

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

M^{elle} MERZOUG Meriem

Pour obtenir Le diplôme de :

Doctorat

Option : Chimie Théorique

Intitulé :

Etude des structures moléculaires et propriétés électroniques des complexes organométalliques sandwiches de métaux de transition

Soutenu le 04 /12 /2016 devant la commission de jury

Mr S.E Bouaoud	Professeur. Université d'Oum El Bouaghi	Président
Mr A. Ferhati	Professeur. Université de Batna	Examineur
Mr H. Merazig	Professeur. Université de Constantine1	Examineur
Mr B. Zouchoune	Professeur. Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.....✍

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,

le respect, la reconnaissance.....✍

Aussi, c'est tout simplement que.....✍



Je dédie cette thèse... ✍

A MON TRES CHER PERE.....✍

A celui qui m'a aidé à découvrir le 'savoir' le trésor inépuisable.

De tous les pères, tu as été le meilleur, tu as su m'entourer d'attention, m'inculquer les valeurs nobles de la vie, m'apprendre le sens du travail, de l'honnêteté et de la responsabilité.

Merci d'avoir été toujours là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études.

Tu as été et tu seras toujours un exemple à suivre pour tes qualités humaines, ta persévérance et ton perfectionnisme.

Des mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de mon respect, ma considération, ma reconnaissance et mon amour éternel.

Que Dieu te préserve des malheurs de la vie afin que tu demeures le flambeau illuminant mon chemin...

Ce travail est ton œuvre, toi qui m'a donné tant de choses et tu continues à le faire...sans jamais te plaindre. J'aimerais pouvoir te rendre tout l'amour et la dévotion que tu nous as offerts, mais une vie entière n'y suffirait pas. J'espère au moins que ce mémoire y contribuera en partie...✍

A MA TRES CHERE MERE.....✍

A la plus douce et la plus merveilleuse de toutes les mamans.

A une personne qui m'a tout donné sans compter.

Aucun hommage ne saurait transmettre à sa juste valeur ; l'amour, le dévouement et le respect que je porte pour toi.

Sans toi, je ne suis rien, mais grâce à toi je deviens docteur.

J'implore Dieu qu'il te procure santé et qu'il m'aide à te compenser tous les malheurs passés. Pour que plus jamais le chagrin ne pénètre ton cœur, car j'aurais encore besoin de ton amour.

Je te dédie ce travail qui grâce à toi a pu voir le jour.

Je te dédie à mon tour cette thèse qui concrétise ton rêve le plus cher et qui n'est que le fruit de tes conseils et de tes encouragements.

Tu n'a pas cessé de me soutenir et de m'encourager, ton amour, ta générosité exemplaire et ta présence constante ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Tes prières ont été pour moi un grand soutien tout au long de mes études.

J'espère que tu trouveras dans ce modeste travail un témoignage de ma gratitude, ma profonde affection et mon profond respect.

Puisse Dieu tout puissant te protéger du mal, te procurer longue vie, santé et bonheur afin que je puisse te rendre un minimum de ce que je te dois.

Je t'aime maman... ..✍

**A MES TRES CHERS FRERES YAACOUB, AYOUB, AHMED ET
TRES CHERE SCEURS IMENE ET HALIMA....✍**

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon attachement.

Puisse nos fraternels liens se pérenniser et consolider encore.

Je ne pourrais d'aucune manière exprimer ma profonde affection et mon immense gratitude pour tous les sacrifices consentis, votre aide et votre générosité extrêmes ont été pour moi une source de courage, de confiance et de patience.

Je remercie spécialement YAACUB pour sa contribution à la réalisation de ce travail.

Qu'il me soit permis aujourd'hui de vous assurer ma profonde et ma grande reconnaissance.

J'implore DIEU qu'il vous apporte bonheur, amour et que vos rêves se réalisent.

A LA MÉMOIRE DE MA TRÈS CHÈRE AMIE LAMRI DALILA

A MES AMIS ET COLLEGUES.....✍

En tête de liste ; Bensalem Narimene et Zaidi Henda, Zerari Sarah, et aussi Chadia Bouzid, Fadhli Soumia, Khadri Amina, Bouzghaia Elatera, Achwak Chinar, Gasmi samir

SAFIA, YOUNESS, SOFIANE, SALAH, SOUHILA, AMIRA, ILHEM, HADJER, HOUSSEM, KARIMAetc

En souvenir des moments merveilleux que nous avons passés et aux liens solides qui nous unissent.

Un grand merci pour votre soutien, vos encouragements, votre aide.

J'ai trouvé en vous le refuge de mes chagrins et mes secrets.

Avec toute mon affection et estime, je vous souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, autant dans votre vie professionnelle que privée.

Je prie Dieu pour que notre amitié et fraternité soient éternelles...✍

REMERCIEMENTS

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

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Zouchoune. Bachir, professeur à l'université d'Um El Bouaghi, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette période de mémoire passée sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa disponibilité n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail. Il a également été d'un précieux conseil pour répondre à mes diverses interrogations et pour la rédaction de cette thèse.

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

Je remercie chaleureusement Messieurs les membres du Jury : Monsieur professeur S.E Bouaoud de l'université Larbi Ben M'hidi de m'avoir honoré et d'avoir présidé le jury, A. Ferhati professeur à l'Université de Batna, H. Merazig professeur à l'Université Mentouri Constantine, d'avoir accepté de consacrer de leur temps pour évaluer ce travail.

Je remercie les docteurs Ababsa. S, S. Zendaoui et Zouchoune .F pour leurs précieuse, aide, pour leurs relations humaines.

Je voudrais également saluer mes amis et mes collègues du laboratoire.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I	
Chapitre I-A : généralités sur la chimie organométallique	
1. Historique des complexes organométalliques.....	4
2. Généralités sur l'organométallique.....	7
2.1 Les complexes.....	7
2.2 Les ligands.....	10
2.2.1 Les ligands chélatants.....	10
2.2.2 Les ligands pontants.....	11
2.2.3 Les ligands ambidentés.....	11
Référence.....	
Chapitre I-B: décompte électronique dans les complexes	
1. Introduction.....	15
2. Règles des dix-huit électrons.....	15
3. Décompte du nombre d'électrons.....	15
4. Les caractéristiques du métal de transition.....	17
5. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition.....	17
Références	
Chapitre II : Etude des propriétés moléculaires et structure électronique des complexes mononucléaires coordonnés au ligand phénazine	
1. Introduction.....	21
2. Le ligand phénazine.....	22
3. Le formalisme du comptage des électrons.....	23
3.1 Le nombre total d'électrons (NTE).....	23
3.2 Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM).....	23
4. Complexes $[M(\text{Phz})_2]$ et $[M(\text{L})_2(\text{Phz})_2]$ où $\text{L} = \text{CO}$ et PH_3	
4.1 Les complexes $[\text{Ti}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$	25
4.1 Les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$	33
4.1 Les complexes $[\text{Fe}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$	38
4.1 Les complexes $[\text{Ni}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$	41
5. Conclusion.....	42
Référence.....	43
Chapitre III : étude moléculaires et structurales des complexes binucléaires de métaux de transition coordonnée toujours au ligand phénazine	
1. Introduction.....	46
2. Complexes de type $[M(\text{Phz})_2]$ où $M = \text{Sc-Ni}$	
2.1 Les complexes $[\text{Sc}(\text{Phz})_2]$	47
2.2 Les complexes $[\text{Ti}(\text{Phz})_2]$	50
2.3 Les complexes $[\text{V}(\text{Phz})_2]$	52
2.4 Les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$	54
2.5 Les complexes $[\text{Mn}(\text{Phz})_2]$	55
2.6 Les complexes $[\text{Fe}(\text{Phz})_2]$	57
2.7 Les complexes $[\text{Co}(\text{Phz})_2]$	59
2.8 Les complexes $[\text{Ni}(\text{Phz})_2]$	60
3. Conclusion.....	61

Chapitre IV

Chapitre IV-A : étude des complexes trinucleaires homogènes de type $[M_3(\text{Phz})_2]$ et $[M_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ où M= Ti, Cr, Fe et Ni

1. Les complexes $[\text{Ti}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	64
2. Les complexes $[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	67
3. Les complexes $[\text{Fe}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	70
4. Les complexes $[\text{Ni}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	73
5. Conclusion.....	

Chapitre IV-A : étude des complexes trinucleaires hétérogènes de type $[M_2M'(\text{Phz})_2]$ et $[M_2M'(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ Où (M= Ti, Cr, Fe, Ni et M'= V, Mn, Co)

1. Les complexes $[(\text{V})_2\text{Ti}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{V})_2\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	77
2. Les complexes $[(\text{V})_2\text{Cr}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{V})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	79
3. Les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	82
4. Les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	86
5. Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	90
6. Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	94
7. Conclusion.....	100
Annexe.....	101
Reference	115

Introduction Générale

Introduction générale :

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse de se développer. Dans divers domaines de la chimie moderne, les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nouveaux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière, le développement de l'optique en informatique, la conversion en énergie électrique...

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

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

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

Dans le deuxième chapitre, nous allons discuter les résultats de nos recherches théoriques effectués sur la structure électronique des complexes de métaux de transition mononucléaires de la phénazine substitués de type $[M(L)_2(Phz)_2]$ et non substitués de type $[M(Phz)_2]$ où ($M = Ti, Cr, Fe$ et Ni ; $L = CO$ et PH_3). La phénazine (Phz) avec 14 électrons π est structurellement isoélectroniquement apparentée à l'acridine et à l'anthracène et agit comme un donneur d'électrons. Nous avons analysé au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tous les isomères possibles résultant de la complexation de deux ligands phénazine par deux fragments soit de type M ou bien de type $M(L)_2$, et ce dans le but d'évaluer les capacités de donneur ou d'accepteur d'électrons de ce ligand, ainsi que l'analyse de sa stabilité.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude structurale d'une série de calculs en méthode DFT sur des séries de complexes hypothétiques de type $[M(phz)]_2$: ayant trois conformations (1a), (2a) et (b) pour les atomes métalliques ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).

Des études théoriques ont permis de mieux comprendre le mode de coordination du phénazine variant entre $\eta^4-\eta^4$, $\eta^6-\eta^4$, $\eta^6-\eta^6$ et $\eta^2-\eta^2$. Le but dans ce chapitre est de connaître la nature des liaisons métal-ligand et métal-métal des espèces neutres sera analysée en fonction de la

nature du métal et des capacités donneur ou accepteur du ligand auxiliaire lié à l'atome métallique.

Enfin le dernier chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand phénazine de types $[M_3(\text{phz})_2]$, $[M_3(L)_2(\text{phz})_2]$, $[MM_2'(\text{phz})_2]$ et $[MM'(L)_2(\text{phz})_2]$, respectivement pour différents métaux de transition où $[M = \text{Ti, Cr, Fe, Ni et Pd et } M' = \text{V, Mn, et Co}]$. La chimie de coordination du phénazine est révélée très intéressante vu la flexibilité de ce ligand et son adaptation aux besoins électroniques des métaux par des modes de coordination très variés et originaux. Les travaux décrits dans cette thèse nous permettant de synthétiser les complexes métalliques à ligand phénazine et de connaître ces propriétés électroniques.

Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
HF	Hartree Fock
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
EVM	Electrons de Valence Métallique
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
LDA	Local density approximation
GGA	Gradient generalized approximation
LSD	Local spin density
Phz	Ligand phenazine

Chapitre I

-Partie A-

Généralités sur la chimie organométallique

Chapitre I :

1. Historique des complexes organométalliques :

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels il existe au moins une liaison métal-carbone; plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [1]. Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien danois William C. Zeise en 1827 [2]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium, selon l'équation suivante :



L'étude du sel de Zeise (schéma-1) a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [3,4].

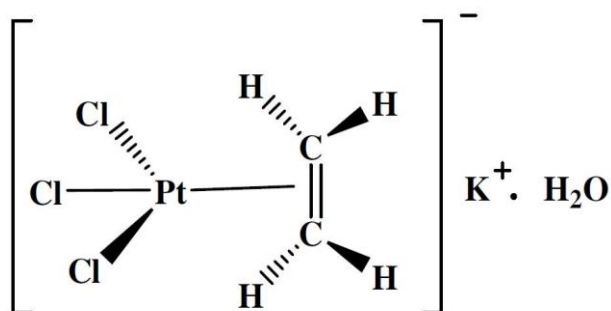


Schéma-1: Sel de Zeise

Il faut prendre en considération que ceci a eu lieu dans la même époque que la première synthèse de l'urée réalisée en 1828 par Wöhler et à environ 40 ans avant la proposition du tableau périodique par Mendeleïev.

La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [5]; il montrait que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison D, dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison. Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma entre le métal et le carbone ; C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique. On décrivait à l'époque la réaction de synthèse de l'organozincique sous la forme :



Edward Frankland synthétisa d'autres complexes métal-alkyle très sensibles à l'air, tels que le HgMe_2 en 1852 et le SnEt_4 en 1860. Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther éthylique anhydre. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec P.Sabatier.

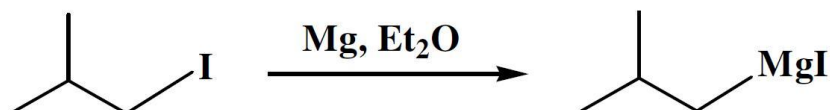
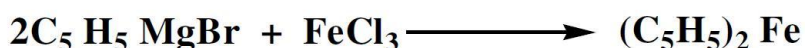


Schéma-2: Le premier composé organomagnésien

La chimie des organométalliques est restée pour une grande période, un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Victor Grignard, Sabstier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XXème siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

- La découverte du ferrocène :

La chimie des métaux de transition était maîtrisée par les chimistes allemands avant la deuxième guerre mondiale. Cette discipline a été transférée aux anglais et aux américains après la deuxième guerre mondiale. En 1951, Kealy et Pauson ont publié pour la première fois dans un article célèbre [6] au journal Nature, la synthèse de bis (cyclopentadiényl)fer ou ferrocène(1). T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation suivante. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.



La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme le montre le schéma suivant :

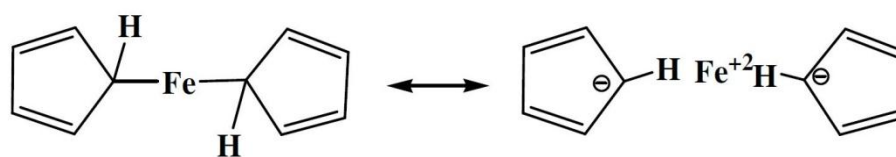


Schéma-3: La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951.

Miler et Tebbth ont préparé indépendamment un composé identique avec la même formulation traditionnelle, apparue plus tard dans le journal de la société de chimie [7]. Le chemin réactionnel de préparation proposé par Miler et Tebbth est différent de celui de Pauson. Il se base sur la réaction thermique directe de cyclopentadiène avec le fer métallique.

-La correction de la structure du ferrocène :

C'était le chimiste anglais Geoffrey Wilkinson et le physicien allemand Ernst Fischer, qui ont joué un rôle essentiel dans la correction de la structure proposée par Pauson, et la découverte de la nature exacte de la liaison fer carbone dans le bis(cyclopentadiène)fer, appelé ferrocène (1).

La structure correcte de ferrocène et de son aromaticité a été éditée rapidement sous forme de communication dans le journal de la société américaine de chimie [8]. En 1952 E. O. Fischer a commencé indépendamment l'étude de la structure du ferrocène dans son laboratoire chez la Technische Hochschule à Munich. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer(II) situé entre les deux cyclopentadiényles comme ligands.

Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocénium, et ont commencé à explorer des molécules similaires, telles que le cobaltocène [9]. Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires. Les chimistes de l'époque ont été choqués; voici un rapport récent rédigé par l'un des plus grands spécialistes de la chimie structurale, J. D. Dunitz [10]: un soir, j'ai ouvert par hasard la copie de la bibliothèque de JACS [à Cambridge, en Angleterre] et j'ai trouvé la proposition de R. B. Woodward "que la molécule se compose de deux cycles parallèles de cyclopentadiényle avec l'atome de fer serré entre eux". J'étais sceptique; ceci n'avait jamais été vu. A ma sortie de la bibliothèque, j'ai rencontré L.E. Orgel, et il m'a demandé si j'avais vu cette proposition étonnante; il était aussi sceptique.

Quand nous avons constaté qu'il était relativement facile de préparer le composé en forme cristalline, j'ai décidé de déterminer sa structure en cristal et ainsi démontrer l'inexactitude de la structure moléculaire proposée. Après quelques semaines, il nous est devenu clair que la proposition de Woodward était correcte et qu'il n'y avait aucun doute sur cette structure". L. E. Orgel a commencé la description des orbitales moléculaires de cette nouvelle structure qui a été déjà déterminée par Dunitz [11]. Le titre de sa publication contenait la description sandwichée [12]. Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène (**1**), a constitué le point de départ de l'expansion rapide et spectaculaire de la chimie organométallique et ouvert un nouveau charpentier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.

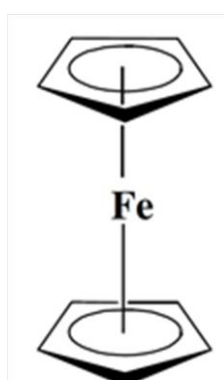


Schéma-4: la structure sandwich du ferrocène

2. Généralités sur l'organométalliques :

2.1. Les complexes :

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires.

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

l : nombre de ligands de type L coordonnés.

x : nombre de ligands de type X coordonnés.

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent.

Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [13]

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal. Les ligands pontant sont indiqués par η^x . On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Le nombre de ligand	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	-
2	Di	Bis
3	Tri	Tris
4	Tétra	Tétrakis
5	Penta	-
6	Hexa	Hexakis

Tableau -1- : préfixes des complexes

Nous citons quelques complexes comme exemple.

- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: chlorure de **tétraamminedichloro cobalt(III)**
- $\text{Na} [\text{PtBrClI}(\text{H}_2\text{O})]$: **aquabromochloriodoplatinate(II)** de sodium
- $[\text{CuBr}_2 \{ \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 \}]$: **dibromobis(urée) cuivre(II)**
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$: chlorure d'**hexaaqua chrome(III)**
- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: chlorure de **tétraammine chloronitrito cobalt(III)**

2.2 Types de complexes : [13]

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

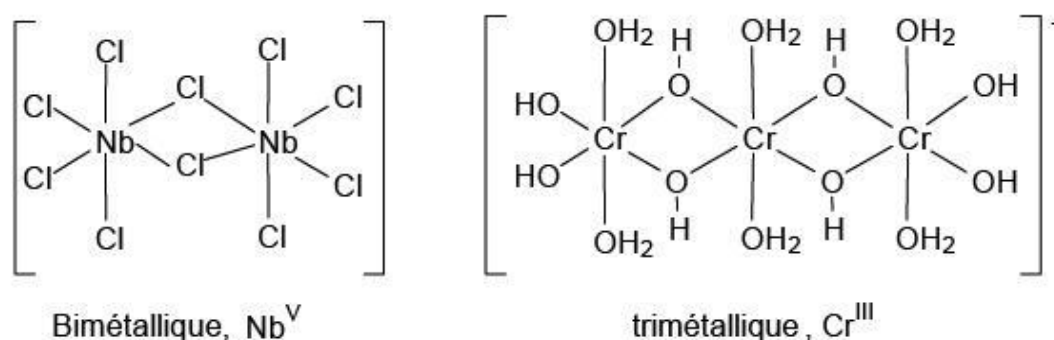


Schéma-5: Exemple des complexes polyatomiques.

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) :

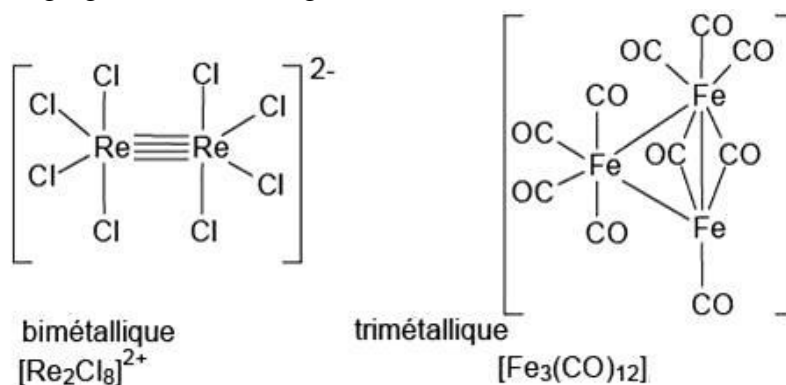


Schéma-6 : Exemple des clusters

3. Les ligands :

3.1. Classification des ligands :

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

Distinction par le nombre de liaisons selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac $[\text{NH}_3]$) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs. [14]

3.2. Les ligands chélatants :

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylènediamine, abréviation en) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres

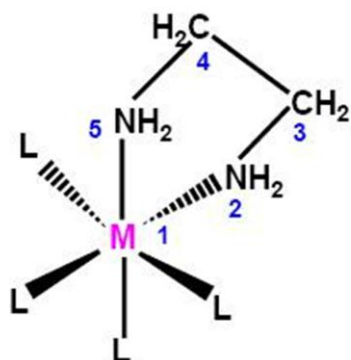


Schéma-7: Complexe d'un ligand chélate

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants. [14]

3.3 Les ligands pontants :

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di- μ -hydroxo bis(tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- μ -hydroxo-difer(III), (exemple ci-dessous), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre « μ ».

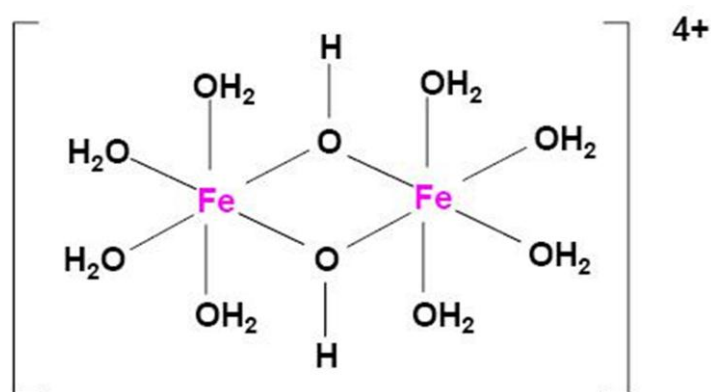


Schéma-8: Complexe avec un ligand ponté (OH).

Les ligands ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

3.4 Les ligands ambidentés :

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants : CN^- , CO , SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde=DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide= DMF). Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés.

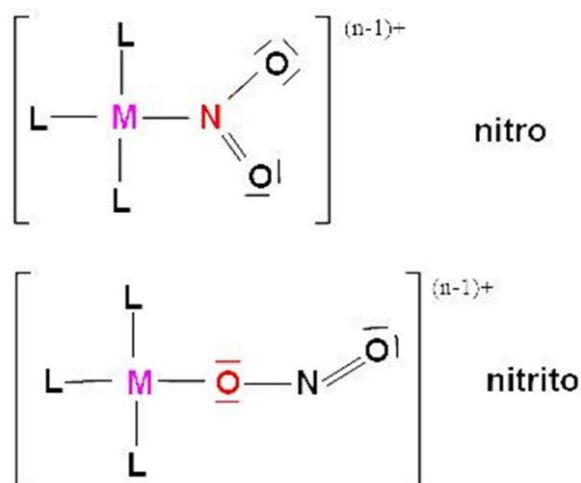


Schéma-9: Complexe avec ligand ambidenté

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène.

Référence :

- [1] J. Marck, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4ème edition, (1991).
- [2] W. C. Zeise, *Pogg. Ann.*, (1827), 9, 632.
- [3] J. A. Wenderlch and D. P. Millor, *Acta Crystallogr.*, (1954), 7, 130.
- [4] J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, *Acta Crystallogr.*, (1971), 27b, 366.
- [5] A.W. Parkins, Poller, R.C. *An Introduction to Organometallic Chemistry*; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (1986); 21, 36, 63, 75, 104.
- [6] T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature*, (1951), 168, 1039.
- [7] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (1983), 60, 185.
- [8] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem Soc.* (1952), 74, 2125.
- [9] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* (1952), 7, 377.
- [10] J. D. Dunitz, *Origins Life and Evolution of the Biosphere* (1997), 27, 421. See also "Forty Years of Ferrocene": J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Ed.: M. V. Kisakurek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, (1993), 9.
- [11] L. E. Orgel, J. D. Dunitz, *Nature* (1953), 171, 121.
- [12] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* (1952), 74, 3458
- [13] Prof. J.-C. Bünzli, *Chimie de coordination*, *Chimie de coordination-2005/6 Ch.1*
- [14] Prof. Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de Chimie.

Chapitre I :

-Partie B-

Décompte électronique dans les complexes

Introduction :

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

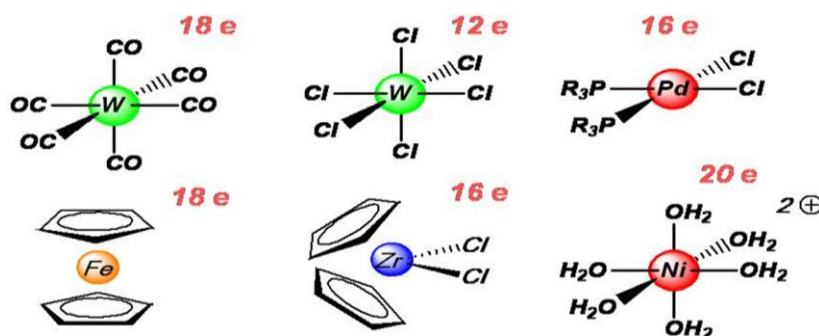
Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

I. Règle des dix-huit électrons :

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

La **règle de l'octet** signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique [3]. Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour $ns^2 np^6$. Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la **règle dite des 18 électrons** car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1) d^{10} ns^2 np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordinence. La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

II. Décompte du nombre d'électrons



Schéma

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

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

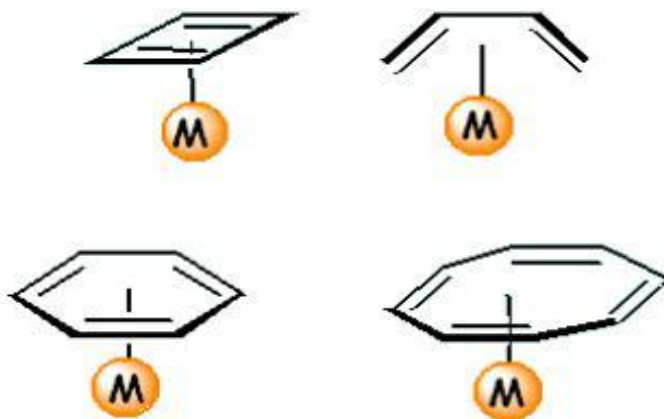
Configuration du Fe_8 : $3d^6 4s^2$ Noté $d^8 \implies 8$ électrons de valence (EV, couche externe)

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

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

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

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



Schéma

III. Les caractéristiques du métal de transition :

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

- **NTE** (Nombre Total d'Electrons):

C'est la somme de tous les électrons π du ligand et les électrons de valence du métal.

- **EVM** (nombre d'Electrons de Valence du Métal):

Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

- **Le nombre d'électrons non liants (NENL) :**

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\text{NENL} = nM - nX - q$$

Exemple: $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$; $\text{NENL} = n\text{Fe} - nX - q = 8 - 1 - (-1) = 8$; on peut dire que c'est un complexe d^8

IV. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition :

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

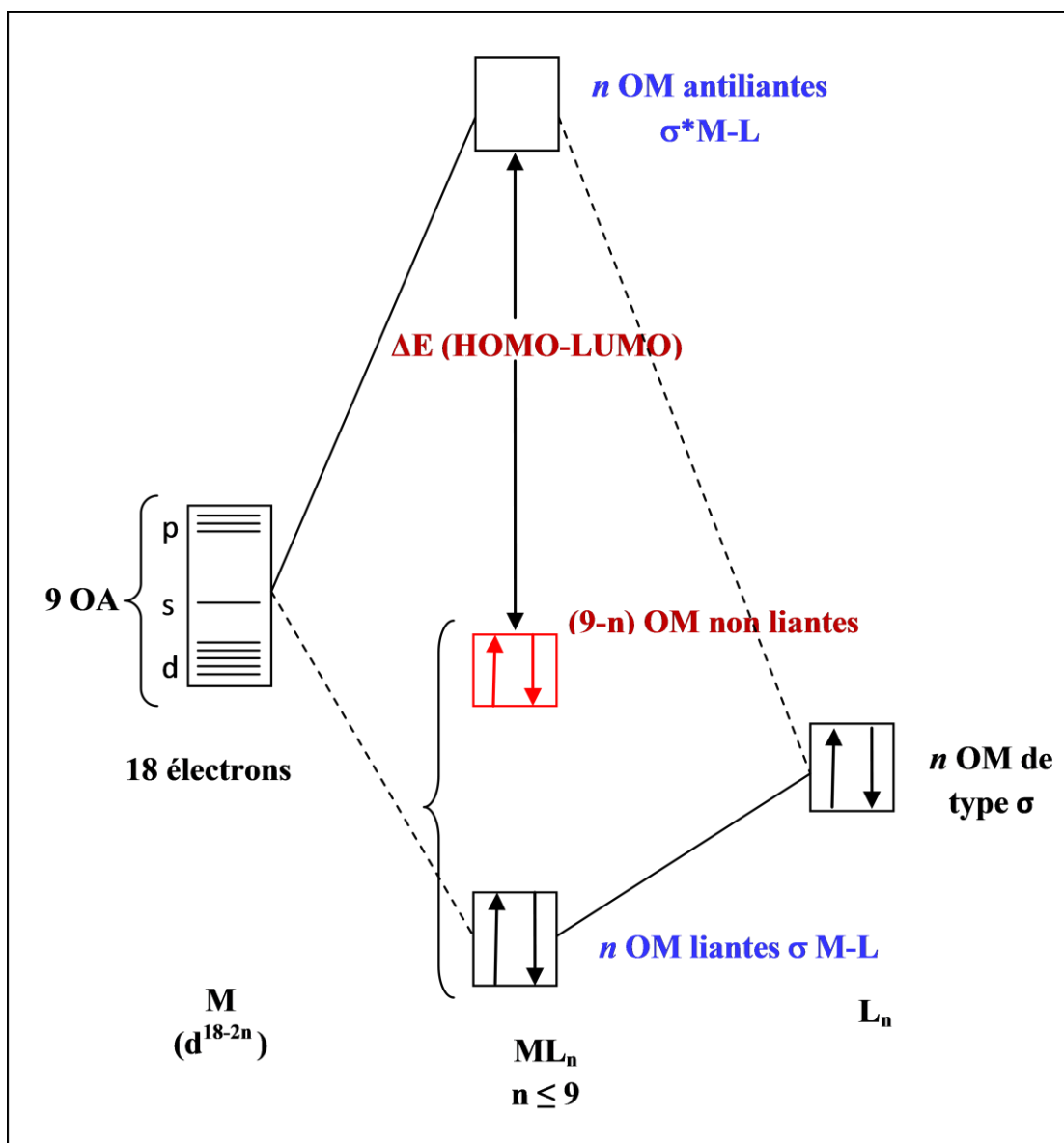


Figure-1: Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 é

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

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

Références:

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

Chapitre II :

**Etude des propriétés moléculaires et
structure électronique des complexes
mononucléaires coordonnés au ligand
phénazine.**

Chapitre II

1. Introduction

La phénazine de formule $C_{12}H_8N_2$ est un composé aromatique donneur de 14 électrons π . Il est isoélectronique à l'acridine et l'anthracène [1]. La phénazine est parmi les molécules organiques qui possède une grande délocalisation de électrons- π , est un système capable de s'engager dans une importante interaction de transfert de charge avec un métal de transition dont les différentes formules de Lewis mésomères de ce dernier sont représentées sur le Schéma-1. En supposant que la complexation mononucléaire se produit soit sur le cycle C6 ou sur le cycle C4N2, il ressort du Schéma-2, le phénazine ne peut fournir qu'un maximum de 12 électrons π au centre métallique. En fait, la caractéristique la plus intéressante de ces molécules en tant que ligands est leur aptitude à agir en tant qu'ensemble d'électrons et à transférer sur la densité de spin et à exiger du centre métallique.

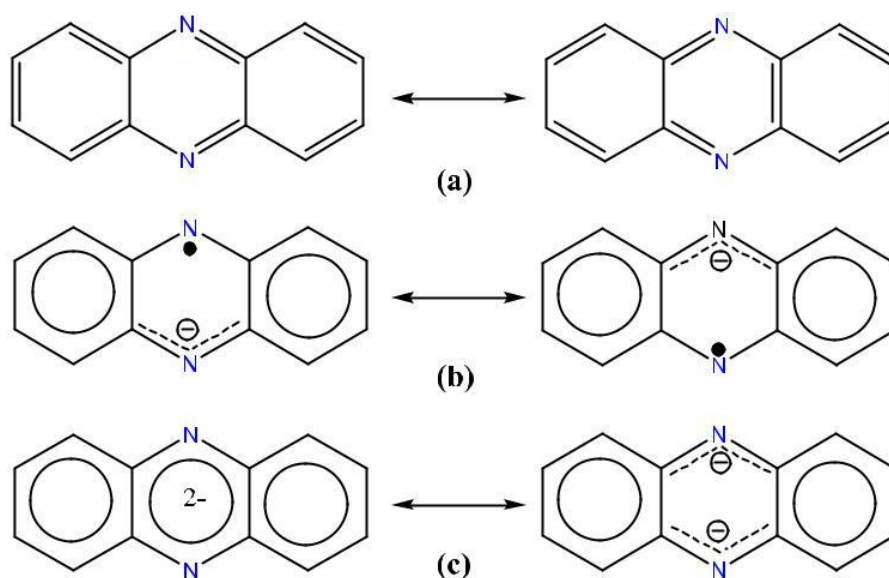


Schéma-1: Les trois formes mésomères de Lewis pour le ligand phénazine.

