-T}$  ( $C_s$ ) respectivement.

## 5. Les complexes de type $(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ plus les complexes $(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Ant})_2$ et $(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$

Les différents isomères obtenus ne sont pas identifiés comme étant des minimums de l'énergie par l'intermédiaire de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

	(Mn) <sub>2</sub> Fe(Ant) <sub>2</sub>	
Isomère	Mn <sub>2</sub> Fe(C <sub>2v</sub> )- T	Mn <sub>2</sub> Fe(D <sub>2h</sub> )- T
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )
Spin	S = 1	S = 1
ΔE (kcal/mol)	5.8	0.0
Δ(HL) (eV)	-	-
Hapticity	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> / η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> / η <sup>4</sup> -η <sup>4</sup>	η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> / η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup> / η <sup>6</sup> -η <sup>6</sup>
Mn (1) - C (1)	2.177	2.192
Mn (1) - C (2)	2.113	2.103
Mn (1) - C (3)	2.113	2.103
Mn (1) - C (4)	2.177	2.192
Mn (1) - C (5)	2.435	2.416
Mn (1) - C (6)	2.435	2.416
Mn (1) - C'(1)	2.181	2.190
Mn (1) - C'(2)	2.111	2.106
Mn (1) - C'(3)	2.111	2.106
Mn (1) - C'(4)	2.181	2.190
Mn (1) - C'(5)	2.444	2.414
Mn (1) - C'(6)	2.444	2.414
Mn (2) - C (5) / Fe (2) - C(5)	2.349	2.499
Mn (2) - C (6) / Fe (2) - C(6)	2.349	2.499
Mn (2) - C (7) / Fe (2) - C(7)	2.309	2.328
Mn (2) - C (8) / Fe (2) - C(8)	2.340	2.217
Mn (2) - C (9) / Fe (2) - C(9)	2.340	2.217
Mn (2)-C (10) / Fe (2) - C(10)	2.309	2.328
Mn (2) - C'(5) / Fe (2) - C'(5)	2.340	2.507
Mn (2) - C'(6) / Fe (2) - C'(6)	2.340	2.507
Mn (2) - C'(7) / Fe (2) - C'(7)	2.308	2.331
Mn (2) - C'(8) / Fe (2) - C'(8)	2.348	2.213
Mn (2) - C'(9) / Fe (2) - C'(9)	2.348	2.213
Mn (2) - C'(10) / Fe (2) - C'(10)	2.308	2.331
Fe (3) -C(8) / Mn (3) - C(8)	2.443	2.566
Fe (3) -C(9) / Mn (3) - C(9)	2.443	2.566
Fe (3) -C(11) / Mn (3) - C(11)	2.178	2.134
Fe (3) -C(12) / Mn (3) - C(12)	2.113	2.094
Fe (3) -C(13) / Mn (3) - C(13)	2.113	2.094
Fe (3) -C(14) / Mn (3) - C(14)	2.178	2.134
Fe (3) -C'(8) / Mn (3) - C'(8)	2.435	2.574
Fe (3) -C'(9) / Mn (3) - C'(9)	2.435	2.574
Fe (3) -C'(11) / Mn (3) - C'(11)	2.178	2.135
Fe (3) -C'(12) / Mn (3) - C'(12)	2.115	2.092
Fe (3) -C'(13) / Mn (3) - C'(13)	2.115	2.092
Fe (3) -C'(14) / Mn (3) - C'(14)	2.178	2.135
M (1) - M (2)	2.674	2.872
M (2) - M (3)	2.673	2.609
WBI(M1...M2...M3)	0.303-0.304	0.317-0.298
S <sup>2</sup>	2.30	2.26
Densité de spin (M1/M2/M3)	-0.01/2.30/-0.22	-0.04/2.22/-0.04

**Tableau 4:** Les principales données calculées pour les complexes (Mn)<sub>2</sub>Fe(Ant)<sub>2</sub>.

## 6. Conclusion

Les calculs théoriques effectués sur les complexes hypothétiques trimétalliques homogènes de type  $Ti_3(Ant)_2$ ,  $Cr_3(Ant)_2$  et  $Fe_3(Ant)_2$  coordonnés au ligand carbonyle CO montrent que la substitution entraîne une déstabilisation de ces complexes soit en cassant les liaisons métalliques M-M soit en rendant le complexe irréel, cette instabilité est attribuée essentiellement à l'effet du groupe substitué CO. Les complexes trimétalliques homogènes à base du Ni ne montrent aucune coordination entre le métal et le ligand organique.

Notre étude a montré que la majorité des complexes trimétalliques hétérogènes favorise la symétrie  $C_{2v}$  qui sont les suivants:  $(V)_2Ti(Ant)_2$  et  $(V)_2Ti(CO)_2(Ant)_2$  plus  $(V)_2Cr(Ant)_2$  et  $(V)_2Cr(CO)_2(Ant)_2$ , en revanche le reste des complexes sont favorisés dans le cas où les métaux de même type sont séparés et non pas adjacents c'est la symétrie  $D_{2h}$   $(Mn)_2Cr(Ant)_2$  et  $(Mn)_2Fe(Ant)_2$ , il est intéressant de mentionner que les complexes de type  $(Co)_2Fe(Ant)_2$  et  $(Co)_2Fe(CO)_2(Ant)_2$  plus les complexes  $(Co)_2Ni(Ant)_2$  et  $(Co)_2Ni(CO)_2(Ant)_2$  ne correspondent pas à des états stationnaires.

## Références:

- [1] Eckhard Bill, Eberhard Bothe, Thomas Weyhermüller, and Karl Wieghardt. Molecular and Electronic Structures of Bis(pyridine-2,6-diimine)metal Complexes  $[ML_2](PF_6)_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ; M) Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Inorg. Chem.* 2000, 39, 2936-2947.
- [2] John F. Berry, F. Albert Cotton, Lee M. Daniels, Carlos Murillo, and Xiaoping Wang. Oxidation of  $Ni_3(dpa)_4Cl_2$  and  $Cu_3(dpa)_4Cl_2$ : Nickel–Nickel Bonding Interaction, but No Copper–Copper Bonds. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 2418-2427. Influence of Low-Symmetry Distortions on Electron Transport through Metal Atom Chains : When Is a Molecular Wire Really “Broken”? *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12590–12599.
- [3] Pascal Kiehl, Marie-Madeleine Rohmer, and Marc Benard. Electron Delocalization in Nickel Metallic Wires: A DFT Investigation of  $Ni_3(dpa)_4Cl_2$  and  $[Ni_3(dpa)_4]^{3+}$  (dpa) Dipyritylamide) and Extension to Higher Nuclearity Chains. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 3151-3158
- [4] Tetsuro Murahashi, Yutaka Higuchi, Tetsuya Katoh, and Hideo Kurosawa Photoinduced Face-Inversion of Conjugated Tetraene Ligands on a Pd-Pd-Pd Moiety. *J. AM. CHEM. SOC.* 2002, 124, 14288-14289.
- [5] Yasuki Tatsumi, Tomoki Naga, Hiromitsu Nakashima, Tetsuro Murahashi and Hideo Kurosawa. Stepwise growth of polypalladium chains in 1,4-diphenyl-1,3-butadiene sandwich complexes. *Chem. Commun.*, 2004, 1430-1431.

# **Chapitre IV**

**Etude des propriétés d'oxydo-réduction sur des  
complexes de type**

**$M_2Cp_2(Ant)$  (M = Fe, Ru)**

## 1. Introduction

Les matériaux moléculaires magnétiques sont synthétisés par les chimistes à partir de molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leurs structures un ou plusieurs électrons non appariés. Certaines propriétés découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre les électrons non appariés. La compréhension du comportement magnétique d'un composé repose sur l'étude des interactions qui existent entre les différents électrons non appariés [1-2].

Déjà dans l'antiquité, la magnétite (la structure spinelle de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et ses propriétés remarquables étaient connues. Aujourd'hui, le magnétisme est l'un des enjeux essentiels de la recherche, particulièrement pour le stockage de données. Bien que les conséquences du magnétisme soient macroscopiques, par contre au niveau microscopique, les mécanismes sous-jacents sont complexes.

Sur le plan macroscopique, c'est le comportement de l'aimantation qui va caractériser le comportement magnétique du matériau. L'aimantation est la somme des moments magnétiques à l'échelle mésoscopique.

## 2. Considérations générales sur le magnétisme

### 2.1. Grandeurs caractéristiques

En termes de magnétisme, les matériaux sont principalement caractérisés par leur susceptibilité magnétique [1], c'est-à-dire leur capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe. Pour une mole de matière,

$$\chi_{\mathbf{M}} = \partial \vec{M} / \partial \vec{H} \quad (1.1)$$

avec  $\chi_{\mathbf{M}}$ , la susceptibilité magnétique molaire (décrite par un tenseur symétrique d'ordre 2),  $\vec{M}$ , l'aimantation (décrite par un vecteur) et  $H \rightarrow$ , un champ magnétique externe (décrit par un tenseur axial). Etant symétrique, le tenseur  $\chi_{\mathbf{M}}$  est diagonalisable et peut donc s'écrire :

$$\chi_{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} \chi_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, où l'aimantation est invariante avec la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué,  $\chi_{XX} = \chi_{YY} = \chi_{ZZ}$ . La susceptibilité

magnétique est alors décrite par un scalaire. Dans le cas d'un matériau anisotrope, l'intensité de l'aimantation dépend cette fois de la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué et  $\chi_{xx} \neq \chi_{yy} \neq \chi_{zz}$ .

## 2.2. Les différents comportements magnétiques de la matière

Les propriétés magnétiques des matériaux sont d'origine presque purement électronique et résultent de la contribution de deux phénomènes : le diamagnétisme et le paramagnétisme.

Le diamagnétisme est présent dans tous les matériaux. Il provient du phénomène d'induction associé au mouvement des électrons dans un champ magnétique. A l'échelle macroscopique, cette contribution est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et indépendante de la température, notée  $\chi^D$ .

Le paramagnétisme n'est quant à lui présent que dans les matériaux contenant des atomes ou des molécules avec un moment magnétique  $\vec{\mu}$  non nul. Ce moment engendre en effet l'apparition d'un champ magnétique non nul dans l'environnement de ces atomes ou molécules leur permettant ainsi d'interagir soit avec un champ magnétique externe, soit avec le moment magnétique des atomes ou molécules voisins. En présence d'un champ magnétique externe les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ, conduisant à l'apparition d'une aimantation macroscopique dans le matériau. En l'absence d'un tel champ et en fonction de la force des interactions des moments magnétiques entre eux, trois types de comportements macroscopiques peuvent être observés (schéma 1):

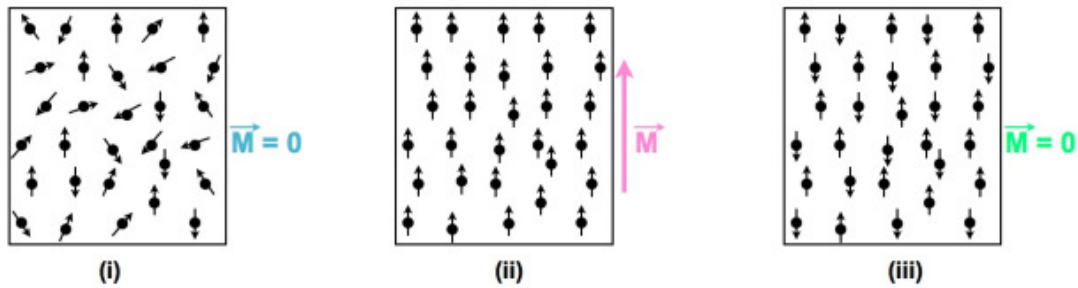
(i) Si les interactions entre moments magnétiques sont faibles par rapport à l'agitation thermique dans le matériau ( $\approx k_B T$ ), les moments magnétiques microscopiques s'orientent de façon aléatoire.

Le matériau est alors dit paramagnétique (schéma.1.i) et possède une aimantation nulle en champ nul, puisque statistiquement, tous les moments magnétiques microscopiques se compensent.

(ii) Si les interactions entre moments magnétiques sont par contre plus fortes que l'agitation thermique ( $\approx k_B T$ ), les moments magnétiques microscopiques ont plutôt tendance à s'organiser les uns par rapport aux autres :

(a) S'ils s'alignent parallèlement, le matériau est dit ferromagnétique (schéma.1.ii) et possède alors une aimantation non nulle en champ nul, correspondant à la résultante des moments magnétiques microscopiques. La température qui caractérise le passage d'un comportement ferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Curie.

(b) Si par contre ils s'alignent antiparallèlement, le matériau est dit antiferromagnétique (schéma.1.iii), et possède cette fois une aimantation nulle en champ nul, du fait de la compensation exacte des moments magnétiques microscopiques. Par analogie à la température de Curie, la température qui caractérise le passage d'un comportement antiferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Néel.



**Schéma 1:** Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique (i), ferromagnétique (ii) et antiferromagnétique (iii).

A l'échelle macroscopique, le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive, notée  $\chi^P$ . De plus, pour un matériau ferromagnétique,  $\chi MT$  croît lorsque la température diminue ; pour un matériau antiferromagnétique,  $\chi MT$  décroît lorsque la température diminue; et pour un matériau paramagnétique,  $\chi MT$  est tout simplement indépendant de la température. Finalement, la susceptibilité magnétique molaire d'un échantillon est donnée par la somme des deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (1.3)$$

#### 4. Les propriétés antiferromagnétiques des complexes $M_2Cp_2(\text{Ant})$ , ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ )

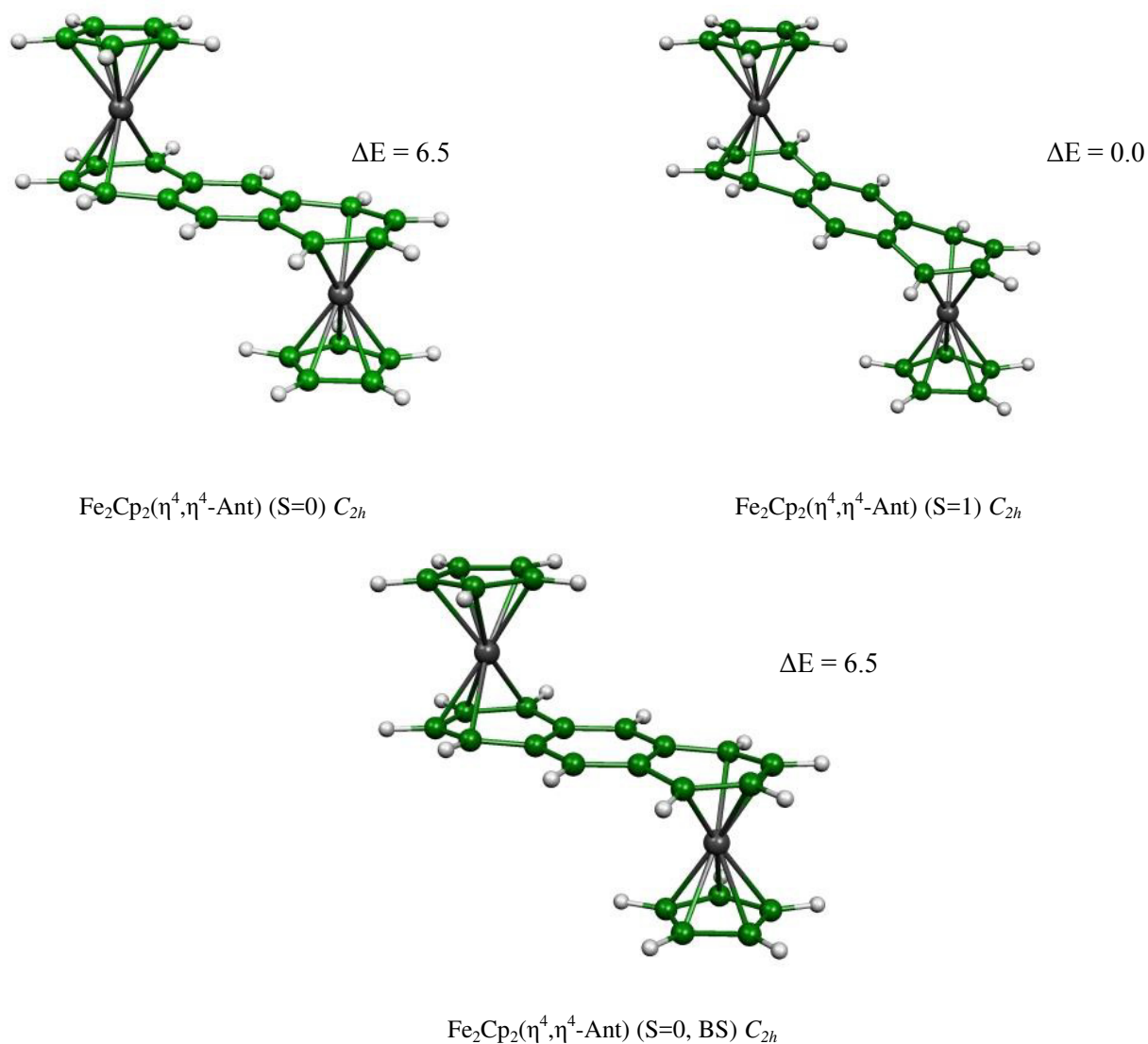
Expérimentalement, les complexes bimétalliques du fer à savoir  $[CpFe(\mu-C_{10}H_8)FeCp]$  et  $[Cp^*Fe(\mu-C_{10}H_8)FeCp^*]$  ont été préparés par le groupe de Jonas [3-4] mais ils n'ont été que partiellement caractérisés et leurs propriétés redox n'ont pas été analysées. Hendrickson et al. ont étudié le dication ponté de l'anthracène  $[CpFe(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{14}H_{10})FeCp]^{2+}$  par des mesures polarographiques, RMN et spectroscopie UV/Vis [5]. Cependant, aucun détail structural n'a été rapporté pour ce composé. En continuation de ces recherches, une étude a été réalisée concernant la préparation des complexes homobinucléaires  $[Cp^*Fe(\mu-\eta^4:\eta^4-C_{10}H_8)FeCp^*]$  et  $[Cp^*Fe(\mu-\eta^4:\eta^4-C_{14}H_{10})FeCp^*]$ , concernant aussi l'analyse des structures moléculaires et les caractéristiques spectroscopiques des deux complexes et leur comportement redox avec la voltamétrie cyclique et la spectro-electrochimie UV/Vis [6].