Notons qu'aucune investigation théorique complète et systématique n'a été entreprise jusqu'à maintenant sur la chimie de coordination des espèces monométalliques du phénazine. Nous avons donc, voulu pallier à ce manque en réalisant une étude sur une série de complexes mononucléaires hypothétiques à l'aide de la méthode DFT. Ces complexes mononucléaires ont comme formule générale: $[M(phz)_2]$ et $[M(L)_2(phz)_2]$ ($M = Ti, Cr, Fe$ et Ni ; $L: CO, PH_3$) qui peuvent se présenter sous diverses formes; confirmation **(a)** de symétrie (C_{2v}), **(b)** de symétrie (D_{2h}), **(c)** de symétrie (C_{2h}) et **(d)** de symétrie (C_2) (voir le schéma-2).

Des études théoriques sur les complexes mononucléaires ont permis de mieux comprendre le mode de coordination de la phénazine variant de η^6 à η^2 . La chimie des complexes mononucléaires quant à elle, autorise les nombre de comptes électroniques selon le nombre d'électrons de valence (EVM). Les calculs ont été effectués à l'aide du programme ADF 2007.01 et ADF 2012.01 en méthode DFT avec le fonctionnel non local BP86, comme décrit dans l'annexe de cette thèse. La plupart des géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de l'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

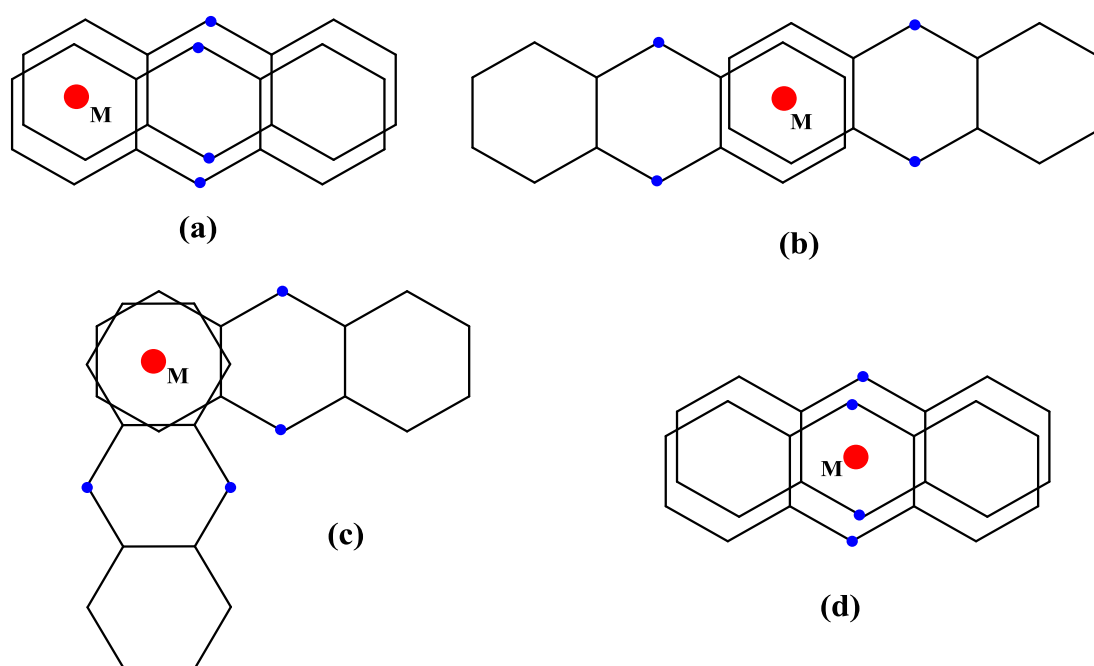


Schéma-2 : Les projections de structures [M (phz)₂] de conformations (a), (b), (c) et (d).

2. Le ligand phénazine :

La structure de la phénazine libre a été optimisée dans sa géométrie plane de symétrie D_{2h} , où les longueurs de liaison sont données sur la figure-1. Les distances de liaison C-C des cycles C_6 se situent dans l'intervalle variant de 1,375 à 1,450 Å (une valeur en accord avec un système délocalisé dont l'ordre de liaison est de 1,5). Les distances des liaisons C-N du cycle C_4N_2 central sont équivalentes et égales à 1,348 Å, conforme avec un schéma délocalisé. Ces longueurs de liaisons calculées sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement par Herbstein et Schmidt [2].

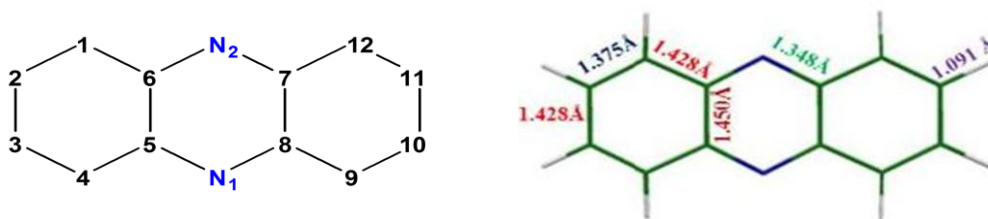


Figure-1: Les distances optimisées de la phénazine obtenues en symétrie (D_{2h}).

La figure-2 représente le diagramme des OM π calculé pour le phénazine au niveau BP86 qui présente un écart énergétique important entre la HOMO et la LUMO qui est de 2,33 eV, ce qui confère une bonne stabilité au composé. La HOMO (π_7) est principalement localisé sur les deux cycles C6, mais elle s'étend aussi dans une certaine mesure au cycle central C₄N₂. Cependant, la LUMO est principalement localisée sur le cycle C₄N₂ impliquant une contribution importante des atomes d'azote, mais présentant une contribution non négligeable des cycles C6. En effet, cette situation rend les cycles C6 en tant que donneur π et le C₄N₂ comme accepteur π .

3. Le formalisme du comptage des électrons :

Comme il a été déjà mentionné, le ligand phénazine est donneur potentiel de 14 électrons π . Cependant, le nombre d'électrons donnés au métal dépend de l'haptacité de la phénazine, il est généralement inférieur ou égale à 12 électrons, alors on va définir deux comptages d'électrons différents pour les composés étudiés.

3.1. Le nombre total d'électrons (NTE) :

Le nombre total d'électrons est la somme de tous les électrons π qui peuvent être potentiellement donnés par la phénazine, les électrons de valence du métal et les électrons des ligands terminaux (CO) et (PH₃). On illustre cela à l'aide d'un exemple du modèle; [M(CO)₂(Phz)₂]. Son NTE = $14 \times 2 + n' + 4$ où (n') est le nombre d'électron de valence du métal M.

3.2. Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM) :

Le nombre d'électrons de valence du métal correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique ; c'est à dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité des ligands phénazine, CO ou PH₃. Il est souvent égal ou proche de 18é mais toujours inférieur ou égal au NTE.

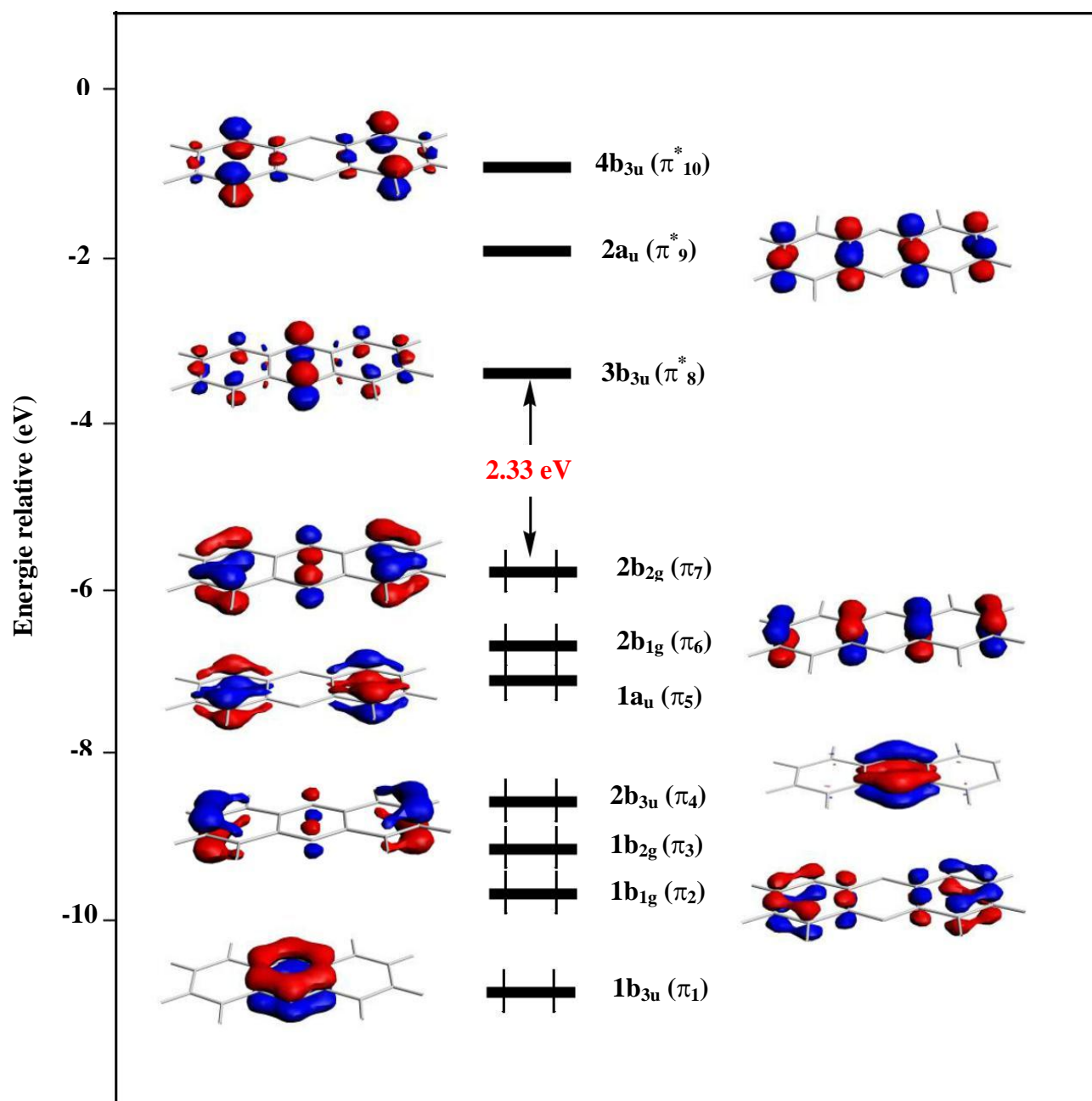


Figure-2 : Diagramme des OM de type π du ligand phénazine libre de symétrie (D_{2h}).

4. Les complexes $[M(\text{Phz})_2]$ et $[M(\text{L})_2(\text{Phz})_2]$:

Lorsque les cycles de la phénazine complexent par un atome métallique, comme montré sur le schéma-2. Nous commençons notre analyse par l'étude des complexes de Titane non substitués, quatre conformations de symétries C_{2v} , D_{2h} , C_2 et C_{2h} sont possibles pour ces complexes de type $[M(\text{Phz})_2]$ et deux configurations de symétries C_s et C_1 pour les complexes substitués de type et $[M(\text{L})_2(\text{Phz})_2]$ où L est un ligand donneurs d'électrons (L = CO et PH_3).

4.1 Les complexes $[\text{Ti}(\text{phz})_2]$ et $[\text{Ti}(\text{L})_2(\text{phz})_2]$ ($\text{Ti} = 3d^4$) :

4.1.1 Les complexes $[\text{Ti}(\text{phz})_2]$:

On commence notre analyse par des exemples hypothétiques $[\text{Ti}(\eta^6\text{-phz})_2]$ ayant un EVM de 16 électrons, dont on a effectué une étude conformationnelle en optimisant sa structure en symétries C_{2v} , C_{2h} , C_2 et D_{2h} . Les structures sont représentées sur la figure-3 et les principales données calculées sont regroupées dans le tableau-1.

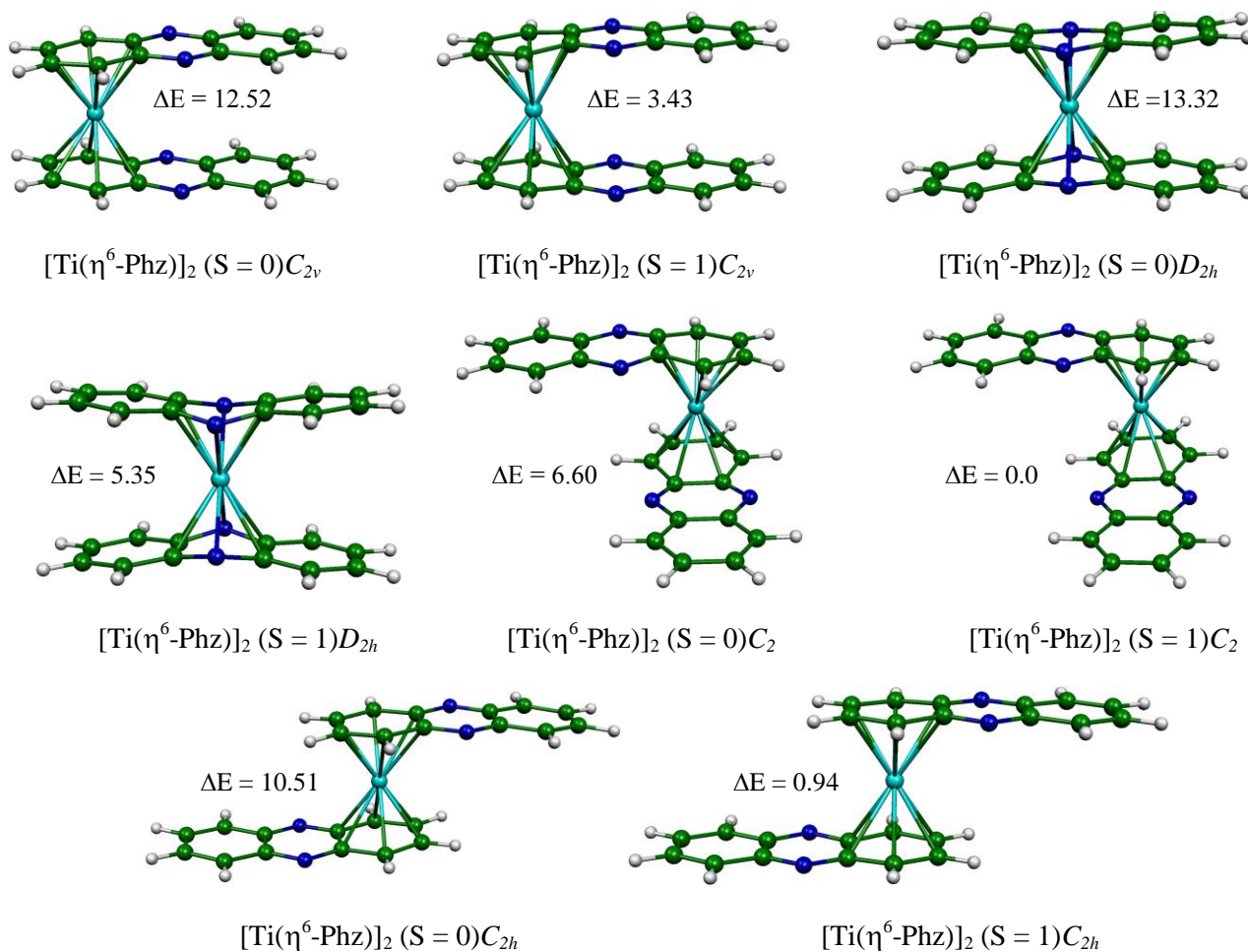
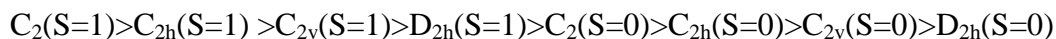


Figure-3: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Ti}(\text{Phz})_2]$ avec différents états de spin et différentes symétries. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

On remarque que les complexes du titane sont favorisés à l'état triplet que l'état singulet, à partir de cette remarque la structure de l'état triplet de symétrie C_2 est considérée comme l'isomère le plus stable, ceci est confirmé par les faibles longueurs de liaisons Ti-C allant de 2.36 Å-2.47 Å, dans ce cas, le mode de coordination est de type η^6 , ce complexe est un système stable à 16-EVM.

Le calcul des fréquences de vibration n'a donné aucune valeur imaginaire à l'exception de l'isomère singulet de symétrie D_{2h} qui a une fréquence de 80.87i. Pour les autres isomères la stabilité suit l'ordre suivant (selon l'état de spin et la symétrie) :



4.1.2 Les complexes [Ti(CO)₂(phz)₂] :

Beaucoup d'exemples de complexes monométalliques substitués de formule [(CO)₂Ti(phz)₂] ont été calculés avec les symétries C_s et C₁. Lorsque l'un des cycles C₆ du ligand phénazine est complexé par Ti, ce dernier lié à deux monoxydes de carbone CO, qui est un donneur de deux électrons. Ces derniers peuvent se mettre soit à l'extérieur ou bien à l'intérieur des deux ligands phénazine ; pour cela toutes les structures optimisées sont schématisées sur la figure-4 et les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau-1.

Pour les complexes optimisés, on note que les structures à l'état singulet sont plus favorables que celles de l'état triplet, inversement à ce qu'on a obtenu par les complexes non substitués [Ti(phz)₂], à partir de cette dernière remarque la structure de l'état singulet [(CO)₂Ti(η⁶,η⁴-phz)₂] dont l'optimisation de géométrie a été effectuée en symétrie C₁ où les deux CO liés au Ti se situent à l'extérieur du ligand phénazine, alors le mode de coordination est de type η⁶,η⁴, ce complexe correspond à une configuration de 18-EVM. Cet isomère défini par un écart énergétique d'HOMO-LUMO de 0.54 eV est plus stable que son homologue à l'état triplet de 7.6kcal/mol, le passage de ce dernier à l'état fondamental conduit à la rupture de deux liaisons Ti-C donnant lieu à un mode de coordination η⁴, ce qui permet de le considérer comme un système stable à 16-EVM. Pour les deux états singulet et triplet des isomères qui n'ont pas de symétrie avec des CO dirigés vers l'intérieur du ligand phénazine voir la figure-4 sont modélisés moins stables que le minimum global de 2.92 et 5.81 kcal/mol, respectivement.

Tous les isomères de symétrie C_s [(CO)₂Ti(η⁴-phz)₂] ont le même mode de coordination η⁴, ces isomères sont moins stables que le minimum global de 0.13 et 12.33 kcal/mol pour l'état singulet et triplet, respectivement (les deux CO sont situés à l'extérieur) et de 2.03, et 9.96 kcal/mol pour les structures où les deux CO sont situés à l'intérieur, ces dernières structures présentent des répulsions π-π entre les cycles non coordonnés, tandis que pour les isomères avec CO situés à l'extérieur montrent des glissements de l'atome métallique vers C(2) et C(3) et des distorsions du cycle C₆.

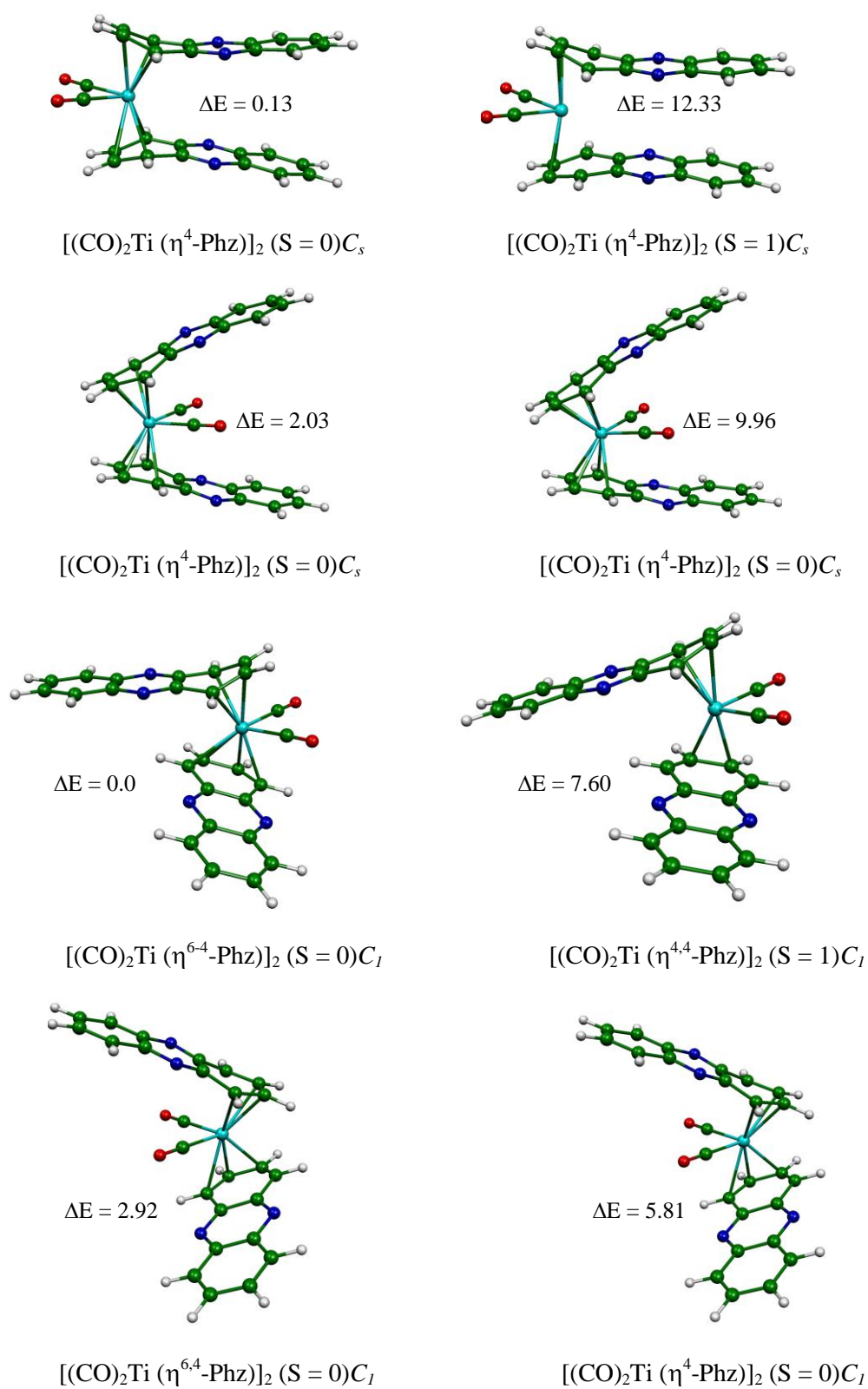


Figure-4: Structures optimisées pour les complexes $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.1.3 Les complexes $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$:

Le ligand phosphine est isoélectronique à CO, il stabilise les complexes moins riches en électrons telle que les complexes de titane. Les calculs DFT montre que les résultats obtenus pour les complexes $[(\text{PH}_3)_2\text{Ti}(\text{phz})_2]$ sont semblables de ceux obtenus pour les complexes $[(\text{CO})_2\text{Ti}(\text{phz})_2]$. Les principales données obtenues sont présentés sur la figure-5 et dans le tableau-1. Les répulsions stériques résultantes dans ces complexes sont plus importantes que celle dans les complexes $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$, car le CO est linéaire tandis que le PH_3 est pyramidale et encombrant.

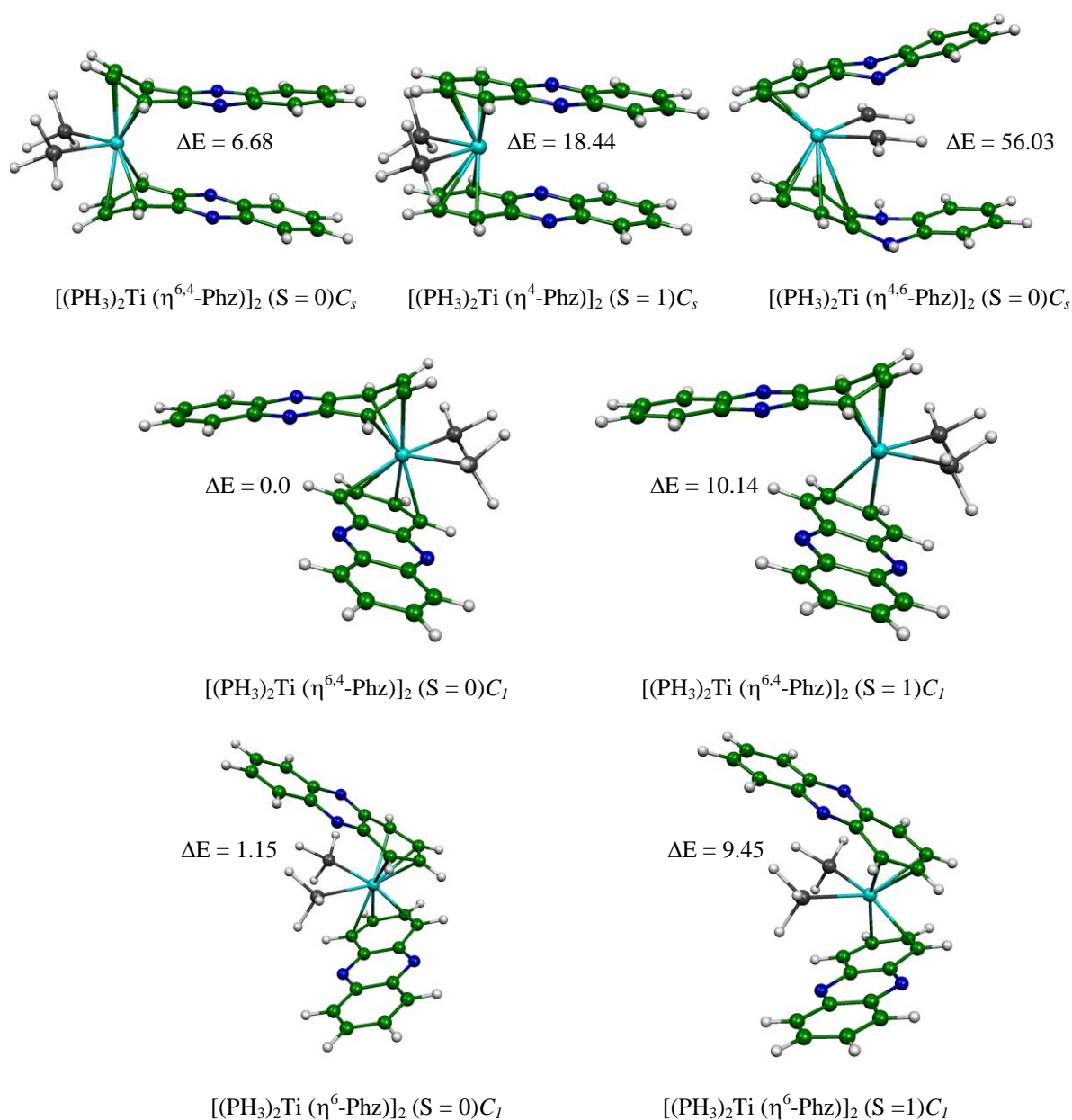


Figure-5: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

L'isomère qui n'a pas de symétrie $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\eta^{6,4}\text{-Phz})]_2$ dont les deux phosphines sont situées à l'extérieur est calculé le plus stable, alors l'état fondamental est un singulet. Ce minimum global présente une distorsion structurale des deux ligands phénazine témoigné par un angle de pliage de . Le mode de coordination de ce minimum global est $\eta^{6/4}$, en accord avec les distances de liaisons Ti-C qui sont entre 2.354-2.673 Å (toutes les distances sont reportées dans le tableau-1). Ce complexe ayant une configuration électronique d'une couche fermée de 18-EVM et un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.77 eV. L'homologue de l'état fondamental est moins stable de 10.14 kcal/mol. Dans ce cas les liaisons Ti-C sont allongées à 2.366-2.871 Å, ce qui conduit à la rupture de deux liaisons donnant un mode de coordination de type η^4 , pour cela le complexe est un système à 16-EVM. Les isomères de symétrie C_1 où les phosphines se situent à l'intérieur est dessus en énergie que le minimum global de 1.15 et 9.45 kcal/mol pour l'état singulet et triplet, respectivement. L'état singulet et triplet des isomères de symétrie C_s où les CO se situent à l'extérieur sont moins stables que le minimum global de 6.68 et 18.44 kcal/mol avec des modes de coordination de $\eta^{6/4}$ et η^4 , respectivement, tandis que les isomères de la même symétrie mais avec les deux PH_3 à l'intérieur sont défavorables avec des énergies relatives de 56.03 (S=0) et 24.0 (S=1) kcal/mol. Cette dernière n'existe pas car les liaisons Ti-P sont cassées.

4.2. Les complexes $[\text{Cr}(\text{phz})_2]$ et $[(\text{L})_2\text{Cr}(\text{Phz})_2]$ (Cr=3d⁶) :

4.2.1 Les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$:

Le complexe $[\text{Cr}(\text{phz})_2]$ a été modélisé dans les quatre configurations (4 états singulets et 4 triplets) voir la figure-6. L'état le plus stable dans ce cas est un triplet de symétrie C_{2v} calculé plus stable que son homologue singulet par 4.0 kcal/mol. Pour ce minimum global, l'atome de chrome qu'est lié au cycle C6 du ligand phénazine a été trouvé coordonné d'une façon η^6 où les distances de liaisons Cr-C se situent dans l'intervalle 2.156-2.390Å, donnant une moyenne de 2.225Å. Ce complexe a une configuration à 18 électrons. Tous les isomères restants sont moins stables que le minimum global de 1.153 kcal/mol (C_2 (S=1), 1.521 kcal/mol (C_2 (S=0), 3.60kcal/mol (C_{2h} (S=0), 4.0kcal/mol (C_{2v} (S=0), 4.88 kcal/mol (C_{2h} (S=1), 25.0 kcal/mol (D_{2h} (S=0) et 28.54 kcal/mol pour l'état triplet de symétrie D_{2h} . tous les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau -2.

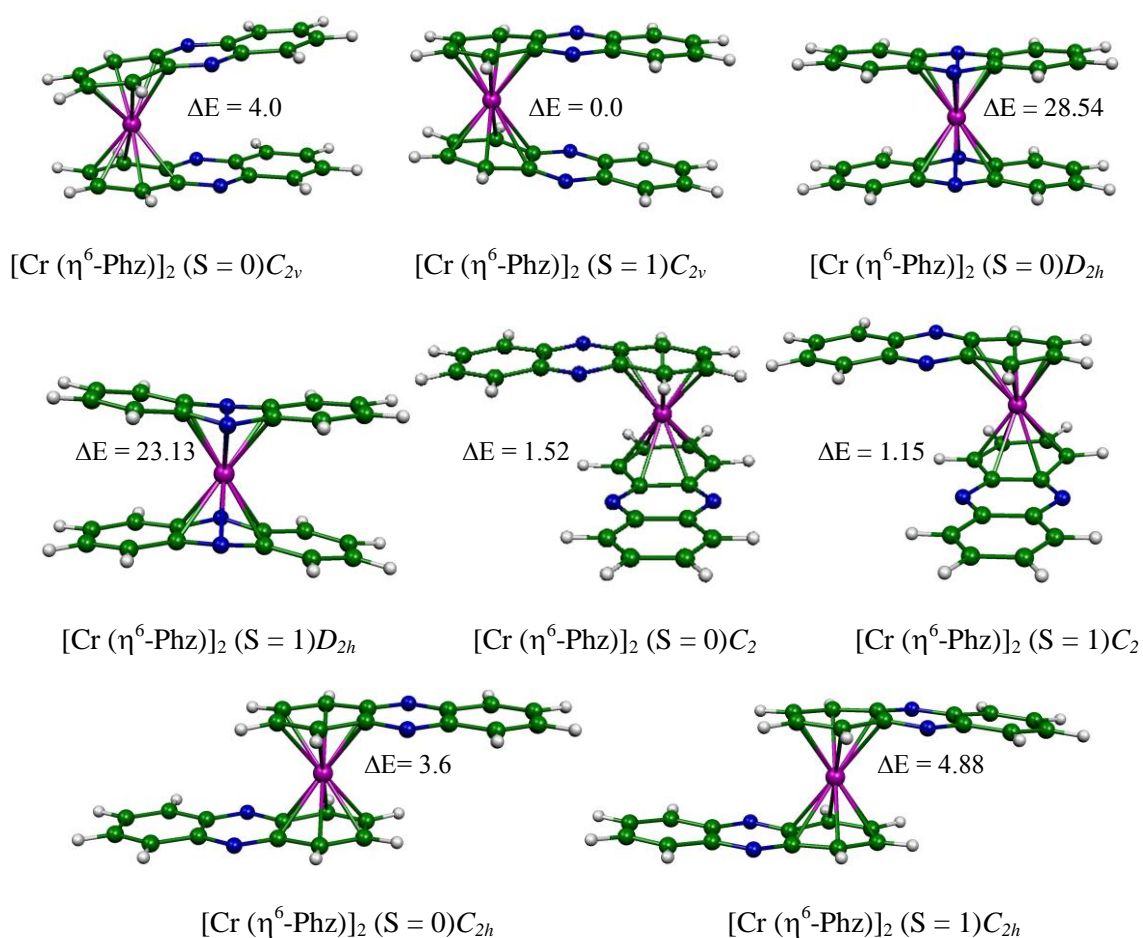


Figure-6: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.2.2 Les complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$:

Dans la figure-7 on note que la structure moléculaire du complexe $[(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^6\text{-Phz})_2]$, a été optimisée en symétrie C_s et C_1 . Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le tableau-2.

Sept structures optimisées (quatre états singulet et trois triplets) ont été trouvées comme des minimums de l'énergie. La valeur d'énergie la plus faible pour ces structures est obtenue pour la structure singulet $[(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^{4,2}\text{-phz})_2]$ qui n'a pas de symétrie C_1 où les deux (CO) se situent à l'intérieur des deux ligands phénazine. L'atome métallique est tricoordiné (η^3), avec l'un des deux cycles C6 et dicoordiné (η^2) avec l'autre. Ce minimum global présente un important écart énergétique HOMO-LUMO qui est de 1.09 eV. Dans ce cas, on considère que les deux phénazine sont neutres. Ce minimum global correspond à une configuration de 16-EVM.

L'instabilité des isomères de symétrie C_s est due à l'effet stérique du groupement CO, présentant par des répulsions π - π entre les cycles non coordonnés C4N2 et C6 qui sont séparés par une distance d . Son homologue à l'état triplet est moins stable par 7.08 kcal/mol est un complexe à 16-EVM. L'état singulet $[(CO)_2Cr(\eta^{4,2}\text{-phz})_2]$ et triplet $[(CO)_2Cr(\eta^{2,2}\text{-phz})_2]$ qui n'ont pas de symétrie mais avec des CO situées à l'extérieur, sont moins stables par 0.76 et 8.16 kcal/mol respectivement, ces complexes possèdent des configurations de 16-EVM et 14-EVM respectivement. Les répulsions entre les deux phénazine sont plus importante dans les complexes avec CO situent à l'intérieur que celle dirigé à l'extérieur. La structure $[(CO)_2Cr(\eta^{4,2}\text{-phz})_2]$ de symétrie C_s ($S=0$) avec les CO se situent à l'extérieur est défavorable cette structure est moins stable par 51.72 kcal/mol.

L'isomère $[(CO)_2Cr(\eta^{4,4}\text{-phz})_2]$ de symétrie C_s où les deux CO se situent à l'intérieur est moins stable que le minimum par 3.9 kcal/mol. Cet isomère présente un important gap de 1.60 eV ce qui confère la bonne stabilité au complexe donnant une couche fermée de 18-EVM.

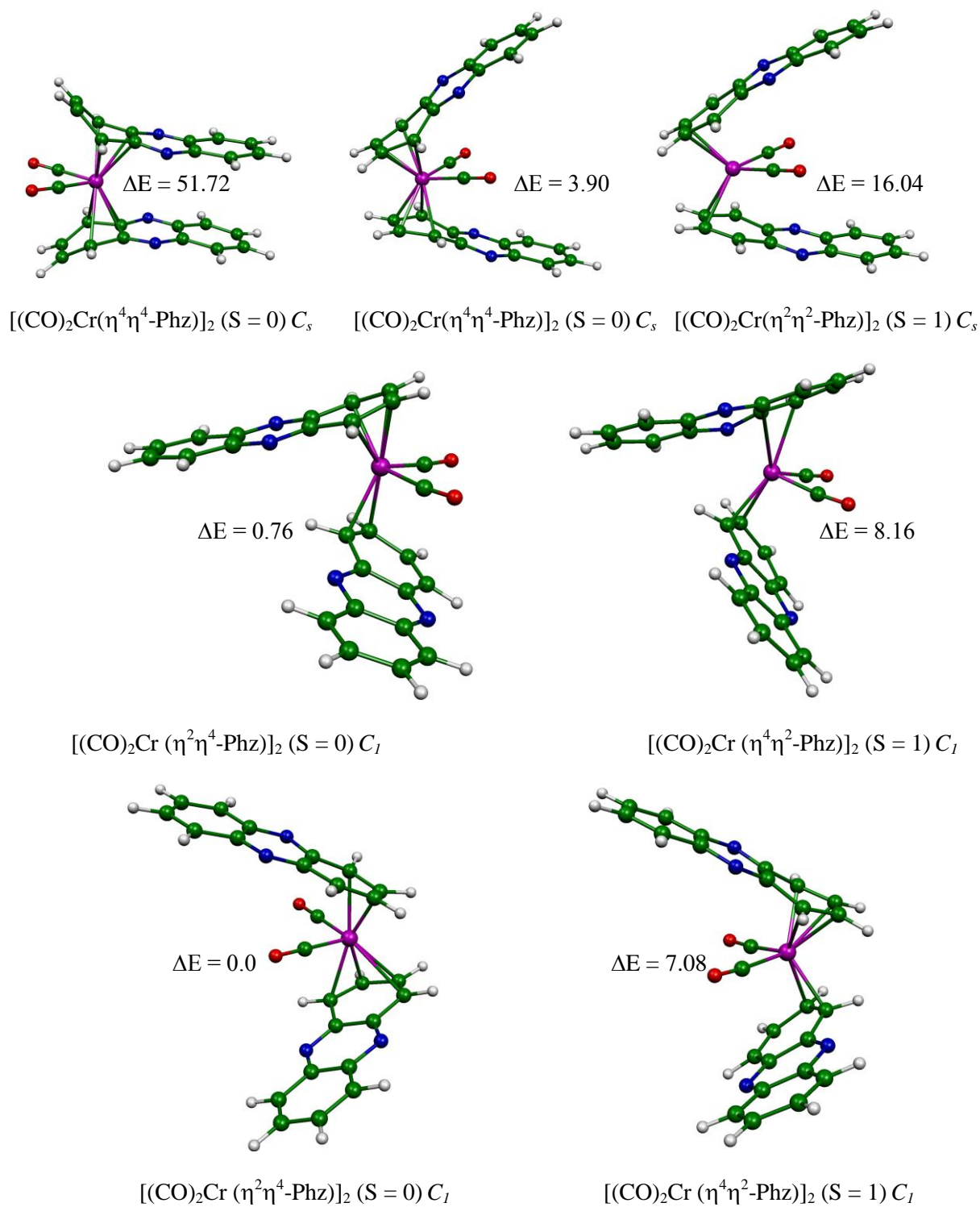


Figure-7: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.2.3 Les complexes $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$:

Pour le complexe isoélectronique, seulement six isomères (quatre états singulet et deux triplet) ont été identifiés en tant que minimum de l'énergie comme montré sur la figure-8 et le tableau-2.

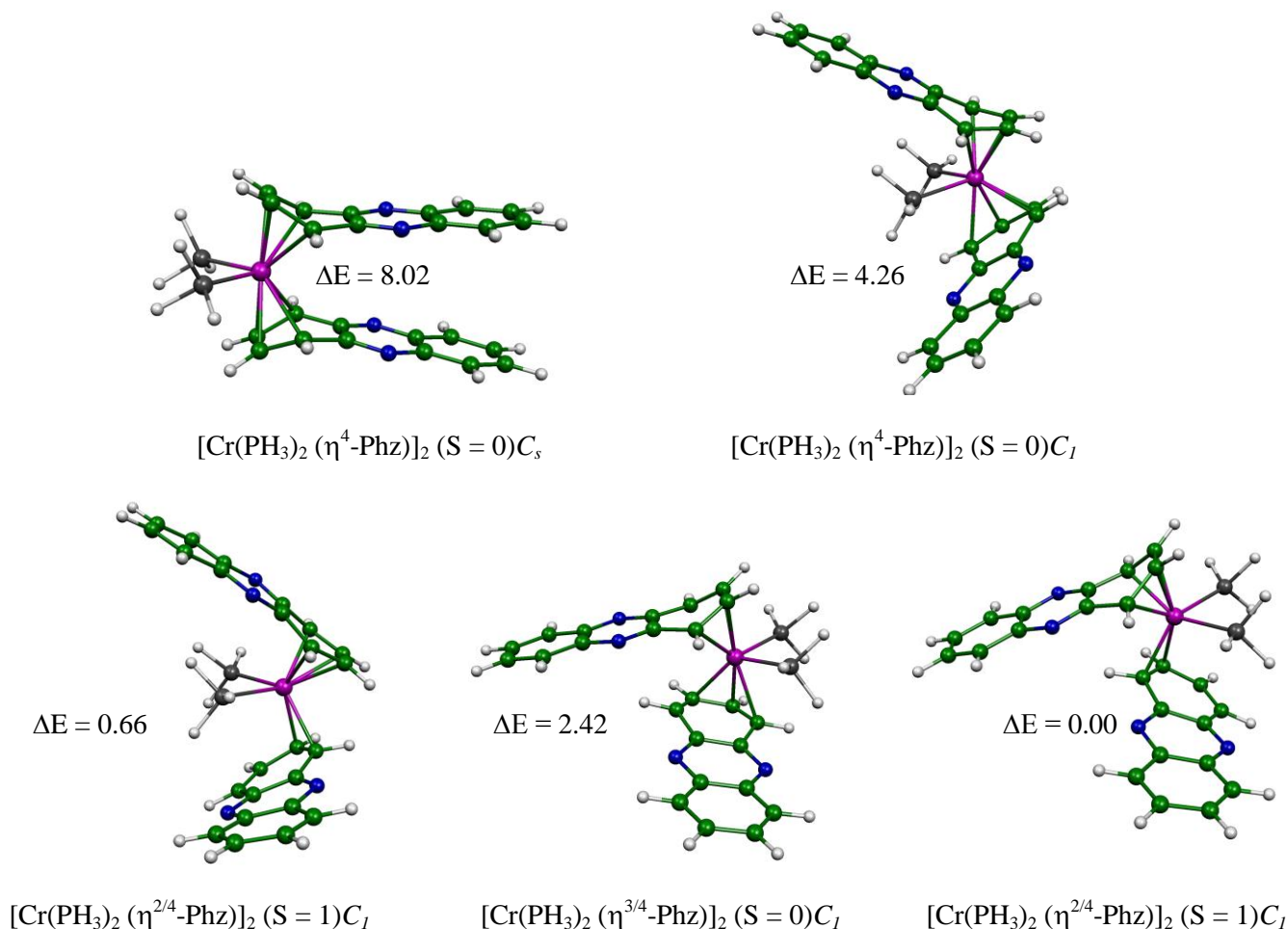


Figure-8: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

L'isomère $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2/4}\text{-Phz})_2]$ qui n'a pas de contrainte, où les deux phosphines se situent à l'extérieur de deux ligands phénazine est considéré comme minimum de l'énergie. Dans ce cas l'atome de chrome est dicoordonné à l'un des cycles C6 par les longueurs de liaisons Cr-C dans l'intervalle 2.229-2.269 Å, et tetracoordonné avec l'autre cycle dont les distances de liaisons Cr-C se situent entre 2.185-2.307 Å. Ces distances confirment que le mode de coordination est de $\eta^{2/4}$ ce qui donne un complexe de 16-EVM. Alors l'état fondamental est un triplet. L'homologue de minimum global est moins stable de 2.42 kcal/mol, avec un mode de coordination de $\eta^{3/4}$ donnant un complexe de 17-EVM qui ne correspond pas à l'état singulet. L'isomère $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2/4}\text{-Phz})_2]$ avec les deux

PH₃ situés à l'intérieur est le second isomère plus stable, il est moins stable que le minimum global de 0.66 kcal/mol. L'isomère de symétrie C_s est moins stable que le minimum global de 8kcal/mol.

4. 3. Les complexes [Fe (phz)₂] et [Fe(L)₂(phz)₂] (Fe=3d⁸) :

4. 3.1 Les complexes [Fe (phz)₂] :

Passer de M=Cr à M=Fe revient à ajouter deux électrons supplémentaires dans la LUMO. Les géométries optimisées pour les complexes [Fe (phz)₂] sont calculées à partir de symétrie : C_{2v}, C_{2h}, D_{2h} et C₂. Cependant, les calculs indiquent que l'isomère [Fe(η⁴-phz)₂] de symétrie C_{2v} dans l'état de spin singulet plus stable avec un gap HOMO-LUMO de 0.95 eV. L'atome de fer est lié au cycle C₆ du ligand phénazine par un mode de coordination η⁴ qui permet au complexe d'être un complexe de 16-EVM, cette stabilité est compatible avec un glissement δ=% de l'atome de Fer vers l'extérieur. Ceci est confirmé par les longueurs de liaisons Fe-C allant de 2.080Å-2.143Å donnant une moyenne de 2.11Å (toutes les structures optimisées sont présentées sur la figure-9 et les paramètres géométriques sont reportés dans le tableau-3).

Le passage de l'état de spin singulet à l'état triplet pour la symétrie C_{2v} présente un allongement des liaisons Fe-C qui situés à l'extérieure (Fe-C(1) et Fe-C(2)) (2.143Å vers 2.301Å et 2.080Å vers 2.187Å) et celui celle situées à l'intérieur (Fe-C(5) et Fe-C(6)) sont raccourcis du (2.506Å vers 2.415Å), donc l'état triplet de cette structure est moins stable que le minimum par 18.7 kcal/mol. Pour le reste des structures optimisées sont moins stable que C_{2v} par 11.32, 5.95, 4.56, 8.60kcal/mol pour C₂ (S=0), C₂ (S=1), C_{2h} (S=0) et C_{2h} (S=1), respectivement.

Les isomères singulet et triplet de symétrie D_{2h} sont moins stables que le minimum global par 59.01 et 39.38 kcal/mol, respectivement, ces structures sont défavorables.

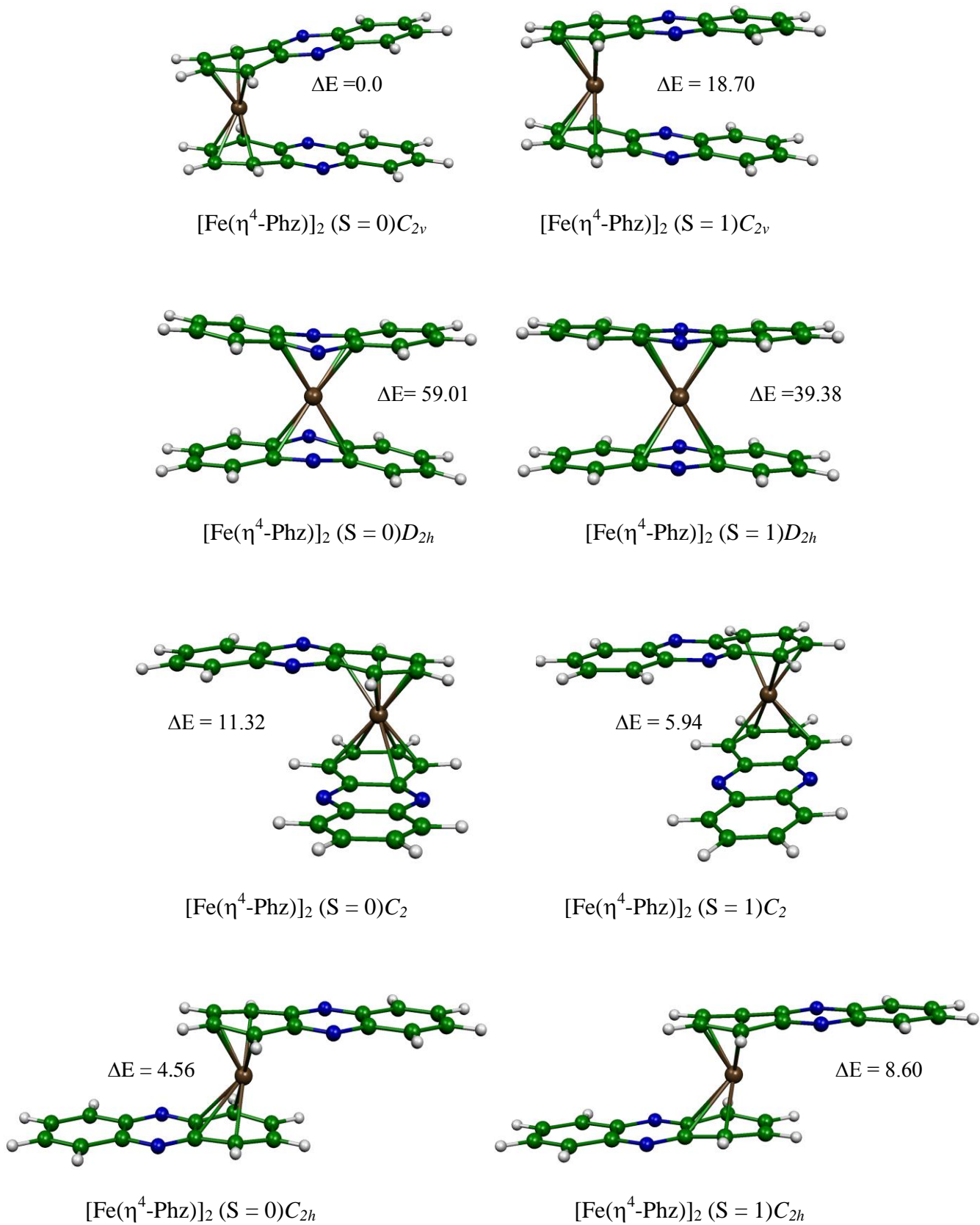


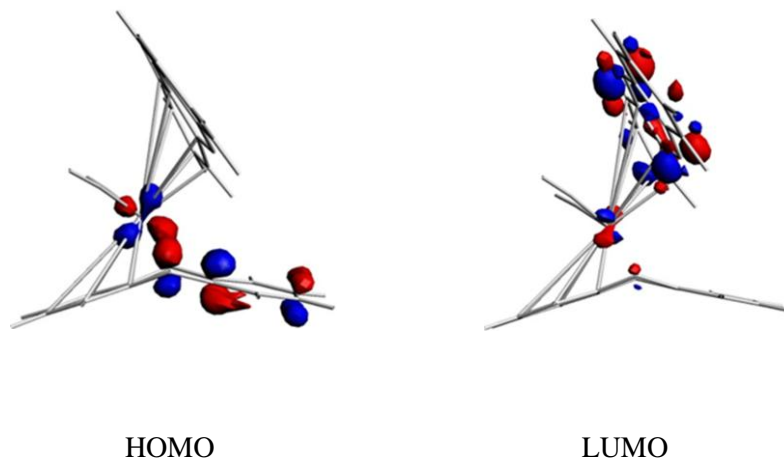
Figure-9: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Fe}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.3.2 Les complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$:

L'optimisation de géométrie du complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$ a été effectuée en symétrie C_1 . On a trois structures qui sont représentées sur la figure-10 (deux singulet et un triplet), les principales données structurales correspondante sont reportées dans le tableau-3.

Pour les trois géométries optimisées, le $\text{Fe}(0)$ d^8 reçoit quatre électrons des deux CO pour être stable, dont le complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^{2,4}\text{-phz})_2]$ où les deux CO se dirigent vers l'intérieur du ligand phénazine a été calculé plus stable, alors l'état fondamental est un singulet. Le mode de coordination pour ce minimum global est du type η^2, η^4 justifié par les longueurs de liaisons Fe-C allant de 2.134 à 2.373Å, ce complexe ayant une configuration à couche fermée, ce qui conduit à un complexe à 18 électrons. Les deux phénazine sont neutres, présentant une déformation entre les deux cycles C6 et C4N2 montrant un angle de pliage $\theta=8^\circ$. L'écart énergétique HOMO-LUMO est conséquent 1.35 eV pour pouvoir confirmer que l'état fondamental est un singulet. L'homologue de l'état fondamental est moins stable par 4.01 kcal/mol, le passage de l'état singulet au triplet présent des modifications structurales, cette dernière conduit à la rupture de quatre liaisons Fe-C, ce qui donne un nouveau mode de coordination qui est η^2, η^2 donnant un complexe de 16 électrons.

Comme on peut le constater, la structure $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^{2,2}\text{phz})_2]$ avec les deux CO se situés à l'extérieur est le troisième isomère le moins stable par un grand écart énergétique entre la HOMO (80a) et la LUMO (81a) qui est de 1.40 eV, indiquant un' instabilité de ce complexe. Cette instabilité est présenté par un très important glissement ($\delta= 136\%$) de l'atome du fer vers le cycle C4N2 et une distorsion angulaire présentant par l'angle de pliage $\theta= 5^\circ$. Ces modifications structurales sont nettement plus remarquables que celle du minimum global.



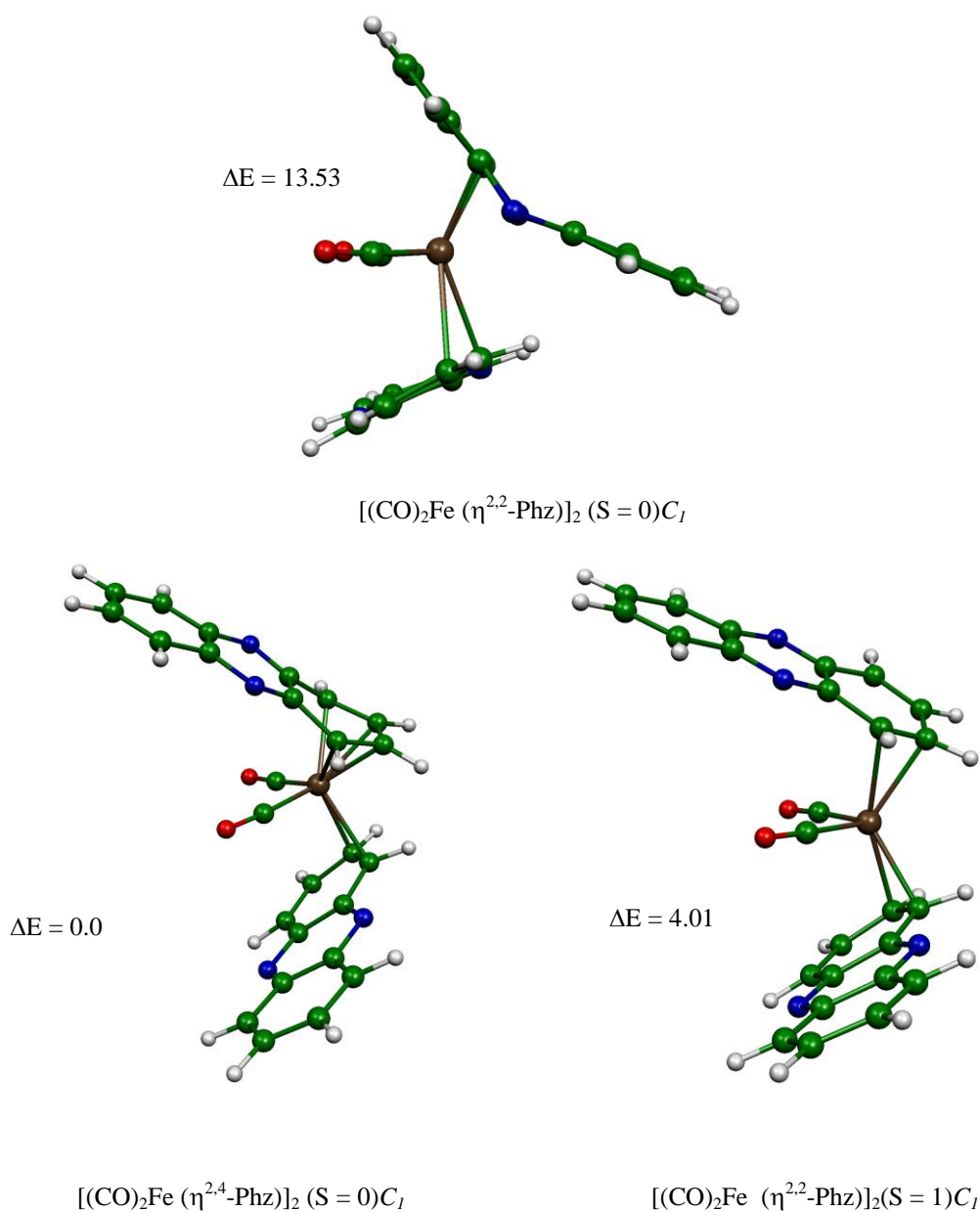


Figure-10: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.3.3 Les complexes $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$:

Les complexes $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$ ont été modélisés sans aucune contrainte de symétrie. On trouve quatre isomères (deux états singulet et deux triplets). Toutes les structures optimisées sont représentées sur la figure-11. On remarque dans cette dernière que les isomères $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2,4}\text{-phz})_2]$ ($S=0$) ayant un EVM de 18 électrons tandis que les isomères $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2,2}\text{-phz})_2]$ de l'état triplet ayant un EVM de 16 électrons. Alors la structure où les deux phosphines se situent à l'extérieur a été identifiée en tant que minimum de l'énergie qui

présente un important écart énergétique HOMO-LUMO de 1.48 eV, tandis que les distances de liaisons calculées donnent lieu à un mode de coordination de type η^2 avec l'un des cycles C6, alors que l'autre cycle C6 présente un mode de η^4 (Fe-C = 2.065-2.278Å), tous les distances sont rassemblés dans le tableau-3, les mêmes tendances sont observées pour l'état singulet de la même structure mais avec deux phosphine situent à l'intérieur dont l'écart HOMO-LUMO est 1.17 eV, les distances Fe-C retrouvent dans l'intervalle 2.200-2.255Å. Cet isomère est moins stable que le minimum d'énergie par 4.8 kcal/mol, homologue de cet isomère est moins stable que le minimum par 4.0 kcal/mol avec un mode de coordination η^2 , alors le passage de l'état singulet au triplet conduit à la rupture de deux liaisons Fe-C. l'état triplet du minimum global est le second isomère par une énergie relative de 3.32 kcal/mol. Tous ces isomères $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$ présentent des glissement de l'atome de Fer vers les carbonnes internes.

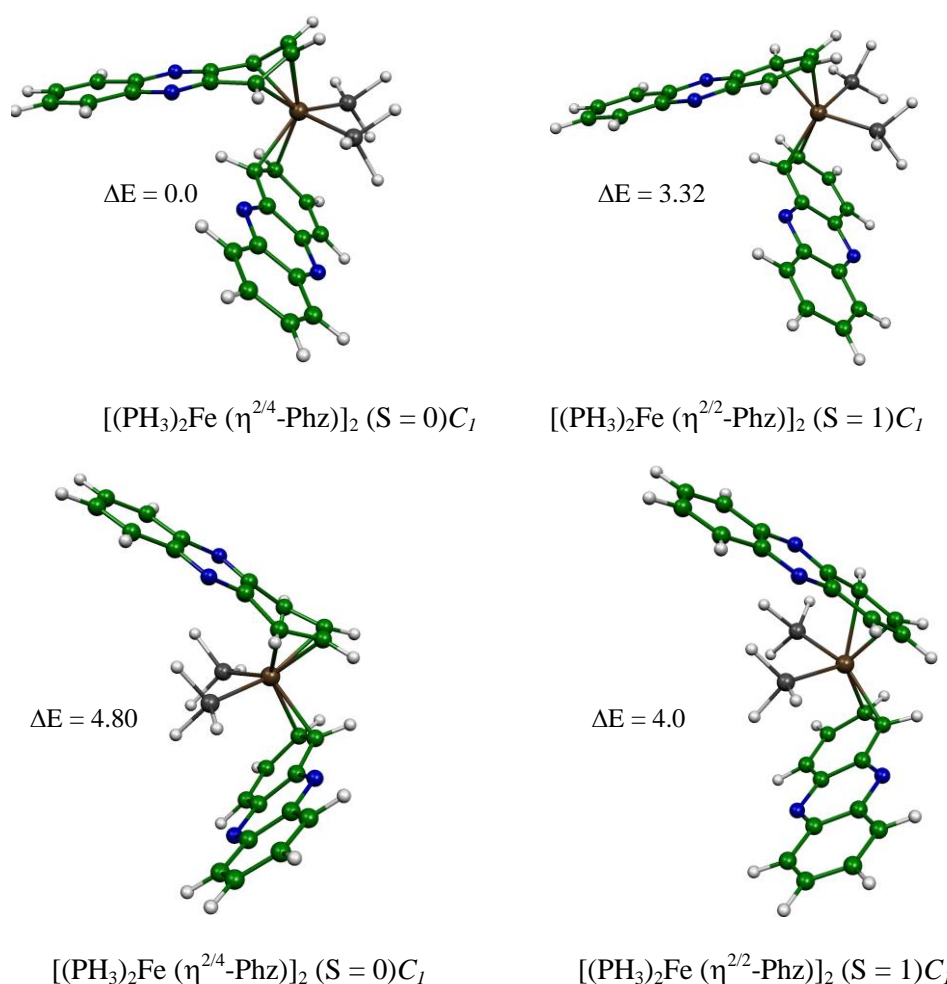


Figure-11: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$ en symétrie C_1 . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4.4 Les complexes [Ni (phz)₂] et [Ni(L)₂ (phz)₂] : (Ni =3d¹⁰)

4.4.1 Les complexes [Ni (phz)₂] :

Enfin, on termine notre analyse par les complexes obtenus en symétries C_{2v} , C_{2h} , C_s et C_2 . Les principales données calculées sont regroupées dans le tableau-4 et la figure-12. Les résultats obtenus que tous les isomères ont une configuration de 14-EVM à l'exception de l'isomère de symétrie C_2 qui possède une configuration de 16-EVM. Ce dernier est l'isomère le plus stable où l'atome Ni est coordonné avec les deux cycles C6 par un mode de coordination de type η^3 montrant par les distances de liaisons Ni-C qui valent entre 2.096Å-2.108Å. Cette stabilité est indiquée par un important écart énergétique HOMO-LUMO qui est de 1.48 eV, pour lequel l'état fondamental calculé est un singulet. Le passage à l'état triplet de ce minimum global conduit à un complexe de 14-MVE par la rupture de deux liaisons de Ni-C.

L'état singulet et triplet des complexes [Ni (η^2 -phz)₂] de symétrie C_s dérivé de D_{2h} sont les moins stables par 31.17 et 49.44 kcal/mol, respectivement, alors ces isomères sont défavorables. L'optimisation de géométries du modèle [Ni (η^2 -phz)₂] en symétries C_{2v} et C_{2h} (singulet et triplet) présente un mode de coordination de type η^2 dans les deux cas. Ces isomères sont moins stables que le minimum global par 8.39 et 17.15 kcal/mol pour la symétrie C_{2v} et par 22.6 et 15.95 kcal/mol pour la symétrie C_{2h} , leur écart énergétique HOMO-LUMO est de 0.73 et 0.02 eV, respectivement ce qui confère l'instabilité de ces complexes.

L'état singulet et triplet des complexes [Ni(η^2 -phz)₂] de symétrie C_s dérivé de C_{2v} et C_{2h} sont calculés moins stables que le minimum global avec des différences d'énergie de 9.10 et 17.34 kcal/mol, respectivement. Ce sont des complexes de 14-EVM.

On remarque dans la figure-12 que l'isomère [Ni(η^2 -phz)₂] de symétrie C_{2v} et C_s présente un glissement structurale de l'atome de Ni vers les liaisons C(2)-C(3) et C'(2)-C'(3). Ces modifications structurales est due aux répulsions π - π entre les deux cycles C4N2 et C6 du ligand phénazine qui ne sont pas coordonnées présentant par une distance d. Ces répulsions sont très importantes dans le cas de symétrie C_s dérivé de celle de C_{2v} que du symétrie C_s dérivé de D_{2h} .

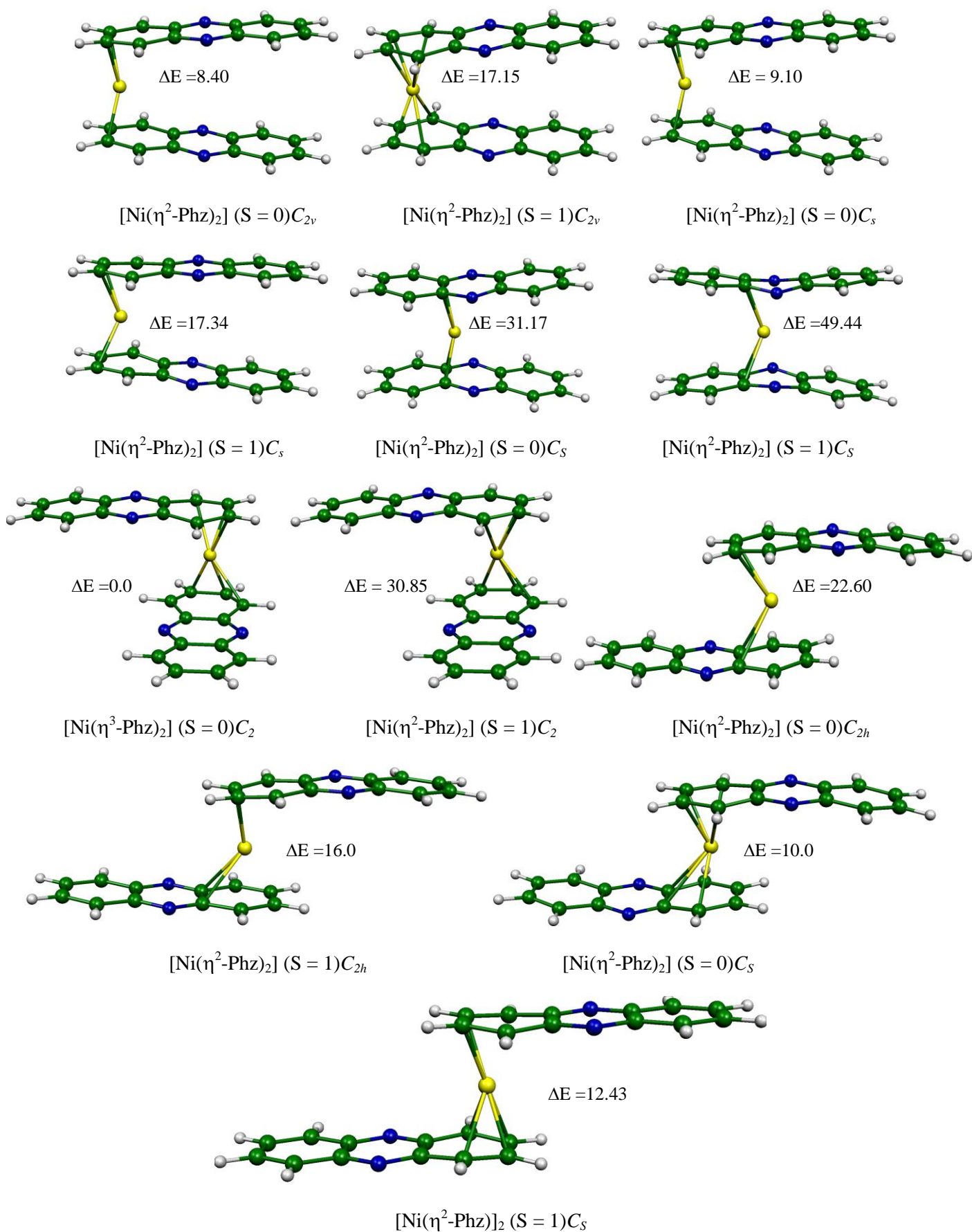


Figure-12: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Ni}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

II.4.2. Les complexes $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$:

Une seule géométrie optimisée est un minimum de l'énergie a été obtenue pour la structure $[(\text{CO})_2\text{Ni}(\eta^1\text{-phz})_2]$ comme montré sur la figure-13 et le tableau-4, cet isomère est calculé comme étant le minimum global, pour lequel les deux cycles sont liés aux $(\text{CO})_2\text{Ni}$ en tant que ligand mono-coordonnée présentant un faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0.40 eV. Ce minimum global indique deux longueurs de liaisons Ni-C, une est 2.290 Å et l'autre de 2.440 Å dans lequel l'atome métallique a un mode de coordination de type η^1 , ce qui entièrement est compatible avec un important glissement $\delta=76\%$ du centre métallique Ni vers les liaisons C(1)-C(6) et C'(5)-C'(6), respectivement. Cet isomère est un complexe stable à 18 électrons.