##### 4.1. Les propriétés antiferromagnétiques des complexes de type $Fe_2Cp_2(\text{Ant})$

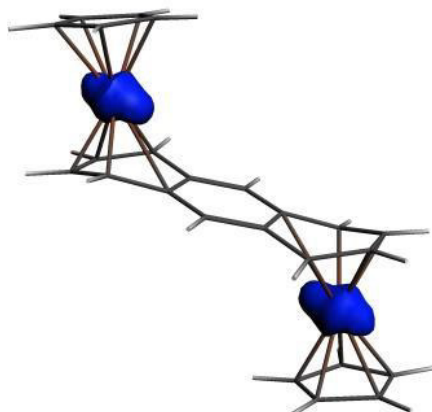
###### 4.1.1. La méthode de calcul B3LYP

Les calculs DFT/B3LYP sur les complexes  $Fe_2Cp_2(\text{Ant})$  qui se présentent avec différents états de spin ; à savoir l'état singulet, triplet et broken symmetry BS ( $S=0$ ) tous ayant une symétrie  $C_{2h}$  dont leurs structures optimisées sont représentées sur la Figure 1. Les données structurales sont regroupées dans le Tableau 1. La structure optimisée  $Fe_2Cp_2(\text{Ant})$  de plus basse énergie correspond à l'état triplet, où les deux centres métalliques Fe sont tétracoordonnés aux cycles extérieurs du ligand anthracène à travers un mode de coordination  $\eta^4$  et pentacoordonnés  $\eta^5$  aux cycles  $Cp^-$ , conférant une configuration électronique à 17-/17-EVM correspondant à des centres cationiques Fe(I). Les longueurs de liaisons Fe-C(Ant) allant de 2.056 à 2.117 Å, sont comparables à celles expérimentales obtenues en utilisant la diffraction des rayons X qui sont compris entre 2.033 et 2.094 Å (en prenant en compte la légère différence due aux cycles  $Cp^*$  substitués par des méthyles) [6]. Les deux électrons non appariés sont localisés sur les deux métaux en se basant sur les valeurs de la densité de spin 1.151(Fe1)/1.151(Fe2) (Tableau 1), comme montré sur la Figure 2. L'homologue de ce minimum global a été optimisé à l'état singulet moins stable de 6.5 kcal/mol, présentant un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 2.24 eV (Figure 5). Les longueurs de liaisons Fe-C(Ant) optimisées qui se trouvent dans l'intervalle 2.069-2.149 Å, donnant lieu à un mode de coordination similaire à celui trouvé pour l'état triplet, où les métaux sont dans une configuration électronique suivante 18-/16-EVM (Schéma 2), dont l'un des deux centres métalliques est neutre Fe(0) et l'autre sous forme d'un cation bivalent Fe(II). La structure

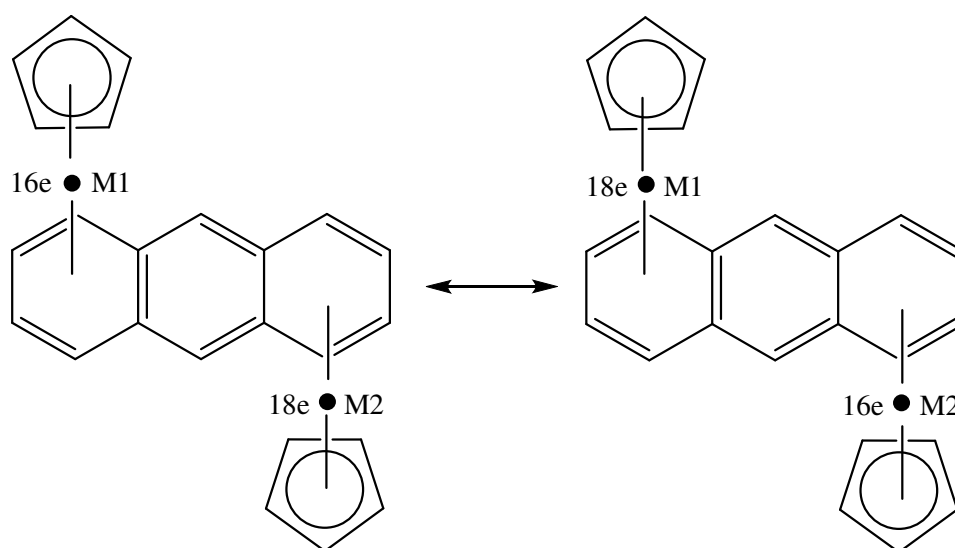
optimisée à l'état BS a été trouvée moins stable que le minimum global de 6.5 kcal/mol semblable à celle de l'état singulet, ainsi présentant le même mode de coordination et les mêmes longueurs de liaisons, donc le calcul BS donne un résultat identique à celui obtenu pour le calcul S=0. L'état BS présente l'état de spin singulet mais avec une autre forme, dont les électrons appariés qui correspondent à l'état de spin S=0 se trouvent dans des spin orbitales différentes, autrement dit c'est le comportement antiferromagnétique.



**Figure 1:** Structures optimisées des complexes  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 2** : La densité de spin correspondant à l'état triplet du complexe  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ , ( $C_{2h}$ ).

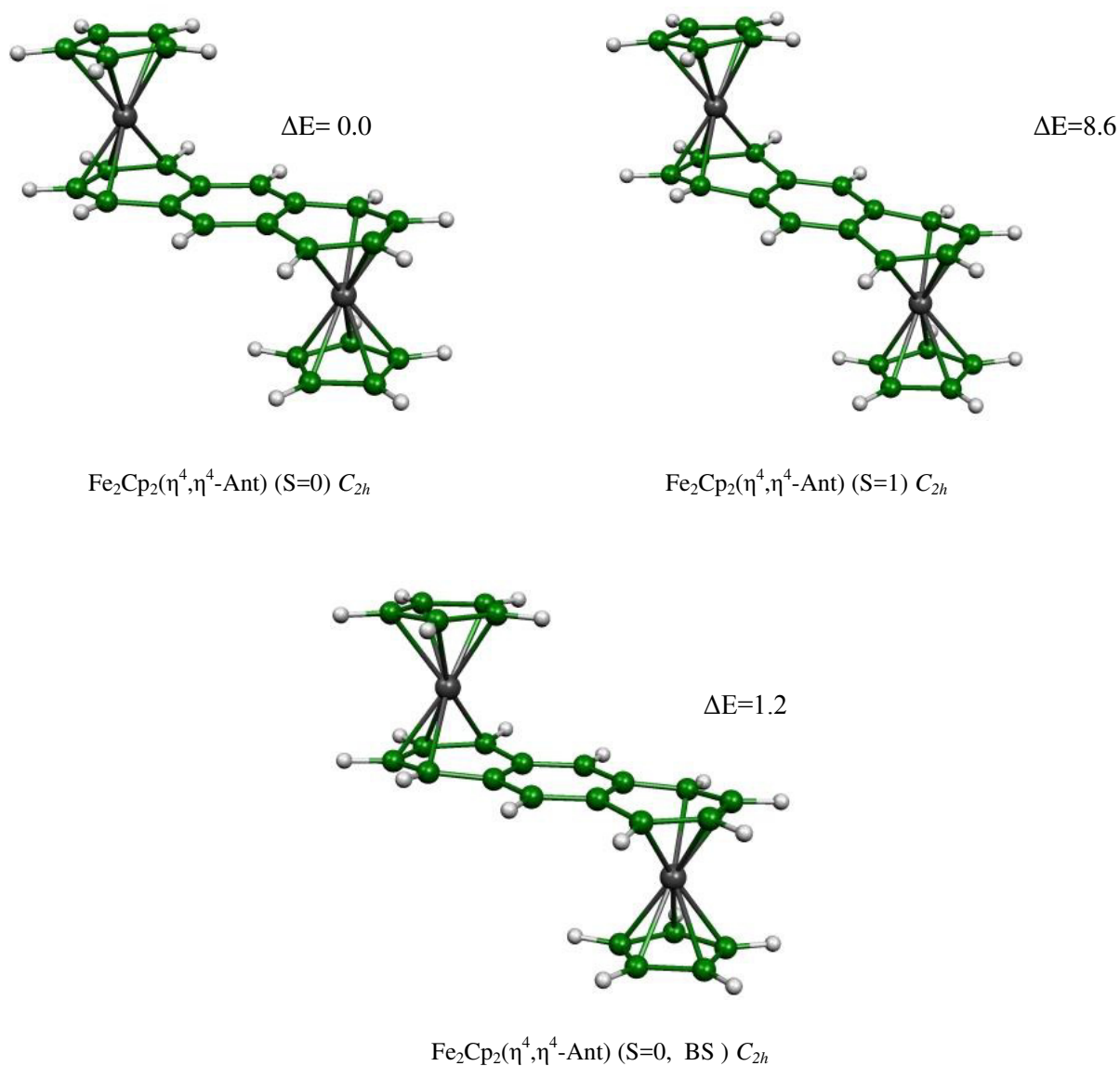


**Schéma 2** : Les formes de Lewis du complexe  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$  ( $C_{2h}$ ),  $S=0$ .

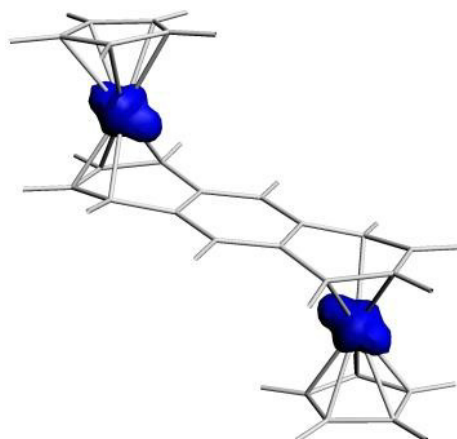
#### 4.1.2. La méthode de calcul BP86

Afin de faire étendre l'étude des propriétés antiferromagnétiques des complexes  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ , des calculs d'optimisation géométrique ont été effectués sur ces complexes en utilisant la méthode BP86, pour les états de spin suivant ( $S = 0$ ,  $S = 1$ ,  $S = 0$  obtenu par la méthode BS). Toutes les structures sont représentées sur la Figure 3, et toutes les données structurales sont regroupées dans le Tableau 1. Les résultats obtenus pour ces complexes démontrent que la structure singulet  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$  optimisée en symétrie  $C_{2h}$  correspond au minimum global, avec un mode de coordination de type  $\eta^4, \eta^4$  de l'anthracène et un mode de coordination invariant du cycle  $\text{Cp}^-$  qui est toujours type  $\eta^5$ . Cette structure présente un écart énergétique HOMO/LUMO de 1.00 eV et des distances de liaisons Fe-C(Ant) se trouvant

dans l'intervalle 2.061-2.125 Å, conférant une configuration électronique à 16-/18-EVM pour les deux centres métalliques Fe(II) et Fe(0), respectivement. Le calcul révèle que la structure optimisée à l'état  $S = 0$  (BS) est légèrement moins stable que l'état fondamental de 1.2 kcal/mol, mais présente les mêmes longueurs de liaisons Fe-C, ainsi les mêmes modes de coordination (Tableau 1). L'isomère triplet a été calculé moins stable de 8.6 kcal/mol que le minimum global. Le passage de l'état singulet à l'état triplet conduit à de légères modifications structurales au niveau des liaisons Fe-C(Ant) qui passent de 2.061 à 2.119 Å. Le mode de coordination est le même que celui de l'état fondamental, tous ces facteurs conduisent à une configuration électronique de 17-/17-EVM pour chaque cation métallique Fe(I). Les électrons célibataires correspondant à cet état sont localisés également sur les deux centres métalliques eu égard aux valeurs de la densité de spin: 0.93(Fe1)/0.93(Fe2) comme le montre la Figure 4 .



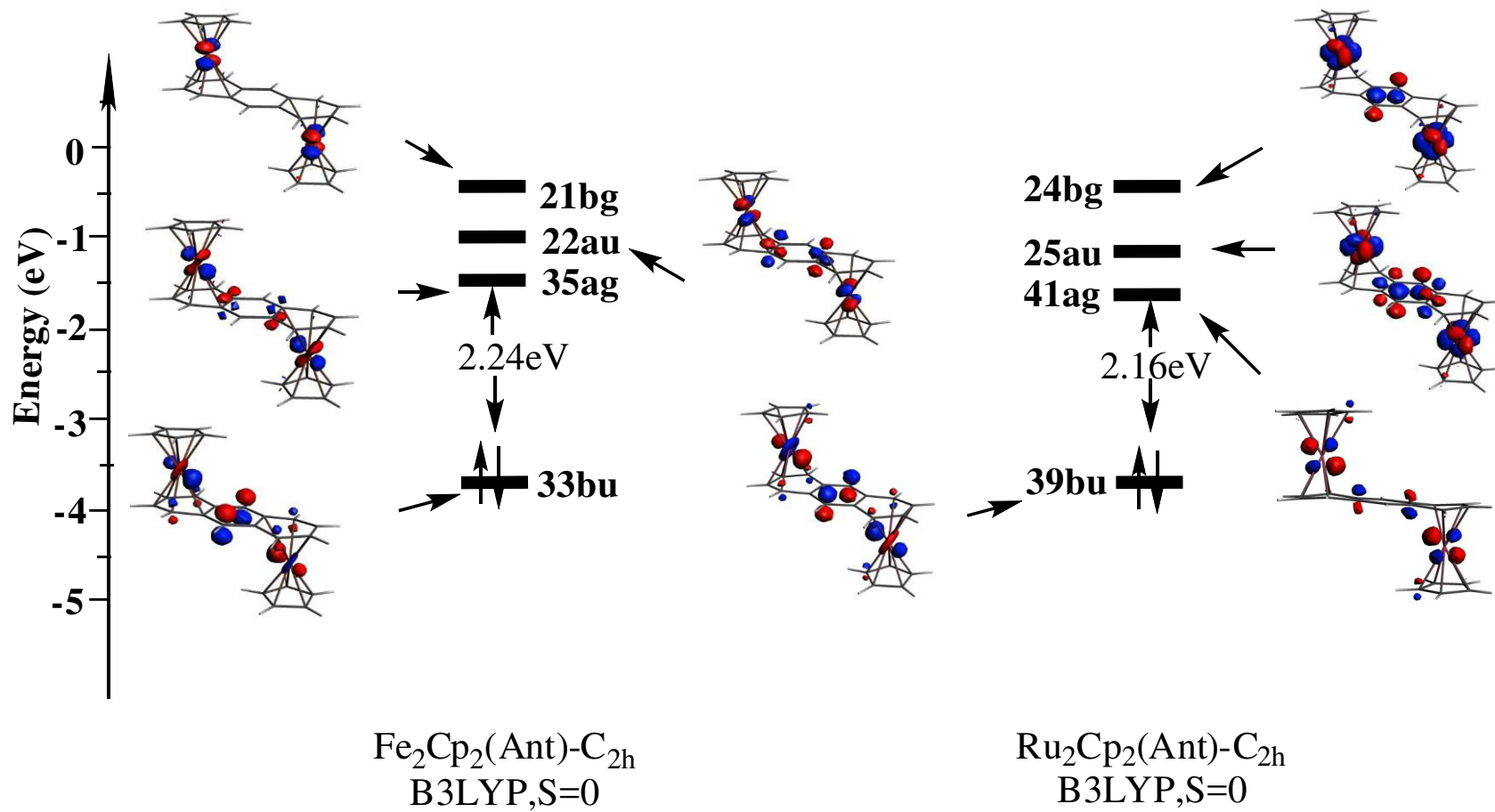
**Figure 3:** Structures optimisées des complexes  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 4** : La densité de spin correspondant à l'état triplet du complexe Fe<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(Ant), (C<sub>2h</sub>).

La méthode de calcul	B3LYP			BP86		
Isomère, symétrie	Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant),(C <sub>2h</sub> )					
Etat de spin	S=0	S=1	S= 0 (BS)	S=0	S=1	S = 0 (BS)
$\Delta E$ (Kcal/mol)	6.5	0.0	6.5	0.0	8.6	1.2
$\Delta$ (HL)(eV)	2.24	-	-	1.00	-	-
Fe(1)-C'(1)	2.089	2.155	2.089	2.095	2.138	2.095
Fe(1)-C'(2)	2.100	2.214	2.100	2.106	2.170	2.106
Fe(1)-C'(3)	2.100	2.214	2.100	2.106	2.170	2.106
Fe(1)-C'(4)	2.089	2.155	2.089	2.095	2.138	2.095
Fe(1)-C'(5)	2.096	2.163	2.096	2.114	2.170	2.114
Fe(1)-C(6)	2.149	2.117	2.149	2.125	2.119	2.125
Fe(1)-C(7)	2.096	2.056	2.096	2.061	2.061	2.061
Fe(1)-C(8)	2.096	2.056	2.096	2.061	2.061	2.061
Fe(1)-C(9)	2.149	2.117	2.149	2.125	2.119	2.125
Fe(1)-C(10)	2.454	2.677	2.454	2.418	2.572	2.418
Fe(1)-C(11)	2.454	2.677	2.454	2.418	2.572	2.418
Fe(2)-C(13)	2.454	2.677	2.454	2.418	2.572	2.418
Fe(2)-C(14)	2.454	2.677	2.454	2.418	2.572	2.418
Fe(2)-C(16)	2.149	2.117	2.149	2.125	2.119	2.125
Fe(2)-C(17)	2.069	2.056	2.069	2.061	2.061	2.061
Fe(2)-C(18)	2.069	2.056	2.069	2.061	2.061	2.061
Fe(2)-C(19)	2.149	2.117	2.149	2.125	2.119	2.125
Fe(2)-C'(20)	2.089	2.163	2.096	2.095	2.138	2.095
Fe(2)-C'(21)	2.096	2.155	2.089	2.114	2.170	2.114
Fe(2)-C'(22)	2.089	2.214	2.100	2.095	2.138	2.095
Fe(2)-C'(23)	2.100	2.214	2.100	2.106	2.170	2.106
Fe(2)-C'(24)	2.100	2.155	2.089	2.106	2.170	2.106
Spin density M1/M2	-	1.151-1.151	-	-	0.930-0.930	-
S <sup>2</sup>	-	2.092	-	-	2.035	-

**Tableau 1:** Les principales données calculées pour les complexes Fe<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(Ant). (C' carbones du cycle Cp, C carbones du cycle anthracène).

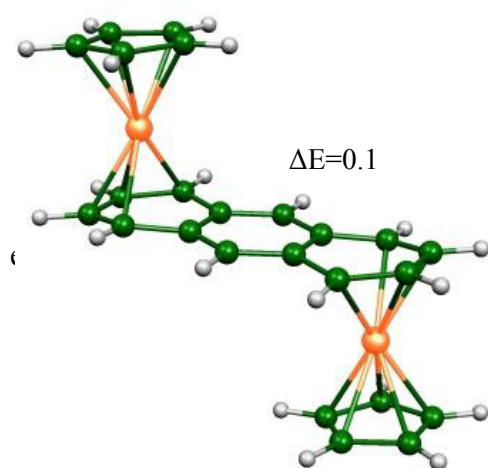


**Figure 5:** Diagrammes des OM de  $\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ , ( $\text{M} = \text{Fe}$  et  $\text{Ru}$ ) en symétrie ( $\text{C}_{2h}$ )

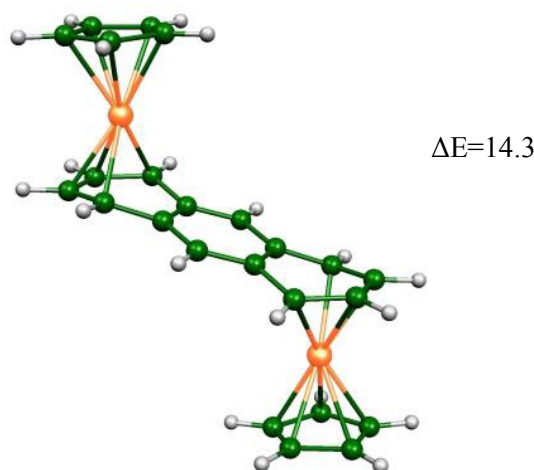
## 4.2. Les propriétés antiferromagnétiques des complexes de type $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$

### 4.2.1. La méthode de calcul B3LYP

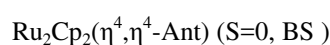
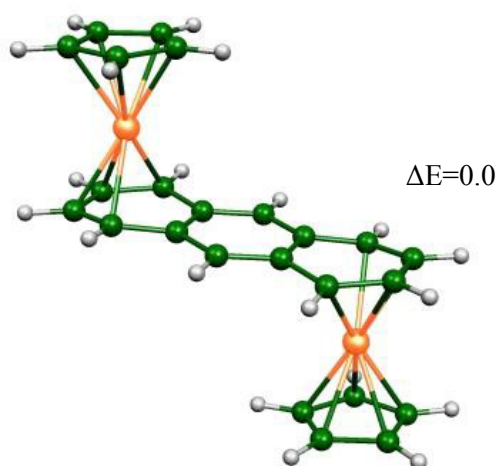
Les complexes  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$  ont été modélisés en symétrie  $C_{2h}$  avec les trois états de spin : singulet, triplet et  $S=0$  (BS). Toutes les géométries optimisées sont données sur la Figure 6 et tous les paramètres géométriques sont reportés dans le Tableau 2. L'isomère calculé à l'état de spin  $S = 0$  (BS) à été trouvé comme étant l'état fondamental, décrit par un mode de coordination de type  $\eta^4$  (Ant), dont les longueurs de liaisons Ru-C optimisées s'étalent de 2.215 à 2.286 Å. Le calcul de l'état singulet  $S=0$  a donné lieu à un isomère moins stable que le minimum global BS de 0.1 kcal/mol, une valeur négligeable au niveau de calcul considéré. Cet isomère présente un important écart énergétique HOMO/LUMO de 2.16 eV (Figure 5), en adoptant le même mode de coordination que le minimum global avec des longueurs de liaisons Ru-C comparables à celles obtenues pour  $S = 0$  ayant une couche ouverte allant de 2.214 à 2.283 Å, conférant une configuration électronique à 16-/18-EVM pour les deux centres métalliques Ru(II) et Ru(0). L'homologue triplet a été trouvé à 14.3 kcal/mol au-dessus de l'état fondamental. Dans cette situation les distances Ru-C optimisées sont les mêmes que celles trouvées pour l'état singulet  $S=0$ , donnant aussi le même mode de coordination, révélant une configuration électronique de 17-/17-EVM pour les deux centres cationiques monovalents de Ru(I). Les électrons célibataire pour ce cas se trouvent localisés également sur les deux métaux comme l'indique la Figure 7 .