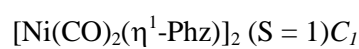
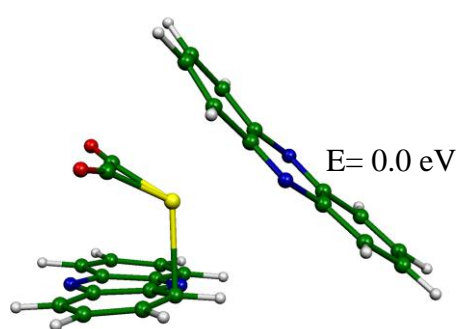


Figure-13: Géométrie optimisée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ en symétrie C_1 .

II.4.3. Les complexes $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$:

Seulement une géométrie optimisée pour les complexes $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$ a été trouvée comme minimum de l'énergie, dont le fragment $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ est dicoordiné avec le ligand phénazine. Les longueurs de liaisons Ni-P ne sont pas acceptables .

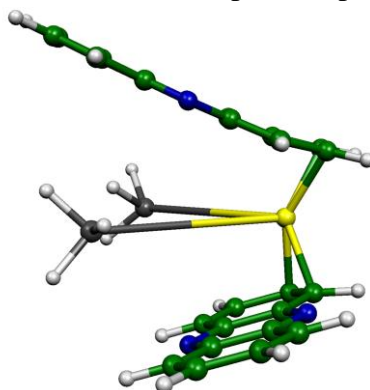


Figure-13: Géométrie optimisée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$ en symétrie C_1 .

Conclusion :

Dans cette partie, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes $[M(\text{phz})_2]$ et $[M(L)_2(\text{phz})_2]$ pour les atomes métalliques Ti, Cr, Fe et Ni où $L = \text{CO}$ et PH_3 coordonnés au ligand phénazine dans leurs configurations C_2 , C_{2v} , C_{2h} , C_s , C_1 et D_{2h} .

Les complexes $[\text{Ti}(\text{phz})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{phz})_2]$ favorisent les structures en symétrie C_2 avec un compte électronique de 16-EVM, où les atomes métalliques sont liés aux deux cycles C_6 de chaque ligand phénazine par un mode de coordination de η^6 et η^3 , respectivement, tandis que les complexes $[\text{Cr}(\text{phz})_2]$ (18-EVM) et $[\text{Fe}(\text{phz})_2]$ (16-EVM) sont stables en symétrie C_{2v} , dont le mode de coordination est de type η^6 et η^4 , respectivement. Pour les structures substituées, l'ajout d'un ligand auxiliaire CO ou PH_3 à ces complexes conduit à la décoordination du ligand phénazine avec les métaux, dont tous les isomères sont favorisés dans le cas où il n'y a pas de contraintes. Les complexes $[\text{Ti}(L)_2(\text{phz})_2]$ et $[\text{Fe}(L)_2(\text{phz})_2]$ favorisent les comptes électroniques à couche fermée de 18-EVM, alors que les complexes $[\text{Cr}(L)_2(\text{phz})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$ favorisent les comptes électroniques à 16-EVM. Les complexes de type $[M(\text{PH}_3)_2(\text{phz})_2]$ où les deux phosphine se situent à l'extérieur du deux ligand phénazine sont les plus stables à cause de l'effet stérique et électronique.

Nous avons montré que la communication électronique entre l'atome métallique et le ligand phénazine dépend de leur état d'oxydation et des ligands auxiliaires attachés aux métaux. Ces résultats montrent la capacité du ligand phénazine à s'adapter à la demande électronique des métaux, ceci est en accord avec la nature de la liaison métal-ligand et ceci démontre que cette étude théorique peut être appliquée à un grand nombre de systèmes de type π .

Références

- [1] R. Rousseau, D. W. Stephane. *Organometallics*, 10 (1991) 3399-3403.
- [2] W.A. Schenk, G. H. Hilpert. *Chem. Ber.*, 124 (1991) 433-437.
- [3] J.H., Jr. Davis, M. Benvenuto, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1765-1779.
- [4] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6182-6193.
- [5] P. Roussel, M.J. Drewitt, D.R. Cary, C.G. Webster, D. O'Hare, *J. Chem., Commun.* (1998) 2205-2206.
- [6] A. Ceccon, A. Bisello, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 600 (2000) 94-111.
- [7] M.T. Garland, J.Y. Saillard, I. Chávez, B. Oëlckers, J.M. Manriquez, *Theochem.* 390 (1997) 199-208.
- [8] S. Santi, A. Ceccon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics*. 21 (2002) 2679-2686.
- [9] S. Farah, S. Ababsa, N. Bouchakri, B. Zouchoune, *Polyhedron*. 29 (2010) 2722-2730.
- [10] N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Polyhedron*. 30 (2011) 2644-2653.
- [11] A. Benmachiche, N. Bouchakri, M-S. Zendaoui, S.E Bouaoud, B. Zouchoune, *Intern. J. Quant. Chem.* (Online 2012, DOI: 10:1002/qua;24071).
- [12] R. Giordano, E. Sappa, S.A.R. Knox, *J. Cluster Sci.* 7 (1996) 179-190.
- [13] C.R.K. Rao, P.S. Zacharias, *Polyhedron*. 16 (1997) 1201-1209.
- [14] Z.Z. Zhang, H.P. Xi, W.J. Zhao, K.Y. Jiang, R.J. Wang, H.G. Wang, and Y. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 221-228.
- [15] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Hen- ling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1319-1327.
- [16] B.D. Steffey, J.C. Vites, A.R. Cutler, *Organometallics*, 10 (1991) 3432-3435.
- [17] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004).
- [18] J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6182-6193.
- [19] E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J.M. Manriquez, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3011-3017.
- [20] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* 97 (1997) 637-670.
- [21] J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 84-851.
- [22] G. Zhu, J. M. Tanski, D. G. Churchill, K. E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13658-13659.
- [23] G. Zhu, J. M. Tanski, G. Parkin, *Polyhedron*. 22 (2003) 199-203.

- [24] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1564-1565.
- [25] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta.* 361 (2008) 3221-3229.
- [26] ADF2010.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [27] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41-51.
- [28] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84-98.
- [29] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acc.* 99 (1998) 391-403.
- [30] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1-86.
- [31] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931-967.
- [32] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200-1211.
- [33] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524-4529.
- [34] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098-3100.
- [35] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822-8824.
- [36] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 7406-7406.
- [37] E. van Lenthe, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943-8953.
- [38] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322-329.
- [39] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005-9012
- [40] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937-6941.
- [41] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000-2001. <http://www.cscs.ch/molekel/>.
- [42] F.H. Herbstein, G.M.J. Schmidt, *Acta Cryst.* 8 (1955) 399-405.
- [43] H. Korichi, F. Zouhoune, S-M. Zendaoui, B. Zouhoune, J-Y. Saillard, *Organometallics.* 29 (2010) 1693-1706.
- [44] A. Sattler, G. Zhu, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2008) 3221-3229.
- [45] F. Edelman, S. Tofke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27-34.
- [46] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1545-1552.
- [47] F. A. Cotton, P. Lahuerta, B. R. Stults, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1866-1871.
- [48] F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2806-2809.
- [49] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* 29 (1986) 73-84.
- [50] I. Mayer, *Intern. J. Quant. Chem.* 29 (1986) 477-483. [51] K.A. Wiberg, *Tetrahedron.* 24 (1968) 1083-1096. [52] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899-926

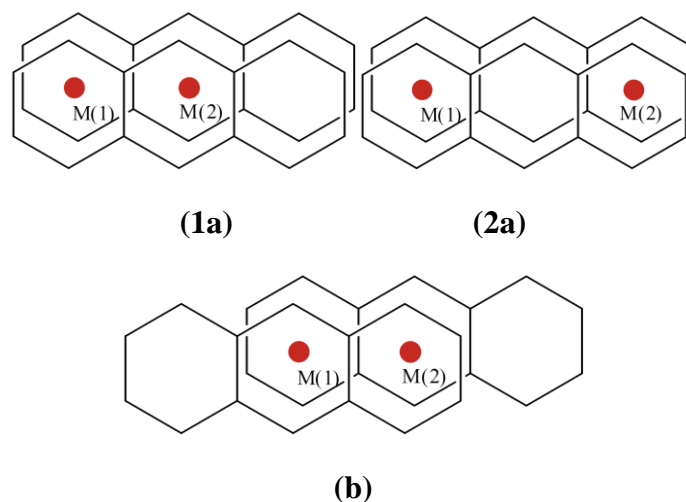
Chapitre III

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

Chapitre III

1. Introduction :

Les complexes binucléaires de métaux de transition sont d'un intérêt considérable, particulièrement grâce à leur capacité d'activation des molécules inorganiques et organiques [1-3]. Une catégorie intéressante de ces complexes binucléaires de métaux de transition concerne les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), où la nature de la liaison chimique entre les métaux et entre le métal et le ligand a fait l'objet de nombreux travaux de recherche tant sur le plan expérimental que théorique [4-8], cependant, leurs analogues N-hétéro-polycycliques sont moins étudiées. Durant ces dernières années, nous avons développé un axe de recherche consacré à l'étude des complexes hétéro-polycycliques bimétalliques dans lequel un cycle est lié au fragment L_2M ($L = CO, PH_3$) [9-11]. Selon des études antérieures, les complexes binucléaires se sont avérés être des catalyseurs très sélectifs comparativement aux espèces mononucléaires [12-16]. De ce fait, nous avons étendu notre étude théorique aux complexes de métaux de transition binucléaires avec des ligands hétéro-polycycliques aromatiques azotés. Une caractéristique commune aux complexes bimétalliques, est la présence de liaisons directes métal-métal, où la communication électronique entre deux centres métalliques peut varier les propriétés chimiques et physiques particulières de complexes métalliques. Comme il est connu, cette communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques [17-19]. Les propriétés magnétiques, optiques et d'oxydo-réduction de ce type de complexes dépendent de la force des interactions électroniques entre les centres métalliques [20-21]. Ces complexes binucléaires ont comme formule générale: $[M(phz)]_2$ où ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni) qui peuvent se présenter sous la forme de conformation (1a), (2a) et (b) (voir le schéma-2).



Shéma-1: Projections des configurations de types (1a), (2a) et (b) d'espèce $[M(Phz)]_2$.

2. Les complexes [Sc(phz)]₂ : (Sc=3d³)

Les complexes [Sc(Phz)]₂ sont les plus pauvres en électrons de la première rangée de métaux de transition pour tous les isomères, les électrons π du ligand phénazine sont partagés équitablement par les deux métaux de Scandium ce qui est confirmé par des courtes liaisons entre Sc-C et Sc-N qui sont présentées dans le tableau-5. L'état singulet de la structure [Sc(η^6, η^6 -phz)]₂ (2a) de symétrie C_s où les deux Scandium sont liés au cycle C₆ de chaque phénazine, est calculé le plus stable en énergie. Pour ce mode de coordination η^6 le ligand phénazine peut être décrit comme dianionique, mais le second est considéré neutre, donnant un Scandium monovalent Sc(I). Ce minimum d'énergie présente de fortes interactions entre Sc-C, où les distances allant de 2,443 à 2,572 Å donnant une moyenne de 2.507 Å. Ces distances de liaisons sont compatibles avec le mode de coordination η^6 , correspondant avec un faible glissement de $\delta = 9\%$. Cette structure présente un faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0,34 eV. L'état triplet de la même conformation (b) est obtenu moins stable que le minimum global par 17,2 kcal/mol. Dans ce cas chacun des deux électrons célibataires est délocalisé sur le centre métallique, montrant un comportement paramagnétique défavorisé que la diamagnétique. Habituellement, les structures déficientes ayant la tendance à former des liaisons métal-métal pour obtenir plus de stabilité.

L'état singulet de la structure [Sc(η^6, η^6 -PHz)]₂ (1a) de symétrie C_{2v}, qui devrait présenter un triple liaisons Sc-Sc pour atteindre une configuration de 16-EVM pour chaque métal. La longueur de la liaison Sc-Sc est de 3.225 Å, les OM (σ M-M est occupée, mais π , δ , π^* , δ^* et σ^* sont vacantes) et l'indice de WBI de 0,18, qui est déterminée par l'analyse (Natural Bond Orbital (NBO))[22] (avec le programme NBO 5.0) [23] montrer la présence de seulement une simple liaison selon la configuration électronique suivante: $(\sigma)^2(\pi)^0(\delta)^0(\sigma^*)^0(\pi^*)^0(\delta^*)^0$. La déformation de la structure est accompagnée d'une instabilité relative assistée par un important angle de pliage $\theta = 30^\circ$ entre les plans dièdre C(6)-N(1)-N(2)-C(8) et C(6')-N(1')-N(2')-C(8'). Cette distorsion en raison des fortes répulsions π - π entre les cycles de C₆ non coordonnées des deux ligands phénazine donnée par la distance $d_{R_{cent} \dots R'_{cent}} = 5.130 \text{ \AA}$, dont R_{cent} est le centre du cycle C₆, ce qui défavorise la disposition superposée. Ces répulsions π - π bien présentées dans la figure-2, où les deux orbitales 21a₂ et 29b₂ mettent clairement en évidence un caractère anti liant entre les cycles C₆ non coordonnées. La longueur de la liaison Sc-Sc de 3.225 Å correspond à une liaison simple, en accord avec le calcul NBO et de l'OM montrant la localisation de l'orbite (38a₁) sur Sc-Sc. Par conséquent, la liaison M-M est associée avec un petit écart d'HOMO-LUMO de 0,73 eV.

L'état triplet de la même conformation (1a) est de 6,3 kcal / mol dessus de son homologue l'état singulet est moins stable que le minimum global par 17,7 kcal/mol, mais présentant une courte distance de la liaison Sc-Sc de 3.114Å, par contre dans l'état singulet qui est de 3.225Å. Il est intéressant de noter que le raccourcissement de la liaison Sc-Sc de la structure de l'état triplet en accord avec le dépeuplement de la HOMO qui présente un caractère M-M anti liante montrant une légère amélioration de WBI de 0,192 par contre dans l'état singulet est de 0,185.

Les deux états singulet et triplet de la structure $[\text{Sc}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})]_2$ (b) de symétrie C_{2h} sont optimisés comme minimums d'énergie, mais moins stable que le minimum global de 17,0 et 11,8 kcal/mol, respectivement. Pour chaque structure optimisée, nous remarquons que l'abaissement de symétries C_{2v} , C_{2h} et D_{2h} à C_1 on ne provoque pas une distorsion structurale et les énergies de liaison totales calculées sont les mêmes.

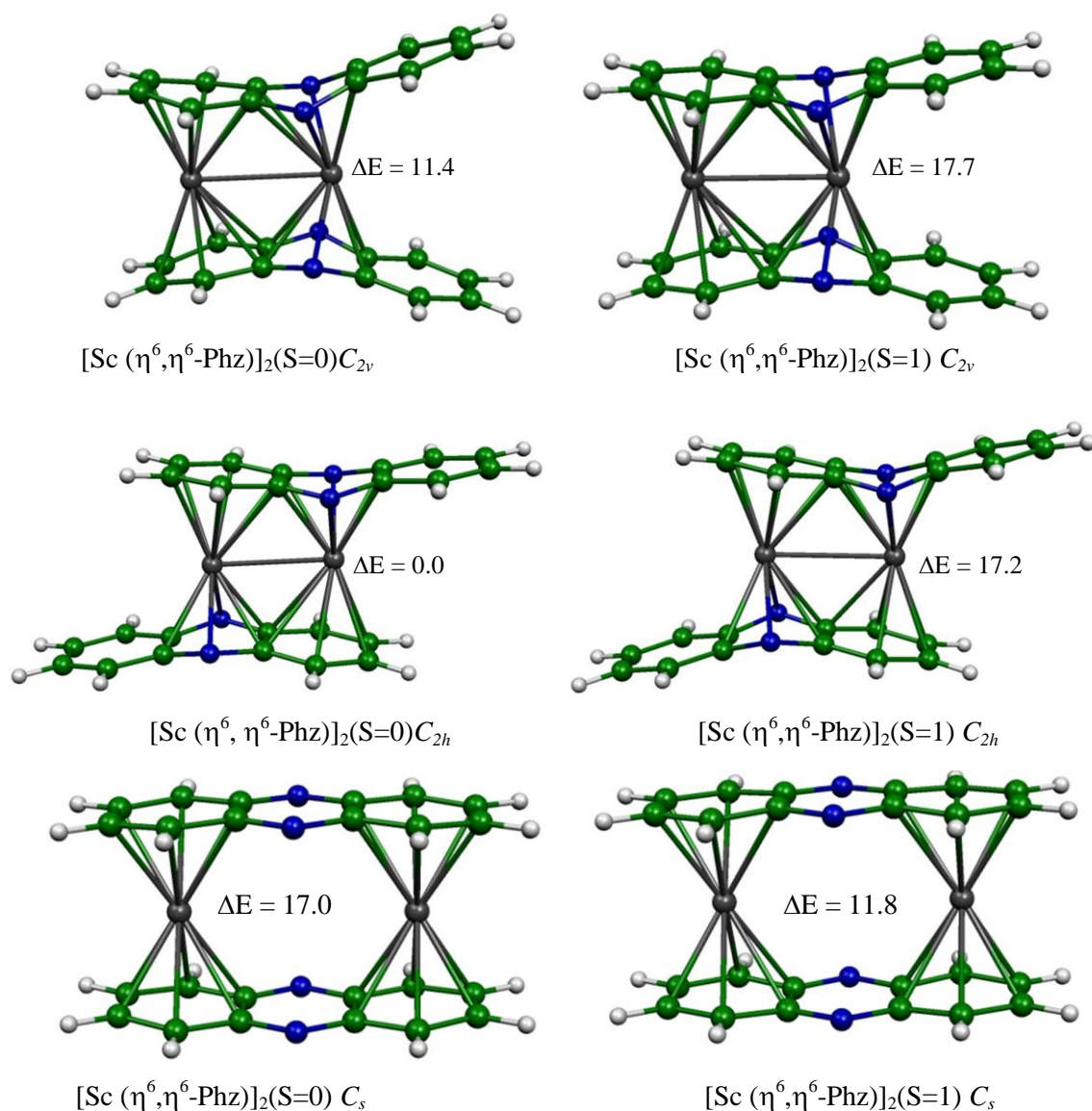


Figure-1: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Sc}(\text{Phz})]_2$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

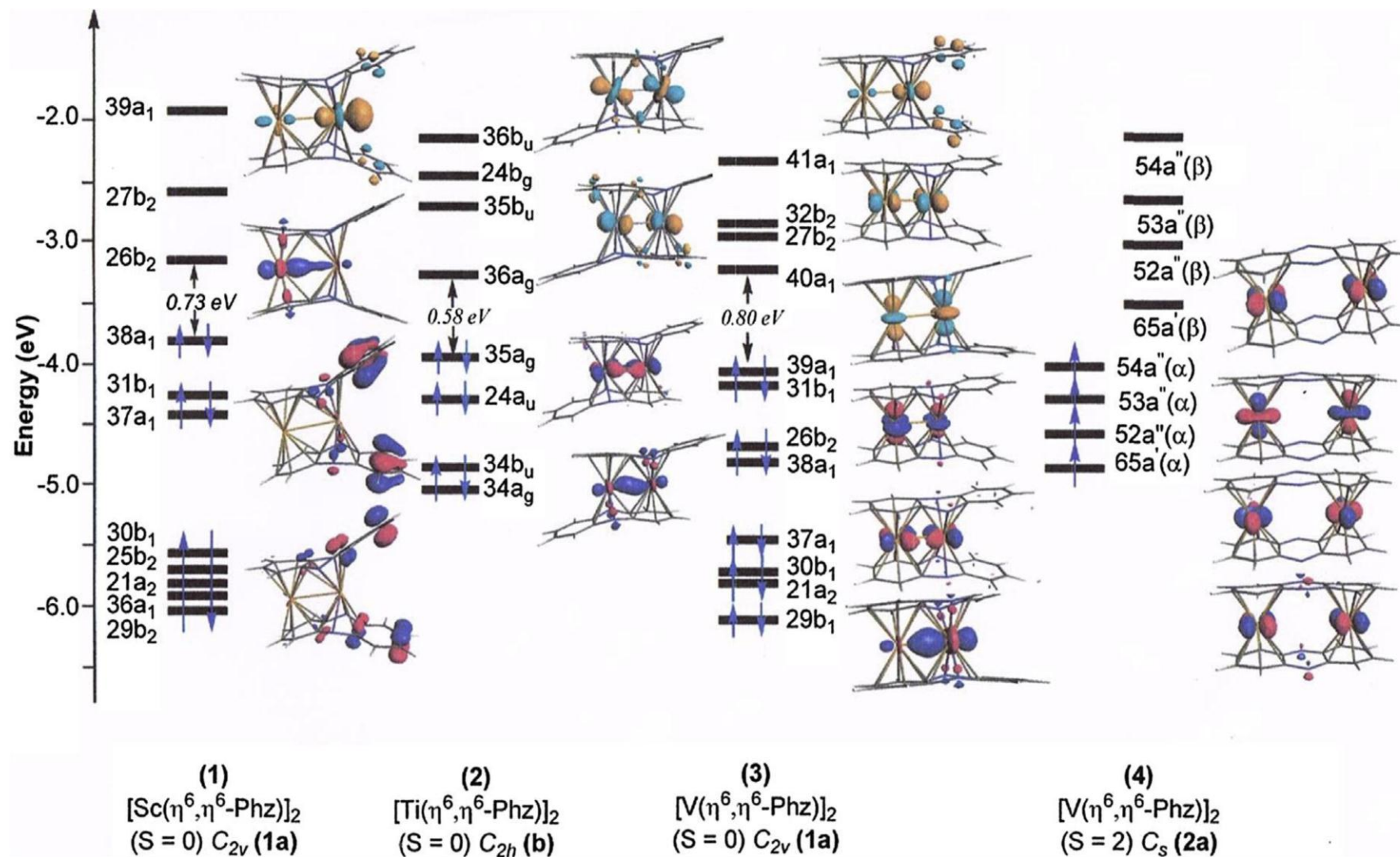


Figure-2: Diagramme des OMs pour $[\text{Sc}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ ($S=0$) C_{2v} , $[\text{Ti}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ ($S=0$) C_{2h} , $[\text{V}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ ($S = 0$) C_{2v} et $[\text{V}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ ($S=2$) C_s .

3. Les complexes [Ti(phz)]₂:

Les complexes [Ti(Phz)]₂ possèdent deux électrons de plus que les complexes [Sc(Phz)]₂. Pour chaque conformation, deux isomères (singulet et triplet) sont optimisés en tant que minimum de l'énergie, les structures optimisées sont montrées dans la figure-3 et les principaux paramètres optimisés sont reportés dans le tableau-6. L'état singulet de la structure [Ti(η⁶,η⁶-Phz)]₂ a été calculé plus stable dans la symétrie C_{2h} qui correspond à deux phénazines éclipsées, dans cette structure. Les deux métaux de titane ont décrit avec un mode de coordination régulier η⁶, η⁶, montrant la participation du deux cycle C₆ et C₄N₂ de deux ligand phénazine, par conséquent le ligand phénazine participe de 28 électrons π dans l'interaction avec les métaux, ce mode de coordination est confirmé par de fortes interactions entre les deux neutre phénazine et les métaux où les longueurs de liaisons Ti-C relativement courtes allant de 2,387 à 2,416 Å, avec une moyenne de 2,451 Å, tandis que la moyenne Ti-N est de 2.159 Å. La courte liaison Ti-N indique une forte interaction par des atomes d'azote. Dans ce minimum global une distorsion structurale importante représentée par un angle de pliage de significatif θ=28°, donnant, ainsi, un arrangement non plane des ligands de phénazine.

Les paramètres énergétiques montre un faible écart énergétique de HOMO-LUMO qui est de 0,58 eV pour l'état singulet de la structure optimisé [Ti (η⁶,η⁶-Phz)]₂ de symétrie C_{2h}, ce qui est légèrement plus stable que son état triplet correspondant de 4,9 kcal / mol. La configuration électronique provenant de l'OM dans la figure-2 correspond à (σ)²(π)²(δ)⁰(σ*)⁰(π*)⁰(δ*)⁰. Cette configuration électronique confirme la présence d'une double liaison de Ti-Ti de 2.639 Å, conformément à un ordre de liaisons 2 consiste d'une liaison σ de symétrie (34a_g) et d'autre π de symétrie (24a_u), ce qui conduit au centre métallique une configuration de 16- /16-EVM. Cet ordre de liaison est confirmé par des calculs NBO qui ont donnés la valeur de WBI de 0,812. La liaison σ entre Ti-Ti est produite par une combinaison d'orbitales d_z² et d_{x²-y²}, tandis que la liaison π est formée par un orbital purement métallique d_{yz} sur chaque métal comme représenté sur la figure-3.

Enfin, l'état singulet est calculé comme l'état fondamental pour les structures [Ti(η⁶, η⁶-Phz)]₂ indépendamment de la conformation. Cette déficience électronique est délocalisée équitablement sur les deux atomes métalliques qu'on peut les considérer comme 16-/16-MVE répondant à la configuration électronique donnée précédemment. L'état triplet de la conformation (b) correspond à la configuration électronique suivante (σ)²(π)¹(π*)¹(δ)⁰(σ*)⁰(δ*)⁰ est trouvé moins stable de 4,9 kcal /mol que le minimum global.

On peut observer que les distances de liaisons Ti-C et Ti-N dans les deux états singulet et triplet sont similaires, tandis que la distance de liaison Ti-Ti subit un léger raccourcissement allant de 2.617 à 2.639 Å. Comme on peut le voir dans le tableau-, il n'y a pas de relation linéaire entre l'ordre de liaison et les longueurs de liaison. En effet, la plus courte distance de liaison Ti-Ti est de 2,039 Å correspond à un faible indice de wiberg qui est de 0,309. Les différentes structures optimisées dans leur arrangement totalement éclipsé avec des conformations (1a) et (2a) sont moins stables que le minimum global de symétrie C_{2h} . En effet, l'état singulet et triplet de la conformation (1a) se trouve 7,8 et 12,1 kcal/mol au-dessus du minimum global, respectivement tandis que ceux de la conformation (2a) se trouvent en énergie relativement plus élevée. L'instabilité de la conformation (1a) peut probablement être expliquée par les répulsions entre les deux cycles de C6 non coordonné de chaque phénazine, où $d = 4.451$ Å. Les distances de la liaison Ti-C allant de 2.159 à 2.416Å comparables à celles des complexes binucléaires et structurellement caractérisées hypothétiques, tandis que la longueur de la liaison Ti-Ti de 2,639Å correspond à une courte distance, cette distance indique une présence d'une double liaison M-M.

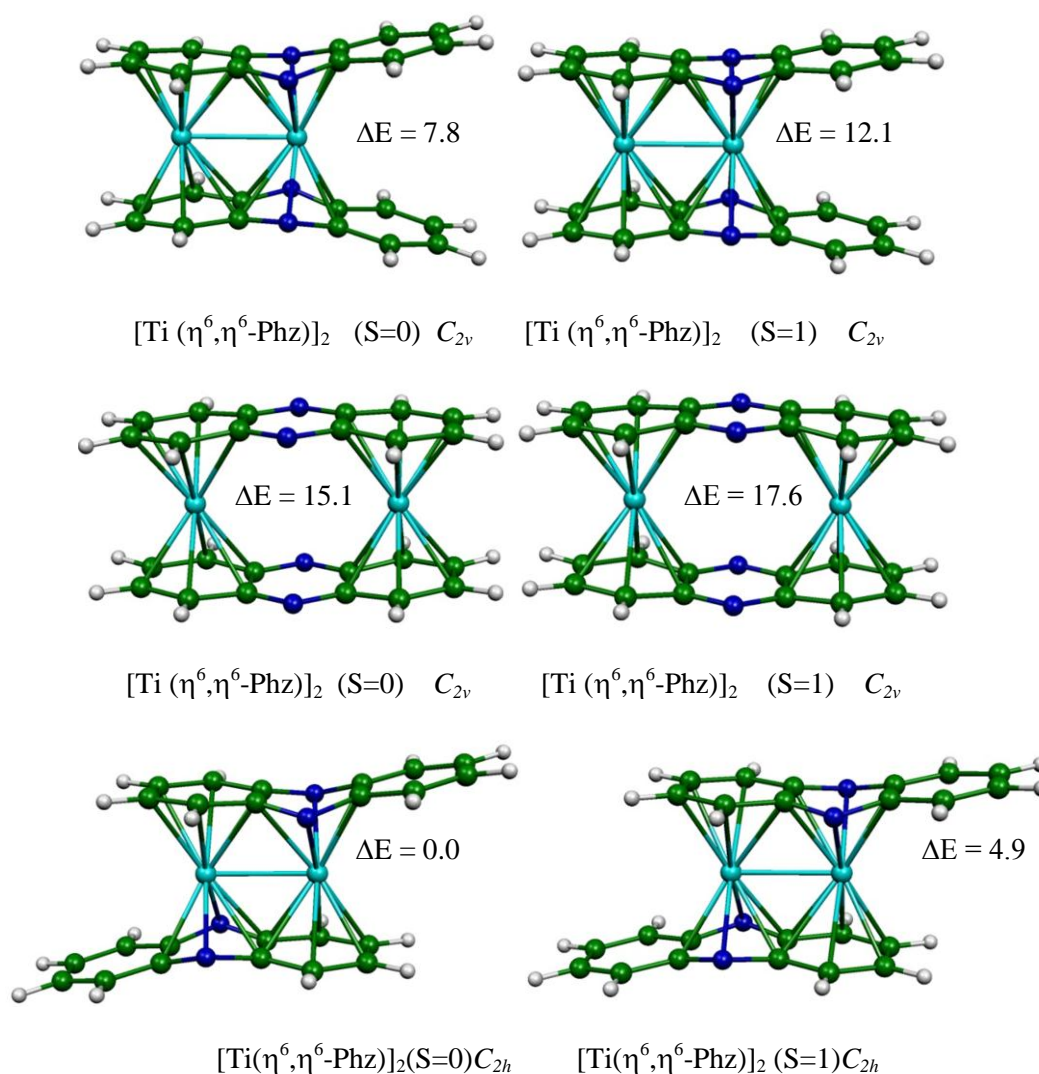


Figure-3 : Géométries optimisées pour les complexes $[Ti(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4. Les complexes $[V(\text{Phz})]_2$:

Huit géométries optimisées ayant des minimums de l'énergie ont été obtenues pour les structures $[V(\text{Phz})]_2$ comme montré sur la figure-4 et le tableau-7. Inversement à la structure $[\text{Ti}(\text{Phz})]_2$ éclipsé qui est la plus stable dans son état singulet, tandis que l'état quintuplet de la structure $[V(\text{Phz})]_2$ (2a) de symétrie D_{2h} est calculé comme l'isomère le plus stable. En effet, l'état quintuplet de la structure $[V(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})]_2$ (2a), est calculé comme un minimum global, dans lequel les deux cycles de C_6 sont liés aux métaux de Vanadium en tant que ligand hexacoordonné η^6 , présentant des courtes liaisons V-C allant de 2,283 à 2,456 Å, ainsi, en marquant un faible glissement de 9% par rapport aux atomes de carbone externes .

L'état triplet et singulet de la même conformation $[V(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})]_2$ (2a), qui se trouvent au-dessus du minimum global par 20,1 et 4,2 kcal/ mol, respectivement. La structure de l'état de spin singulet présente un faible écart énergétique HOMO-LUMO qui est de 0,17 eV compatible avec son instabilité par rapport à ceux de haut spin. En effet, pour l'état quintuplet de la structure (2a) $[V(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})]_2$, les quatre électrons célibataires sont localisés à la fois sur les métaux de vanadium $V(+I)$ voir la figure-2(4) qui sont représentés par les orbitales de symétrie $52a''(\alpha)$, $53a''(\alpha)$, $64a''(\alpha)$ et $54a''(\alpha)$, donc, il est compatible à la charge de +0.69. De ce fait, la configuration 16-EVM est atteinte pour les deux cations métalliques $V(I)$. Étonnamment, les isomères présentant par une liaison V-V sont calculés moins stables que les structures avec des centres de vanadium séparés en raison de l'influence des atomes d'azote. Habituellement, les structures déficientes en électrons peuvent former une liaison M-M, pour donner des complexes plus stables. Malheureusement, ce ne sont pas le cas des structures de vanadium, où les structures optimisées, ayant une configuration de 18 électrons sont été calculées moins stable en raison de la répulsion entre les cycles de C_6 non coordonné. Ces derniers sont séparés par une distance $d_{R_{\text{cent}}/R_{\text{cent}}} = 3,969\text{Å}$, ce qui indique que les répulsions $\pi-\pi$ sont plus faibles que celles observées pour les structures de Ti et Sc, ce qui explique un peu la stabilité de cette conformation de vanadium par rapport à celui obtenu pour le scandium et le titane, la différence d'énergie est diminué dans les structures de symétrie C_{2v} et D_{2h} .

Les paramètres géométriques qui sont reportés dans le tableau-7 montre que, d'état singulet est de 4,6 kcal/mol au-dessus du minimum global montrant un écart énergétique significative HOMO-LUMO de 0,80 eV et des distances V-C relativement courtes allant de 2,267 à 2,336 Å par rapport à ceux obtenus des isomères de symétrie D_{2h} . Les deux atomes métalliques considérés comme des centres à 18-/18-EVM, la longueur de la liaison V-V de 2.541Å prévoie l'existence d'une triple liaison, compatible avec la localisation des OM comme illustré dans la

figure-2(3). Cette distance est un peu courte, elle est compatible avec l'ordre de liaison calculée de 1,33 suggérant une triple liaison V-V et comparable à celle observée dans les travaux précédents de la $[V(Az)]_2$ [24]. Ces résultats correspondent avec la configuration électronique suivante $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\sigma^*)^0(\pi^*)^0(\delta^*)^0$, qui montre l'occupation des orbitales de liaison σ ($37a_1$), π ($26b_2$) et δ ($39a_1$) et la désoccupation des orbitales anti liante σ^* ($41a_1$), π^* ($27b_2$) et δ^* ($40a_1$) de d_z^2 , d_{yz} et d_x^2 , respectivement (voir figure-2 (3)), cette structure possède un indice de Wiberg de 1,36. Il est important de noter que l'état triplet de l'isomère de symétrie C_{2v} n'est pas identifié comme minimum d'énergie, car il a donné une grande fréquence imaginaire.