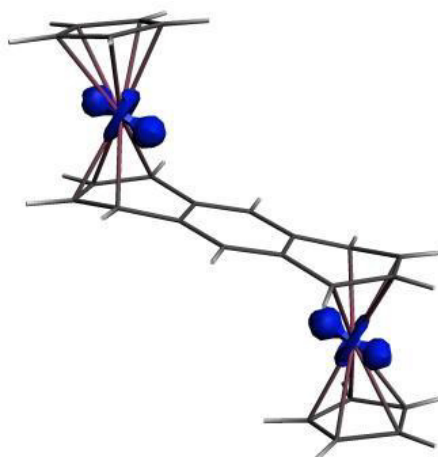
$\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\eta^4, \eta^4\text{-Ant}) (S=0) C_{2h}$



$\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\eta^4, \eta^4\text{-Ant}) (S=1) C_{2h}$



**Figure 6:** Structures optimisées pour les complexes  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  entre les isomères sont données en kcal/mol.

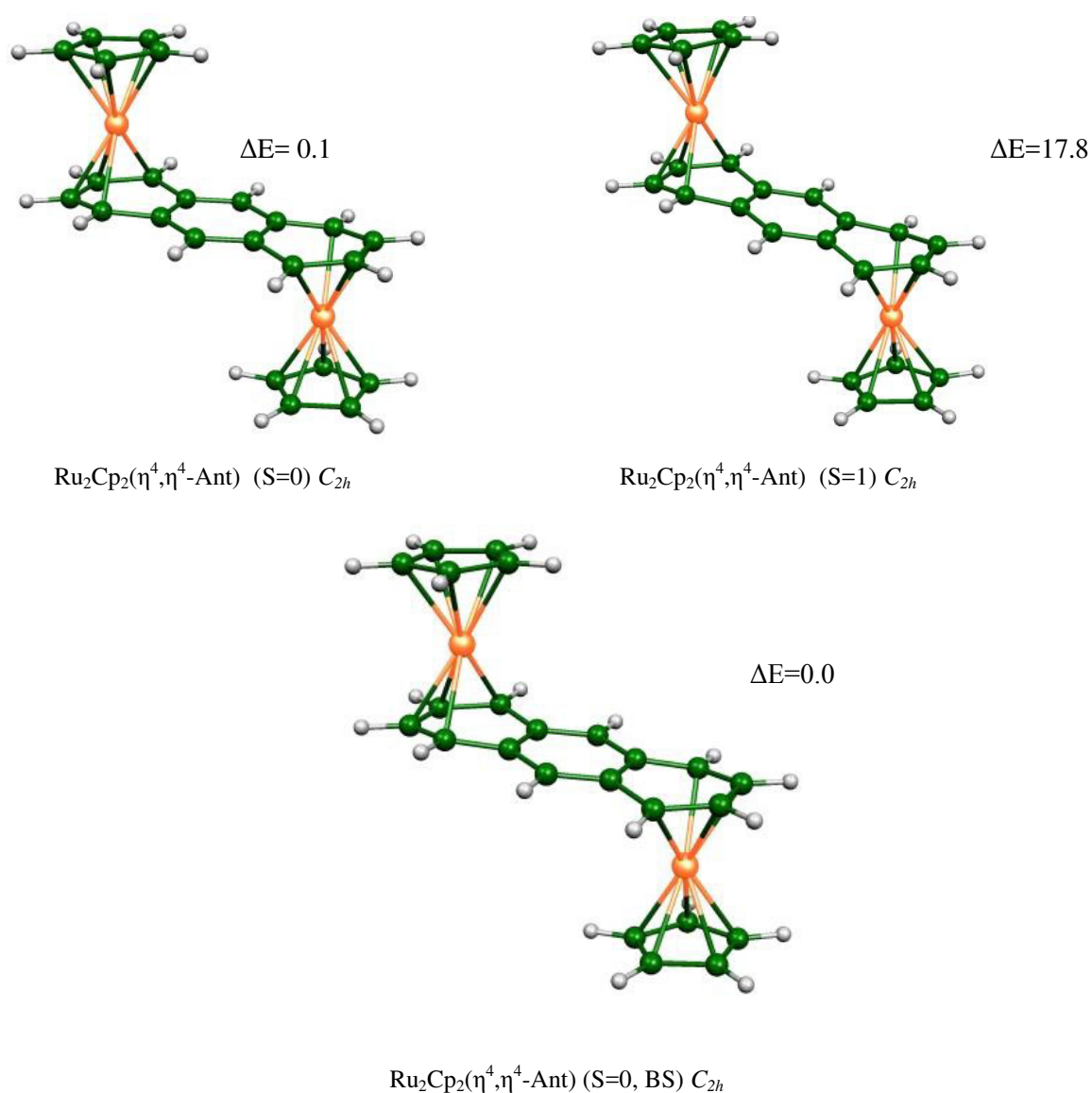


**Figure 7 :** La densité de spin correspondant à l'état triplet du complexe  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ , ( $C_{2h}$ ).

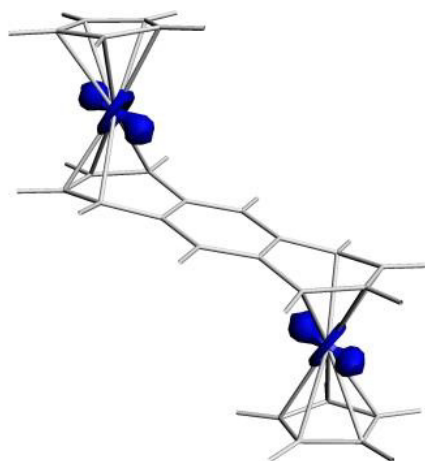
#### 4.2.2. La méthode de calcul BP86

La structure optimisée  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\eta^4, \eta^4\text{-Ant})$  de plus basse énergie correspond à l'état de spin BS de symétrie  $C_{2h}$ . Le calcul S=0 donne un résultat plus proche à celui obtenu pour le S = 0 ayant une couche ouverte, se trouvant faiblement moins stable que le minimum global juste de 0.1 kcal/mol, présentant un mode de coordination de même type que celui du minimum global, donnant un complexe stable de configuration électronique 16-/18-EVM aux centres métalliques Ru(II) et Ru(0) respectivement. Cet état singulet possède un important écart énergétique HOMO/LUMO de 1.16 eV qui confirme la stabilité de ce complexe. Son

homologue de l'état triplet a été obtenu moins stable que l'état fondamental de 17.8 kcal/mol, avec un mode de coordination toujours identique à celui de  $S = 0(\text{BS})$  et  $S=0$ , conférant la configuration électronique suivante 17-/17-EVM. Les électrons non appariés de cet état se trouvent localisés de façon identique sur les centres métallique selon les valeurs de la densité de spin de 0.602 Ru(1)/0.602 Ru(2) comme représenté sur la Figure 9. Toutes les géométries optimisées sont données sur la Figure 8 et tous les paramètres géométriques sont reportés dans le Tableau 2.



**Figure 8:** Géométries optimisées pour les complexes  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$ . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.



**Figure 9** : La densité de spin correspondant à l'état triplet du complexe Ru<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(Ant), ( $C_{2h}$ ).

Méthode de calcul	B3LYP			BP86		
Isomère, symétrie	Ru <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant),(C <sub>2h</sub> )					
Etat de spin	S=0	S=1	S= 0 (BS)	S=0	S=1	S= 0 (BS)
ΔE(Kcal/mol)	<b>0.1</b>	<b>14.3</b>	<b>0.0</b>	<b>0.1</b>	<b>17.8</b>	<b>0.0</b>
Δ(HL)(eV)	<b>2.16</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>1.16</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
Ru(1)-C'(1)	2.256	2.256	2.253	2.264	2.293	2.263
Ru(1)-C'(2)	2.270	2.270	2.266	2.280	2.318	2.272
Ru(1)-C'(3)	2.270	2.270	2.266	2.280	2.318	2.272
Ru(1)-C'(4)	2.256	2.256	2.253	2.264	2.293	2.263
Ru(1)-C'(5)	2.277	2.277	2.271	2.291	2.335	2.292
Ru(1)-C(6)	2.283	2.283	2.286	2.283	2.278	2.286
Ru(1)-C(7)	2.214	2.214	2.215	2.216	2.211	2.215
Ru(1)-C(8)	2.214	2.214	2.215	2.216	2.211	2.215
Ru(1)-C(9)	2.283	2.283	2.286	2.283	2.278	2.286
Ru(1)-C(10)	2.603	2.603	2.604	2.608	2.751	2.640
Ru(1)-C(11)	2.603	2.603	2.604	2.608	2.751	2.640
Ru(2)-C(13)	2.603	2.603	2.604	2.608	2.751	2.640
Ru(2)-C(14)	2.603	2.603	2.604	2.608	2.751	2.640
Ru(2)-C(16)	2.283	2.283	2.286	2.283	2.278	2.286
Ru(2)-C(17)	2.214	2.214	2.215	2.216	2.211	2.215
Ru(2)-C(18)	2.214	2.214	2.215	2.216	2.211	2.215
Ru(2)-C(19)	2.283	2.283	2.286	2.283	2.278	2.286
Ru(2)-C'(20)	2.277	2.277	2.271	2.291	2.335	2.292
Ru(2)-C'(21)	2.256	2.256	2.253	2.264	2.293	2.263
Ru(2)-C'(22)	2.270	2.270	2.266	2.280	2.318	2.272
Ru(2)-C'(23)	2.270	2.270	2.266	2.280	2.318	2.272
Ru(2)-C'(24)	2.256	2.256	2.253	2.264	2.293	2.263
Spin density M1/M2	-	<b>0.666-0.666</b>	-	-	<b>0.602-0.602</b>	-
S <sup>2</sup>	-	<b>2.01</b>	-	-	<b>2.00</b>	-

**Tableau 2:** les principales données calculées pour les complexes [Ru<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(Ant)]. (C' carbones du cycle Cp, C carbones du cycle anthracène).

## 5. Propriétés et stabilité des formes oxydées et réduites (Affinité électronique (AE) et potentiel d'ionisation (PI))

Afin de mieux comprendre les propriétés redox et leur influence sur les structures moléculaires et électroniques des complexes étudiés, les potentiels d'ionisation (PI) et les affinités électroniques (AE) ont été calculées à l'aide de la méthode BP86 sur les formes neutres, mono-oxydées et mono-réduites des modèles étudiés. La détermination des PI et AE est d'une grande importance pour la compréhension des propriétés d'oxydo-réduction des complexes étudiés. Les potentiels d'ionisation verticale (PIV) sont calculés en prenant la différence entre l'énergie totale de l'état fondamental neutre (correspond à l'état S=0) et celle du complexe cationique ayant la géométrie optimisée du neutre (Tableau 3). Les potentiels d'ionisation adiabatique (PIA) sont calculés comme étant la différence d'énergie entre le neutre optimisé et les formes cationiques correspondantes. L'affinité électronique verticale (AEV) mesure la différence de l'énergie du complexe neutre à son état fondamental et le complexe anion correspondant ayant la géométrie de l'état fondamental du complexe neutre. D'autre part, l'affinité électronique adiabatique (AEA) donne la différence d'énergie entre les états fondamentaux neutre et les formes anioniques (Tableau 3).

Complexe Etat de spin	[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant)] <sup>+</sup> S=1/2	[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant)] S=0	[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant)] <sup>-</sup> S=1/2	[Ru <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant)] <sup>+</sup> S=1/2	[Ru <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant)] S=0	[Ru <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (Ant)] <sup>-</sup> S=1/2
Etat optimisé	-293.65	-298.60	-299.69	-291.46	-296.54	-297.57
Single point	-293.50	-	-299.22	-291.24	-	-297.11
PIA	4.95	-	-	5.08	-	-
PIV	5.10	-	-	5.30	-	-
AEA	-	-	-1.09	-	-	-1.03
AEV	-	-	-0.62	-	-	-0.57

**Tableau 3:** Energies de liaison totales (eV), potentiels d'ionisation verticale et adiabatique et affinités verticale et adiabatique des électrons (eV) pour les complexes Fe<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(Ant) et Ru<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(Ant) de la symétrie (C<sub>2h</sub>) obtenus par Bp86/TZP.

Les valeurs recueillies dans le Tableau 3 montrent que les PI verticaux sont de 0,15-0,22 eV plus élevés en énergie que les valeurs des PI adiabatiques. La tendance générale des valeurs PIA et PIV obéit à la séquence suivante: Fe < Ru, où les espèces du fer ont des valeurs PIV

relativement les plus basses (5,10 eV) et par conséquent, est le plus facilement oxydable, contrairement aux espèces du ruthénium avec une valeur PIV la plus élevée de 5,30 eV, qui est relativement le plus difficile à oxyder. Les énergies (AEA, AEV) associées qui se produisent pour la fixation des électrons pour former un ion négatif sont respectivement de (-1.09, -0.62 eV), (-1.03, -0.57 eV) pour les complexes Fe et Ru. Les valeurs AEA, AEV négatives obtenues pour les complexes réduits  $[\text{Fe}]^-$  et  $[\text{Ru}]^-$  fournissent des preuves de l'existence de ces espèces anioniques. Ces résultats montrent la facilité de la réduction pour les espèces [Fe] et [Ru] de façon presque similaire. On peut observer la diminution évidente de l'énergie de l'affinité électronique (eV) par rapport à celle d'ionisation potentiel (eV). Par conséquent, l'attachement d'un électron à une espèce neutre nécessite moins d'énergie pour la formation des anions, comme le montre les valeurs (AEA, AEV) dans le Tableau 3. Les valeurs AE dans le cas Fe et Ru sont comparables, ceci est dû à la position des LUMO dans chaque cas à la même énergie, de même pour les PI, qui sont en relation avec les énergies des HOMO qui sont comparables pour le Fe et le Ru.

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre les calculs d'optimisations des géométries ont été effectués sur les complexes  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$  et  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{Ant})$  en utilisant les fonctionnels BP86 et B3LYP avec différents états de spin : singulet  $S=0$ , triplet  $S=1$  et  $S=0$  (BS). Les complexes du Fer ont donné des résultats différents pour chaque méthode de calcul, dont l'état le plus stable en B3LYP est l'état triplet, par contre l'état fondamental par BP86 est celui correspondant au singulet. Les complexes du Ru ont donné des résultats identiques en utilisant les deux méthodes de calcul B3LYP et BP86, dont le minimum global est le  $S=0$  (BS). Les résultats théoriques obtenus sont comparables à ceux expérimentaux disponibles.

De nouvelles structures pour les formes oxydées et réduites sont prédites avec différents états d'oxydation en fonction de l'état de spin considéré et de la nature du métal. Plusieurs couples redox sont mis en évidence pour être en conformité avec les espèces oxydées et réduites, telles que décrites par les paramètres calculés de l'PI et des AE, où les complexes du Fe d'après les valeurs calculées des potentiel d'ionisation adiabatique PIA et vertical PIV ont été trouvés les plus oxydables, contrairement aux complexes du Ru qui sont les plus difficile à oxyder. En outre, les résultats révèlent que les complexes du Fe et du Ru pourraient exister sous formes anioniques, avec des valeurs d'affinité électronique presque identique (AEA, AEV), synonyme d'une réduction facile.

## Références

- [1] C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*(1982),30, 203,.
- [2] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH (1993).
- [3] A. Frings, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum (1988).
- [4] P. Klusmann, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum (1993).
- [5] W. H. Morrison Jr., E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 96, 3603–3608.
- [6] Eva-Maria Schnöckelborg, Frantisek Hartl, Thorsten Langer, Rainer Pöttgen, and Robert Wolf. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012), 1632–1638.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale:

Les calculs théoriques basés sur la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) effectués dans le cadre de cette thèse nous ont permis d'avoir une meilleure description quantitative et une meilleure compréhension des complexes organométalliques traités. Il nous a paru utile et important de consacrer le premier chapitre aux principes théoriques de cette méthode et au décompte électronique dans les complexes organométalliques.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des structures électroniques et moléculaires de complexes sandwichs  $M_2(\text{Ant})_2$  pour les métaux de transition de la première rangée ( $M = \text{Ti-Ni}$ ). La série des complexes étudiés a montré diverses configurations électroniques à couches fermées et ouvertes de 13 à 20 électrons de valence métallique. Il s'est avéré que les calculs effectués sur les complexes sandwichs bimétalliques par les deux méthodes BP86 et mPW1PW91 ont conduit à de résultats comparables en termes d'ordre de stabilité entre les isomères, d'écarts énergétiques HOM-LUMO, de les longueurs de liaisons M-L et M-M ainsi que l'ordre de liaison établi entre les métaux. Des modes de coordination très variés tels que  $\eta^2\text{-}\eta^2$ ,  $\eta^2\text{-}\eta^4$ ,  $\eta^4\text{-}\eta^4$ ,  $\eta^4\text{-}\eta^6$  et  $\eta^6\text{-}\eta^6$  ont été mis en évidence. Les résultats obtenus ont montré la richesse de la coordination du ligand anthracène et sa flexibilité comme étant un ligand neutre ou dianionique répondant à la demande électronique des métaux.

Le troisième chapitre a trait à une étude théorique effectuée sur les complexes hypothétiques trimétalliques homogènes de type  $M_3(\text{Ant})_2$ ,  $M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  [ $M = \text{Ti, Cr, Fe}$  et  $\text{Ni}$ ] et hétérogènes de type  $M_2M'(\text{Ant})_2$ ,  $M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  [ $M = \text{V, Mn, Co}$  ;  $M' = \text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ] en étudiant l'effet de substituant carbonyle CO sur ces composés. Les résultats ont montré que l'addition du groupe CO sur les complexes sandwichs trimétalliques homogènes de type  $\text{Ti}_3(\text{Ant})_2$ ,  $\text{Cr}_3(\text{Ant})_2$  et  $\text{Fe}_3(\text{Ant})_2$  conduit à une déstabilisation complète accompagnée par la cassure de liaisons métalliques, compensée par la formation de celles relatives aux métal-carbonyles. En outre, les mêmes effets de substitution sur quelques complexes hétérogènes. Les complexes hétérogènes de type  $(\text{V})_2\text{Ti}(\text{Ant})_2$  et  $(\text{V})_2\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  plus  $(\text{V})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$  et  $(\text{V})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$  sont favorables à la complexation lorsque la symétrie adoptée est  $C_{2v}$ , tandis que les complexes de type  $(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Ant})_2$  et  $(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Ant})_2$  sont favorables lorsque l'arrangement structural est de symétrie  $D_{2h}$ . En d'autres termes, les métaux de même nature préfèrent être séparés l'un de l'autre que d'être adjacents.

Le quatrième chapitre de ce travail a porté sur l'étude des propriétés d'oxydo-réduction des complexes de type  $M_2Cp_2(Ant)$  pour les métaux Fe et Ru. Les calculs des optimisations de géométries effectués sur ce type de complexes à l'aide des fonctionnelles BP86 et B3LYP, ont donné des comportements différents en fonction de l'état de spin et du type de métal. Une étude a été effectuée en utilisant les potentiels d'ionisation et des affinités électroniques donnant lieu à des formes oxydées et réduites stables des complexes  $Fe_2Cp_2(Ant)$  et  $Ru_2Cp_2(Ant)$ .

Isomère	Ti <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>						V <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>								
	Ti(a)-S	Ti(a)-T	Ti(b)-S	Ti(b)-T	Ti(c)-S	Ti(c)-T	V(a)-S	V(a)-T	V(a)-Q	V(b)-S	V(b)-T	V(b)-Q	V(c)-S	V(c)-T	V(c)-Q
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>2h</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
ΔE (kcal/mol)	0.80	0.68	7.73	6.72	0.00	0.83	2.0	3.1	10.1	16.3	0.0	1.6	4.0	2.0	9.8
Δ(HL) (eV)	0.38	-	0.19	-	0.44	-	0.81	-	-	0.16	-	-	0.24	-	-
L'hapticity	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>
M (1) - C (1)	2.347	2.323	2.333	2.342	2.395	2.352	2.307	2.268	2.259	2.269	2.271	2.269	2.270	2.291	2.284
M (1) - C (2)	2.391	2.357	2.301	2.348	2.427	2.363	2.320	2.245	2.225	2.249	2.251	2.249	2.260	2.249	2.251
M (1) - C (3)	2.391	2.357	2.301	2.348	2.427	2.363	2.320	2.245	2.255	2.249	2.251	2.249	2.260	2.249	2.251
M (1) - C (4)	2.347	2.323	2.333	2.342	2.395	2.352	2.307	2.268	2.259	2.269	2.271	2.269	2.270	2.291	2.284
M (1) - C (5)	2.372	2.418	2.438	2.393	2.398	2.431	2.486	2.382	2.362	2.384	2.385	2.386	2.394	2.432	2.404
M (1) - C (6)	2.372	2.418	2.438	2.393	2.398	2.431	2.486	2.382	2.362	2.384	2.385	2.376	2.394	2.432	2.404
M (1) - C'(1)	2.305	2.323	2.333	2.342	-	-	2.307	2.268	2.259	2.270	2.271	2.269	-	-	-
M (1) - C'(2)	2.346	2.357	2.301	2.343	-	-	2.320	2.245	2.225	2.251	2.251	2.250	-	-	-
M (1) - C'(3)	2.346	2.357	2.301	2.343	-	-	2.320	2.245	2.225	2.251	2.251	2.250	-	-	-
M (1) - C'(4)	2.305	2.323	2.333	2.342	-	-	2.307	2.268	2.259	2.270	2.271	2.269	-	-	-
M (1) - C'(5)	2.447	2.418	2.438	2.401	-	-	2.486	2.382	2.362	2.380	2.385	2.370	-	-	-
M (1) - C'(6)	2.447	2.418	2.438	2.401	-	-	2.486	2.382	2.362	2.380	2.385	2.370	-	-	-
M (2) - C (5) / M (2) - C (8)	2.409	2.391	2.438	2.393	2.388	2.396	2.256	2.457	2.259	2.384	2.385	2.374	2.391	2.393	2.399
M (2) - C (6) / M (2) - C (9)	2.409	2.391	2.438	2.393	2.388	2.396	2.256	2.457	2.250	2.384	2.385	2.374	2.391	2.393	2.399
M (2) - C (7) / M (2) - C (11)	2.269	2.321	2.333	2.342	2.251	2.313	2.272	2.277	2.450	2.270	2.271	2.268	2.247	2.274	2.255
M (2) - C (8) / M (2) - C (12)	2.434	2.449	2.301	2.355	2.455	2.463	2.752	2.377	2.288	2.249	2.251	2.250	2.336	2.343	2.326
M (2) - C (9) / M (2) - C (13)	2.434	2.449	2.301	2.355	2.455	2.463	2.752	2.377	2.364	2.249	2.251	2.250	2.336	2.343	2.326
M (2) - C (10) / M (2) - C (14)	2.269	2.321	2.333	2.342	2.251	2.313	2.272	2.277	2.288	2.270	2.271	2.268	2.247	2.274	2.255
M (2) - C'(5) / M (2) - C'(8)	2.383	2.391	2.438	2.403	2.399	2.431	2.256	2.457	2.450	2.380	2.385	2.374	2.394	2.432	2.404
M (2) - C'(6) / M (2) - C'(9)	2.383	2.391	2.438	2.403	2.399	2.431	2.256	2.457	2.450	2.380	2.385	2.374	2.394	2.432	2.404
M (2) - C'(7) / M (2) - C'(11)	2.382	2.321	2.333	2.345	2.394	2.352	2.272	2.277	2.288	2.269	2.271	2.268	2.270	2.291	2.284
M (2) - C'(8) / M (2) - C'(12)	2.513	2.449	2.301	2.347	2.426	2.363	2.752	2.377	2.364	2.250	2.251	2.250	2.260	2.249	2.251
M (2) - C'(9) / M (2) - C'(13)	2.513	2.449	2.301	2.347	2.426	2.363	2.752	2.377	2.364	2.250	2.251	2.250	2.260	2.249	2.251
M (2) - C'(10) / M (2) - C'(14)	2.382	2.321	2.333	2.345	2.394	2.352	2.272	2.277	2.288	2.269	2.271	2.268	2.270	2.291	2.284
M (1) - C'(5)	-	-	-	-	2.455	2.463	-	-	-	-	-	-	2.336	2.343	2.326
M (1) - C'(6)	-	-	-	-	2.455	2.463	-	-	-	-	-	-	2.336	2.343	2.326
M (1) - C'(7)	-	-	-	-	2.251	2.313	-	-	-	-	-	-	2.247	2.274	2.255
M (1) - C'(8)	-	-	-	-	2.389	2.396	-	-	-	-	-	-	2.391	2.393	2.399
M (1) - C'(9)	-	-	-	-	2.389	2.396	-	-	-	-	-	-	2.391	2.393	2.399
M (1) - C'(10)	-	-	-	-	2.251	2.313	-	-	-	-	-	-	2.247	2.274	2.255
M (1) - M (2)	2.591	2.640	4.910	4.753	2.582	2.633	2.170	2.752	2.801	4.868	4.923	4.951	2.626	2.685	2.799

Tableau S1: Les paramètres géométriques pour les complexes Ti<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

Isomère	Mn <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>						Cr <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>								
	Mn(a)-S	Mn(a)-T	Mn(b)-S	Mn(b)-T	Mn(c)-S	Mn(c)-T	Cr(a)-S	Cr(a)-T	Cr(a)-Q	Cr(b)-S	Cr(b)-T	Cr(b)-Q	Cr(c)-S	Cr(c)-T	Cr(c)-Q
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
ΔE (kcal/mol)	35.43	23.66	0.00	21.2	-	22.34	14.06	6.3	4.99	-	0.3	8.47	10.10	0.00	11.68
Δ(HL) (eV)	0.02	-	1.26	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-	0.14	-	-
L'hapticity	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	-	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	-	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>6</sub>
M (1) - C (1)	2.196	2.172	2.164	2.176	-	2.197	2.255	2.237	2.209	-	2.218	2.226	2.239	2.215	2.244
M (1) - C (2)	2.151	2.139	2.103	2.133	-	2.176	2.255	2.208	2.157	-	2.180	2.189	2.204	2.187	2.219
M (1) - C (3)	2.151	2.139	2.103	2.133	-	2.176	2.255	2.208	2.157	-	2.180	2.189	2.204	2.187	2.219
M (1) - C (4)	2.196	2.172	2.164	2.176	-	2.197	2.255	2.237	2.209	-	2.218	2.226	2.239	2.215	2.244
M (1) - C (5)	2.491	2.539	2.380	2.365	-	2.363	2.421	2.424	2.463	-	2.382	2.436	2.356	2.356	2.398
M (1) - C (6)	2.491	2.539	2.380	2.365	-	2.363	2.421	2.424	2.463	-	2.382	2.436	2.356	2.356	2.398
M (1) - C'(1)	2.196	2.173	2.166	2.176	-	-	2.255	2.237	2.209	-	2.218	2.226	-	-	-
M (1) - C'(2)	2.151	2.138	2.105	2.133	-	-	2.255	2.208	2.157	-	2.180	2.189	-	-	-
M (1) - C'(3)	2.151	2.138	2.105	2.133	-	-	2.255	2.208	2.157	-	2.180	2.189	-	-	-
M (1) - C'(4)	2.196	2.173	2.166	2.176	-	-	2.255	2.237	2.209	-	2.218	2.226	-	-	-
M (1) - C'(5)	2.491	2.543	2.376	2.365	-	-	2.421	2.424	2.463	-	2.379	2.436	-	-	-
M (1) - C'(6)	2.491	2.543	2.376	2.365	-	-	2.421	2.424	2.463	-	2.379	2.436	-	-	-
M (2) - C (5) / M (2) - C (8)	2.186	2.172	2.378	2.365	-	2.381	2.233	2.354	2.381	-	2.380	2.436	2.369	2.435	2.453
M (2) - C (6) / M (2) - C (9)	2.186	2.172	2.378	2.365	-	2.381	2.233	2.354	2.381	-	2.380	2.436	2.369	2.435	2.453
M (2) - C (7) / M (2) - C (11)	2.199	2.200	2.162	2.176	-	2.192	2.229	2.266	2.259	-	2.217	2.226	2.220	2.208	2.230
M (2) - C (8) / M (2) - C (12)	2.686	2.677	2.101	2.133	-	2.328	2.701	2.589	2.505	-	2.179	2.189	2.275	2.261	2.353
M (2) - C (9) / M (2) - C (13)	2.686	2.677	2.101	2.133	-	2.328	2.701	2.589	2.505	-	2.179	2.189	2.275	2.261	2.353
M (2) - C (10) / M (2) - C (14)	2.199	2.200	2.162	2.176	-	2.192	2.229	2.266	2.259	-	2.217	2.226	2.220	2.208	2.230
M (2) - C'(5) / M (2) - C'(8)	2.187	2.172	2.375	2.365	-	2.365	2.233	2.354	2.381	-	2.379	2.436	2.356	2.356	2.403
M (2) - C'(6) / M (2) - C'(9)	2.187	2.172	2.375	2.365	-	2.365	2.233	2.354	2.381	-	2.379	2.436	2.356	2.356	2.403
M (2) - C'(7) / M (2) - C'(11)	2.199	2.201	2.162	2.176	-	2.197	2.229	2.266	2.259	-	2.218	2.226	2.239	2.215	2.243
M (2) - C'(8) / M (2) - C'(12)	2.685	2.676	2.103	2.133	-	2.172	2.701	2.589	2.505	-	2.181	2.189	2.204	2.187	2.214
M (2) - C'(9) / M (2) - C'(13)	2.685	2.676	2.103	2.133	-	2.172	2.701	2.589	2.505	-	2.181	2.189	2.204	2.187	2.214
M (2) - C'(10) / M (2) - C'(14)	2.199	2.201	2.162	2.176	-	2.197	2.229	2.266	2.259	-	2.218	2.226	2.239	2.215	2.243
M (1) - C'(5)	-	-	-	-	-	2.334	-	-	-	-	-	-	2.275	2.261	2.360
M (1) - C'(6)	-	-	-	-	-	2.334	-	-	-	-	-	-	2.275	2.261	2.360
M (1) - C'(7)	-	-	-	-	-	2.194	-	-	-	-	-	-	2.220	2.208	2.231
M (1) - C'(8)	-	-	-	-	-	2.383	-	-	-	-	-	-	2.369	2.435	2.447
M (1) - C'(9)	-	-	-	-	-	2.383	-	-	-	-	-	-	2.369	2.435	2.447
M (1) - C'(10)	-	-	-	-	-	2.194	-	-	-	-	-	-	2.220	2.208	2.231
M (1) - M (2)	2.403	2.569	5.141	5.124	-	2.681	2.170	2.490	2.808	-	4.998	5.310	2.592	2.778	2.822

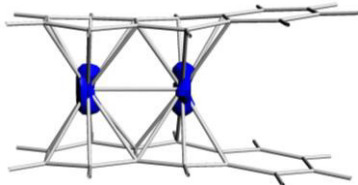
Tableau S2: Les paramètres géométriques pour les complexes Mn<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.

Isomère	Fe <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>						Co <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>					
	Fe(a)-S	Fe(a)-T	Fe(b)-S	Fe(b)-T	Fe(c)-S	Fe(c)-T	Co(a)-S	Co(a)-T	Co(b)-S	Co(b)-T	Co(c)-S	Co(c)-T
Symétrie	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2h</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	0.00	7.11	-	2.34	16.4	1.15	6.99	2.54	7.24	2.42	0.00	4.78
Δ(HL) (eV)	1.22	-	-	-	0.16	-	0.37	-	0.20	-	1.07	-
L'hapticity	η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub>	-	η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>4</sub>	η <sub>6</sub> -η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> -η <sub>6</sub>	η <sub>4</sub> -η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> -η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub> / η <sub>4</sub> - η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> - η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> - η <sub>4</sub>	η <sub>4</sub> - η <sub>6</sub> / η <sub>6</sub> - η <sub>4</sub>
M (1) - C (1)	2.118	2.143	-	2.213	2.157	2.208	2.320	2.266	2.316	2.224	2.329	2.311
M (1) - C (2)	2.086	2.090	-	2.105	2.097	2.074	2.050	2.107	2.069	2.100	2.027	2.069
M (1) - C (3)	2.086	2.090	-	2.105	2.097	2.074	2.050	2.107	2.069	2.100	2.027	2.069
M (1) - C (4)	2.118	2.143	-	2.213	2.157	2.208	2.320	2.266	2.316	2.224	2.329	2.311
M (1) - C (5)	2.525	2.614	-	2.507	2.290	2.582	2.637	2.621	2.713	2.647	2.863	2.812
M (1) - C (6)	2.525	2.614	-	2.507	2.290	2.582	2.637	2.621	2.713	2.647	2.863	2.812
M (1) - C'(1)	2.119	2.139	-	2.214	-	-	2.320	2.266	2.305	2.224	-	-
M (1) - C'(2)	2.087	2.093	-	2.105	-	-	2.050	2.107	2.068	2.100	-	-
M (1) - C'(3)	2.087	2.093	-	2.105	-	-	2.050	2.107	2.068	2.100	-	-
M (1) - C'(4)	2.119	2.139	-	2.214	-	-	2.320	2.266	2.305	2.224	-	-
M (1) - C'(5)	2.527	2.603	-	2.508	-	-	2.637	2.621	2.689	2.647	-	-
M (1) - C'(6)	2.527	2.603	-	2.508	-	-	2.637	2.621	2.689	2.647	-	-
M (2) - C (5) / M (2) - C (8)	2.146	2.232	-	2.489	2.449	2.351	2.274	2.178	2.704	2.647	2.290	2.237
M (2) - C (6) / M (2) - C (9)	2.146	2.232	-	2.489	2.449	2.351	2.274	2.178	2.704	2.647	2.290	2.237
M (2) - C (7) / M (2) - C (11)	2.170	2.429	-	2.215	2.160	2.197	2.184	2.150	2.312	2.224	2.165	2.270
M (2) - C (8) / M (2) - C (12)	2.615	2.795	-	2.118	2.355	2.237	2.515	2.693	2.068	2.100	2.244	2.407
M (2) - C (9) / M (2) - C (13)	2.615	2.795	-	2.118	2.355	2.237	2.515	2.693	2.068	2.100	2.244	2.407
M (2) - C (10) / M (2) - C (14)	2.170	2.429	-	2.215	2.160	2.197	2.184	2.150	2.312	2.224	2.165	2.270
M (2) - C'(5) / M (2) - C'(8)	2.147	2.232	-	2.530	2.290	2.582	2.274	2.178	2.701	2.647	2.863	2.812
M (2) - C'(6) / M (2) - C'(9)	2.147	2.232	-	2.530	2.290	2.582	2.274	2.178	2.701	2.647	2.863	2.812
M (2) - C'(7) / M (2) - C'(11)	2.173	2.428	-	2.227	2.157	2.208	2.184	2.150	2.309	2.224	2.335	2.311
M (2) - C'(8) / M (2) - C'(12)	2.620	2.806	-	2.107	2.097	2.074	2.515	2.693	2.069	2.100	2.026	2.069
M (2) - C'(9) / M (2) - C'(13)	2.620	2.806	-	2.107	2.097	2.074	2.515	2.693	2.069	2.100	2.026	2.069
M (2) - C'(10) / M (2) - C'(14)	2.173	2.428	-	2.227	2.157	2.208	2.184	2.150	2.309	2.224	2.335	2.311
M (1) - C'(5)	-	-	-	-	2.355	2.237	-	-	-	-	2.252	2.407
M (1) - C'(6)	-	-	-	-	2.355	2.237	-	-	-	-	2.252	2.407
M (1) - C'(7)	-	-	-	-	2.160	2.197	-	-	-	-	2.176	2.270
M (1) - C'(8)	-	-	-	-	2.449	2.351	-	-	-	-	2.311	2.237
M (1) - C'(9)	-	-	-	-	2.449	2.351	-	-	-	-	2.311	2.237
M (1) - C'(10)	-	-	-	-	2.160	2.197	-	-	-	-	2.176	2.270
M (1) - M (2)	2.657	2.511	-	5.399	2.739	3.027	2.809	2.719	5.869	5.826	3.423	3.164

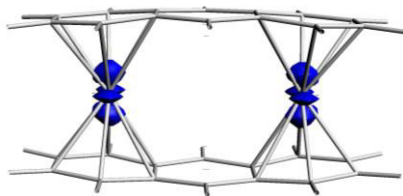
Tableau S3: Les paramètres géométriques pour les complexes Fe<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> et Co(Ant)<sub>2</sub>.