Pour l'état quintuplet la longueur de la liaison ne dépasse pas 7%, cependant, le WBI diminue de 1,310 à 0,191 pour l'état triplet en accord avec la configuration électronique suivante $(\sigma)^2(\pi)^1(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^1(\sigma^*)^0$. On peut observer pour cette configuration électronique du dépeuplement de l'OMs π et δ , ce qui est confirmé par l'élongation de la liaison V-V de 2.541 (état singulet) à 2.961 Å (état quintuplet).

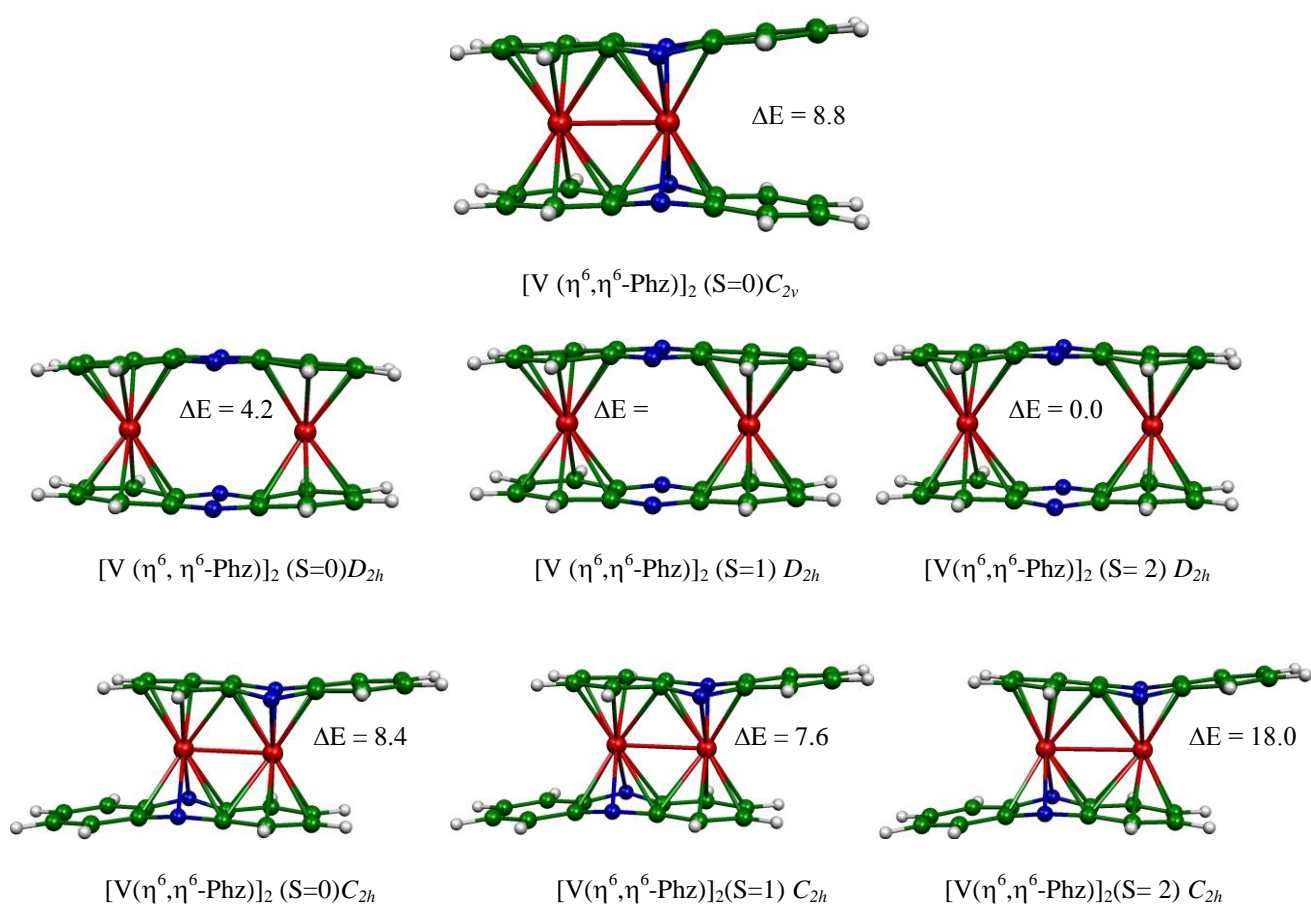


Figure-4 : Géométries optimisées pour les complexes $[V(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

5. Les complexes [Cr(Phz)]₂ :

Le complexe [Al(Et)₂Cr(Phz)]₂ est le seul complexe synthétisé qui considéré comme un sandwich bimétallique du ligand de phénazine. La structure optimisée [Cr(phz)]₂ considérée comme une des structures non substituées sont présentées dans la figure-5 (seulement la structure la plus stable de chaque conformation est donné, mais toutes les structures optimisées pour les différents états de spin et des conformations différentes sont données dans l'annexe) et les paramètres énergétiques sont reportés dans le tableau-8, montrent que les isomères de haut spin ($S = 1$ et $S = 2$) se trouvent comme minimum d'énergie quelle que soit la conformation et la symétrie. Cependant, les structures de l'état singulet ne correspondent pas à l'état fondamental quelle que soit la symétrie. L'état triplet de la structure [Cr(η^6 , η^6 -Phz)]₂ (2a) de symétrie C_s qui est dérivé de celle D_{2h} est calculé comme étant l'isomère le plus stable où les centres métalliques sont hexacoordonnés avec les deux cycles C₆ d'une manière de η^6 . Dans une telle structure, la symétrie C_s imposée engendre un des ligands de phénazine asymétriques, avec l'un est décrit comme dianionique et l'autre comme ligand neutre, conduisant à des centres mono-cationique Cr (+I) comme rencontré dans la complexe arène de chrome. Le mode de coordination parfait de η^6 est compatible avec la courte liaison Cr-C allant de 2,189 à 2,340Å donnant une moyenne de 2,250Å, en accord avec le faible glissement qui ne dépasse pas 8%. Dans ce cas, chaque phénazine participe de douze π électrons aux deux Chrome donnant une configuration de 17-EVM pour les deux centres métalliques. L'état quintuplet de la même conformation se trouve seulement au-dessus du minimum global de 1,9 kcal/ mol. Toutes les énergies de liaison et les paramètres géométriques entre ces deux isomères surviennent principalement de la localisation des électrons célibataires dans les deux états de spin triplet et quintuplet, qui occupent orbitales métalliques non liantes. La variation de l'état de spin, ne serait pas modifier les paramètres géométriques. Cependant, les structures de la symétrie C_{2v} et C_{2h} où les deux cycles adjacents C₆ et C_{4N2} sont coordonnés avec les deux chromes, offrant la possibilité de trouver une liaison métal-métal est défavorisée par rapport à celles des centres métalliques séparées. L'état triplet correspondant de la symétrie C_{2v} et C_{2h} sont légèrement déformées, présentant des angles de pliage calculées de 14 et 17°, respectivement. Pour chaque structure prédite avec les symétries C_{2v} et C_{2h} , les longueurs de liaison Cr-Cr de 2,748 et 2,687Å, ne suggèrent pas une liaison métal-métal. Le métal Cr(1) présente un mode de coordination η^6 , η^6 donc on a considéré comme mono-cation Cr (+I) donnant une configuration de 17-EVM, conformément à la charge formelle calculée de +0,65. Le deuxième Cr(2) est décrit par un mode de coordination η^4 , η^4 se comporte comme mono-anion Cr (-I) acquérir une charge naturelle de -0,80. L'état quintuplet de la

structure de symétrie D_{2h} qui est en la même énergie potentielle de minimum global, et ceux de symétries C_{2v} et C_{2h} sont 14,8 et 21,0 kcal/mol en énergie plus élevé que le minimum global.

Enfin, nous notons que la différence dans les énergies entre les structures de symétrie élevés et ceux de C_1 on n'a pas supérieur à 2 kcal/ mol.

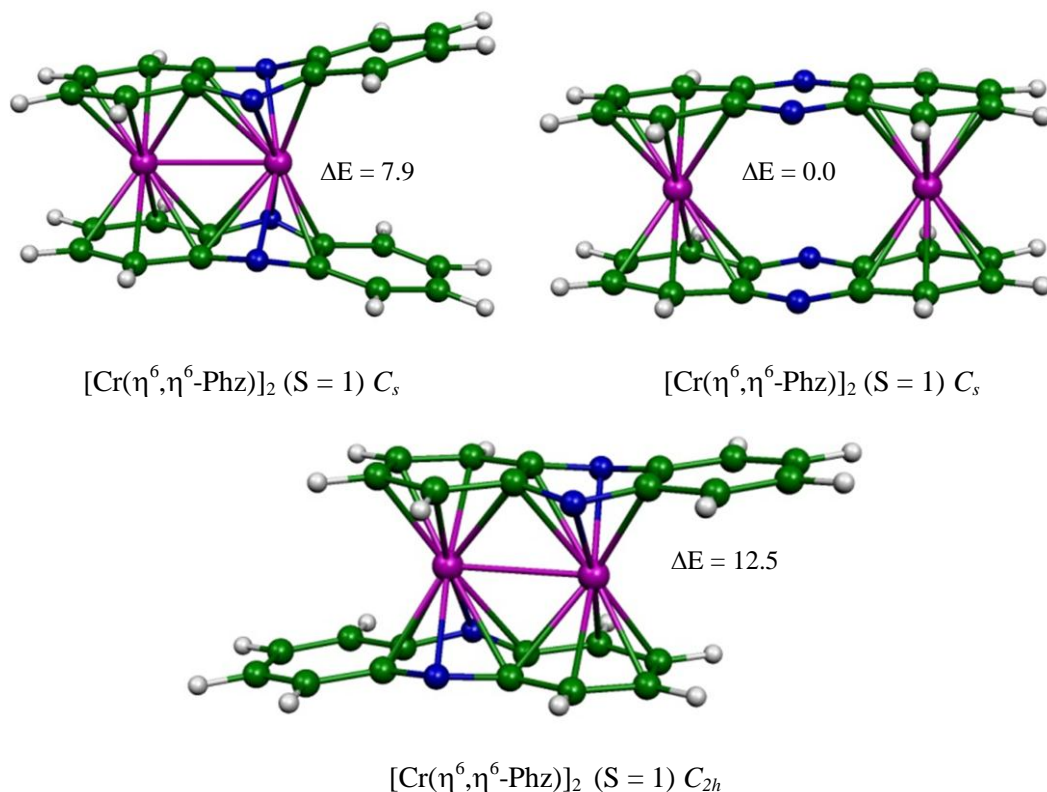


Figure-5: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

6. Les complexes $[\text{Mn}(\text{Phz})_2]$:

L'optimisation des géométries effectués pour les complexes $[\text{Mn}(\text{Phz})_2]$ ont révélé que quelle que soit la conformation et la symétrie, les structures de l'état singulet sont plus stables que ceux des états triplet et quintuplet, comme indiqué dans la figure-6 (seulement la structure la plus stable de chaque conformation est donnée). Les Structures moléculaires $[\text{Mn}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ (2a) de symétrie C_s dérivée de celle de D_{2h} démontre que les deux centres métallique Mn sont liés avec les deux cycles de C_6 d'une manière η^6 correspond à l'isomère le plus stable avec des ligands de phénazine asymétriques. Ce mode de coordination donnerait à chaque centre Mn une configuration de 18-EVM, alors on peut les considérer comme cations monovalents et que l'un de phénazine comme ligand dianionique et l'autre comme un ligand neutre. Ce minimum global présent un significatif écart énergétique d'HOMO-LUMO de 0,97 eV, il est compatible avec les courte liaisons Mn-C allant de 2,111 à 2,334 Å (voir le tableau-9), présentant un faible

glissement de $\delta = 9\%$ pour chaque centre métallique. Son homologue (état triplet) est de 14,7 kcal/mol plus haut en énergie donnant au complexe une configuration de 17-/17-EVM avec des cations divalent de Mn(II). Cet isomère présent des distances Mn-C relativement longues, mais d'un faible glissement $\delta = 9\%$ par rapport aux centre métalliques. Les différents isomères correspondant à la coordination des deux voisins cycles C6 et C4N2 de symétries C_{2v} et C_{2h} dans leur état singulet sont obtenus très élevée en énergie, donc sont moins stable que le minimum global de 34,0 et 33,8 kcal/mol, respectivement, malgré la présence d'une faible liaison Mn-Mn avec WBI de 0,23 et 0,40, respectivement. Cependant, leurs homologues de l'état de spin triplet sont beaucoup plus élevés en énergie que le minimum global voir le tableau-9. Ces résultats montrent que les complexes $[\text{Mn}(\text{Phz})_2]$ ont préféré la coordination des cycles séparés que ceux des adjacents. Il convient de noter que pour chaque structure optimisée, l'abaissement de symétries C_{2v} , C_{2h} et D_{2h} à C_1 on ne conduit pas à une distorsion structurale, où les structures de C_1 se trouvent au-dessus de ceux des hautes symétries seulement environ 2kcal/mol.

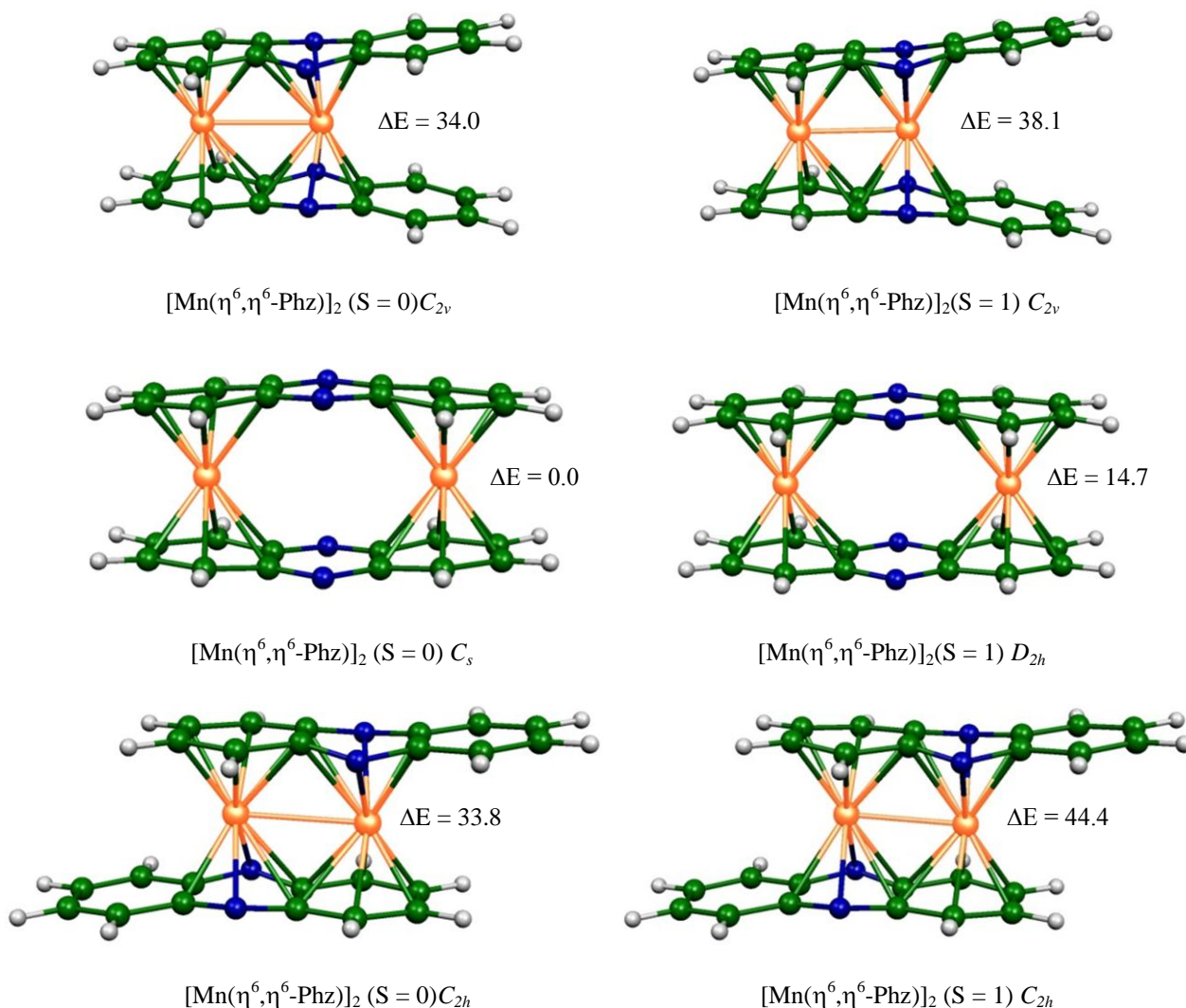


Figure-6 : Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Mn}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

7. Les complexes $[\text{Fe}(\text{Phz})]_2$:

Tout d'abord, les géométries optimisées pour les structures $[\text{Fe}(\text{phz})]_2$ sont obtenues en imposant des haut symétries. A ce stade, les résultats montrent que l'isomère $[\text{Fe}(\eta^6, \eta^6\text{-phz})]_2$ de symétrie D_{2h} de la conformation totalement éclipsée (2a) avec l'état de spin singulet est optimisé étant que le minimum global de l'énergie comme montré dans la figure-7 et le tableau-10. En effet, l'état singulet de la structure (2a) $[\text{Fe}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})]_2$ se trouve à 4,4 kcal/mol dessous de son état triplet, conformément à un écart énergétique très faible HOMO/LUMO de 0,27 Ev conférant une configuration de la couche ferme. Pour cette structure chaque atome Fe est lié à un cycle de C_6 de chaque ligand de phénazine d'une manière η^6 en accord avec les distances de liaison Fe-C variant entre 2.083 et 2.361 Å. Ce mode de coordination laisse nous considérons que chaque molécule de phénazine comme un ligand dianionique conformément à l'une de Schéma de Lewis (b), donnant lieu à une configuration de 18-/18-EVM et les deux métaux Fe avec un état d'oxydation (+2) conduisant à un comportement diamagnétique. L'état triplet de la structure $[\text{Fe}(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})]_2$ à faible symétrie C_s se trouve à seulement 4,4 kcal/mol dessus de son homologue de l'état singulet avec des ligands de phénazine non équivalents, permettant aux métaux pour atteindre la configuration 17-/17-EVM avec l'état d'oxydation monovalent. Cette situation correspond à une phénazine neutre et une autre dianionique. A cet état triplet, chacun des deux électrons célibataires est localisés sur chaque métal de fer. Il est intéressant de mentionner que l'abaissement de la symétrie D_{2h} à celle de C_s , génère l'isomère plus stable $[\text{Fe}(\eta^6, \eta^4\text{-Phz})]_2$ (2a) avec un mode de coordination η^6, η^4 plutôt que η^6, η^6 , conduisant à une coordination partielle d'un cycle de C_6 de chaque ligand de phénazine. Dans ce cas, les deux métaux de fer ont une configuration d'une couche fermée de 18-EVM, tandis que les deux phénazines sont décrits comme ligands neutres présentant une distorsion structurale avec un angle de pliage entre les deux cycles C_6 et C_4N_2 ($\theta=19\%$). Le minimum global $[\text{Fe}(\eta^6, \eta^4\text{-Phz})]_2$ de symétrie C_s est plus stable que celui de la haute symétrie D_{2h} de 4,3 kcal/mol, mais présentant un écart énergétique relativement important d'HOMO-LUMO de 0,68eV. Le mode de coordination est en accord avec les courtes distances de liaison Fe-C allant de 2,055 à 2,236Å. Pour cette structure, l'abaissement de la symétrie D_{2h} à celle de C_s est marqué par un allongement de quatre longueurs de liaisons Fe-C de 2,361 à 2,656Å conduisant à la rupture des liaisons de Fe(1)-C(5'), Fe(1)-C(6'), Fe(2)-C(5) et Fe(2)-C(6).

En revanche, la coordination des deux cycles C_6 et C_4N_2 avec un parfait mode de coordination η^4, η^4 donne lieu à des structures défavorable, qui sont censées fournir des isomères plus stables par formation d'une liaison metal-metal. Comme on peut le voir sur la figure-7 et le tableau-10, il est clair que ces structures sont moins stables que ceux de centres métallique séparées, dont les isomères $[\text{Fe}(\eta^6, \eta^4\text{-Phz})]_2$ de symétries (C_{2v}) et (C_{2h}) se trouvent au-dessus du

minimum global (état singlet de symétrie C_s) par 34.4, 26.9, 45.5 et 32.4 kcal/mol, respectivement. Pour cet égard, la liaison M-C est préférable à la liaison M-M et M-N conduisant à des structures plus stables de cycles coordonnés séparés que celles de ceux adjacents. En outre, cette instabilité relative est due aux répulsions π - π entre les cycles de C6 non coordonnés.

La structure optimisée de l'état singlet de type (1a) de symétrie C_s se trouve légèrement plus stable de 4,0 kcal/mol à celle du même type de symétrie (C_s), mais moins stable de 30,4 kcal/mol que le minimum global en conformité avec le faible écart énergétique d'HOMO-LUMO de 0,23 eV. Cette structure asymétrique est décrite par une distorsion induisant à des modes de coordination (η^6, η^2) et (η^3, η^3), ce qui donne des métaux monovalents Fe(I) en concordance avec les charges de 0,44 et 0,62. Cette situation est décrite par une configuration de 18 et 16-EVM pour les deux métaux Fe(1) et Fe(2), respectivement, ces derniers sont liés par une faible liaison Fe-Fe de 2.696 Å qui correspond bien avec le WBI de 0,490.

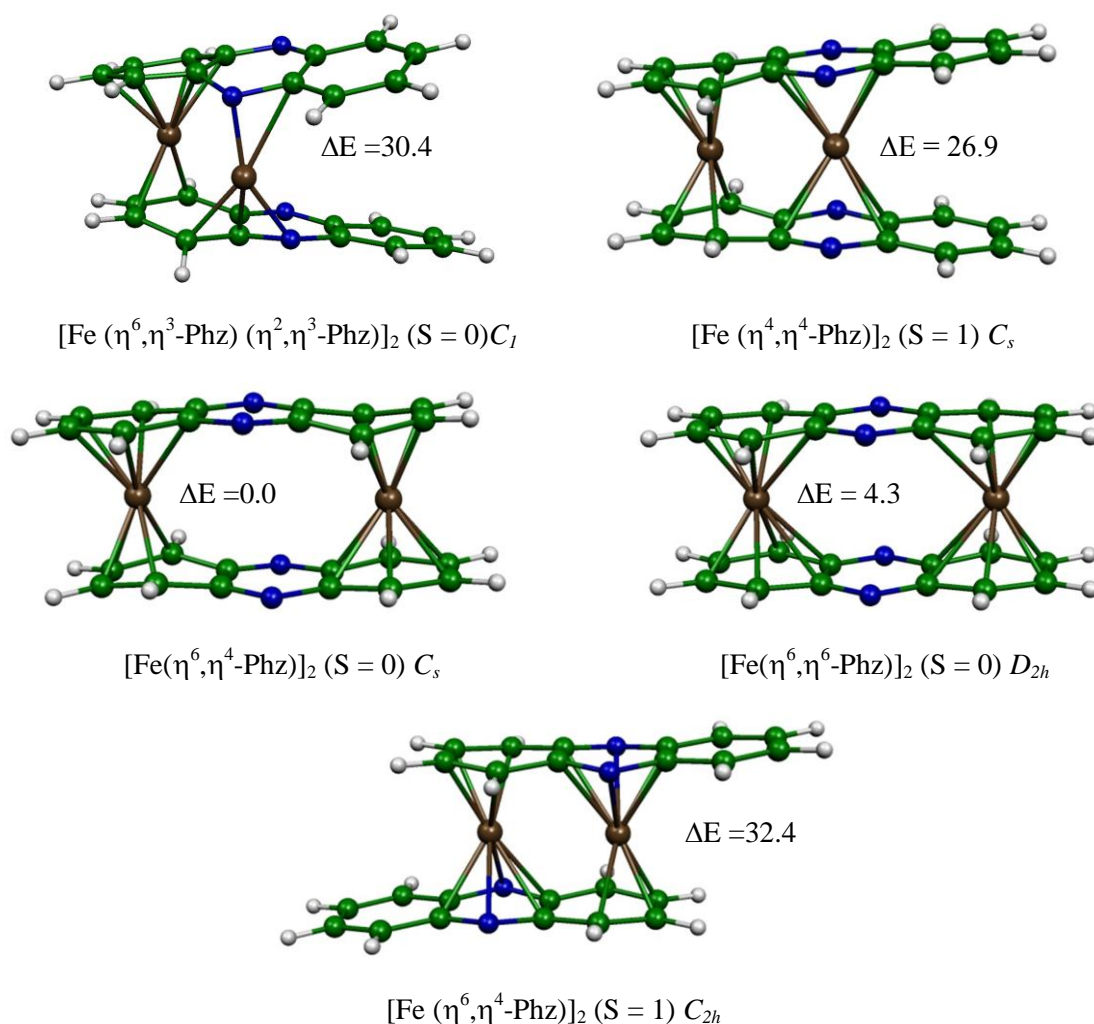


Figure-7: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Fe}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

8. Les complexes $[\text{Co}(\text{Phz})]_2$:

L'isomère le plus stable pour les complexes $[\text{Co}(\text{Phz})]_2$ correspond à la conformation totalement éclipse (2a) indiquant un mode de coordination de type η^4 avec les deux cycles C_6 de chaque ligand phénazine. Ce mode de coordination caractérisé par un important glissement de 12% pour les atomes du carbone $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(10)$, $\text{C}(11)$, $\text{C}(3')$, $\text{C}(4')$, $\text{C}(10')$ et $\text{C}(11')$ (voir la figure-8). Dans cet état triplet les deux électrons célibataires sont localisés sur les deux atomes de Co , donnant une configuration électronique de 17-/17-EVM, pour cela on considère les deux centres métalliques comme zerovalent, ce qui donne deux ligands neutre. Ce minimum global présente des distances de liaisons $\text{Co}-\text{C}$ allant de 2.166 à 2.299 Å (tous les paramètres géométriques sont rassemblés dans le tableau-11).

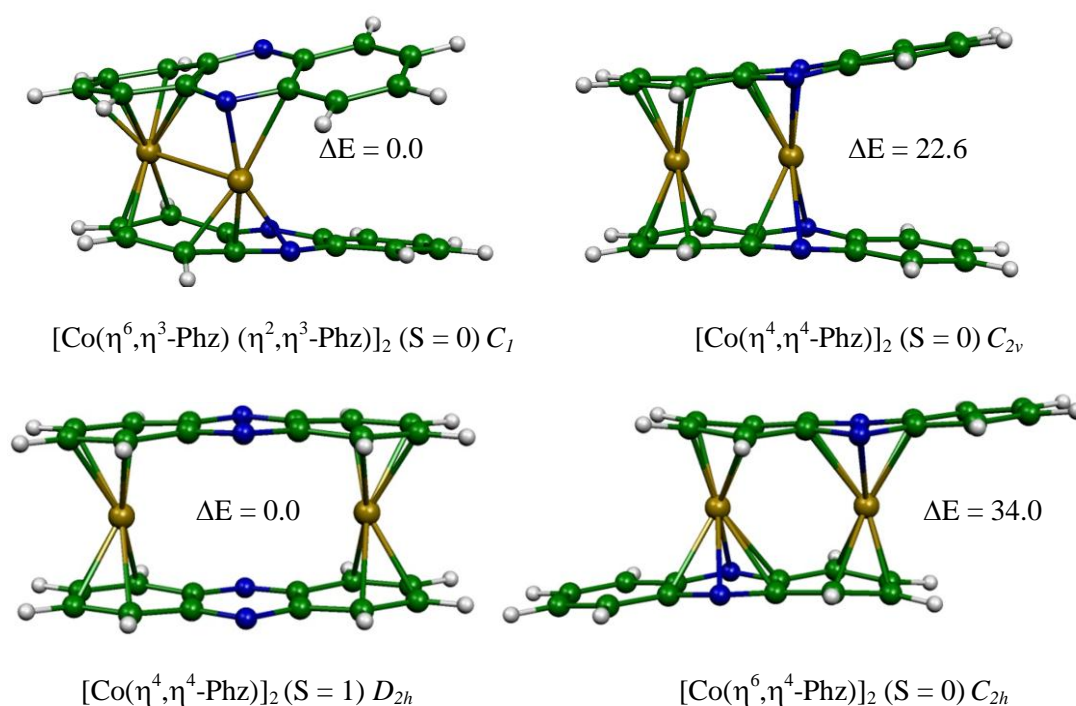


Figure-8: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Co}(\text{Phz})]_2$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

L'homologue de cet isomère (l'état singulet) est calculé moins stable que le minimum global de 16.4kcal/mol, ce complexe présente un faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0.18 consistant à l'instabilité de cet isomère. Dans ce cas les distances de liaisons $\text{Co}-\text{C}$ se situent dans l'intervalle de 2.062 à 2.267 Å, indiquant un glissement de 16% entre les carbones externes. Les calculs DFT donne des distances métalliques $\text{Co}-\text{Co}$ de 2.086 Å en accord avec l'indice de WBI de 0.470, ce qui indique l'existence d'une faible liaison, alors cet isomère est moins stable que le minimum global de 35.5kcal/mol, cette instabilité peut être expliquer par les fortes répulsions $\pi-\pi$ entre les deux ligands de phénazine $d = 4.216$ Å.

9. Les complexes $[\text{Ni}(\text{Phz})]_2$:

Seulement l'état singulet des Structures optimisées de $[\text{Ni}(\text{phz})]_2$ sont présentées sur la figure-9 et les paramètres géométriques sont reportés dans le tableau-12, dont les deux atomes métalliques Ni sont liés avec les deux ligand phénazine par un mode de coordination de type η^4 , ce qui conduit, à un centre métallique Ni satisfait de la règle des 18 électrons. L'état singulet de l'isomère de symétrie D_{2h} présentant un écart énergétique d'HOMO-LUMO qui est de 0,47 eV est calculé comme un minimum global, qui dessous de son homologue de l'état triplet de 3,5 kcal / mol. Le mode de coordination η^4, η^4 montre quatre liaisons courtes et quatre longues Ni-C de distances 2.062Å et 2.306 Å, respectivement, entre chaque centre métallique et deux ligands de phénazine. Le passage de l'état singulet au triplet, on montre des importante modifications structurales consistant à changer le mode de η^4, η^4 à η^2, η^2 pour chaque atome Ni. Ce nouveau mode de coordination η^2, η^2 est obtenu par la rupture de quatre liaisons Ni-C, donnant lieu une structure déficiente en électrons. En effet, les distances Ni-C obtenus pour la structure de l'état singulet qui est de 2.306Å s'étalent à 2.440 Å pour l'état triplet de la même structure.

Nos calculs DFT montrent que les isomères des conformations éclipsées et décalés où l'un de Ni est liés avec le cycle C6 et l'autre avec le cycle C4N2 de chaque ligand de phénazine ne correspondent pas aux minimums d'énergie assistée par la présence de grandes fréquences imaginaires. Cependant, la structure éclipsé de symétrie C_{2h} avec l'état de spin singulet se trouvent moins stable que le minimum global en énergie de 16.9 kcal/mol, présentant un mode de coordination de type η^4, η^2 , comme le montre la figure-9 et le tableau-12.

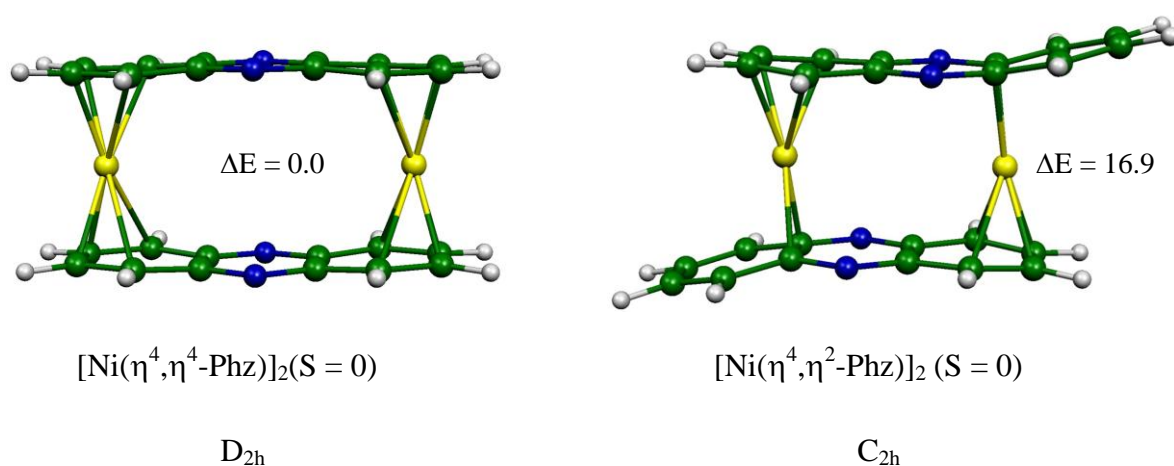


Figure-9: Géométries optimisées pour les complexes $[\text{Ni}(\text{Phz})]_2$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

10. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes sandwichs binucléaires de type $[M(\text{Phz})]_2$ pour la 1^{ière} rangée de métaux de transition avec le ligand phénazine.

Les isomères de symétrie C_{2v} , C_{2h} , C_1 où les deux métaux sont liés au deux cycles adjacents, ce qui offre la possibilité de former une liaison M-M, ceci ne conduit pas à la stabilité de complexe en raison de répulsions p-p entre les deux cycles C6 non coordonné. Seulement les complexes de Ti, V et Co favorise ces symétrie tandis que les complexes de Cr, Mn, Fe, Ni favorisent la symétrie D_{2h} où les deux métaux sont séparés. Ces complexes bimétalliques, autorisant un grand nombre de compte électroniques, avec ou sans liaison metal-metal. Des modes de coordination très variés ont été mis en évidence tels que (η^6, η^6) , (η^6, η^4) , (η^4, η^4) et (η^4, η^2) . La déficience en électrons est compensée par une liaison M-M selon la nature du métal.