Isomère	Ni <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>					
	Ni(a)-S	Ni(a)-T	Ni(b)-S	Ni(b)-T	Ni(c)-S	Ni(c)-T
Symétrie	(C <sub>2v</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(D <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )	(C <sub>2h</sub> )	(C <sub>s</sub> )
Spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE (kcal/mol)	8.60	12.61	0.00	2.50	13.90	13.51
Δ(HL) (eV)	0.59	-	0.36	-	0.25	-
L'hapticity	η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub> / η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub> / η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub> / η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub> / η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub> / η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub> / η <sub>2</sub> -η <sub>2</sub>
M (1) - C (1)	2.498	2.475	2.601	2.507	2.600	2.484
M (1) - C (2)	2.085	2.073	2.082	2.086	2.078	2.099
M (1) - C (3)	2.085	2.073	2.082	2.086	2.078	2.099
M (1) - C (4)	2.498	2.475	2.601	2.507	2.600	2.484
M (1) - C (5)	2.947	2.878	3.077	2.958	3.074	2.927
M (1) - C (6)	2.947	2.878	3.077	2.958	3.074	2.927
M (1) - C'(1)	2.498	2.470	2.601	2.490	-	-
M (1) - C'(2)	2.085	2.074	2.082	2.091	-	-
M (1) - C'(3)	2.085	2.074	2.082	2.091	-	-
M (1) - C'(4)	2.498	2.470	2.601	2.490	-	-
M (1) - C'(5)	2.947	2.870	3.077	2.931	-	-
M (1) - C'(6)	2.947	2.870	3.077	2.931	-	-
M (2) - C (5) / M (2) - C (8)	2.137	2.244	3.077	2.955	3.023	2.841
M (2) - C (6) / M (2) - C (9)	2.137	2.244	3.077	2.955	3.023	2.841
M (2) - C (7) / M (2) - C (11)	2.539	2.326	2.601	2.509	2.578	2.426
M (2) - C (8) / M (2) - C (12)	2.953	2.744	2.082	2.096	2.123	2.132
M (2) - C (9) / M (2) - C (13)	2.953	2.744	2.082	2.096	2.123	2.132
M (2) - C (10) / M (2) - C (14)	2.539	2.326	2.601	2.509	2.578	2.426
M (2) - C'(5) / M (2) - C'(8)	2.137	2.247	3.077	2.939	3.074	2.945
M (2) - C'(6) / M (2) - C'(9)	2.137	2.247	3.077	2.939	3.074	2.945
M (2) - C'(7) / M (2) - C'(11)	2.539	2.324	2.601	2.491	2.600	2.492
M (2) - C'(8) / M (2) - C'(12)	2.953	2.737	2.082	2.081	2.078	2.091
M (2) - C'(9) / M (2) - C'(13)	2.953	2.737	2.082	2.081	2.078	2.097
M (2) - C'(10) / M (2) - C'(14)	2.539	2.324	2.601	2.491	2.600	2.492
M (1) - C'(5)	-	-	-	-	2.123	2.136
M (1) - C'(6)	-	-	-	-	2.123	2.136
M (1) - C'(7)	-	-	-	-	2.578	2.381
M (1) - C'(8)	-	-	-	-	3.023	2.787
M (1) - C'(9)	-	-	-	-	3.023	2.787
M (1) - C'(10)	-	-	-	-	2.578	2.381
M (1) - M (2)	2.726	2.925	6.696	6.495	4.388	4.051

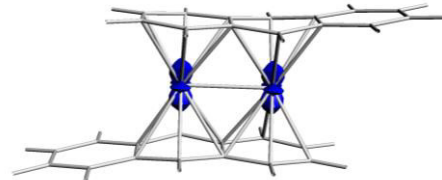
**Tableau S4:** Les paramètres géométriques pour les complexes Ni<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub>.



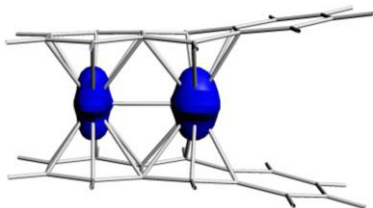
Ti(a)-T ( $C_{2v}$ )



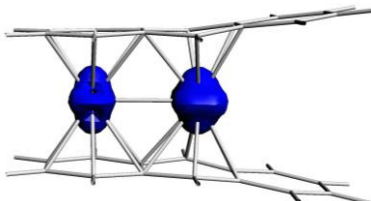
Ti(b)-T ( $C_s$ )



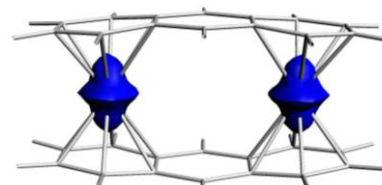
Ti(c)-T ( $C_s$ )



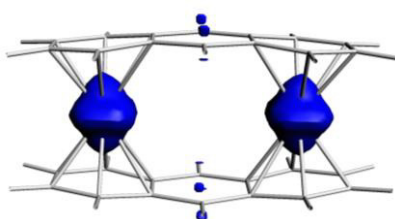
V(a)-T ( $C_{2v}$ )



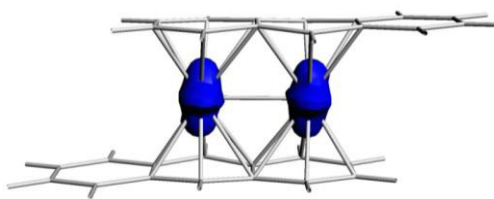
V(a)-Q ( $C_{2v}$ )



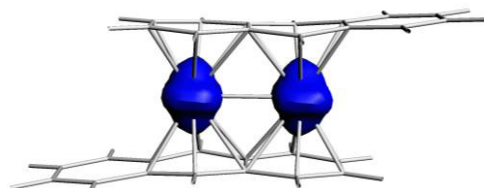
V(b)-T ( $D_{2h}$ )



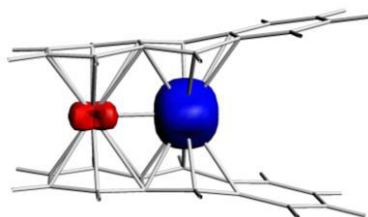
V(b)-Q ( $C_s$ )



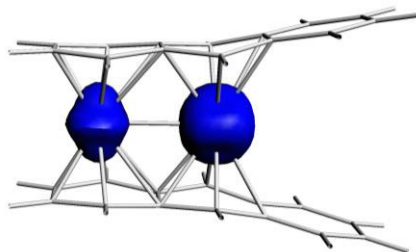
V(c)-T ( $C_{2h}$ )



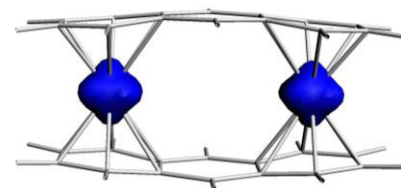
V(c)-Q ( $C_{2h}$ )



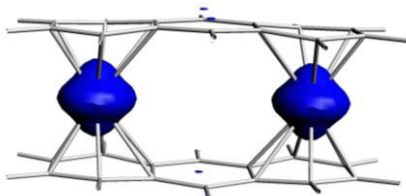
Cr(a)-T ( $C_{2v}$ )



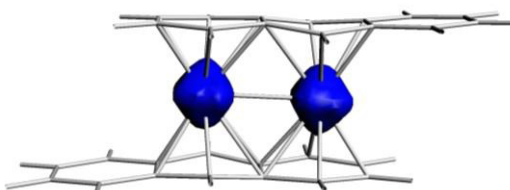
Cr(a)-Q ( $C_{2v}$ )



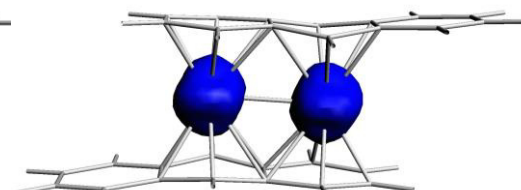
Cr(b)-T ( $C_s$ )



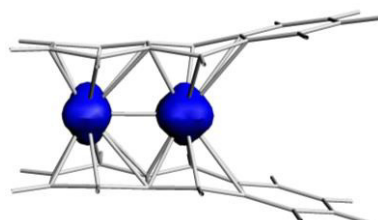
Cr(b)-Q ( $D_{2h}$ )



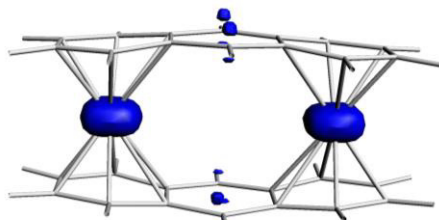
Cr(c)-T ( $C_{2h}$ )



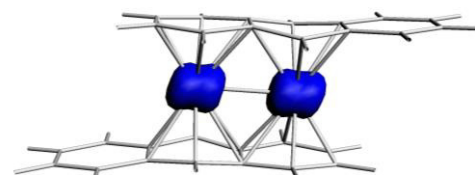
Cr(c)-Q ( $C_s$ )



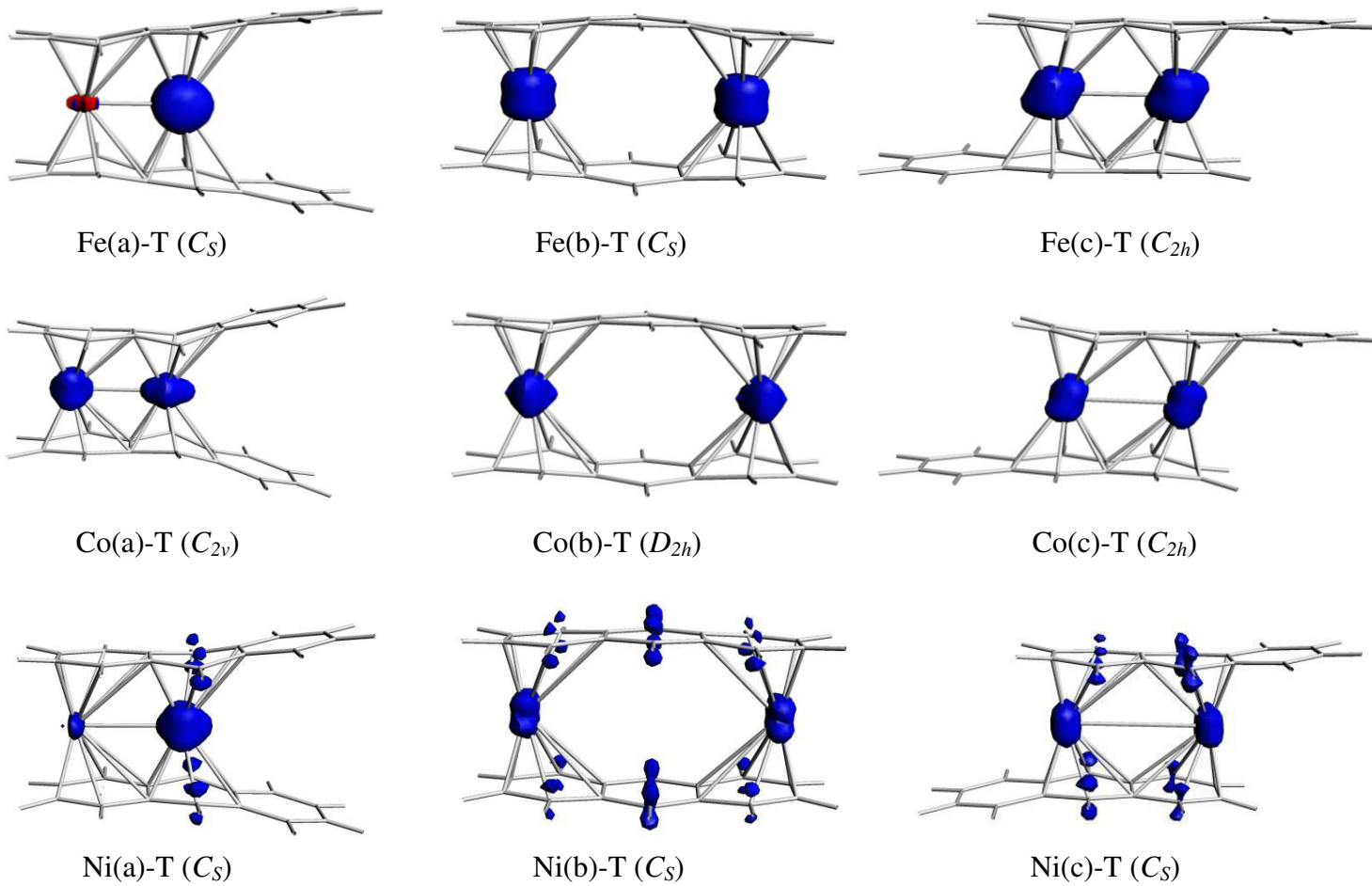
Mn(a)-T ( $C_s$ )



Mn(b)-T ( $D_{2h}$ )



Mn(c)-T ( $C_s$ )



**Figure S5:** Les densités de spin correspondants à chaque état triplet ou quadruplet des complexes  $M_2(\text{Ant})_2$ ,  $M=(\text{Ti-Ni})$ .

## 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 Amsterdam par 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

Les fonctionnelles utilisées dans cette étude sont: la fonctionnelle non local **GGAP86** (L'approximation des gradients généralisés) avec la partie échange de **Becke** dans sa forme de 1988 et la corrélation de **Perdew** dans sa forme de 1986, la fonctionnelle hybride **BLYP** avec la partie échange de Becke de 1988 et la corrélation de **Lee-Yang-Parr** (avec **20%** d'échange **Hartree-Fock**).

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. 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 ont été représentées en utilisant MOLEKEL 4.3. 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 [3] ou par une méthode appropriée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [4]. 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 <sup>a</sup>	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation <sup>b</sup>
H	TZP	-	1s <sup>1</sup>	3	2p
C	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	33	3d
O	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		
Ti	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		4d
V	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		4d
Cr	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		4d
Mn	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		4d
Fe	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	4d
Co	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	4d
Ni	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	4d
Ru	TZP (ZORA)	....3p <sup>6</sup>	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 5p <sup>0</sup>	331	5d

<sup>a</sup>Dans le logiciel ADF; <sup>b</sup>une 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.
- [3] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [4] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 118 (1999) 119.

## Résumé:

Les travaux décrits dans cette thèse rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique, les propriétés moléculaires et les propriétés d'oxydo-réduction des complexes sandwichs organométalliques avec différentes fonctionnelles au moyen du logiciel ADF.

Le manuscrit est divisé en quatre parties:

La première concerne une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des rappels du décompte électronique dans les complexes de métaux de transition.

La deuxième partie a trait à une étude des complexes bimétalliques à base du ligand anthracène, ayant des formules générales  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M=\text{Ti-Ni}$  et  $\text{Ant} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}$  = ligand d'anthracène). Cette partie a été l'objet d'une analyse théorique pour la détermination du mode de coordination du ligand organique d'une part et l'élucidation des types d'interactions qui régissent les liaisons métal-métal, ceci en fonction de la nature du métal et de l'état de spin. Le besoin électronique des métaux attachés a été analysé minutieusement, afin de prédire de nouveaux composés aux propriétés moléculaires et électroniques plus fascinantes.

La troisième partie a été réservée à l'étude des complexes trimétalliques homogènes de type  $M_3(\text{Ant})_2$ ,  $M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , ( $M=\text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ), et hétérogènes de formule générale  $M_2M'(\text{Ant})_2$ ,  $M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , ( $M= \text{V, Mn, Co}$ ;  $M'= \text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ) dans l'objectif d'analyser le mode de coordination du ligand organique et le comportement de l'unité trimétallique  $M_3$  et  $M_2M'$  sous l'effet de l'addition du groupe carbonyle. Nous avons montré que l'ajout du groupe CO induit une instabilité remarquable à ce type de complexes, en cassant la liaison métallique et réduisant le mode de coordination.

Enfin la dernière partie aborde l'étude des propriétés d'oxydo-réduction des complexes de types  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{ant})$  et  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{ant})$  en utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP. Nous avons essayé de mener une étude théorique en se basant sur les données expérimentales disponibles. De nouvelles structures ayant des formes oxydées et réduites ont été traitées avec différents états d'oxydation. Les propriétés d'oxydo-réduction ont été déterminées afin d'avoir une idée sur le comportement magnétiques de ces complexes.

**Mots clés:** théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ligand anthracène, configuration électronique, analyse NBO.

**Abstract:**

This paper presents a DFT approach to the study of the electronic structure, the molecular properties and the oxidation-reduction properties of organometallic sandwich complexes with different functionals using the ADF program.

The thesis is divided into four parts:

The first part introduces the density functional theory (DFT) and gives an account of the electronic count in transition metal complexes.

The second part deals with a study of bimetallic complexes based on the anthracene ligand, with general formulas  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M=\text{Ti-Ni}$  and  $\text{Ant} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}$  = anthracene ligand). This part was the subject of a theoretical analysis to determine the coordination mode of the organic ligand and to elucidate of the types of interactions which govern the metal-metal bonds depending on the nature of metals and the spin state. The electronic need for attached metals has been carefully analyzed to predict new compounds with more fascinating molecular and electronic properties.

The third part was devoted to the study of homogeneous trimetallic complexes of type  $M_3(\text{Ant})_2$ ,  $M_3(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , ( $M=\text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ), and heterogeneous trimetallic complexes of general formula  $M_2M'(\text{Ant})_2$ ,  $M_2M'(\text{CO})_2(\text{Ant})_2$ , ( $M= \text{V, Mn, Co}$ ;  $M'= \text{Ti, Cr, Fe, Ni}$ ) to analyze the coordination mode of the organic ligand and the behavior of the trimetallic unit  $M_3$  and  $M_2M'$  under the effect of the addition of the carbonyl group. We have shown that the addition of the CO group induces a remarkable instability to this type of complexes, breaking the metallic bond and reducing the coordination mode.

Finally, the last part discusses the study of the oxidation-reduction properties of the  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{ant})$  and  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{ant})$  complexes by using the BP86 and B3LYP functional groups. We tried to conduct a theoretical study based on the available experimental data. New structures having oxidized and reduced forms have been treated with different oxidation states. The oxidation-reduction properties have been determined in order to get an idea of the magnetic behavior of these complexes.

**Keywords:** density functional theory DFT, anthracene ligand, electronic configuration, NBO analysis.

## ملخص :

الأعمال المنجزة في هذه الأطروحة تقوم على الدراسة بنظرية DFT للبنية الالكترونية, الخصائص الجزيئية و خصائص الأكسدة و الإرجاع للمعقدات ثنائية و ثلاثية المعادن باستعمال وظائف مختلفة موجودة في برنامج ADF.

تقسم هذه الأعمال إلى أربعة فصول :

الفصل الأول يتعلق بمقدمة حول نظرية الحساب DFT و تذكير بالحسابات الالكترونية المتعلقة بالمعقدات ذات المعادن الانتقالية.

الفصل الثاني يتناول دراسة المعقدات ثنائية المعادن لمركب الانترسين (anthracene) ذات الصيغة العامة :  $M_2(Ant)_2$  حيث ( مرتبط الانترسين =  $C_{14}H_{10}$  ;  $M = Ti-Ni$  ) كان موضوع هذا الجزء يتعلق بتحليل نظري لتحديد طريقة تنسيق المرتبط العضوي من جهة وتوضيح أنواع التفاعلات التي تحكم الارتباطات المعدنية من جهة أخرى وهذا يتوقف على طبيعة المعدن وحالة spin , وقد تم تحليل الحاجة الإلكترونية للمعادن المرفقة بعناية للتنبؤ بمركبات جديدة مع خصائص جزيئية وإلكترونية أكثر وضوحا.

خصص الجزء الثالث لدراسة المعقدات الثلاثية المتجانسة ذات الصيغة العامة  $M_3(Ant)_2, M_3(CO)_2(Ant)_2$ ,  $(M = V, Mn, Co; M' = Ti, Fe, Ni)$ ,  $M_3(Ant)_2, M_3(CO)_2(Ant)_2$  وغير متجانسة  $(M = Ti, Cr, Fe, Ni)$ , وذلك بهدف تحليل طريقة تنسيق المرتبط العضوي وسلوك وحدة المعادن , تحت تأثير إضافة مجموعة الكربونيل، مما يؤدي إلى عدم استقرار ملحوظ لهذا النوع من المعقدات، عن طريق كسر الرابطة المعدنية وتقليل وضع التنسيق.

وأخيرا، يتناول الجزء الأخير دراسة خصائص الأكسدة و الإرجاع للمعقدات  $Ru_2Cp_2(ant)$  و  $Fe_2Cp_2(ant)$  باستعمال مجموعات وظيفية BP86 و B3LYP. لمعرفة خواص أكسدتها و إرجاعها. حاولنا إجراء دراسة نظرية استنادا إلى البيانات التجريبية المتاحة. بنيات جديدة بخصائص أكسدة و إرجاع تم إيجادها و دراستها مع حالات أكسدة مختلفة. وقد تم تحديد خصائص الأكسدة و الإرجاع من أجل الحصول على فكرة عن السلوك المغناطيسي لهذه المعقدات.

**الكلمات المفتاحية :** نظرية دالة الكثافة, الانترسين, الهياكل الالكترونية, تحليل NBO.

# Coordination capabilities of anthracene ligand in binuclear sandwich complexes: DFT investigation

Narimene Bensalem<sup>1</sup> · Bachir Zouchoune<sup>1,2</sup>

Received: 3 May 2016 / Accepted: 6 July 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** DFT calculations with full geometry optimization using BP86 and mPW1PW91 functionals have been carried out on binuclear hypothetical compounds of the type  $M_2(\text{Ant})_2$  (Ant = anthracene). This work investigates the possibility for such compounds to exist for the  $M = \text{Ti-Ni}$  series. The analysis of their electronic and molecular structures in relation to their electron counts allows a comprehensive rationalization of the bonding of these compounds. A very rich coordination chemistry of anthracene has been highlighted. This richness comes from the very large electronic and structural flexibility of anthracene, which is able to adapt itself to the electronic demand of metals. Each of the  $C_6$  rings of anthracenes can be coordinated in various hapticities and symmetries depending on the nature of the metal and the structure's spin state. This flexibility favors the possibility of existence of several isomers closeness in energy. The asymmetry between the two anthracenes causes binuclear complexes to exhibit very different coordination with different oxidation states. In some cases, the M–M bonding is not privileged despite the metals' electronic deficiency.

**Keywords** Electronic structure · Metal–metal interactions · Bond order · Hapticity · Spin density

## Introduction

The nature of metal–metal interactions in binuclear organometallic compounds containing conjugated bridge hydrocarbons is a focus of increasing practical attention [1–3] as well as theoretical [4–6] and depends on ligand properties, such as flexibility and the degree of delocalization. Bimetallic of the  $M_2(L)_2$  ( $L = \pi$ -polyarene ligand) category, so-called sandwich complexes, has attracted growing attention due to their tendency to allow metal–metal bonding and display unusual electronic and magnetic properties [1–7]. Although there has been much interest in the chemistry of bimetallic transition metal of the sandwich complexes of bicycle ligands such as pentalene, fulvalene and indenyl [8–20], compounds with anthracene as tricycle arene are still scarce.

To date, the *as*-indacene and the phenazine as tricycle ligand have been reported as bimetallic rare examples [21–23].

Neutral anthracene ( $C_{14}H_{10} = \text{Ant}$ ) is a  $14\pi$ -electron polyarene molecule composed of three benzene  $C_6$  rings (Scheme 1) and promises a particularly strong communication between two  $\pi$ -coordinated metal centers, but has hardly been used in binuclear arrangements. In order to mitigate this lack, a theoretical investigation with a complete rationalization concerning  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{Ti-Ni}$ ) neutral sandwich complexes has been provided using density functional theory (DFT) calculations applied to metal atoms sandwiched between two anthracene ligands, which are not isolated so far. A motivating feature of these compounds is the possibility for metal–metal interactions

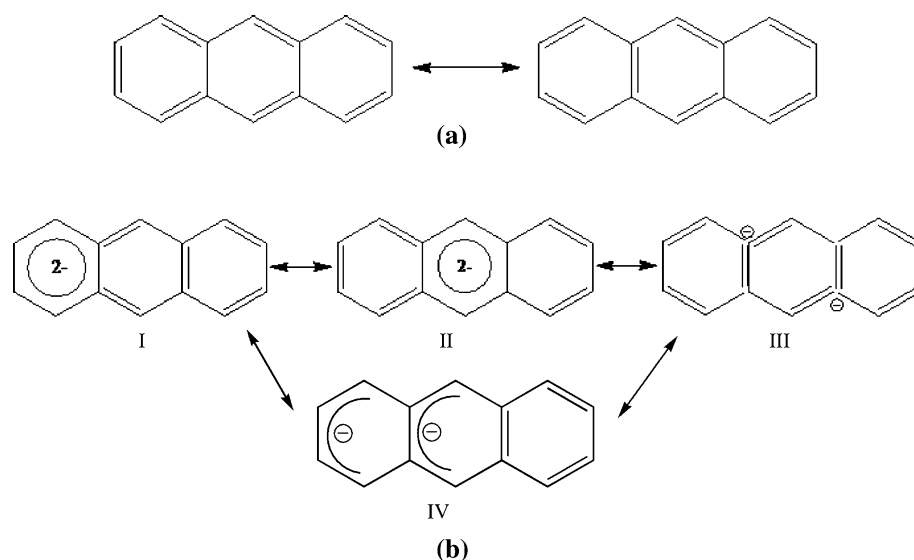
**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s11224-016-0798-6) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Bachir Zouchoune  
bzouchoune@gmail.com

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

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

**Scheme 1** Canonical Lewis formulae of neutral **a** and dianionic **b** anthracene ligand



directly influenced by the connected  $\pi$ -organic ligand. It should be noted that previously, the multidecker vanadium–anthracene  $V_{2n}(\text{Ant})_{n+1}$  sandwich structure have been investigated by the density functional theory (DFT) showing the absence of V–V bonding [24].

The density functional theory (DFT) method using the non-local density approximation BP86 functional which combines Becke's 1988 exchange functional with Perdew's 1986 gradient-corrected correlation functional (see Computational details) is precious in determining the electronic structures, the geometrical parameters, the bonding analysis and other properties based on various works of organometallic and inorganic systems as well as the hybrid mPW1PW91 functional [25–31].

## Computational details

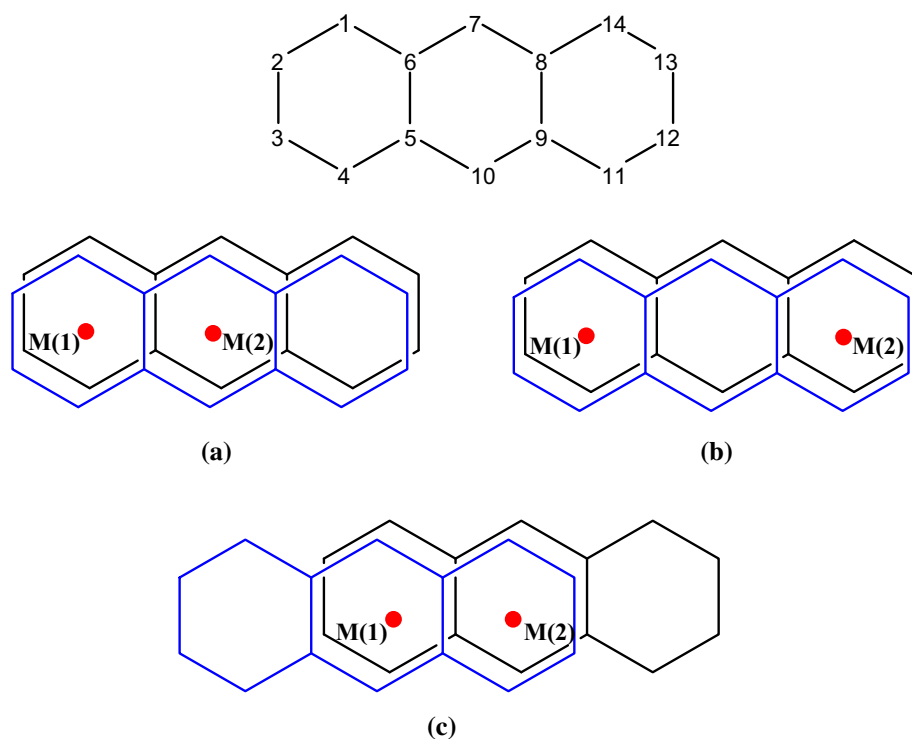
Density functional theory (DFT) calculations were carried out on the studied compounds using the Amsterdam Density Functional (ADF) program [32], developed by Baerends et al. [33–37]. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization [38]. The first one is the BP86 method that combines Becke's 1988 exchange functional (B) [39, 40] with Perdew's 1986 gradient-corrected correlation functional (P86) [41, 42]. The second one is the hybrid functional mPW1PW91, which is a combination of the modified Perdew–Wang exchange functional and Perdew–Wang's 91 gradient-correlation functional [43]. The numerical integration procedure applied for the calculations was developed by te Velde et al. [37]. The atom electronic configurations were described by a triple- $\zeta$  Slater-type orbital (STO) basis set for H 1s, C 2s and 2p, augmented with

a 3d single- $\zeta$  polarization for C atom and with a 2p single- $\zeta$  polarization for H atoms. A triple- $\zeta$  STO basis set was used for the first-row transition metals 3d and 4s, augmented with a single- $\zeta$  4p polarization function for the first row. The BP86 calculations were performed assuming the frozen-core approximation up to 1s for C, 3p for the first-row metals [32]. Full geometry optimizations were carried out using the analytical gradient method implemented by Versluis and Ziegler [44]. Spin unrestricted calculations were performed for all the open-shell systems. Frequencies calculations [45, 46] were performed on all the studied compounds to check that the optimized structures are at local minima. Representation of the molecular orbitals and molecular structures was done using ADF–GUI [32] and MOLEKEL4.1 [47], respectively.

## Molecular structures

Depending on the disposition of the two anthracene ligands and the placements of the two metals, three structures are possible for  $M_2(\text{Ant})_2$  complexes, as shown in Scheme 2. When the two ligands are eclipsed, two conformations (a) and (b) take place. For the conformation (a), one metal center (M(1) in Scheme 2) is coordinated to two terminal  $C_6$  rings and the other one (M(2)) is coordinated to two central  $C_6$  rings, while for the conformation (b), each metal is coordinated to two terminal  $C_6$  rings. The conformation (c) corresponds to the partially eclipsed anthracenes, with the ideal  $C_{2h}$  symmetry, and the two metals are identically coordinated to one terminal  $C_6$  ring and one central  $C_6$  ring (Scheme 2). Both conformations (a) and (c) offer the possibility of direct metal–metal bonding when it is needed. The geometries of the  $M_2(\text{Ant})_2$  complexes were

**Scheme 2** Atom numbering used throughout this paper for the anthracene ligand (*bottom*) and projection of the **a**, **b** and **c** configurations



**Table 1** Relevant computed data for the  $\text{Ti}_2(\text{Ant})_2$  and  $\text{V}_2(\text{Ant})_2$  species

Isomer	$\text{Ti}_2(\text{Ant})_2$			$\text{V}_2(\text{Ant})_2$		
	Ti(a)-S	Ti(b)-S	Ti(c)-S	V(a)-S	V(b)-T	V(c)-T
Anthracene hapticity symmetry	$(\eta^6, \eta^6)_2 C_s$	$(\eta^6, \eta^6)_2 D_{2h}$	$(\eta^6, \eta^6)_2 C_s$	$(\eta^6, \eta^6)_2 C_{2v}$	$(\eta^6, \eta^6)_2 D_{2h}$	$(\eta^6, \eta^6)_2 C_{2h}$
Spin state	$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$	$S = 1$	$S = 1$
$\Delta E_1$	0.8	7.7	0.0	2.0	0.0	2.0
$\Delta E_2$	1.0	7.2	0.0	18.3	2.3	0.0
$\Delta(\text{HL})_1$	0.38	0.19	0.44	0.81	–	–
$\Delta(\text{HL})_2$	1.90	1.97	2.02			
M(1)–C bond distances range (BP86)	2.305–2.447	2.301–2.438	2.313–2.463	2.307–2.486	2.251–2.385	2.249–2.432
M(2)–C bond distances range (BP86)	2.269–2.434	2.301–2.438	2.313–2.463	2.256–2.752	2.251–2.385	2.249–2.432
M(1)–M(2) BP86-mPW91PW	2.591–2.581	–	2.633–2.565	2.170–2.175	–	2.685–2.651
M(1)–M(2) WBI (BP86)	1.340	–	0.845	1.903	–	0.694
Natural charge						
M(1)	0.201	0.398	0.451	0.181	0.335	0.300
M(2)	0.297	0.398	0.451	0.377	0.355	0.300
Spin density (BP86)						
M(1)	–	–	0.63	–	1.33	1.22
M(2)	–	–	0.63	–	1.33	1.22

The  $\Delta E_1$  (BP86) and  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) relative energies are given in (kcal/mol), and  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) and  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) HOMO–LUMO gaps are given in (eV). Bond distances are given in (Å)

optimized in their lowest energy structures and were characterized as true minima. Selected computed data are provided in Tables 1, 2, 3 and 4, and the lowest optimized

minima molecular structures for  $M = \text{Ti–Ni}$  are shown in Fig. 1 and Figures S1–S4 of Supplementary Information. Details data are provided in Tables S1–S4.

**Table 2** Relevant computed data for the Cr<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> and Mn<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> species

Isomer	Cr <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>			Mn <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>		
	Cr(a)-S	Cr(b)-T	Cr(c)-T	Mn(a)-T	Mn(b)-S	Mn(c)-T
Anthracene hapticity symmetry	( $\eta^6, \eta^6$ ) ( $\eta^4, \eta^4$ ) C <sub>2v</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) ( $\eta^4, \eta^4$ ) C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^6$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>
Spin state	S = 0	S = 1	S = 1	S = 1	S = 0	S = 1
ΔE <sub>1</sub>	14.0	0.3	0.0	23.6	0.0	22.3
ΔE <sub>2</sub>	22.1	5.6	0.0	26.3	0.0	6.6
Δ(HL) <sub>1</sub>	0.22	–	–	–	1.26	–
Δ(HL) <sub>2</sub>	0.97	–	–	–	2.35	–
M(1)–C bond distances range (BP86)	2.255–2.421	2.180–2.382	2.187–2.435	2.138–2.539	2.103–2.380	2.176–2.383
M(2)–C bond distances range (BP86)	2.229–2.233	2.179–2.380	2.187–2.435	2.172–2.201	2.101–2.378	2.172–2.381
M(1)–M(2) BP86-mPW91PW	2.170–2.168	–	2.778–2.717	2.569–2.557	–	2.681–2.594
M(1)–M(2) WBI (BP86)	1.314	–	0.316	0.430	–	0.430
Natural charge						
M(1)	0.096	0.05	0.082	0.151	0.073	0.151
M(2)	0.253	0.05	0.082	0.394	0.073	0.394
Spin density (BP86)						
M(1)	–	1.25	1.29	1.18	–	1.30
M(2)	–	1.23	1.29	1.43	–	1.28

The ΔE<sub>1</sub> (BP86) and ΔE<sub>2</sub> (mPW1PW91) relative energies are given in (kcal/mol), and Δ(HL)<sub>1</sub> (BP86) and Δ(HL)<sub>2</sub> (mPW1PW91) HOMO–LUMO gaps are given in (eV). Bond distances are given in (Å)

**Table 3** Relevant computed data for the Fe<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> species

Isomer	Fe <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>				Co <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>		
	Fe(a)-S	Fe(a)-T	Fe(b)-T	Fe(c)-S	Co(a)-S	Co(b)-T	Co(c)-S
Anthracene hapticity symmetry	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	( $\eta^6, \eta^4/\eta^4, \eta^6$ ) C <sub>2h</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^4, \eta^4$ ) <sub>2</sub> D <sub>2h</sub>	( $\eta^4, \eta^6/\eta^6, \eta^4$ ) C <sub>s</sub>
Spin state	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1	S = 0
ΔE <sub>1</sub>	0.0	7.1	2.3	16.4	6.9	2.4	0.0
ΔE <sub>2</sub>	0.0	9.2	4.8	1.9	11.3	5.8	0.0
Δ(HL) <sub>1</sub>	1.22	–	–	0.16	0.37	–	1.07
Δ(HL) <sub>2</sub>	2.22	–	–	0.84	1.80	–	2.06
M(1)–C bond distances range (BP86)	2.086–2.119	2.090–2.143	2.105–2.214	2.097–2.355	2.050–2.320	2.100–2.224	2.027–2.329
M(2)–C bond distances range (BP86)	2.170–2.146	2.232–2.429	2.107–2.227	2.097–2.355	2.184–2.274	2.100–2.224	2.026–2.335
M(1)–M(2) BP86-mPW1PW91	2.657–2.648	2.511–2.507	–	2.739–2.714	2.809–2.774	–	3.423–3.340
M(1)–M(2) WBI (BP86)	0.266	0.123	–	0.259	0.335	–	0.263
Natural charge							
M(1)	0.247	0.225	0.378	0.322	0.529	0.584	0.524
M(2)	0.353	0.510	0.378	0.322	0.529	0.584	0.524
Spin density (BP86)							
M(1)	–	–0.06	1.12	–	–	0.82	–
M(2)	–	2.34	1.21	–	–	0.82	–

The ΔE<sub>1</sub> (BP86) and ΔE<sub>2</sub> (mPW1PW91) relative energies are given in (kcal/mol), and Δ(HL)<sub>1</sub> (BP86) and Δ(HL)<sub>2</sub> (mPW1PW91) HOMO–LUMO gaps are given in (eV). Bond distances are given in (Å)

**Table 4** Relevant computed data for the Ni<sub>2</sub>(Ant)<sub>2</sub> species

Isomer	Ni <sub>2</sub> (Ant) <sub>2</sub>		
	Ni(a)-S	Ni(b)-S	Ni(c)-S
Anthracene hapticity symmetry	( $\eta^2, \eta^2$ ) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	( $\eta^2, \eta^2$ ) <sub>2</sub> D <sub>2h</sub>	( $\eta^2, \eta^2$ ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>
Spin state	S = 0	S = 0	S = 0
$\Delta E_1$	8.6	0.0	13.9
$\Delta E_2$	11.7	0.0	14.6
$\Delta(\text{HL})_1$	0.59	0.36	0.25
$\Delta(\text{HL})_2$	1.61	1.63	1.50
M(1)–C bond distances range (BP86)	2.085–2.085	2.082–2.082	2.078–2.123
M(2)–C bond distances range (BP86)	2.137–2.137	2.082–2.082	2.078–2.123
M(1)–M(2) BP86–mPW1PW91	2.726–2.698	–	4.388–3.998
M(1)–M(2) WBI (BP86)	0.088	–	0.063
Natural charge			
M(1)	0.578	0.585	0.608
M(2)	0.633	0.585	0.608