Chapitre IV

**Etude des propriétés moléculaires et structure
Électronique des complexes trinucéaires (homogène et
hétérogène)**

Chapitre IV

Partie A

Etude des complexes trinucleaires homogènes de type

$[M_3(\text{Phz})_2]$ et $[M_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ Où

(M= Ti, Cr, Fe, Ni)

1. Etude du complexe $[\text{Ti}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

1.1 Les complexes $[\text{Ti}_3(\text{Phz})_2]$:

Dans la molécule de phénazine isolé, la distance moyenne de la liaison C-C du cycle d'annulène est de 1.406 Å, tandis que les deux liaisons C-C centraux ont une longueur moyenne de 1.450 Å. Les structures optimisées de $[\text{Ti}_3(\text{phz})_2]$ ($C_s(1a)$, $D_{2h}(1b)$) sont représentées sur la figure-1, les moyennes distances de la liaison C-C annulène du cycle C6 ont été allongée à 1.430 Å et 1.427 Å pour les deux symétries respectivement, tandis que notamment, les moyennes des liaisons C-C centraux ont été raccourcie à 1.451 et 1.450 Å, respectivement.

Les énergies relatives de tous les isomères calculés de $[\text{Ti}_3(\text{phz})_2]$ sont reportés dans le tableau-13 et les structures optimisées sont données sur la figure-1. D'après nos calculs, la structure $[\text{Ti}_3(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-phz})_2]$ de la symétrie D_{2h} dans l'état singulet est obtenu comme l'isomère le plus stable, dont chacun des trois titane est relié aux deux ligand de phénazine par un mode de coordination η^6 . Les deux ligands phénazine s'engagent par vingt-huit π électrons dans l'interaction avec les métaux. Pour cette structure les métaux Ti(1) et Ti(3) sont liés à deux terminaux cycles C6, alors que Ti(2) est lié au cycle C4N2 de chaque ligand phénazine. Dans ce cas les distances Ti-C se situent dans l'intervalle entre 2,366 à 2,474 Å donnant une moyenne de 2.393 Å, alors que les liaisons Ti-N sont équivalentes sont de 2.270 Å. À partir du mode de coordination on peut considérer chaque phénazine comme un ligand neutre en accord avec le schéma de Lewis (a), donnant une configuration électronique de 16/16/16-EVM.

Les distances de la liaison Ti(1)-Ti(2) et Ti(2)-Ti(3) pour le minimum global (voir tableau-12) suggèrent une double liaison métallique Ti-Ti, les OM (σ , π et δ sont occupées mais σ^* , π^* et δ^* sont vacants), et l'indice de WBI entre les métaux de 0,390 et 0,762, respectivement ces paramètres confirment la présence d'une double liaison. L'état triplet de la même conformation est calculé au-dessus en énergie que l'état singulet de symétrie D_{2h} de 4,95 kcal /mol et les distances M-M sont allongées à 2.584 Å.

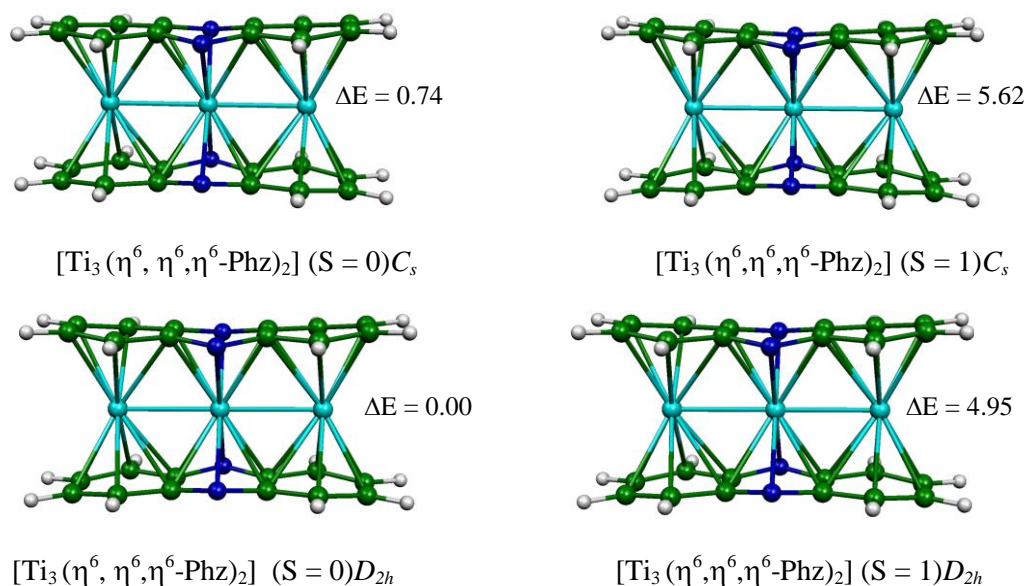


Figure-1: structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{Ti}_3(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

La densité de spin représentée sur la figure-2 indique que les deux électrons célibataires dans l'homologue du minimum global doivent être presque situés sur les deux atomes de titane terminaux, alors on considère ces derniers comme monovalent, les charges pour Ti(1) et Ti(3) sont de +0.63 et +0.37, respectivement, donc chaque ligand de phénazine est anionique. La distance de la liaison Ti(1)-Ti(2) s'étale de 2.575 à 2.584Å, Cette élongation de 0,009Å correspond à des faibles indices de WBI entre Ti(1)-Ti(2) et Ti(2)-Ti(3) de 0.165 et 0.567, respectivement. Les deux états de spin singulet et triplet de la structure $[\text{Ti}_3(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-phz})_2]$ de symétrie C_s sont moins stables que le minimum global de 0,73 et 5,62 kcal/mol, respectivement. Les distances Ti-C ont une moyenne de 2,450 et 2,396Å, respectivement. Pour l'état triplet on considère l'un de phénazine comme dianionique bien que l'autre est neutre et d'après la densité de spin, on a trouvé que les deux électrons célibataires sont localisés sur Ti(1) et Ti(2), ce qui permet de les considérer comme monovalent (+1), donc cette état a une configuration électronique de 15-/17-/18-EVM

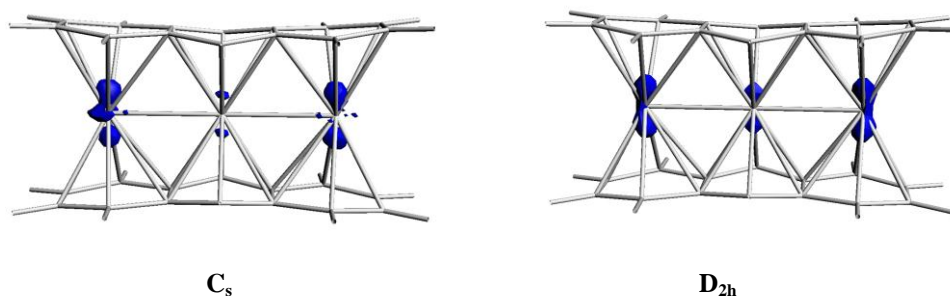


Figure-2: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie D_{2h} et C_s de complexe $[\text{Ti}_3(\text{Phz})_2]$.

1.2 Les complexes $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

Le groupe carbonyle est un σ -donneur à deux électrons et peut être utilisé pour stabiliser des complexes déficients en électrons. Les géométries optimisées trouvées pour la structure $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ sont schématisées sur la figure-3 et leurs paramètres géométriques sont rassemblés dans le tableau-13. L'état singulet de la structure $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ de symétrie C_s qui se trouve moins de l'énergie que la structure de l'état de spin triplet de symétrie C_s dérivé de celle de D_{2h} de 3,36 kcal/mol, ce dernier est considéré comme le plus stable avec une configuration de 15-/16-/15-EVM, dont l'un des phenazine est considéré comme dianionique et l'autre neutre, et que le Ti(1) et Ti(2) sont monovalent. L'état singulet de la même conformation est moins stable que le minimum global de 2 kcal/mol, ce qui donne un complexe à 16-/12-/16-EVM.

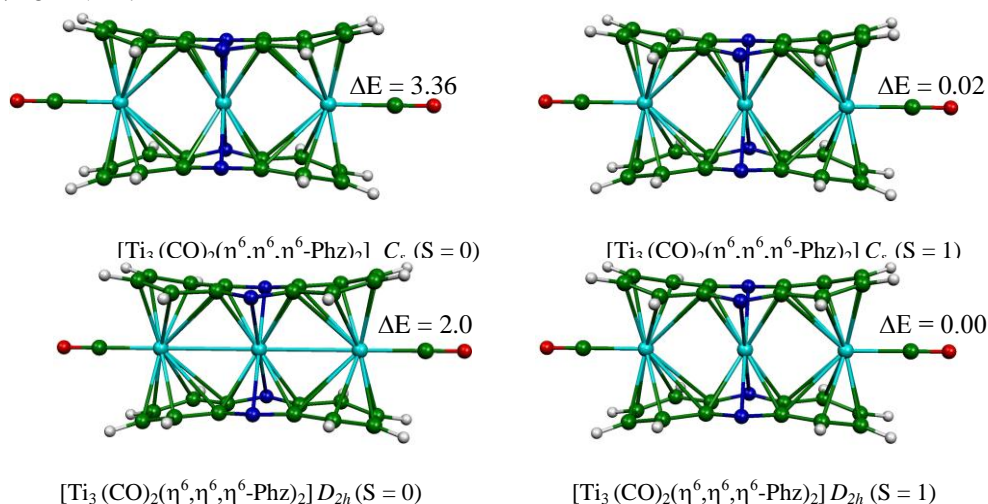


Figure-3: structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

En outre, les distances Ti(1)-Ti(2) et Ti(2)-Ti(3) dans la structure de symétrie C_s sont 3,21Å et 3,18Å, respectivement. Ces distances présentent des valeurs de WBI de 0.298 et 0.412, respectivement, suggèrent qu'il pourrait y avoir une simple liaison entre les métaux, par contre les OMs montrent l'absence de cette liaison, cela concerne l'état singulet et triplet de symétrie D_{2h} , il est le même pour la symétrie C_s .

La figure-4 représente la densité de spin de l'état triplet du complexe $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$, qui montre la délocalisation de deux électrons célibataires sur les deux métaux Ti(1) et Ti(3) pour les deux symétries C_s et D_{2h} par des valeurs de $0.68\text{Ti}_1+0.22\text{Ti}_2+0.67\text{Ti}_3$ et $0.66\text{Ti}_1+0.26\text{Ti}_2+0.66\text{Ti}_3$, respectivement

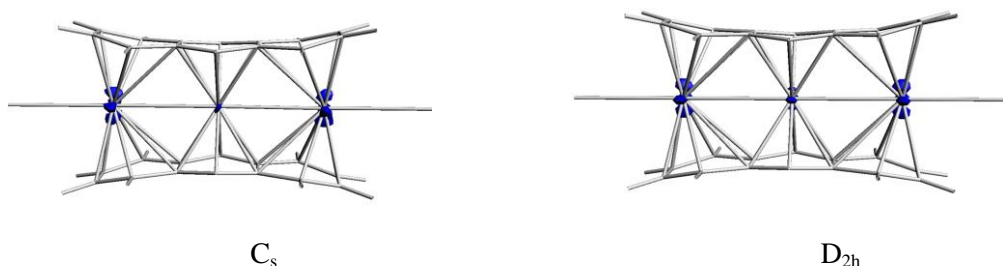


Figure-4: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie D_{2h} et C_s de complexe $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$.

2. Etude du complexe $[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

2.1 Les complexes $[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$:

Deux géométries optimisées ont été obtenus en tant que minimum d'énergie pour la structure de $[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$ (voir la figure-5 et le tableau-14). L'état triplet de la structure $[\text{Cr}_3(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-phz})_2]$ de symétrie D_{2h} est calculé en tant que minimum global, dans lequel les deux cycles C_6 de chaque ligand de phénazine sont liés au $\text{Cr}(1)$ et $\text{Cr}(3)$ comme hexacoordonnés, tandis que $\text{Cr}(2)$ est lié au cycle de C_4N_2 par η^6 . Ce minimum global obtenu présente des distances de liaison Cr-C dans l'intervalle de 2.208\AA à 2.406\AA , indiquant des fortes interactions; dans lequel les centres métalliques correspondent à un mode de coordination symétrique de η^6 . Cette structure a une configuration de 18-EVM pour les trois métaux de chrome.

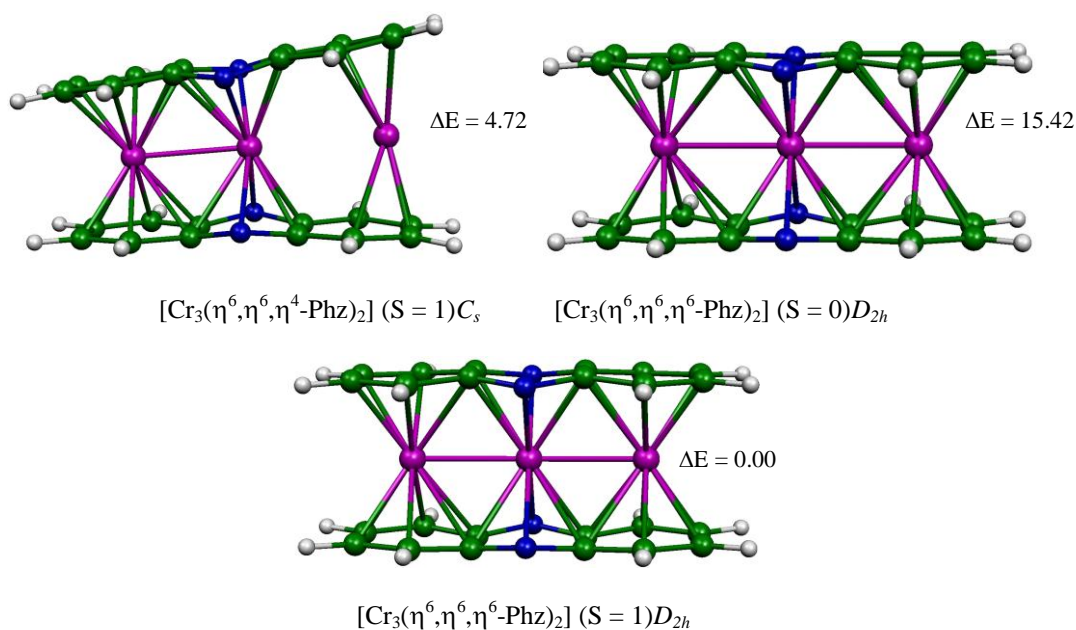


Figure-5: structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{Cr}_3(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

La configuration électronique montre la présence d'une double liaison métallique (une liaison σ de symétrie ($10 a_g$) et l'autre π de symétrie ($7b_{1g}$) (voir la figure-6), en accord avec la distance de la liaison Cr-Cr de $2,50\text{\AA}$, ce qui conduit à un complexe stable à 18-/18-/18-EVM.

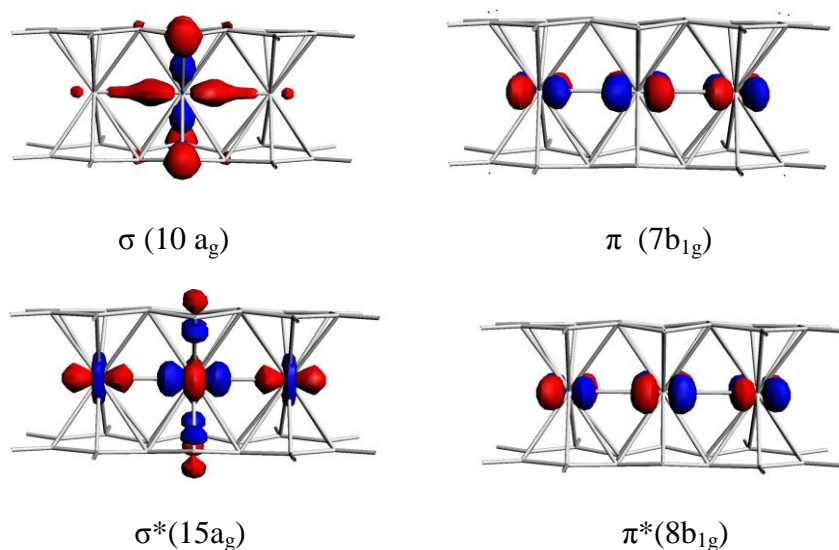


Figure-6: les représentations de liaisons sigma et pi pour l'isomère triplet de symétrie D_{2h} .

L'état de spin singulet est moins stable que son homologue le minimum global de $15,42$ kcal/mol, donnant un complexe stable à 18-/18-/18-EVM. Enfin, l'état triplet de la structure $[\text{Cr}_3(\eta^6, \eta^6, \eta^4\text{-phz})_2]$ de symétrie C_s est le deuxième isomère plus stable, il est caractérisé par une contamination de $4,73$, alors cet isomère n'est pas état fondamental, pour son homologue l'état singulet ne converge pas. La densité de spin donné sur la figure-7, montre la délocalisation de deux électrons célibataires sur l'atome métallique Cr(2) pour la symétrie D_{2h} , alors que pour l'isomère de symétrie C_s sont localisés comme suit $-0.18\text{Cr}(1)-2.57\text{Cr}(2)+4.47\text{Cr}(3)$.

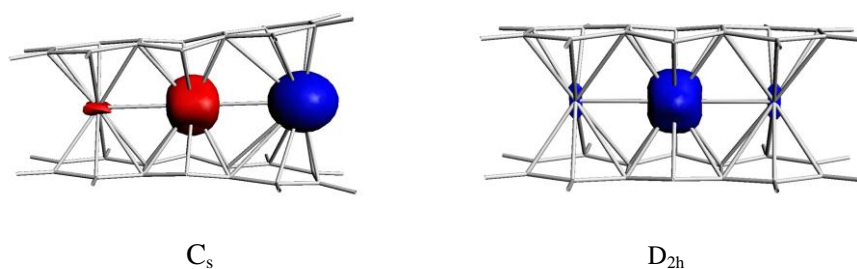


Figure-7: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie D_{2h} et C_s de complexe $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$.

2.2 Les complexes $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

Pour les structures de complexes $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$ où les deux CO relient avec les deux terminaux chrome, deux symétries ont été effectués. Toutes ces structures optimisées sont représentées sur la figure-8 et les paramètres géométriques sont rassemblés dans le tableau-14.

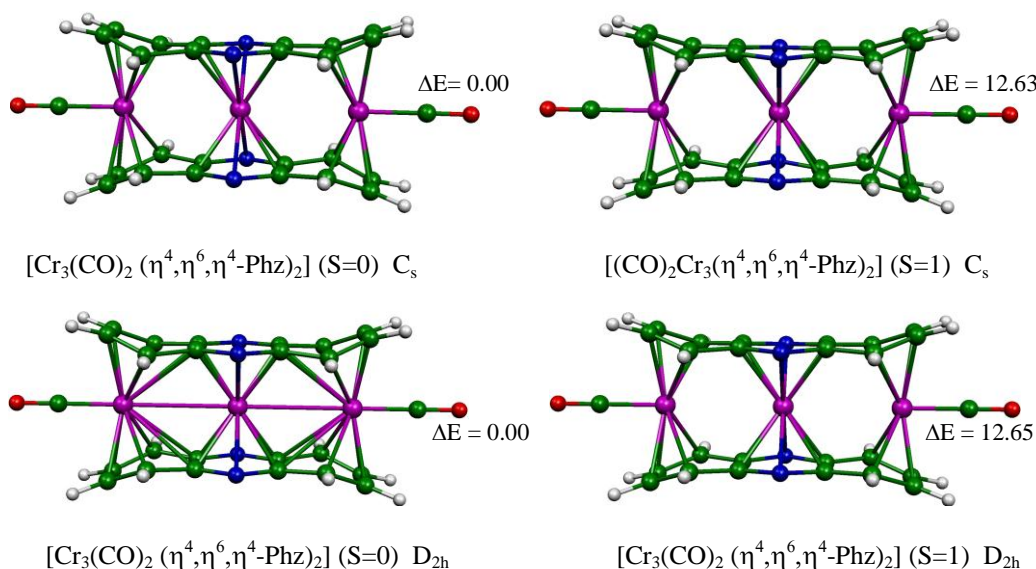


Figure-8: structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

Les structures de bas spin sont plus stables que leurs homologues de haut spin. La structure de l'état de spin singulet de symétrie D_{2h} à une fréquence imaginaire de 189.2i, son état triplet correspondant à 12,65 kcal/mol plus haut en énergie que le minimum global (voir le tableau-14). Dans ces deux isomères $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2 (\eta^4, \eta^6, \eta^4\text{-Phz})_2]$, on note que les longueurs de liaisons Cr-C sont plus longues que celle dans les complexes $[\text{Cr}_3(\text{phz})_2]$, ainsi l'absence de liaison métallique Cr-Cr. à partir de ces résultats, on peut constater que l'état de spin singulet de la structure $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\eta^4, \eta^6, \eta^4\text{-phz})_2]$ de symétrie C_s est l'isomère le plus stable en énergie, il est caractérisé par un écart énergétique d'HOMO-LUMO qui est de 0,65 eV. Pour cette structure l'atome Cr(1) est lié au cycle C6 d'une manière de (η^4) , tandis que le Cr(2) est hexacoordonné au cycle C4N2 d'une manière de (η^6) , ce mode de coordination donnant lieu à une configuration de 16-/16-/18-EVM. L'état triplet de la même conformation $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\eta^4, \eta^6, \eta^4\text{-phz})_2]$ est moins stable de 12,6 kcal/mol que le minimum global. Dans ce cas, les distributions de densité de spin illustré dans la figure-9, montre que les deux électrons célibataires sont localisés sur Cr(2) pour les deux isomères de symétrie C_s , et D_{2h} , donnant lieu au complexe des configurations électroniques de 16-/16-/18-EVM et 16-/18-/16-EVM.

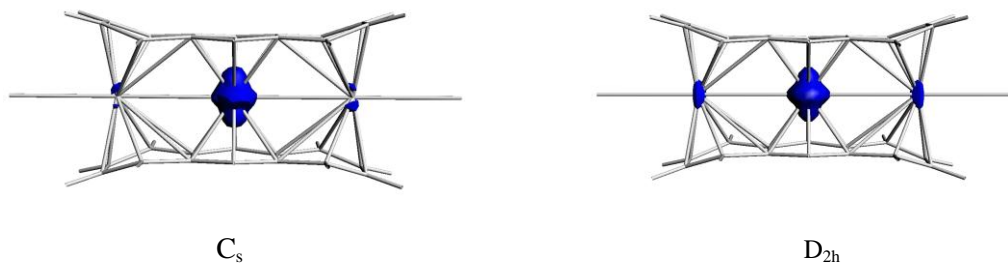


Figure-9: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie D_{2h} et C_s de complexe $[Cr_3(CO)_2(Phz)_2]$.

3. Etude du complexe $[Fe_3(Phz)_2]$ et $[Fe_3(CO)_2(Phz)_2]$:

3.1 Les complexes $[Fe_3(Phz)_2]$:

Toutes les structures optimisées des complexes $[Fe_3(Phz)_2]$ sont schématisées sur la figure-10, et les paramètres géométriques sont reportés dans le tableau-15. L'isomère le plus stable de $[Fe_3(phz)_2]$ correspond à l'état triplet de symétrie C_s dérivé de celle de symétrie D_{2h} , indiquant un mode de coordination de type η^4 avec les deux cycles C_6 , et de η^6 avec le cycle C_4N_2 .

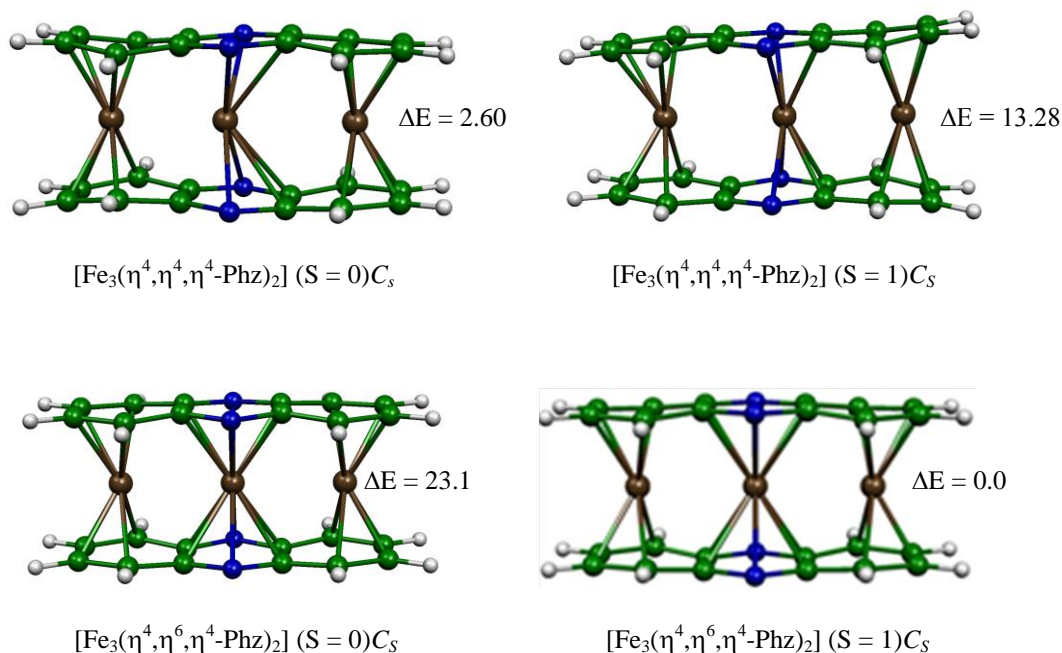


Figure-10: structures moléculaires optimisées des complexes $[Fe_3(phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

Ce mode de coordination conduit à une configuration électronique de 18-/20-/18-EVM. Dans ce minimum global, on trouve l'un du phénazine considéré comme entité dianionique, tandis que le second en tant que neutre. Cette structure présente des fortes interactions Fe-C, où les distances vont de 2.078\AA à 2.317\AA , ces longueurs de liaisons sont en conformité avec le mode de coordination et avec les valeurs spin de contamination.

L'analyse NBO et les OMs permet de connaître l'existence de liaison M-M, à partir de ces résultats, on constate que les liaisons sont absentes dans les structures de symétrie C_s dérivé de C_{2v} et sont trouvées dans les structures de symétries C_s dérivé de D_{2h} . Le passage de minimum global à son homologue l'état singulet indique des modifications géométriques importantes, cet homologue est plus élevé en énergie que le minimum global de 23,10 kcal/ mol, ce qui conduit à un complexe stable à 16-/22-/18-EVM. Cette structure présente un faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0,40eV. Pour l'état singulet de la structure $[Fe_3(\eta^4, \eta^4, \eta^4\text{-phz})_2]$ de symétrie C_s dérivé de C_{2v} où les trois fer sont tétracoordonné avec chaque cycle de phénazine par η^4 . Cette structure est de 2,60 kcal/mol plus haut en énergie que le minimum global, cette stabilité revient à des courtes liaisons de Fe-C allant de 2.072 à 2.313Å. Dans ce cas, on considère que la configuration est de 16-/16-/18-EVM.

La densité de spin représenté sur la figure-11 montre une localisation de deux électrons célibataires sur l'atome de Fe (2) pour le minimum global, tandis que dans l'isomère de symétrie C_s six électrons célibataires sont localisés sur les trois métaux, donnant par les valeurs suivantes 1.35Fe(1), -1.94 Fe(2) et +2.58 Fe(3). Cet isomère est caractérisé par une grande contamination de spin $S^2 = 3.86$.

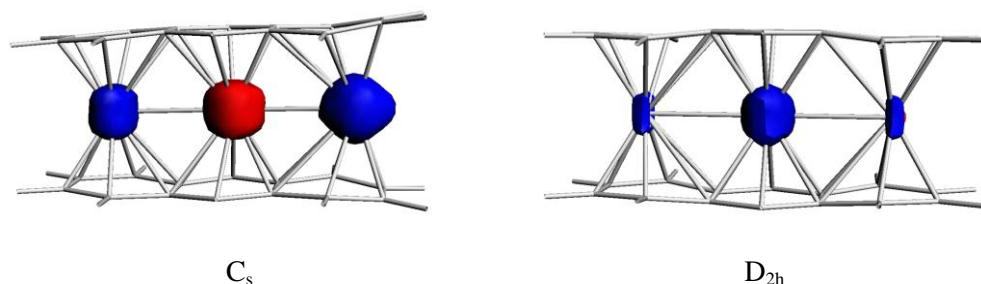


Figure-11: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie D_{2h} et C_s de complexe $[Fe(Phz)_2]$.

3.2 Les complexes $[Fe_3(CO)_2(Phz)_2]$:

Seulement la structure de symétrie C_s des complexes $[Fe_3(CO)_2(Phz)_2]$ a obtenue comme minimum d'énergie, ce complexes est considéré comme une structure substitué. cette structure est représentée sur la figure-12, et les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau-15.

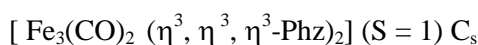
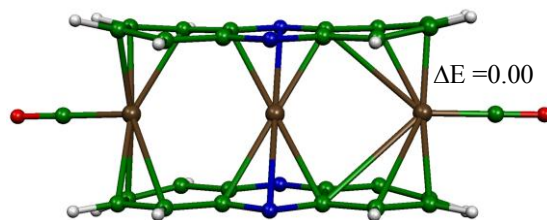


Figure-12: structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

L'état triplet de la structure $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\eta^3, \eta^3, \eta^3\text{-Phz})_2]$ de symétrie C_s est l'isomère le plus stable, alors est un minimum global, dans lequel les deux cycles C_6 sont liés avec les atomes métalliques Fe(1) et Fe(3) par η^3 , tandis que l'atome Fe(2) est lié avec le cycle C_4N_2 par le même mode de coordination η^3 . Ce mode de coordination présente des distances de liaison Fe-C allant de 2,114 à 2,346 Å, ce qui conduit à un important glissement de $\delta = 69\%$. Dans ce minimum global, on a trouvé que les deux électrons célibataires sont localisés sur l'atome métallique Fe(2) (voir la figure-13), ce qui permet de considérer que ce complexe est stable à 16-/14-/16-EVM. En outre, les distances Fe(1)-Fe(2) et Fe(2)-Fe(3) dans ce minimum global de 3,475 et 3,475 Å, respectivement, ce qui suggère clairement l'absence d'une liaison métallique. L'homologue de ce minimum global deux $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2 (\eta^2, \eta^6, \eta^2\text{-Phz})_2]$ (l'état singulet) est moins stable de 8,0 kcal/mol que le minimum d'énergie. les deux Fer terminaux sont caractérisés par un mode de coordination de type η^2 , tandis que l'atome Fe(2) est lié avec un seul cycle de C_4N_2 du ligand phénazine par η^6 , ce dernier en accord avec les distances Fe-C qui se situent dans l'intervalle de 1,960 à 2,312 Å. On peut voir sur cette structure, que les distances de liaisons Fe(1)-Fe(2) et Fe(2)-Fe(3) s'étalent de 3,475 à 4,236 Å et 3,475 à 4,238 Å, respectivement. L'instabilité de cet isomère est en raison du faible écart énergétique d'HOMO-LUMO qui est de 0,34 eV.

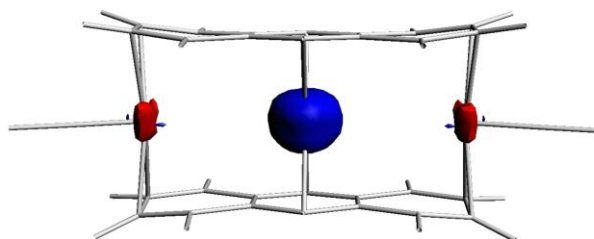


Figure-13: La densité de spin de l'état triplet de l'isomère de symétrie C_s du complexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$.

4. Etude du complexe $[\text{Ni}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

4.1 Les complexes $[\text{Ni}_3(\text{Phz})_2]$:

Les complexes $[\text{Ni}_3(\text{phz})_2]$ possèdent six électrons de plus que les complexes $[\text{Fe}_3(\text{phz})_2]$, ce qui conduit à l'occupation des autres orbitales moléculaires vacantes. Pour chaque conformation, on a deux états de spin (une singulet et l'autre triplet) ont été optimisés en symétrie C_s . Les principales données calculées donnant dans le tableau-16 et les structures sont données sur la figure-14.

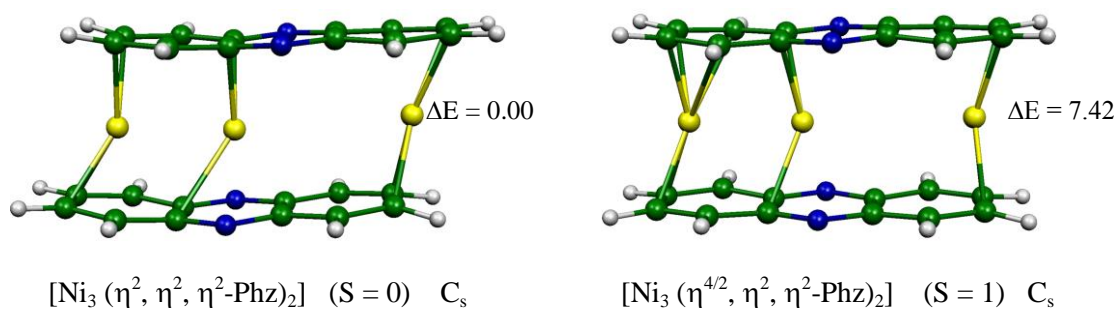


Figure-14: structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{Ni}_3(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

La structure de l'état de spin singulet $[\text{Ni}_3(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-phz})_2]$ est l'isomère le plus stable, dans lequel les deux atomes métalliques Ni(1) et Ni(3) sont liés au deux cycles C6 d'une manière η^2 , tandis que Ni(2) est dihapté avec le cycle C4N2. Ce mode de coordination ayant une configuration de 14-/14-/14-EVM, ce qui est cohérent avec les courtes distances de liaison Ni-C allant de 2,061 à 2,292 Å. Ce minimum global présente un écart énergétique relativement faible HOMO-LUMO de 0,53eV, en accord avec sa stabilité par rapport à son état triplet, où les trois atomes métalliques sont liés aux trois cycles de chaque ligand de phénazine par $\eta^{4/2}, \eta^2, \eta^2$. Cette structure est moins stable de 7,42 kcal/mol de son homologue qui est celui d'un minimum global. Cette structure de l'état triplet, présente des modifications structurales, ces dernières consistent en la rupture de deux liaisons Ni(3)-C, ce qui conduit à un nouveau mode de coordination de type η^2, η^2, η^2 . Cependant, cette structure possède une idéale valeur de contamination de spin $\langle S^2 \rangle = 2,01$. Les contributions de la densité de spin sont représentées sur la figure-15.