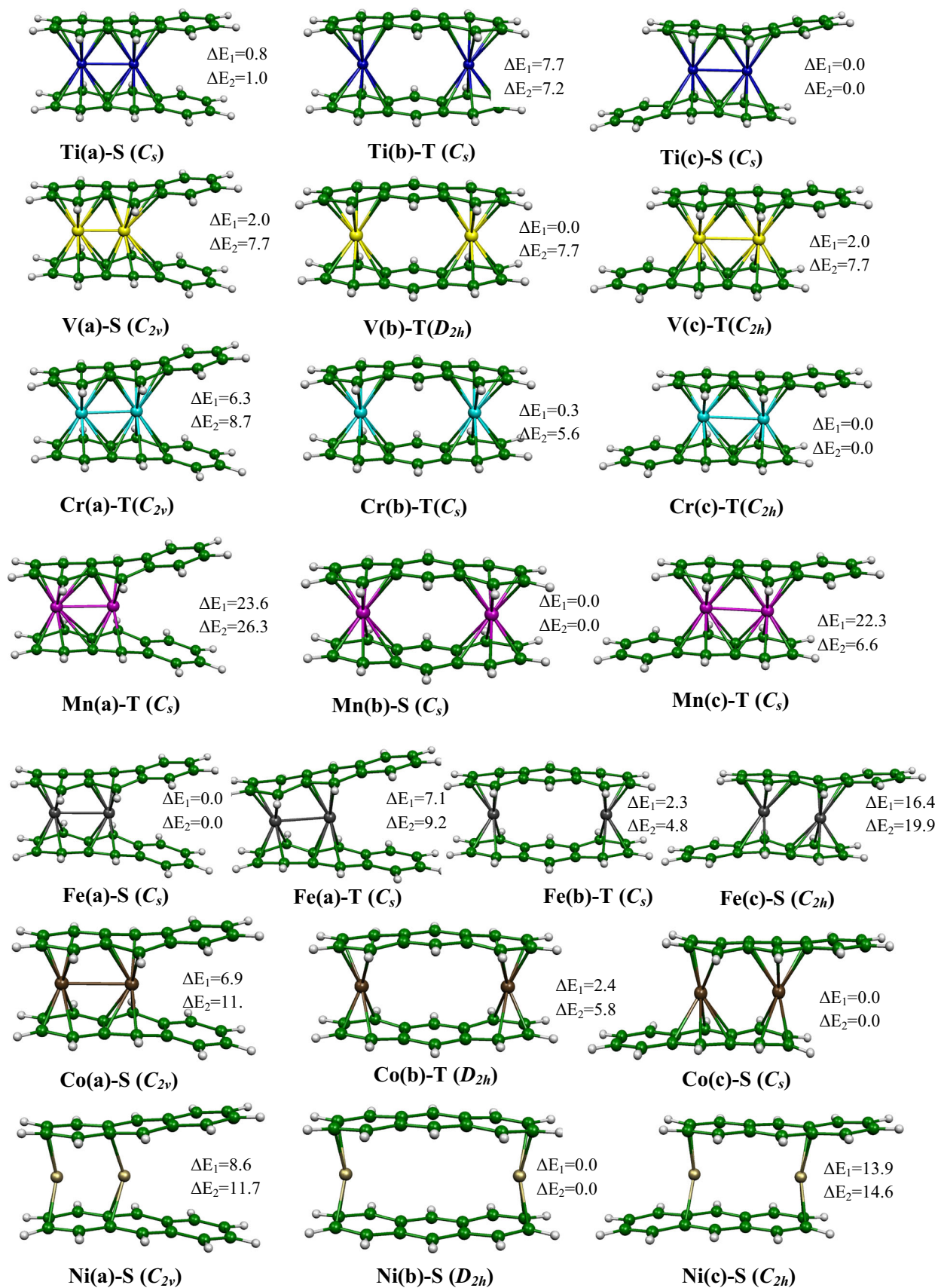
The  $\Delta E_1$  (BP86) and  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) relative energies are given in (kcal/mol), and  $\Delta(\text{HL})_1$  (BP86) and  $\Delta(\text{HL})_2$  (mPW1PW91) HOMO–LUMO gaps are given in (eV). Bond distances are given in (Å)

## Titanium models

Geometry optimizations gave singlet and triplet isomers as energy minimum structures for each conformation such as shown in Fig. 1 and Table 1 (for details, see the Supplementary information). The **Ti(c)-S** singlet C<sub>s</sub> structure corresponding to the partially eclipsed arrangement is computed as the lowest energy structure. For this structure, the Ti metal centers are not equivalent by symmetry, but they are described by a perfect  $\eta^6, \eta^6$  coordination mode, emphasizing the involvement of the two adjacent C<sub>6</sub> rings of both anthracenes, which engage twenty-two  $\pi$ -electron in the interaction with the metals. The obtained  $\eta^6, \eta^6$  hapticity is witnessed by strong interactions between anthracenes and the Ti<sub>2</sub><sup>2+</sup> unit, where short Ti–C bond distances are in the range 2.251–2.455 (BP86) (See Supplementary information) or 2.205–2.398 Å (mPW1PW91). This global minimum structure is marked by a weak distortion evidenced by a folding angle of 19°, giving rise to a non-planar arrangement of the anthracene ligands. The energetic parameters gathered in Table 1 show relatively small HOMO–LUMO gap of 0.44 (BP86) or a large one of 2.02 eV (mPW1PW91). The molecular orbital analysis provides a useful tool to establish M–M bond order; in this regard, the electronic configuration arising from the MOs diagram (Fig. 2) corresponds to ( $\sigma$ )<sup>2</sup>( $\pi$ )<sup>2</sup>( $\delta$ )<sup>2</sup> ( $\delta^*$ )<sup>0</sup>( $\pi^*$ )<sup>0</sup>( $\sigma^*$ )<sup>0</sup> electronic configuration, suggesting a multiple Ti–Ti bonding of 2.582 (BP86) or 2.565 Å (mPW1PW91) comparable to those obtained for related complexes,<sup>24</sup> in accordance with a formal bond order of 3 consisting with the occupation of  $\sigma(40a')$ ,  $\pi(29a'')$  and  $\delta(41a')$  bonding orbitals and the inoccupation of their antibonding counterparts, thus leading to 16- and 18-MVE

(Metal valence electrons) configurations for Ti(I) metal centers, which are in a mesomeric resonance with reverse situation (Scheme 3). This bond order is consistent with the natural bond orbital (NBO) [48, 49] calculations which gave a Wiberg bond index (WBI) value of 1.054. The  $\sigma$  Ti–Ti bond is made by a combination of d<sub>z<sup>2</sup></sub> and d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> AOs, the  $\pi$  Ti–Ti one is composed of pure metallic d<sub>yz</sub> AOs of each metal, while the  $\delta$  Ti–Ti one is assured by pure metallic d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> AOs. Accordingly, the singlet state isomers are calculated as the ground state for the titanium structures regardless of the conformation. The **Ti(c)-T** triplet structure corresponds to the following electronic configuration ( $\sigma$ )<sup>2</sup>( $\pi$ )<sup>2</sup>( $\delta$ )<sup>1</sup>( $\delta^*$ )<sup>1</sup>( $\pi^*$ )<sup>0</sup>( $\sigma^*$ )<sup>0</sup> is less stable by 0.8 kcal/mol than the global minimum, a value which is not significant at the considered level of calculations. One can observe the similarities between the Ti–C bond lengths of the singlet and triplet structures, while the Ti–Ti bond distance undergoes a slight lengthening (2.633 vs. 2.582 Å obtained by BP86). As given in Table 1, there is no linear relationship between the bond orders and the bond lengths. Indeed, the lengthening of Ti–Ti bond distance from 2.582 Å with WBI of 1.05 (corresponds to the singlet state) to 2.633 Å leads to WBI decreasing to 0.84 (corresponds to the triplet state).

The singlet and triplet structures of the configuration (a) lie only 0.8 and 0.6 (BP86) or 1.0 and 1.2 kcal/mol (mPW1PW91) above the global minimum, values which are insignificant at the considered level of theory, whereas those of the configuration (b) are found relatively higher in energy (Table 1 and Table S1). The weak relative instability of the configuration (a) could be attributed to the repulsion terms occurred between the two uncoordinated C<sub>6</sub> rings of both anthracenes.



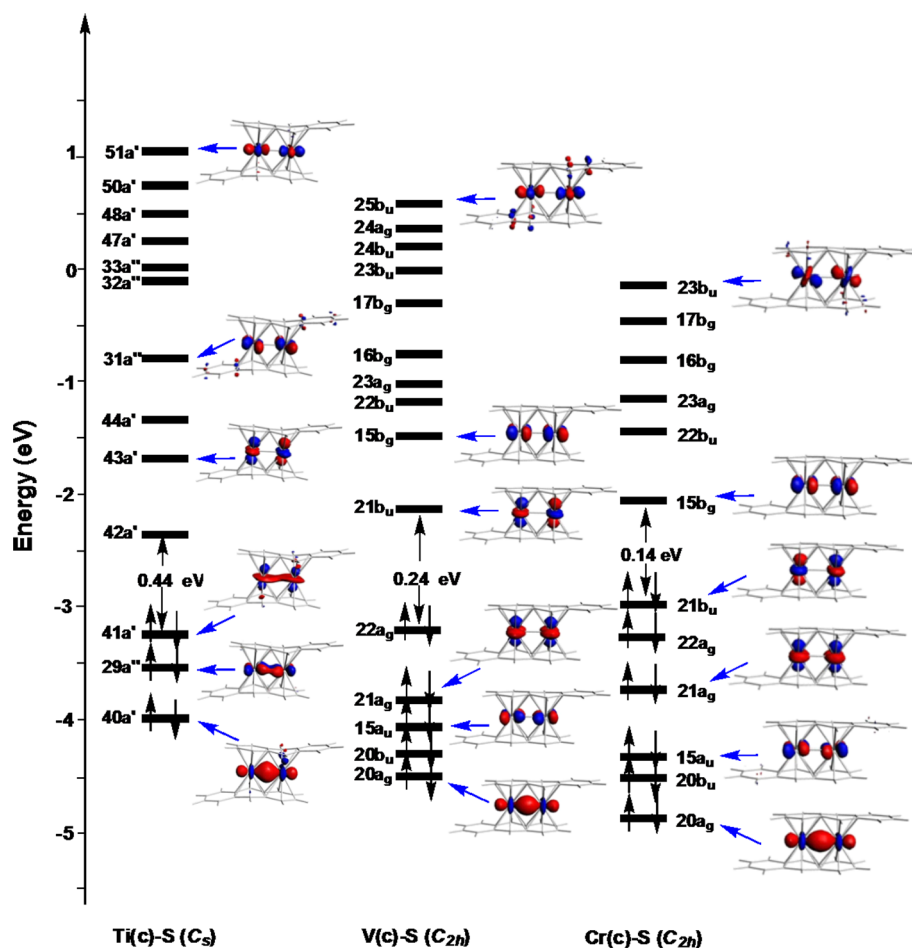
**Fig. 1** Lowest optimized minima for  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{Ti-Ni}$ ) complexes.  $\Delta E_1$  (BP86) and  $\Delta E_2$  (mPW1PW91) are relative energies between isomers in (kcal/mol). S and T indicate singlet and triplet states, respectively

## Vanadium models

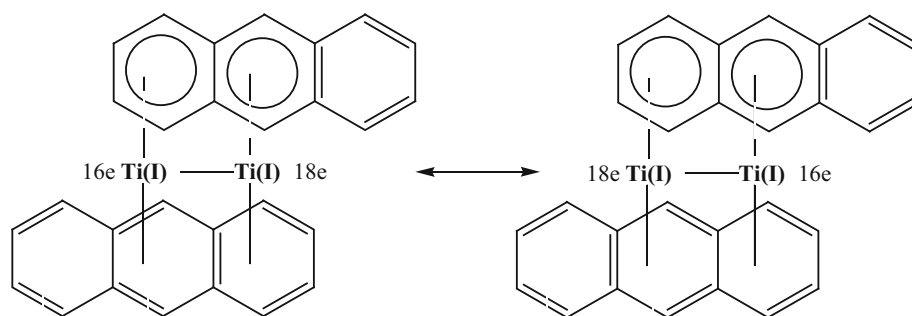
Going from Ti to V results in the addition of two electrons and corresponds to the titanium's species LUMO occupation. Indeed, full geometry optimizations of  $V_2(\text{Ant})_2$  gave isomers with various spin states as energy minimum which

are sketched in Fig. 1 (Figure S1 of the Supplementary information) and selected parameters are given in Table 1 and Table S1. The **V(b)-T** triplet  $D_{2h}$  structure is obtained by both BP86 and mPW1PW91 methods as the lowest energy isomer, in which each V metal is bound to both outer  $C_6$  rings in hexacoordination  $\eta^6$  manner through short V–C bond distances ranging from 2.251 to 2.385 (BP86) or 2.211 to 2.351 Å (mPW1PW91), causing a weak slippage of 3 % toward the external carbon atoms. The singlet **V(a)-S** and **V(c)-S** and the triplet **V(a)-T** and **V(c)-T** structures are found only 2.0, 4.0, 3.1 and 2.0 kcal/mol

**Fig. 2** Kohn–Sham MO diagrams (BP86) of  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{Ti, V and Cr}$ ) for the configuration (c)



**Scheme 3** Lewis canonical formulae for the  $\text{Ti}(\text{Ant})_2$  iso



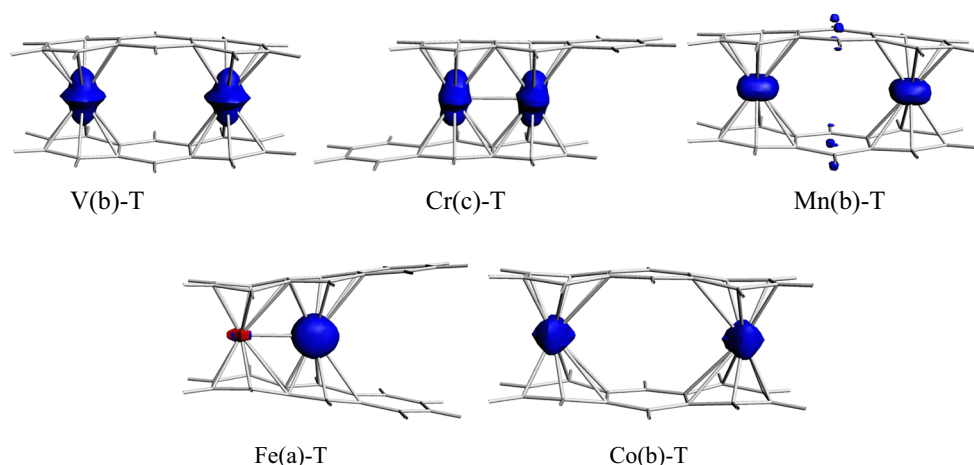
above the global minimum showing their belonging to a flat potential energy surface (PES). Notice that the various singlet vanadium structures display small HOMO–LUMO gaps consistent with their relative instability compared to those of high spin states. Indeed, for the triplet spin state **V(b)-T** structure, the two unpaired electrons are localized on both V(II) cations (Fig. 3) which are represented by  $22a_g(\alpha)$  and  $21b_u(\alpha)$  spin orbitals corresponding to spin density values of 1.33 (BP86). Therefore, the 17-MVE configuration is reached for both cationic V(II) metals, wherein both anthracenes are associated with Lewis Formula (Scheme 1, III(b)).

As can be seen from the selected parameters gathered in Table S1, the **V(c)-S** singlet structure lies 4.0 kcal/mol above the global minimum displaying a small HOMO–LUMO of 0.24 eV and with relatively short V–C bond distances ranging from 2.247 to 2.394 Å compared to those obtained of the triplet isomer. The findings attribute a 18-/18-MVE configuration for the vanadium centers, which is reached by assuming a V–V triple bond of 2.426 Å, consistent with MOs localization as sketched in Fig. 2. This bond distance is somewhat short and consistent with the calculated bond order of 1.36 suggesting a triple V–V bonding. These results match very well with the electronic configuration:  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\sigma^*)^0(\pi^*)^0(\delta^*)^0$  showing the occupation of the  $\sigma(20a_g)$ ,  $\pi(15a_u)$  and  $\delta(21a_g)$  bonding orbitals and the depopulation of their antibonding counterparts  $\sigma^*(25b_u)$ ,  $\pi^*(15b_g)$  and  $\delta^*(21b_u)$  of  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$  and  $d_{x^2-y^2}$  characters, respectively. Changing the spin state does not substantially alter the geometrical structures. Really, for the triplet state the bond distance deviation does not exceed 7 %; however, the WBI falls from 1.160 to 0.694 (BP86) for the triplet spin state, in agreement with the  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$  electronic configuration, where the two unpaired electrons are localized on the

vanadium centers as illustrated by the spin density value of 1.22. One can observe for this electronic configuration the depopulation by one electron of the bonding  $\delta$  MO, provoking a decrease of the V–V bond order from 3 to 2 associated with an increasing of the distance from 2.426 (singlet spin state) to 2.685 Å (triplet spin state).

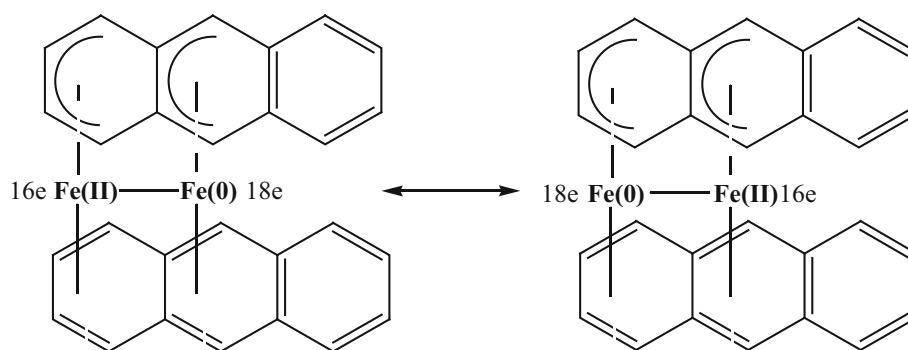
## Chromium models

The  $\text{Cr}_2(\text{Ant})_2$  structures are optimized as energy minimum for each conformation (a), (b) and (c) in their singlet, triplet and quintet states shown in Fig. 1. (The energetic parameters and the optimized structures for different spin states and different configurations are gathered in Table 2 and details in Table S2 of Supplementary information.) The **Cr(c)-T**  $C_{2h}$  isomer is obtained as the lowest energy structure by both BP86 and mPW1PW91, wherein the metal centers are coordinated to the terminal and the central  $C_6$  rings of each anthracene in  $\eta^6$  manner. In such structure, the  $C_{2h}$  symmetry generates a symmetrical anthracenes as neutral moieties; therefore, the 17-/17-MVE configuration leads to Cr(0) neutral centers with respect to the localization of the two unpaired electrons on both metals nicely matches with the spin density value of 1.29 (BP86). The obtained  $\eta^6, \eta^6$  coordination mode is witnessed by strong interaction between Cr metals and anthracenes corresponding to Cr–C bond distances in the range 2.187–2.435 Å (see Supplementary information). The Cr–Cr bond length of 2.808 (BP86) or 2.717 Å (mPW1PW91) suggests a single M–M bonding one associated with relatively significant value of the corresponding WBI of 0.32. Its homolog **Cr(c)-S** obtained by one electron depopulation of the antibonding  $15b_g$  spin orbital is less stable than the **Cr(c)-T** structure by 10.1 (BP86) or



**Fig. 3** Spin density plots of V, Cr, Mn, Fe and Co structures with an isosurface at 0.03 a.u., obtained by BP86 method

**Scheme 4** Lewis canonical formulae for the  $\text{Fe}_2(\text{Ant})_2$  isomers



8.5 kcal/mol (mPW1PW91), thus generating the following electronic configuration  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\sigma^*)^0(\pi^*)^0$  as elucidated by the MO diagram (Fig. 2) and giving rise to 18-/18-MVE configuration around the Cr metals, but corresponding to a small HOMO–LUMO gap of 0.14 (BP86) or a significant one of 0.95 eV (mPW1PW91). The orbitals localization bond distance of 2.592 and WBI value of 0.78 (BP86) suggest the existence of a Cr–Cr double bond.

### Manganese models

Full geometry optimizations for the  $\text{Mn}_2(\text{Ant})_2$  species gave singlet and triplet states as energy minimum structures (Fig. 1), where selected parameters are summarized in Table 2 and Tables S2 of supplementary information. The **Mn(b)-S** structure with unsymmetrical anthracenes of  $C_s$  symmetry derived from that of  $D_{2h}$  corresponds to the lowest energy structure obtained by both BP86 and mPW1PW91 functionals. For this isomer, each Mn center is coordinated to one outer  $C_6$  ring of each anthracene ligand in an  $\eta^6$  manner, where the anthracenes are considered as one neutral and the other as dianionic. As a result, each Mn center is described by 18-MEV configuration as monovalent Mn(I) cation. This global minimum structure features relatively short Mn–C bond distances in the range 2.101–2.380 (BP86) or 2.083–2.342 Å (mPW1PW91) and displaying considerable HOMO–LUMO gaps of 1.26 (BP86) or 2.35 eV (mPW1PW91). The **Mn(b)-T** triplet  $D_{2h}$  structure lies 21.2 (BP86) or 17.5 kcal/mol (mPW1PW91) higher in energy than the ground state leading to dicationic Mn(II) centers acquiring the 17-/17-MVE configuration, in accord with the spin density values of 1.18 and 1.43, showing that the two unpaired electrons are localized on the metal centers. The calculated spin contamination  $\langle S^2 \rangle$  of 2.04 is comparable to the expected value ( $\langle S^2 \rangle = 2.00$ ).

The  $\text{Mn}_2(\text{Ant})_2$  structures corresponding to the (a) and (c) conformations show the existence of Mn–Mn bonding and are computed less stable than the (b) one with

separated Mn metals. Indeed, the **Mn(a)-S**, **Mn(a)-T** and **Mn(c)-T** are found 34.5, 23.6 and 22.3 (BP86) or 29.6, 26.3 and 6.6 kcal/mol (mPW1PW91) above the lowest energy **Mn(b)-S** structure, respectively, in which the Mn–Mn bond distances obtained by mPW1PW91 are less short than those of BP86 as mentioned in Table 2.

### Iron models

Five optimized structures were obtained as energy minimum for the  $\text{Fe}_2(\text{Ant})_2$  species. Our findings showed that the **Fe(a)-S**  $C_s$  structure was optimized as a global minimum by both BP86 and mPW1PW91 methods (see Fig. 1 and Table 3). For this structure, both Fe centers are coordinated to the terminal and central neighboring  $C_6$  rings of each anthracene in  $\eta^4$  fashion correlating well with the Fe–C bond distances ranging from 2.086 to 2.170 (BP86) (see Supplementary information) or 2.002 to 2.141 Å (mPW1PW91). This structure exhibits a significant HOMO–LUMO gap of 1.22 eV, wherein both Fe metals are described by a couple of one 16-electron and the other of 18-electron corresponding to Fe(0) and Fe(II) centers, respectively, in a mesomeric resonance with the reverse situation (Scheme 4), in which one anthracenes is considered as neutral and the second as a dianionic associated with the Lewis formulae (a) and (IVb), respectively. This isomer displays the existence of a weak Fe–Fe single bond of 2.657 (BP86) or 2.648 Å (mPW1PW91) comparable to those experimentally observed for binuclear complexes [50–53] and to the calculated for binuclear iron indenyl complexes [54]. Moreover, the WBI value of 0.266 is consistent with Fe–Fe single bond. These results matching very well with the electronic configuration:  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(-\delta^*)^2(\pi^*)^2(\sigma^*)^0$  showing the occupation of the bonding  $\sigma(40a')$  and depopulation of its antibonding counterparts  $\sigma^*(45a')$ , however, the  $\pi(29a'')$ ,  $\pi^*(30a'')$ ,  $\delta(41a')$  and  $\delta^*(43a')$  are occupied putting emphasis on the absence of  $\pi$  and  $\delta$  bonding. The structure's distortion is accompanied by a relative instability witnessed by important folding

angles of about  $21^\circ$  within the central rings. This distorted arrangement is due to strong  $\pi$ - $\pi$  repulsions between the uncoordinated  $C_6$  rings of both anthracenes highlighted by the long distance  $d_{R_{cent}\dots R'_{cent}}$  of  $4.536 \text{ \AA}$  ( $R_{cent}$  = center of the  $C_6$  ring).

The **Fe(a)-T**  $C_s$  structure lies 7.1 (BP86) or 9.2 kcal/mol (mPW1PW91) above the global minimum enabling the metals to reach the 16-/18-MVE configuration as Fe(II) and Fe(0) centers, respectively, in accordance with the spin density values of  $-0.06$  and  $2.34$ , showing that the two unpaired electrons are localized on the same Fe center (Fig. 3). This triplet spin state displays a weak dative bond, depending on the calculated bond order WBI of  $0.123$  (BP86). The different structures optimized in their totally eclipsed arrangement with configuration (b) and in their partially eclipsed arrangement (c) are less stable than the global minimum. Indeed, the singlet and triplet states of the configuration (c) lie  $16.4$  and  $1.1$  or  $19.9$  (BP86) and  $2.5$  kcal/mol (mPW1PW91) above the global minimum, respectively. The triplet spin state of the configuration (b) is found less stable than the ground state by  $2.3$  (BP86) or  $4.8$  kcal/mol (mPW1PW91), whereas the singlet structure is not obtained as a ground state.

### Cobalt models

The calculations carried out on the  $Co_2(\text{Ant})_2$  structures have revealed that the lowest energy isomer corresponds to the **Co(c)-S**  $C_s$  structure, in which each Co center is connected to one external  $C_6$  ring in an  $\eta^4$  manner of one anthracene and to the central ring in an  $\eta^6$  manner of the second one through Co-C bond distances ranging from  $2.026$  to  $2.335$  (BP86) or  $2.001$  to  $2.279 \text{ \AA}$  (mPW1PW91). As shown in Fig. 1, the Co-Co distance of  $3.423$  (BP86) or  $3.340 \text{ \AA}$  (mPW1PW91) is long and does not correspond to direct bond in comparison with those calculated for single bond or multiple bonds [55]. This leads to a 18-/18-MEV configuration reached for Co(I) metal cations, in agreement with the large computed HOMO-LUMO gap of  $1.07$  (BP86) or  $2.06$  eV (mPW1PW91). The homolog of triplet state with  $D_{2h}$  structure is computed less stable than the global minimum by  $4.7$  (BP86) or  $5.8$  kcal/mol (mPW1PW91). In this case, the calculated bond order of  $0.093$  (BP86) corroborates well with the absence of Co-Co bond of  $3.164 \text{ \AA}$ , thus giving rise to 17-/17-MEV configuration for both neutral Co centers, in accord with the spin density values of  $0.82$ , displaying that the two unpaired electrons are localized on both metal centers (Fig. 3). The calculated spin contamination  $\langle S^2 \rangle$  of  $2.083$  is comparable to the expected value of  $\langle S^2 \rangle = 2.00$ . Despite the formation of a weak Co-Co bonding of  $2.809$  (BP86) or  $2.774 \text{ \AA}$  (mPW1PW91) (WBI of  $0.335$ ) comparable to

those obtained in our previous work [54], the **Co(a)-S** species is computed less stable by  $6.9$  (BP86) or  $11.3$  (mPW1PW91) kcal/mol than the lowest energy **Co(c)-S** structure.

### Nickel models

The Ni isomers adopt structures with separate nickel positions, despite their electronic deficiency (Fig. 1). Really, the **Ni(b)-S**  $D_{2h}$  structure corresponding to the remote Ni positions with  $\eta^2, \eta^2$  hapticity is obtained as the lowest energy one by BP86 and mPW1PW91, which displays a small HOMO-LUMO gap of  $0.36$  (BP86) but a significant one of  $1.63$  eV (mPW1PW91), in agreement with the deficient 14-/14-MVE configuration. The **Ni(b)-T** triplet state structure lies only  $2.5$  (BP86) or  $3.6$  kcal/mol (mPW1PW91) above the **Ni(b)-S** global minimum. It is worth noting that the isomers of configurations (a) and (c) are obtained less stable than those of the (b) ones whatever the spin state. The **Ni(a)-S** displaying a low  $\eta^2, \eta^2$  hapticity giving rise to deficient 14-/14-MVE configuration for both Ni centers which do not adopt a direct Ni-Ni contact, even though the metals' electronic need. For this isomer, the Ni...Ni distance of  $2.726$  (BP86) or  $2.698 \text{ \AA}$  (mPW1PW91), could not be considered as direct bond related to the WBI value of  $0.058$ . Similarly, the **Ni(c)-S** lies  $13.9$  (BP86) or  $14.6$  kcal/mol (mPW1PW91) higher in energy than the lowest energy structure displaying a small HOMO-LUMO gap of  $0.25$  eV. It is noteworthy that the structure of configurations (a) and (c) offers the possibility of M-M bonding; in contrast, the metals avoid direct contacts despite their low coordination conducting to deficient structures; thus, nickel structures prefer low coordination modes over the M-M bonding.

### Conclusion

This paper reports the results of the electronic and the molecular structure of  $M_2(\text{Ant})_2$  ( $M = \text{Ti-Ni}$ ) sandwich compounds for the first-row transition metals. The geometries obtained by BP86 and mPW1PW91 methods are consistent with each other giving the same stability orders between isomers of the studied metal complexes. The M-M and M-C bond distances obtained by BP86 are somewhat slight short than those obtained by mPW1PW91. The closed-shell structures exhibit small HOMO-LUMO gaps compared to those provided by mPW1PW91. The reported results point out the richness of the coordination of the anthracene ligand and its flexibility behaving as neutral or dianionic ligand with respect to the electronic demand of the metals. Thus, depending on the electron count and the nature

of the metal,  $\eta^2-\eta^2$ ,  $\eta^2-\eta^4$ ,  $\eta^4-\eta^4$ ,  $\eta^4-\eta^6$  and  $\eta^6-\eta^6$  coordination modes can be adopted by the anthracene ligand. The electron count increasing leads to progressive partial decoordination from Ti to Ni. Various closed-shell and open-shell electronic configurations from 14 to 18 metal valence electrons are established for the studied transition metal complexes. The discussion has assigned formal M–M bond orders based on the bond distances and MO localizations. In order to provide additional insight regarding the metal–metal bonding in these species, the Wiberg bond indices were determined by using natural bond orbital analysis. For poor metal systems, even multiple metal–metal bonds are suggested by electron counting rules. This is consistent with the presence of triple double, single or the absence of M–M bonding. The obtained results should stimulate further experimental investigations of the anthracene ligand  $\pi$ -bonded bimetallic complexes.

By this study, we have shown that the aromatic anthracene ligand provides variety of coordination modes in its organometallic complexes and predicts various structures.

## Supplementary information

The  $\Delta E_1$  (BP86) relative energies between isomers in (eV),  $\Delta(\text{HL})_1$  HOMO–LUMO gaps (BP86) in (kcal/mol), M–M and M–C bond distances (Å) (BP86) for the optimized geometries of the computed compounds in their different spin states and various symmetries are given in Tables S1–S4 and illustrated in Figures S1–S4.

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

## References

- Ceccon A, Santi S, Orian L, Bisello A (2004) Electronic communication in heterobinuclear organometallic complexes through unsaturated hydrocarbon bridges. *Coord Chem Rev* 248:683–724
- Barlow S, O'Hare D (1997) Metal – metal interactions in linked metallocenes. *Chem Rev* 97:637
- Aguirre-Etchevery P, O'Hare D (2010) Electronic communication in heterobinuclear organometallic complexes through unsaturated hydrocarbons bridges. *Chem Rev* 110:4839–4864
- Bendjaballah S, Kahlal S, Costuas K, Bevilion E, Saillard JY (2006) The versatility of pentalene coordination to transition metals: a density functional theory investigation. *Chem Eur J* 12:2048–2065
- Zendaoui SM, Zouchoune B (2013) Molecular properties and electronic structure of phenazine ligand in binuclear molybdenum and manganese metal complexes: a density functional theory study. *Polyhedron* 51:123
- Korichi H, Zouchoune F, Zendaoui S-M, Zouchoune B, Saillard J-Y (2010) The coordination chemistry of azulene: a comprehensive DFT investigation. *Organometallics* 29:1693
- Resa I, Carmona E, Gutierrez-Puebla E, Monge A (2004) Decamethylzincocene, a stable compound of Zn(I) with a Zn–Zn Bond. *Science* 305:1136–1138
- Kaltz T-J, Acton N (1972) Bis(pentalenylnickel). *J Am Chem Soc* 94:3281
- Kaltz TJ, Acton N, McGinnis J (1972) Sandwiches of iron and cobalt with pentalene. *J Am Chem Soc* 94:6205
- Balazs G, Clock FGN, Gagliardi L, Green JC, Harrison A, Hitchcock PB, Shahi ARM, Summerscales OT (2008) A dichromium(II) bis( $\eta^8$ -pentalene) double-sandwich complex with a spin equilibrium: synthetic, structural, magnetic, and theoretical studies. *Organometallics* 27:2013
- Balazs G, Cloke FG, Harrison A, Hitchcock PB, Green J, Summerscales OT, (2007) Mn<sub>2</sub> bis(pentalene): a mixed-spin bimetallic with two extremes of bonding within the same molecule. *Chem Commun*. doi:10.1039/b614765h
- Kuchta MC, Clock FGN, Hitchcock PB (1998) A bimetallic bis-pentalene sandwich complex: synthesis and Structure of Mo<sub>2</sub>[(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(1,4-SiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. *Organometallics* 17:1934
- Clock FGN, Green JC, Jardine CN, Kuchta MC (1999) Bonding in bis(pentalene)dimolybdenum: density functional calculations on Mo<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and photoelectron spectroscopy of Mo<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(1,4-SiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Organometallics* 18:1087
- Ashley AE, Cooper RT, Wildgoose GG, Green JC, O'Hare D (2008) Homoleptic permethylpentalene complexes: “double metallocenes” of the first-row transition metals. *J Am Chem Soc* 130:15662
- Jonas K, Rüsseler W, Krüger C, Raabe E (1986) Synthesis of diindenyldivanadium—a new variant of the reductive degradation of metallocenes and related compounds. *Angew Chem Int Ed Engl* 25:928
- Kilpatrick AFR, Green JC, Cloke FGN, Tsoureas N (2013) Bis(pentalene)di-titanium: a bent double-sandwich complex with a very short Ti–Ti bond. *Chem Commun* 49:9434
- Kilpatrick AFR, Green JC, Cloke FGN (2015) Bonding in complexes of bis(pentalene)ditanium, Ti<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. *Organometallics* 34:4830
- Smart JC, Pinsky BL (1977) The synthesis and characterization of bis(fulvalene)dinickel, in three oxidation levels. *J Am Chem Soc* 99:956
- Smart JC, Pinsky BL, Fredrih MF, Day VW (1979) Synthesis and characterization of bis(fulvalene)divanadium and the crystal structure of its oxidation product, bis(fulvalene)bis(acetonitrile)divanadium(III)(V–V) bis(hexafluorophosphate)-acetonitrile (1/1). *J Am Chem Soc* 101:4371
- Fernando HL, Bradely CA (2011) Indenyl ligands as supports for reactive, low-valent cobalt(I) fragments. *Organometallic* 30:2636
- Kaltz TJ, Schulman J (1964) The as-indacenyl dianion and bis(as-indacenyliron). *J Am Chem Soc* 86:3169
- Shuster V, Gambarotta S, Nikiforov GB, Budzelaar P (2013) Heterometallic aluminum–chromium phenazine and thiophenazine complexes. formation of a tetranuclear chromium(I) sandwich complex. *Organometallics* 32:2329
- Merzoug M, Zouchoune B (2014) Coordination diversity of the phenazine ligand in binuclear transition metal sandwich complexes: theoretical investigation. *J Organomet Chem* 770:68–77
- Wang L, Cai Z, Wang J, Lu J, Luo G, Lai L, Zhou J, Qin R, Gao Z, Yu D, Li G, Mei WN, Sanvito S (2008) Polymer-encapsulated gold-nanoparticle dimers: facile preparation and catalytical application in guided growth of dimeric ZnO-nanowires. *Nano Lett* 8:3640
- Zouchoune F, Zendaoui S-M, Bouchakri N, Djedouani A, Zouchoune B (2010) Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: a DFT study. *J Mol Struct* 945:78

26. Farah S, Korichi H, Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2009) The coordination of azepine to transition-metal complexes: a DFT analysis. *Inorg Chim Acta* 362:3541
27. Peng A, Zhang X, Li Q-S, King R-B, Scharfer HF III (2013) Coaxial versus perpendicular structures for a range of binuclear cyclopentadienylpalladium derivatives. *New J Chem* 37:775
28. Wang H, Xie Y, King RB, Schaefer III HF (2008) Bis(cycloheptatrienyl) derivatives of the first-row transition metals: variable hapticity of the cycloheptatrienyl ring. *Eur J Inorg Chem* 2008:3698. doi:10.1002/ejic.200800299
29. Fan Q, Feng H, Sun W, Li H, Xie Y, King R-B, Scharfer HF III (2013) A new type of sandwich compound: homoleptic bis(trimethylenemethane) complexes of the first row transition metals. *New J Chem* 37:1545
30. Saïad A, Zouchoune B (2015) Electronic structure and bonding analysis of transition metal sandwich and half-sandwich complexes of triphenylene ligand. *Can J Chem* 93:1095–1108
31. Chekkal F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2013) Structural and spin diversity of M(indenyl)<sub>2</sub> transition-metal complexes: a DFT investigation. *New J Chem* 37:2293
32. ADF2014.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM
33. Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973) Self-consistent molecular Hartree–Fock–Slater calculations I. The computational procedure. *Chem Phys* 2:41
34. te Velde G, Baerends EJ (1992) Numerical integration for polyatomic systems. *J Comput Phys* 99:84
35. Fonseca Guerra C, Snijders JG, te Velde G, Baerends EJ (1998) Towards an order-N DFT method. *Theor Chim Acc* 99:391
36. Bickelhaupt FM, Baerends EJ (2000) In: Boyd DB, Lipkowitz KB (eds) *Reviews of computational chemistry*, vol 15. Wiley, New York, pp 1–37
37. te Velde G, Bickelhaupt FM, Fonseca Guerra C, Van Gisbergen SJA, Baerends EJ, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931
38. Vosko SD, Wilk L, Nusair M (1990) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Chem* 58:1200
39. Becke AD (1986) Density functional calculations of molecular bond energies. *J Chem Phys* 84:4524
40. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098
41. Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33:8822
42. Perdew JP (1986) Erratum: density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 34:7406
43. Adamo C, Barone V (1998) Exchange functionals with improved long-range behaviour and adiabatic connection methods without adjustable parameters: the mPW and mPW1PW models. *J Chem Phys* 108:664
44. Versluis L, Ziegler T (1988) The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration. *J Chem Phys* 88:322
45. Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. *J Chem Phys* 96:9005
46. Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls. *J Phys Chem* 96:6937
47. Flükiger P, Lüthi H-P, Portmann S, Weber J MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001. <http://www.cscs.ch/molekel/>
48. Weinhold F, Landis C-R (2005) *Valency and bonding: a natural bond order donor acceptor perspective*. Cambridge University Press, Cambridge
49. Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Weinhold F (2001) *Natural bond orbitals “analysis programs”*. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison
50. Fleischer EB, Stone AL, Dewar RBK, Wright JD, Keller CE, Pettit R (1966) The molecular structure of the complex of cyclooctatetraene and iron pentacarbonyl. *J Am Chem Soc* 88:3158
51. Newton MG, King RB, Chang M, Gimeno J (1977) Novel bimetallic products from iron carbonyls and methylaminobis(difluorophosphine): an example of square pyramidal pentacoordinate iron(0). *J Am Chem Soc* 99:2802
52. Wang H, Sun S, Wang H, King R-B (2016) Binuclear cyclooctatetraene–iron carbonyl complexes: examples of fluxionality and valence tautomerism. *NJC*. doi:10.1039/c5nj02307f
53. Li GG, Zhou L, Zhai X, Li QS, Xie Y, King R-B, Schaefer III HF (2013) Binuclear methylaminobis(difluorophosphine) iron carbonyls: phosphorus–nitrogen bond cleavage in preference to iron–iron multiple bond formation. *New J Chem* 37:3294
54. Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2016) Ten-electron donor indenyl anion in binuclear transition-metal sandwich complexes: electronic structure and bonding analysis. *ChemistrySelect* 5:940
55. Wang H, Xie Y, King RB, Schaefer III HF (2005) Binuclear Cyclopentadienylcobalt carbonyls: comparison with binuclear iron carbonyls. *J Am Chem Soc* 127:11646