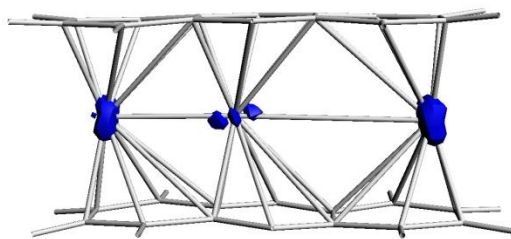


Figure-15: La densité de spin de l'état triplet de l'isomère de symétrie C_s du complexe $[Ni_3(Phz)_2]$.

Les isomères singulet et triplet de symétrie D_{2h} sont défavorables en raison que l'atome Ni(2) se ne coordiné pas avec les deux cycles C4N2 de chaque ligand phénazine.

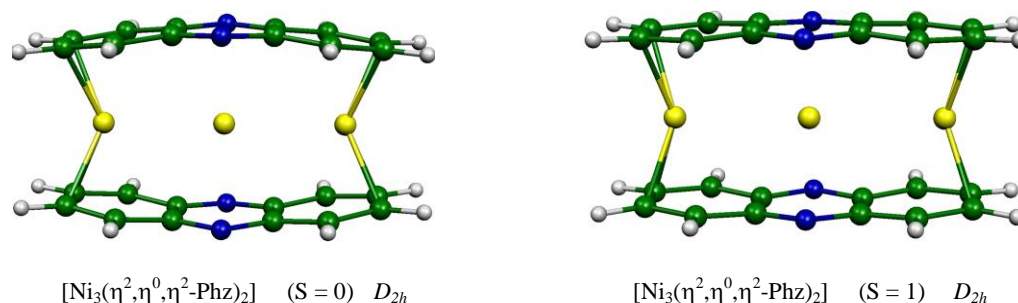


Figure-16: structures moléculaires optimisées de symétrie D_{2h} des complexes $[Ni_3(phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

Toutes ces structures de complexe $[Ni_3(phz)_2]$ (état singulet et triplet de symétrie C_s et D_{2h}) possèdent des fréquences imaginaires de 47.43i, 94i, 145.50i et 111.17i .

4.2 Les complexes $[Ni_3(CO)_2(Phz)_2]$:

La recherche du minimum d'énergie pour les complexes $[Ni_3(CO)_2(phz)_2]$ conduit aux quatre isomères qui sont représentés sur la figure-17 et les paramètres sélectionnés sont donnés dans le tableau-16.

L'optimisation de géométrie a montré que les structures de symétrie C_s sont plus stables que celles de symétrie D_{2h} . mais tous ces structures ayant des fréquences imaginaires voir le tableau-16.

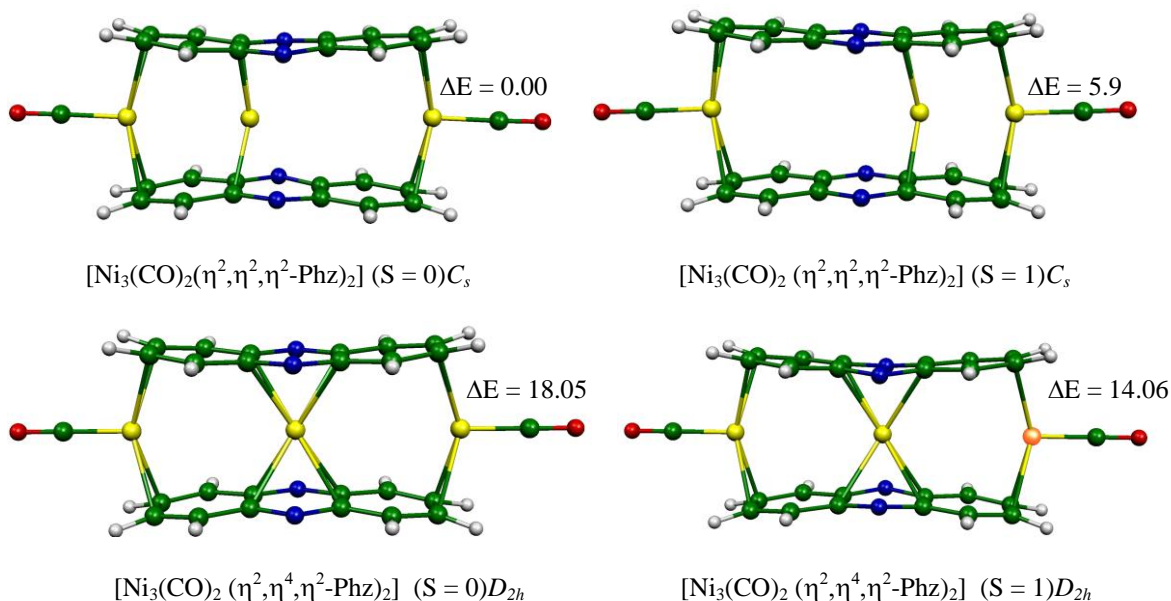


Figure-17: structures moléculaires optimisées de symétrie D_{2h} des complexes $[\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont en kcal/mol.

La densité de spin représentée sur la figure-18 montre que les électrons célibataires sont localisés sur les trois Ni pour la symétrie C_s par les valeurs 0.35Ni(1) 0.36Ni(2) et 0.20Ni(3), alors que pour la symétrie D_{2h} un seul électron est localisé sur l'atome de Ni situé au milieu.

Les calculs DFT donnent pour ces structures des fréquences imaginaires **7.24i, 33.67i, 41.19i**.

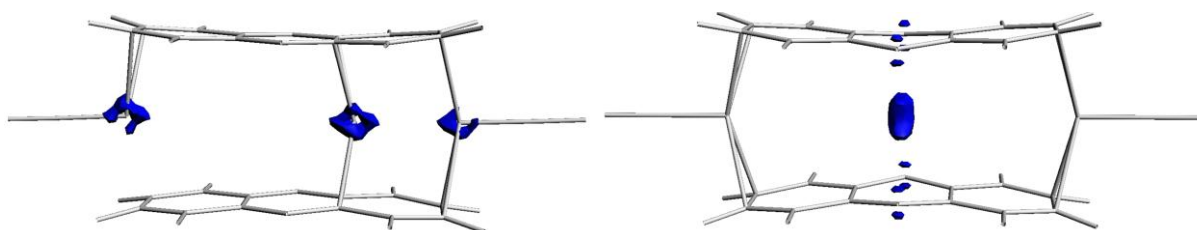


Figure-18: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie C_s et D_{2h} du complexe $[\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$.

Chapitre IV

Partie B

**Etude des complexes trinucleaires hétérogène de type
[M₂M'(Phz)₂] et [M₂M'(CO)₂(Phz)₂] OÙ (M= Ti, Cr, Fe, Ni
et M'= V, Mn, Co)**

1. Etude du complexe $[(V)_2Ti(Phz)_2]$ et $[(V)_2Ti(CO)_2(Phz)_2]$:

1.1 Les complexes $[(V)_2Ti(Phz)_2]$:

Les complexes $[(V)_2Ti(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-phz})_2]$ sont favorisés à l'état triplet de symétrie D_{2h} que celle de symétrie C_{2v} . Toutes les géométries optimisées sont données sur la figure-1. Les principales distances optimisées sont regroupées dans le tableau-17. On remarque que la structure à l'état triplet de la symétrie D_{2h} correspond à l'isomère le plus stable, dans ce cas les trois métaux liés de façon η^6 au ligand du phénazine présentent des longueurs de liaisons V-C et Ti-C compris entre 2.297-2.429 Å et 2.347 Å, respectivement. La figure-2 représente la densité de spin montre la délocalisation des électrons célibataires sur les trois centres métalliques par les valeurs suivantes : -1.56(V_1), -1.56(V_2) et 0.78(Ti) pour le minimum global et pour l'isomère de symétrie C_{2v} présentant par -1.98(V_1), -0.89(Ti) et +0.71(V_2).

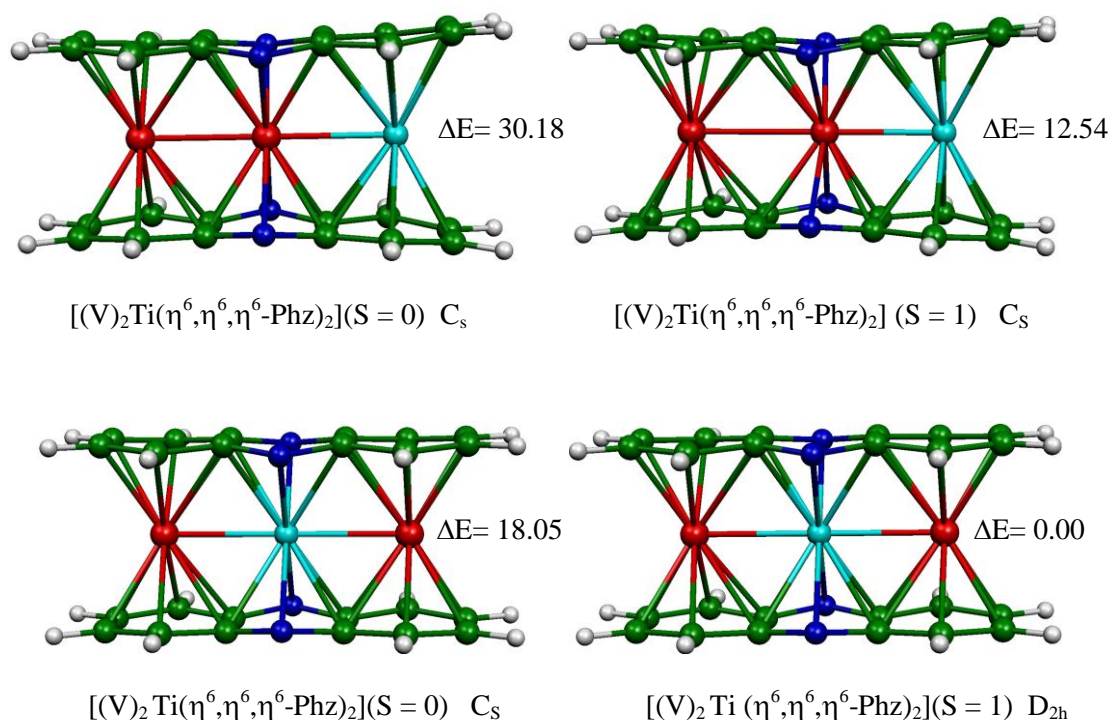


Figure-1: Géométries optimisées pour les complexes $[(V)_2Ti(Phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

D'après les calculs NBO et les OMs, on peut dire qu'il existe une double liaison entre chaque V-Ti, alors dans ce cas la configuration est de 17-/16-/17-EVM. L'isomère de symétrie C_s dérivé de D_{2h} est moins stable de 18.05 kcal/mol que le minimum global, ceci est confirmé par le faible écart énergétique d'HOMO-LUMO calculé de 0.19 eV, cette structure a une configuration de 16-/18-/16-EVM dont l'un des phénazine est dianionique et l'autre est neutre. L'état triplet $[(V)_2Ti(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ de symétrie C_{2v} a été calculé plus stable que l'état singulet de

symétrie C_s dérivé de celle de C_{2v} de 17.64 kcal/mol, par contre les deux structures singulet de configuration 18-/16-/16-EVM et l'état triplet de configuration 17-/19-/14-EVM sont moins stable que le global minimum de 30.18 et 12.54 kcal/mol, respectivement.

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibrations n'a donné aucune valeur imaginaire pour tous les isomères (voir le tableau-17).

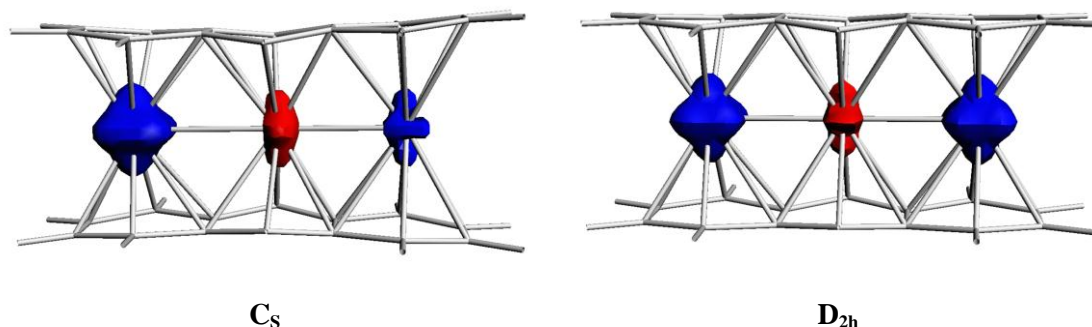


Figure-2: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères C_s et D_{2h} des complexes $[(V)_2Ti(-phz)_2]$.

1.2 Les complexes $[(V)_2Ti(CO)_2(Phz)_2]$:

L'ajout de deux monoxydes de carbone CO au complexe d'une façon à ce qu'ils soient liés aux deux vanadiums externes conduit à des modifications structurales importantes. Les géométries optimisées sont schématisées sur la figure-3 et les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau-17. L'état singulet de la structure $[(V)_2Ti(CO)_2(\eta^6, \eta^6, \eta^6-phz)_2]$ de symétrie C_s dérivé de D_{2h} est l'isomère le plus stable, dans ce cas on remarque que les longueurs de liaison V-C sont comprise entre 2.277-2.786 Å et les atomes du vanadiums sont étirés vers l'extérieur ce qui conduit à la rupture du liaison métallique V-Ti qui de l'ordre de 3.14Å, dans ce cas le mode de coordination est de η^6 , alors la configuration est de 16-/16-/14-EVM, donc l'état fondamentale, est un singulet, l'état triplet de symétrie D_{2h} caractéridé par un mode de coordination η^4 pour les vanadiums et η^6 pour le Ti, ce qui donne une configuration de 15-/16-/15-EVM, ce complexe est moins stable que le minimum global de 4.84 kcal/mol. L'isomère de symétrie C_s dérivé de symétrie C_{2v} (l'état singulet et triplet) sont moins stables que le minimum global de 11.09 et 5.02 kcal/mol, respectivement, ces isomères possèdent des configurations électroniques de 18-/14-/14-EVM et 18-/15-/13-EVM, respectivement. Dans tous les isomères de symétries C_s , on considère que l'un des phenazine est dianionique et que l'autre est neutre, alors que dans l'isomère de symétrie D_{2h} les deux phenazines sont neutres .

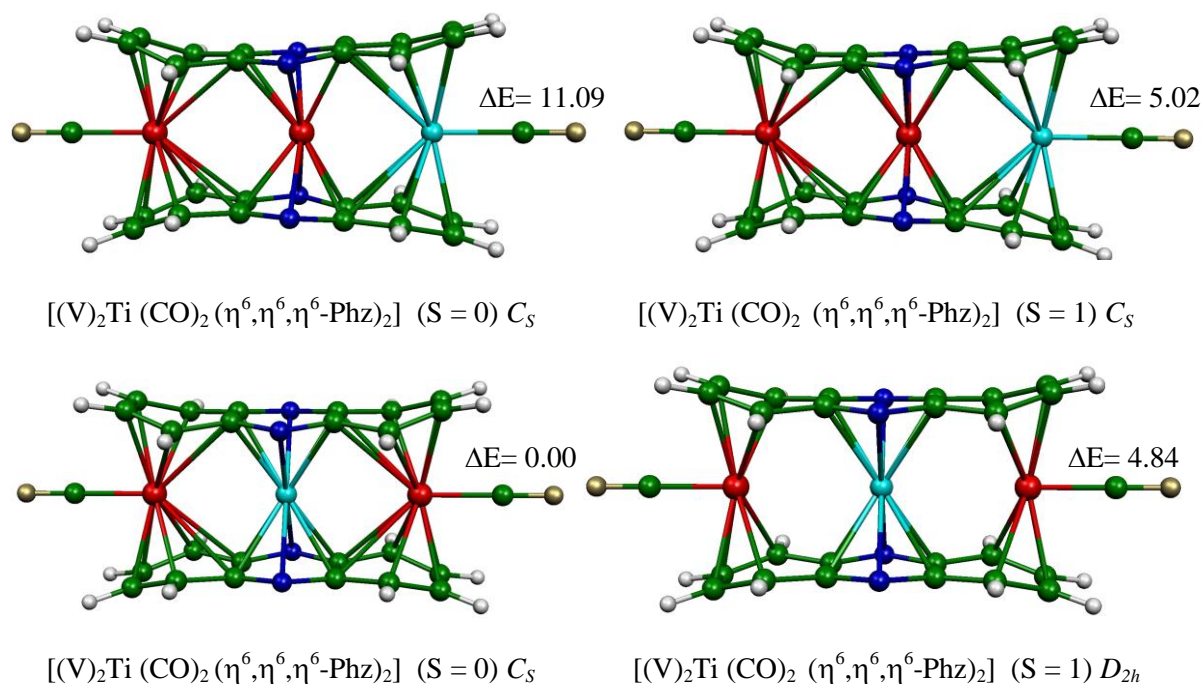


Figure-3: Géométries optimisées pour les complexes $[(V)_2Ti(CO)_2(Phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

La figure-4 qui représente la densité de spin de l'état triplet pour ces isomères montre que la délocalisation des électrons célibataires autant sur V(2) et Ti pour la symétrie C_s dérivé de C_{2v} et autour les deux vanadiums pour C_s de D_{2h} , respectivement.

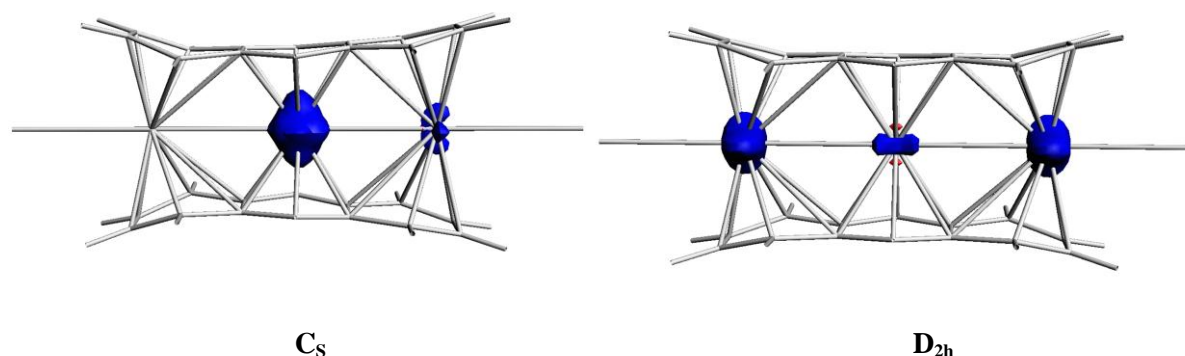


Figure-4: La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie C_s et D_{2h} de complexe $[(V)_2Ti(CO)_2(Phz)_2]$.

2. Etude du complexe $[(V)_2Cr(Phz)_2]$ et $[(V)_2Cr(CO)_2(Phz)_2]$:

2.1 Les Complexe $[(V)_2Cr(Phz)_2]$:

Les calculs DFT sur les complexes $[(V)_2Cr(Phz)_2]$ présentent quatre isomères optimisés en symétrie C_{2v} et D_{2h} (deux états singulet et deux triplet) dont toutes les structures sont représentées sur la figure-5 et tous les paramètres géométriques sont rassemblés dans le tableau-

18. La structure optimisée $[(V)_2Cr(\eta^6, \eta^6, \eta^6-Phz)_2]$ de plus basse énergie correspond à l'état singulet de symétrie C_{2v} , où l'un des deux vanadiums est hexacoordonné au cycle C6 et l'autre est hexacoordonné au cycle C4N2 d'une manière η^6 , tandis que l'atome du chrome est lié au cycle C6 de chaque phénazine par η^6 . Ce mode de coordination η^6, η^6, η^6 donne un complexe stable à 18-/14-/14-EVM. Ce minimum global présente un faible écart énergétique HOMO-LUMO qui est de 0.42 eV. Cette stabilité suggère un faible glissement $\delta=4\%$ de l'atome vanadium lié au cycle C4N2, en accord avec une haptacité idéale η^6 . Cette légère distorsion provient du glissement de l'atome métallique vers les liaisons C(5)-C(6) et C'(5)-C'(6), représenté par un angle de pliage $\theta=14.6^\circ$ les distances de la liaison métallique V-V et V-C sont 2.264 et 2.744 Å, respectivement, ce qui conduit à une simple liaison entre V-V et leur absence entre V-Cr. L'homologue de ce minimum global présente un faible glissement de 3% de l'atome vanadium vers les carbones C(5) et C(6), montrant par une distorsion $\theta=10.7^\circ$. Cet isomère est moins stable de 2.60 kcal/mol que le minimum global.

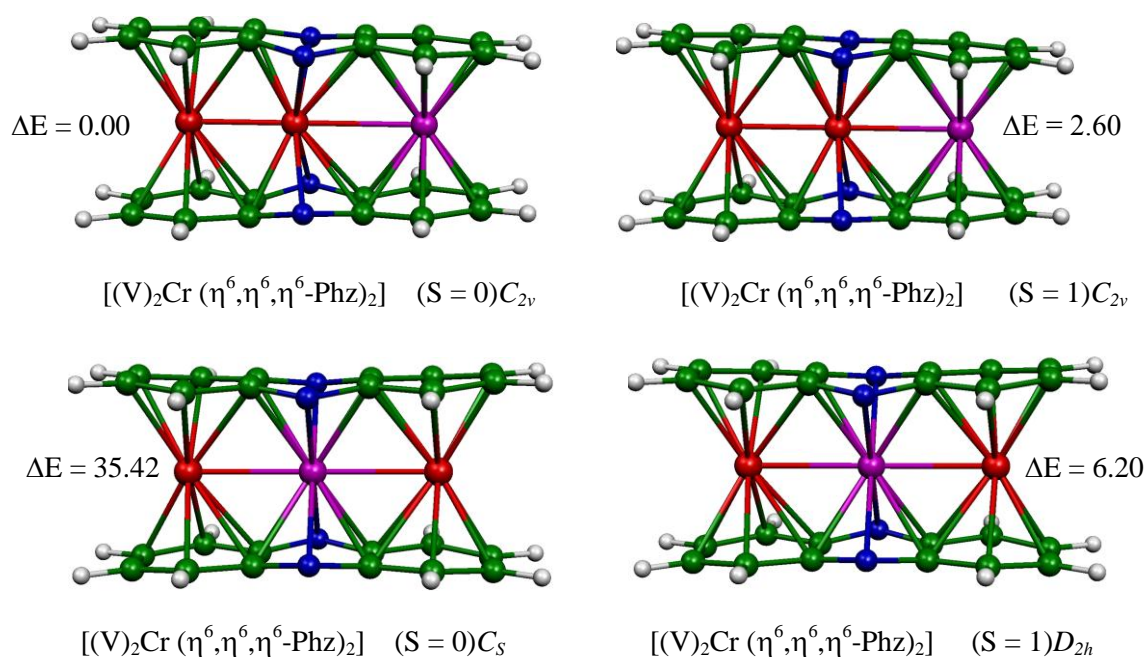


Figure-5: Géométries optimisées pour les complexes $[(V)_2Cr(Phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

D'après la figure-6, on remarque la délocalisation d'un seul électron sur chaque métal, ce qui conduit à un complexe de 19-/17-/16-EVM. Les isomères singulet et triplet de symétrie D_{2h} , où les deux vanadiums sont liés au cycle C6, et que l'atome du chrome lié au cycle C4N2, sont plus haut en énergie par rapport au minimum global de 35.42 et 6.20 kcal/mol, respectivement. Alors ces structures sont défavorables.

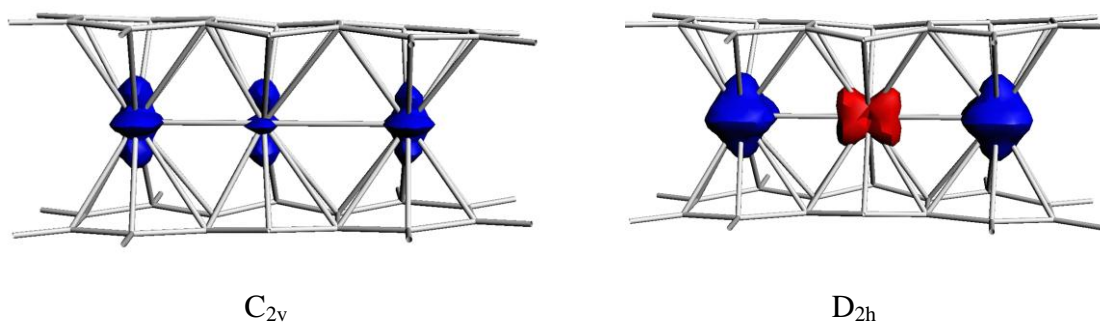


Figure-6 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères C_{2v} et D_{2h} de complexe $[(V_2)Cr(Phz)_2]$

2.2 Les Complexes $[(V)_2Cr(CO)_2(Phz)_2]$:

L'addition d'un monoxyde de carbone provoque des modifications structurales notaires, consistant à l'allongement des liaisons M-C et ainsi à la diminution de l'écart énergétique de 0.43 à 0.05 eV pour les isomères de symétrie C_{2v} et de 0.42 à 0.18 eV pour l'isomère de symétrie D_{2h} . Tous les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau-18 et les structures optimisées sont schématisés dans la figure-7.

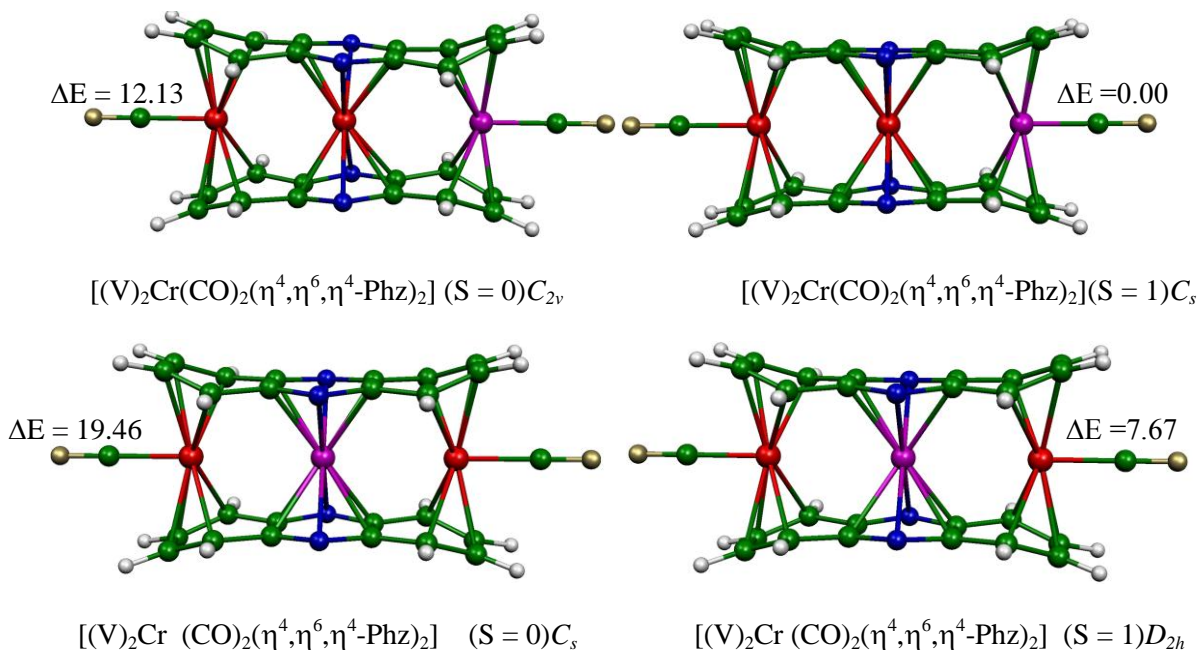


Figure-7: Géométries optimisées pour les complexes $[(V)_2Cr(CO)_2(Phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Ces isomères sont moins stables de 12.13 et 19.49 kcal/mol que le minimum global de symétrie C_s dérivé de C_{2v} . Ce dernier présente un mode de coordination de type η^4, η^6, η^4 ce qui donne une configuration électronique de 14-/16-/18-EVM. Dans ce cas on considère les deux vanadiums monovalent est que l'un des phenazine est dianionique et que l'autre est neutre. La

figure-8 présente la densité de spin pour les isomères $[(V)_2Cr(CO)_2(Phz)_2]$, cette densité montre que les deux électrons célibataires sont localisés sur le vanadium qui lié au cycle C4N2 de symétrie C_{2v} , tandis que dans l'isomère de symétrie D_{2h} les deux électrons sont localisés sur l'atome du chrome qui situe au milieu. L'état triplet de symétrie D_{2h} est plus stable que l'isomère de symétrie C_s dérivé de celle de D_{2h} de 11.82 kcal/mol et que le minimum global de 7.67 kcal/mol. Cet isomère présente une valeur de contamination $\langle S^2 \rangle$ de 2.08 elle est proche à la valeur réelle de 2.01. Les orbitales moléculaires de tous les isomères indique l'absence de liaisons M-M, ces distances sont reportées dans le tableau-18.

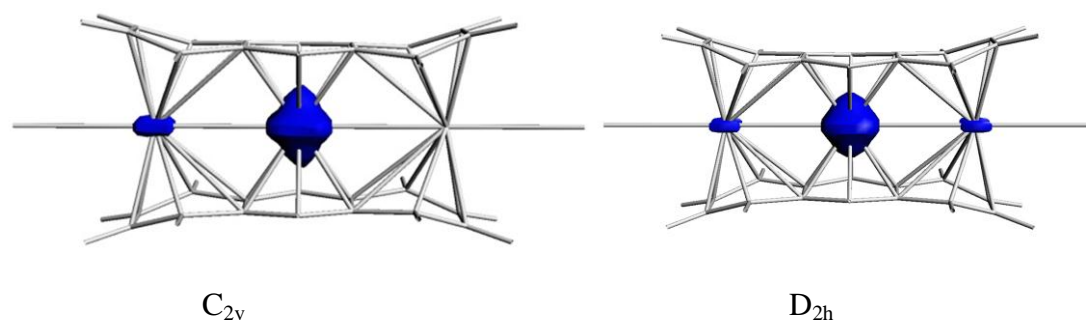


Figure-8 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de complexe $[(V)_2Cr(CO)_2(Phz)_2]$

3. Etude du complexe $[(Mn)_2Cr(Phz)_2]$ et $[(Mn)_2Cr(CO)_2(Phz)_2]$:

3.1 Les complexes $[(Mn)_2Cr(Phz)_2]$:

Les complexes $[(Mn)_2Cr(Phz)_2]$ ont été modélisés en symétrie C_s et D_{2h} . toutes les géométries optimisées sont données sur la figure-9 et tous les paramètres géométriques sont reportés dans le tableau-19. Ces complexes favorisent l'état triplet que l'état singulet et les isomères de symétries D_{2h} (où les deux Mn sont liés au cycle C6) que ceux de symétries C_s dérivé de celle C_{2v} (l'atome du chrome est coordonné au cycle C4N2). Alors la structure $[CrMn_2(\eta^6, \eta^6, \eta^6-Phz)_2]$ de symétrie D_{2h} a été trouvé plus stable que son homologue, l'état singulet et triplet de symétrie C_{2v} de 13.28, 20.13 et 9.66 kcal/mol, donc l'état fondamental est un triplet. Dans ce cas les distances des liaisons Mn-Cr sont équivalentes et égales de 2.628Å, suggérant la possibilité d'une liaison simple, en accord avec la configuration électronique suivante $(\sigma)^1(\pi)^1(\pi^*)^1(\pi^*_\perp)^1(\delta)^1(\delta^*)^1(\sigma^*)^0(\pi_\perp)^0$. Alors ce complexe décrit par un mode de coordination de type η^6, η^6, η^6 , avec deux électrons célibataires localisés sur l'atome du chrome (voir la figure-10) donnant une configuration de 18-/16-/18-EVM pour les trois centres métalliques, ce qui confère au complexe une bonne stabilité. Cette stabilité caractérisée par une contamination de spin $\langle S^2 \rangle = 2.14$, cette dernière est proche à la valeur réelle de 2.01.

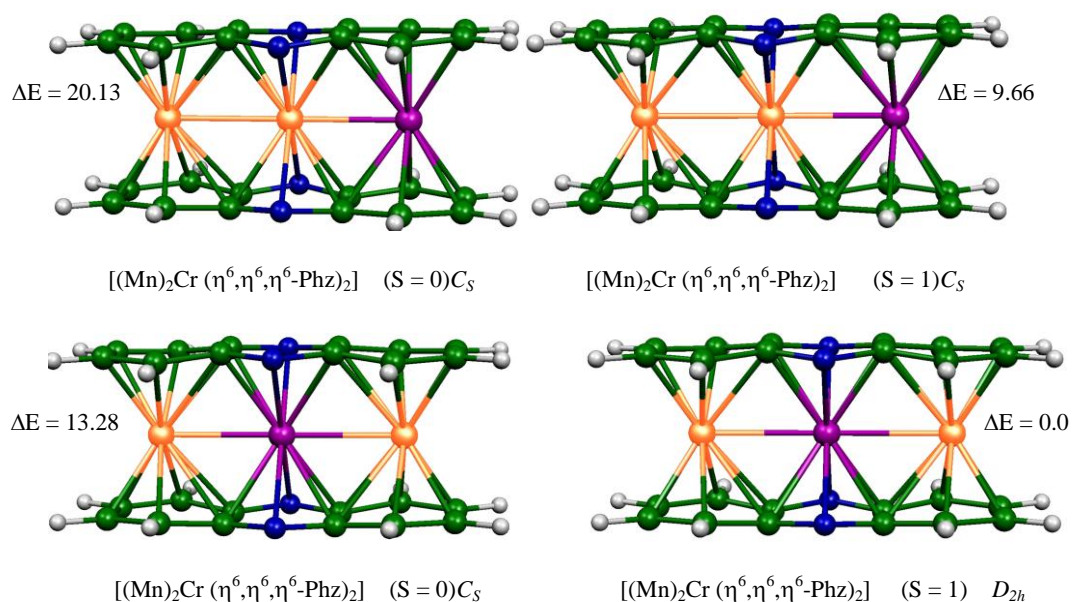


Figure-9: Géométries optimisées pour les complexes $[(Mn)_2Cr(Phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

La structure de symétrie C_s dérivé de D_{2h} présente un très faible écart énergétique d'HOMO-LUMO qui est de 0.017 eV. La configuration électronique de cet isomère est donc $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi^*_\perp)^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\sigma^*)^0(\pi^*)^0(\pi_\perp)^0$ formellement une liaison d'ordre 2. La distance Mn-Cr est de 2.600 Å en accord l'ordre de la liaison, cette liaison conférant une configuration électronique 18-/20-/18-EVM, avec les deux Manganèse sont monovalents.

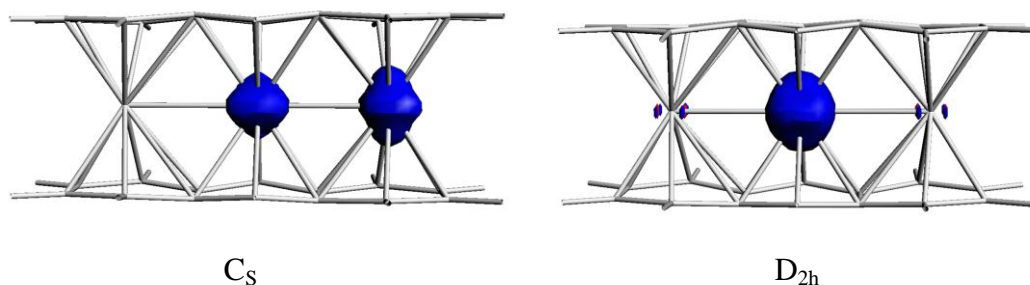


Figure-10 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères C_s et D_{2h} de complexe $[(Mn)_2Cr(Phz)_2]$.

L'isomère de symétrie C_s dérivé de celle C_{2v} est le second isomère stable en énergie, où les l'un des électrons célibataires est localisé sur l'atome de Mn(2) et l'autre sur l'atome de chrome figure-10-, pour donner une configuration de 18-/15-/15-EVM pour les trois centres métalliques. L'homologue de cet isomère présente des distances métalliques Mn-Mn et Mn-Cr de 2.620 et 2.503Å, respectivement, ce qui nous permet de considéré la possibilité une double liaison σ de symétrie ($19a_1$) et π de symétrie ($15b_2$) (voir figure-11). Ce complexe donnant une configuration

de 20-/18-/18-EVM, cette instabilité est dû au faible écart énergétique HOMO-LUMO qui est de 0.018eV. Dans ce cas les deux manganese sont monovalents.

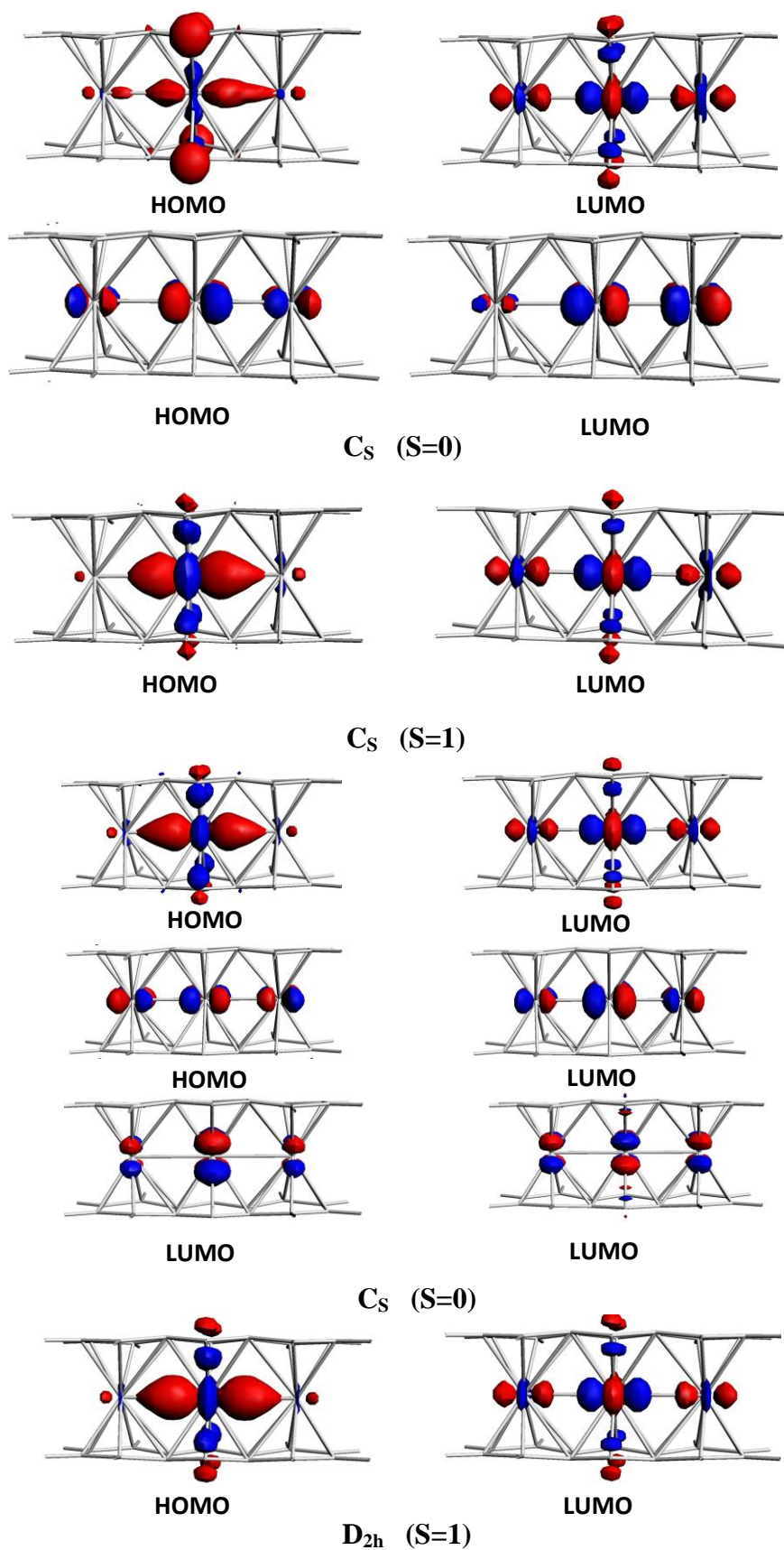


Figure-11: représentation des OMs du complexe $[(Mn)_2Cr(Phz)_2]$ en symétrie C_s et D_{2h} .

3.2 Les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

Dans ces complexes, les atomes métalliques $\text{M} = \text{Cr}$ et $\text{M}' = \text{Mn}$ adoptent le même mode de coordination η^4, η^6, η^4 , pour les deux symétries C_s (C_{2v}) et D_{2h} . toutes les structures sont schématisées sur la figure-12 et les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau-19.

L'optimisation de ces structures montre que l'addition de deux ligands CO, conduit à un allongement des liaisons Mn-C, Cr-C, Mn-Mn et Mn-Cr (voir le tableau-), ce qui implique la rupture de huit liaisons pour tous les isomères. Inversement aux complexes $[\text{Cr}(\text{Mn})_2(\text{Phz})_2]$, les isomères $[\text{Cr}(\text{Mn})_2(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ de symétrie C_s sont les plus stables que ceux de symétrie D_{2h} , pour cela l'état triplet est considéré comme un minimum d'énergie, où l'un des Manganèse et l'atome du chrome sont liés aux cycles C6 par η^4 , tandis que l'autre Mn est hexacoordonné au cycle C4N2 d'une manière η^6 . Ce minimum global donnant lieu une configuration de 18-/18-/16-EVM. L'atome métallique Mn(1) se déplace vers les liaisons C(2)-C(3) et C'(2)-C'(3) par un important glissement $\delta = 30\%$ et une distorsion donnée par un angle de pliage $\theta = 18.4^\circ$, tandis que l'atome du chrome présente un glissement de $\delta = 23\%$ vers la liaison C(10)-C(11) et C'(10)-C'(11) ce qui donne un angle θ de 20.5° .

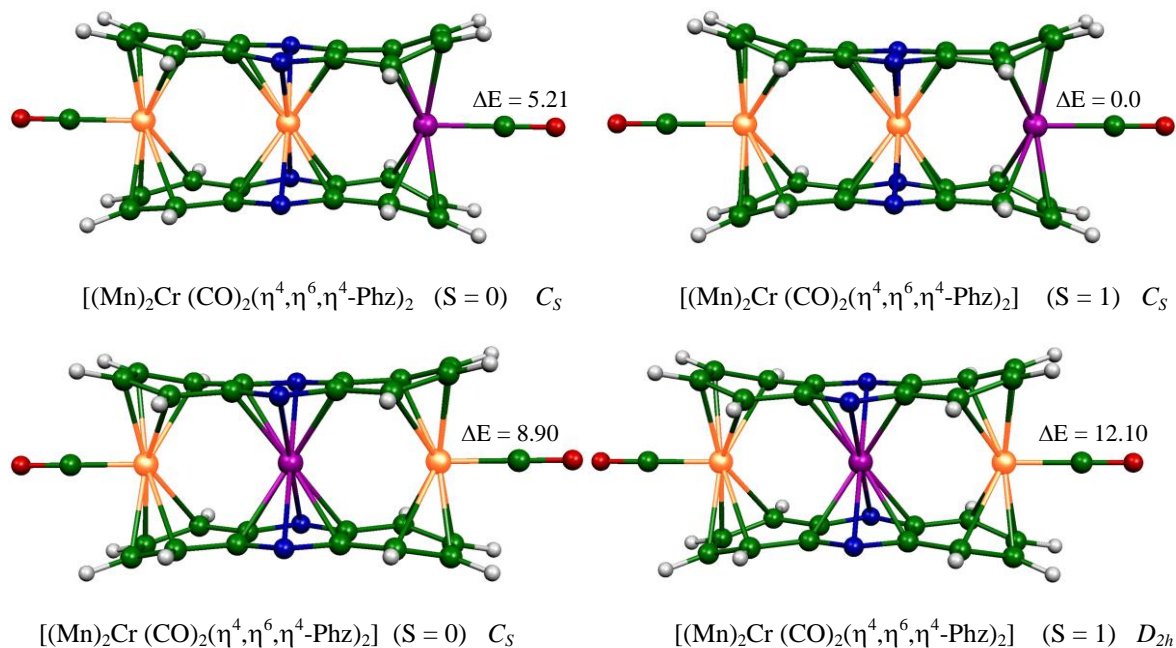


Figure-12: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

La figure-13 montre la délocalisation de deux électrons célibataires sur l'atome du Mn qui coordiné au cycle C6. L'homologue de minimum global est moins stable de 5.21 kcal/mol, donnant un glissement de 27% pour Mn(1) et 24% pour Cr.

L'état singulet de l'isomère $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^6, \eta^6, \eta^6\text{-Phz})_2]$ de symétrie C_s dérivé de celle de D_{2h} est moins stable que l'isomère de symétrie D_{2h} de 3.2 kcal/mol et que le minimum d'énergie de 8.90 kcal/mol, ce qui donne une configuration de 16-/18-/18-EVM. Le passage de cet isomère à l'état triplet de symétrie D_{2h} présente des légères modifications structurales, dont les distances Mn-Cr s'étalent de 3.338 à 3.367Å, ce qui donne une configuration de 17-/18-/17-EVM. Ces isomères présentent un faible écart d'HOMO-LUMO de 0.57 eV, et valeur de contamination de spin $\langle S^2 \rangle$ de 2.63, montrant le transfert d'électrons de ligand vers le métal, ce qui confirme la délocalisation de trois électrons célibataires sur les trois centres métalliques.

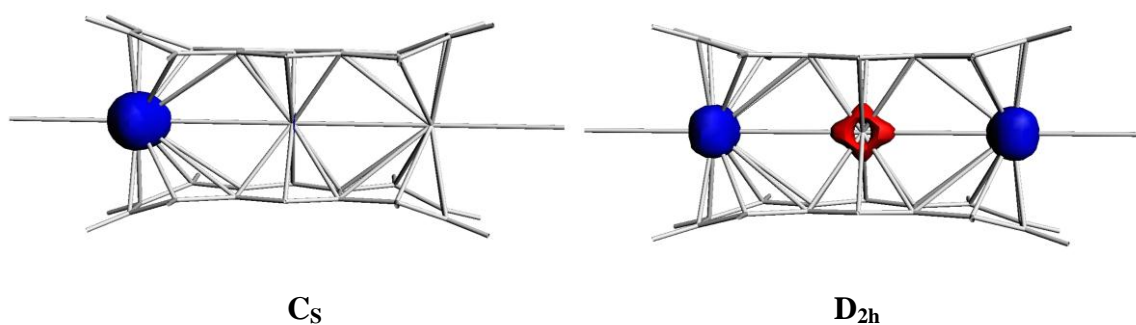


Figure-13 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères C_s et D_{2h} de complexe $[(\text{CO})_2(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Phz})_2]$.

4. Etude du complexe $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{CO})_2(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$:

4.1 Les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$:

Il est intéressant de mentionner que seulement l'état singulet et triplet des structures de complexes $[\text{Fe}(\text{Mn})_2(\text{Phz})_2]$ de symétrie C_{2v} ont été optimisées en tant que minimums de l'énergie. La valeur d'énergie la plus faible pour ces isomères est obtenue pour la structure triplet $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\eta^6, \eta^6, \eta^4\text{-Phz})_2]$ où les deux Mn sont hexacoordonnés l'un avec le cycle C6 et l'autre au cycle C4N2, alors que le fer est tétracoordonné au cycle C6 comme illustré dans la figure-15. Dans ce cas le ligand phénazine est donneur de 6 électrons π à l'atome Mn(1) et 8 autres électrons π partagé équitablement entre Mn(2) et Fe (4 électrons pour le Mn et 4 pour Fe). Dans cette situation les distances Mn-Mn et Mn-Fe optimisées de 2.579 et 2.608Å, respectivement indiquent la présence d'une simple liaison σ de symétrie a_1 et π de symétrie b_2 figure-14. Tous les paramètres géométriques sont reportés dans le tableau-21.

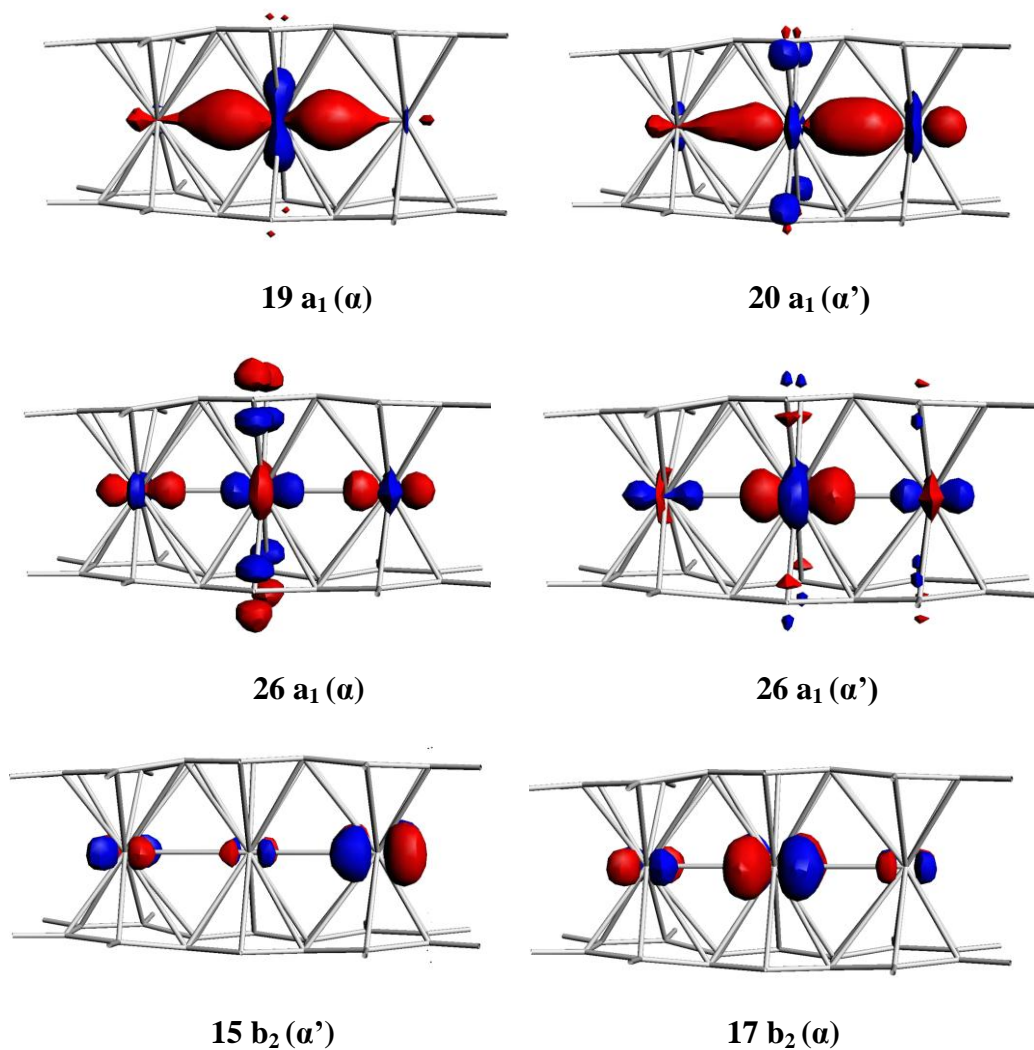


Figure-14: La représentation de liaison sigma dans le minimum global pour les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$.

L'homologue de ce minimum global est moins stable de 3.36 kcal/mol que l'état fondamental. L'optimisation de cet isomère présente un même mode de coordination que le minimum. Les distances Mn(1)-C(2) et Mn(1)-C(3) de 2.118 Å sont plus courtes que les liaisons Mn(1)-C(5) et Mn(1)-C(6) qui sont de 2.439 Å. L'atome Fe est lié au C par des fortes interactions présentant des longueurs de liaison comprise entre 2.086 et 2.131 Å. La configuration électronique de $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi^*)^2(\pi^*_\perp)^2(\sigma^*)^0(\pi_\perp)^0(\delta)^0(\delta^*)^0$, montre la possibilité de trouver une liaison simple, cette dernière est confirmé par les distances des liaisons Mn-Mn et Mn-Fe de 2.708 et 2.666 Å, respectivement.

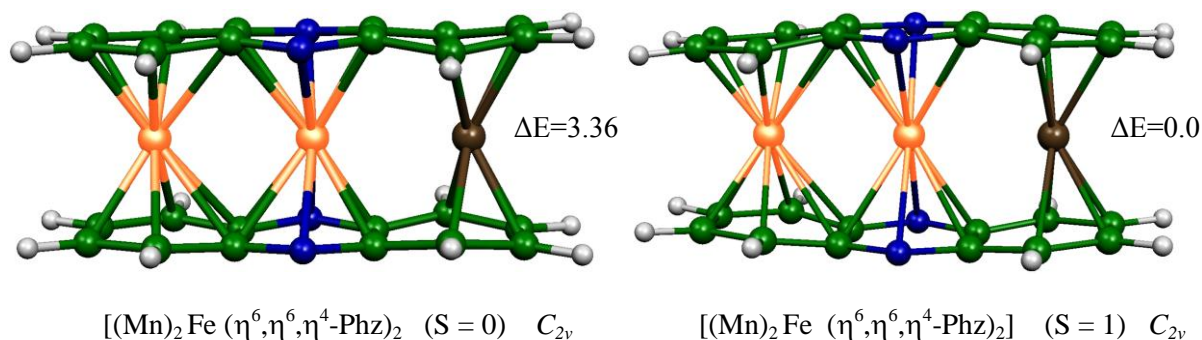


Figure-15: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

La figure-16 représente la densité de spin pour l'état triplet de complexe $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$, qui montre la délocalisation des trois électrons célibataires sur l'atome Mn lié au cycle C4N2 et un électron sur l'atome du Fe par les valeurs suivantes : **0.09 Mn(1), -3.68 Mn(2), 1.47 Fe** pour cela on considère l'état singulet comme un minimum global.

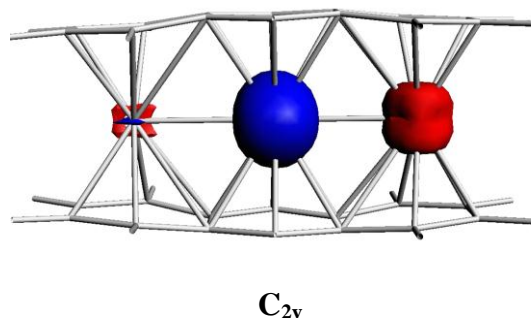


Figure-16 : La densité de spin de l'état triplet pour l'isomère C_{2v} de complexe $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$.

4.2 Les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

Les résultats obtenus pour les complexes $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ démontrent que les deux conformations C_{2v} et D_{2h} ont des énergies comparables, où la différence d'énergie n'excède pas 1kcal/mol . Seulement les structures de l'état triplet qui sont données dans la figure-17 et tous les paramètres sont regroupés dans le tableau-21.

Cette légère différence d'énergie de 0.2 kcal/mol, illustre que l'isomère de symétrie D_{2h} est le plus stable que celui de symétrie C_{2v} . Les distances des liaisons Mn-Mn et Mn-Fe de 3.503 et 3.384(D_{2h}), 3.654Å (C_{2v}), respectivement indiquent l'absence de liaisons métalliques dans les deux conformations. L'état triplet de symétrie C_{2v} et D_{2h} présente un mode de coordination de η^4, η^4, η^2 et η^4, η^6, η^4 , respectivement. Le mode de coordination η^4, η^4, η^2 présente un important

5. Etude du complexe $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

5.1 Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$:

Pour passer de $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$ à $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$, on ajoute quatre électrons dans l'OM. Les quatre différentes structures ont été modélisées dans les conformations de symétrie C_s , C_{2v} et D_{2h} à l'état singulet et triplet (voir la figure-19 et le tableau-20).

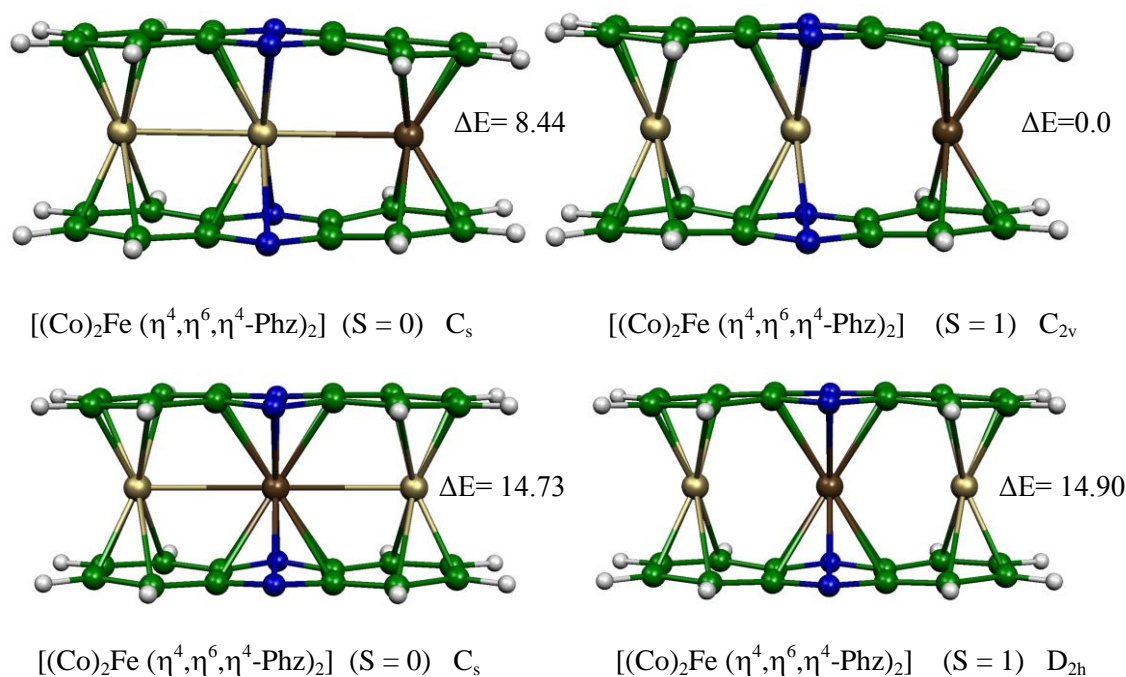


Figure-19: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Concernant le complexe $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\eta^4, \eta^4, \eta^4\text{-Phz})_2]$, l'isomère de symétrie C_{2v} est calculé le plus stable que tous les autres isomères, avec un mode de coordination η^4, η^4, η^4 engageant douze électrons π du phenazine. L'état fondamental est un triplet où les deux électrons célibataires sont localisés sur les deux Cobalts (voir la figure-21).

Les distances Co-Co et Co-Fe de 2.632 et 2.858 Å, respectivement sont acceptables qu'ils existent des liaisons métalliques M-M, par contre la configuration électronique s'écrit $(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi)^2(\pi^*)^2(\pi^*_\perp)^2(\pi_\perp)^0$ montre leurs absence. Dans ce cas le complexe à une configuration de 17-/17-/16-EVM. Dans l'isomère de symétrie C_s dérivé de celle de C_{2v} $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\eta^4, \eta^4, \eta^4\text{-Phz})_2]$, les atomes métalliques ($M=\text{Fe}$ et $M'=\text{Co}$) adoptent le même mode de coordination η^4, η^4, η^4 de minimum global. Cet isomère est le second, plus stable en énergie de 8.44 kcal/mol, il est caractérisé par un écart énergétique entre la HOMO de symétrie ($16a_2$) qui peut être décrite en première approximation comme une combinaison liante entre l'OA métallique d_{xy} pour Co(1)

et Co(2) et les orbitales p_x et p_y du ligand phénazine, elle présente un caractère métallique important (59% (Co(1)) et 21.20% Co(2)) et la LUMO de symétrie ($26a_1$) entre les OA d_z^2 de trois métaux et p_x du ligand donnant un caractère métallique important de (28.88% (Co(2)), 5.87% Co(1) et 10.86 pour Fe) de 0.52 eV (voir la figure-20). Cet isomère donnant lieu une configuration de 18-/18-/18-EVM.

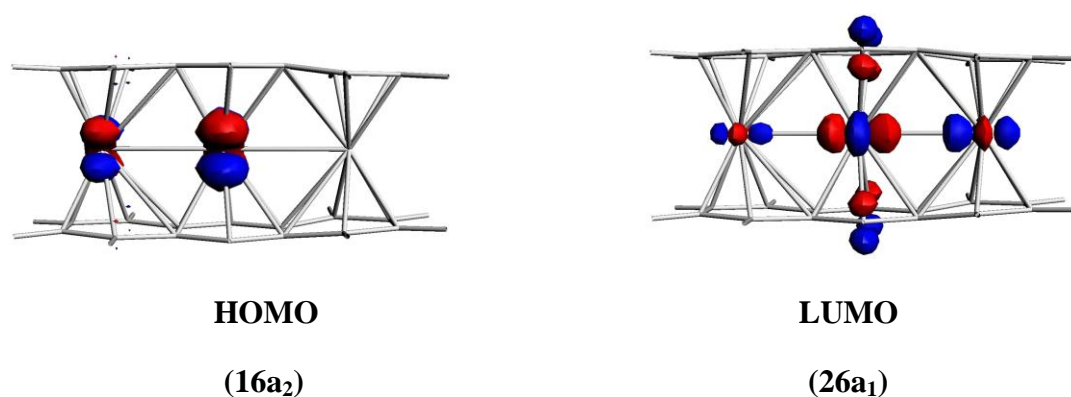


Figure-20 : la HOMO et la LUMO de complexe $[(Co)_2Fe(\eta^4, \eta^6, \eta^4-Phz)_2]$ de symétrie C_s .

Dans ce complexe les distances métalliques sont légèrement courte de celle du minimum global dont Co-Co de 2.693Å et Co-Fe de 2.786Å, suggèrent l'existence d'une liaison métallique σ ($19a_1$) en accord avec la configuration électronique donnée: $(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi)^2(\pi^*)^2(\pi^*_\perp)^2(\pi_\perp)^0$. pour les complexes $[(Co)_2Fe(\eta^4, \eta^6, \eta^4-Phz)_2]$ de symétrie C_s et D_{2h} (singulet et triplet), respectivement, sont moins stable de 14.73 et 14.90kcal/mol, respectivement, alors leurs énergies sont comparables, pour cela les deux isomeres possèdent des configurations électroniques de 18-/20-/20-EVM et 17-/20-/17-EVM, respectivement. La structure de l'état singulet présente un faible écart d'HOMO-LUMO de 0.6 eV et une simple liaison métallique Co-Fe de 2.811Å, cette dernière s'étale vers 2.830Å dans la structure de l'état triplet, dans cet isomère, on trouve que les électrons célibataires sont localisés sur les trois centre métalliques par des valeurs de densité de spin 0.74 pour chaque atome de Co et 2.96 sur l'atome de Fe (voir la figure-21).

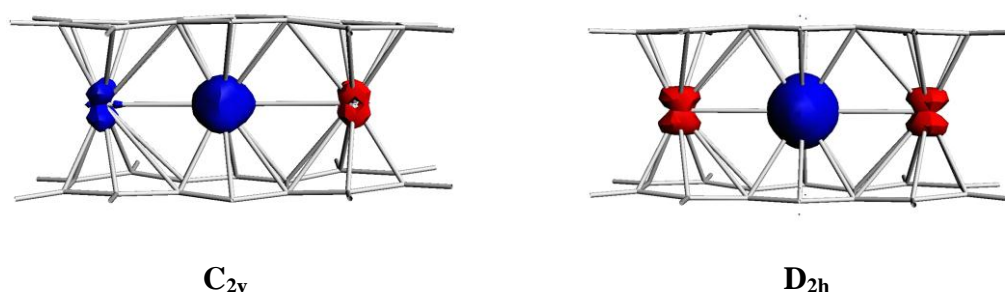


Figure-21 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères C_{2v} et D_{2h} de complexe $[(Co)_2Fe(Phz)_2]$.

5.2 Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

L'optimisation de géométries des modèles $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ ont conduit à des modes de coordination différents pour les deux états de spin de la même conformation C_s , ces structures moléculaires sont représentées sur la figure-22 et leurs paramètres géométriques sont rassemblés dans le tableau-20.

La structure moléculaire de l'état singulet du complexe $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^{3/2}, \eta^{3/3}, \eta^{2/3}\text{-Phz})_2]$ est calculée plus haut en énergie que l'état triplet de 7.51 kcal/mol. Les distances Co-C calculées pour ces structures (bas spin) se situent entre l'intervalle 2.043-2.371 Å, donnant un mode de coordination de η^3, η^2 pour les deux Cobalts, ces distances présentent un important glissement $\delta=39\%$ de Co(1) et Co(2) qui sont déplacées vers les carbones externes C(2)-C(3) et C(10)-C(11), respectivement. L'écart énergétique d'HOMO-LUMO qui est de 0.25 eV, une valeur faible pour conférer l'instabilité de cet état de spin. Le diagramme énergétique d'OM représenté sur la figure-23, montre le passage du composé de l'état singulet (bas spin) où la configuration électronique s'écrit $(43a')^2 (36a')^2 (44a')^2 (38a')^2 (39a')^2 (40a'')^2 (48a')^2 (41a'')^2 (42a'')^0 (49a')^0 (50a')^0 (51a')^0 (52a')^0$, à l'état excité (haut spin) triplet, où sa configuration électronique s'écrit alors: $(38a'')^1 (45a')^1 (39a'')^1 (40a'')^1 (47a')^1 (41a')^1 (48a')^1 (49a')^1 (42a')^0 (50a')^0 (45a')^0$, conduit à un nouveau mode de coordination de $\eta^2, \eta^{3/6}, \eta^2$.

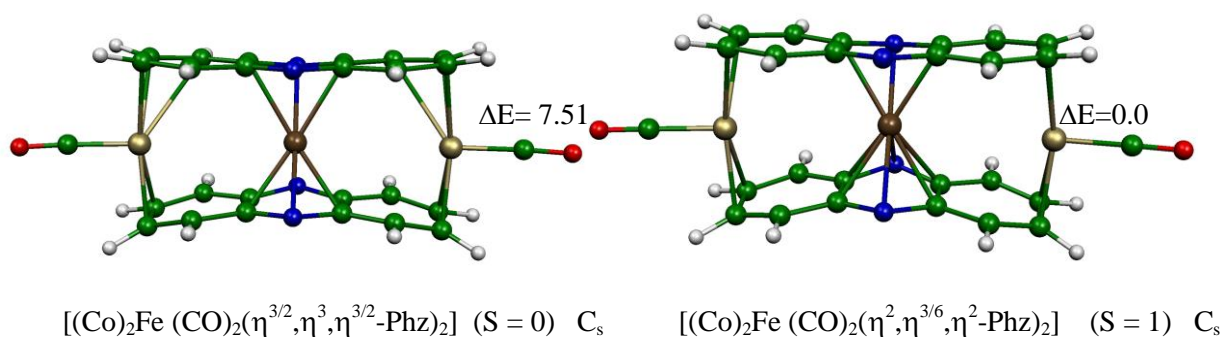


Figure-22: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

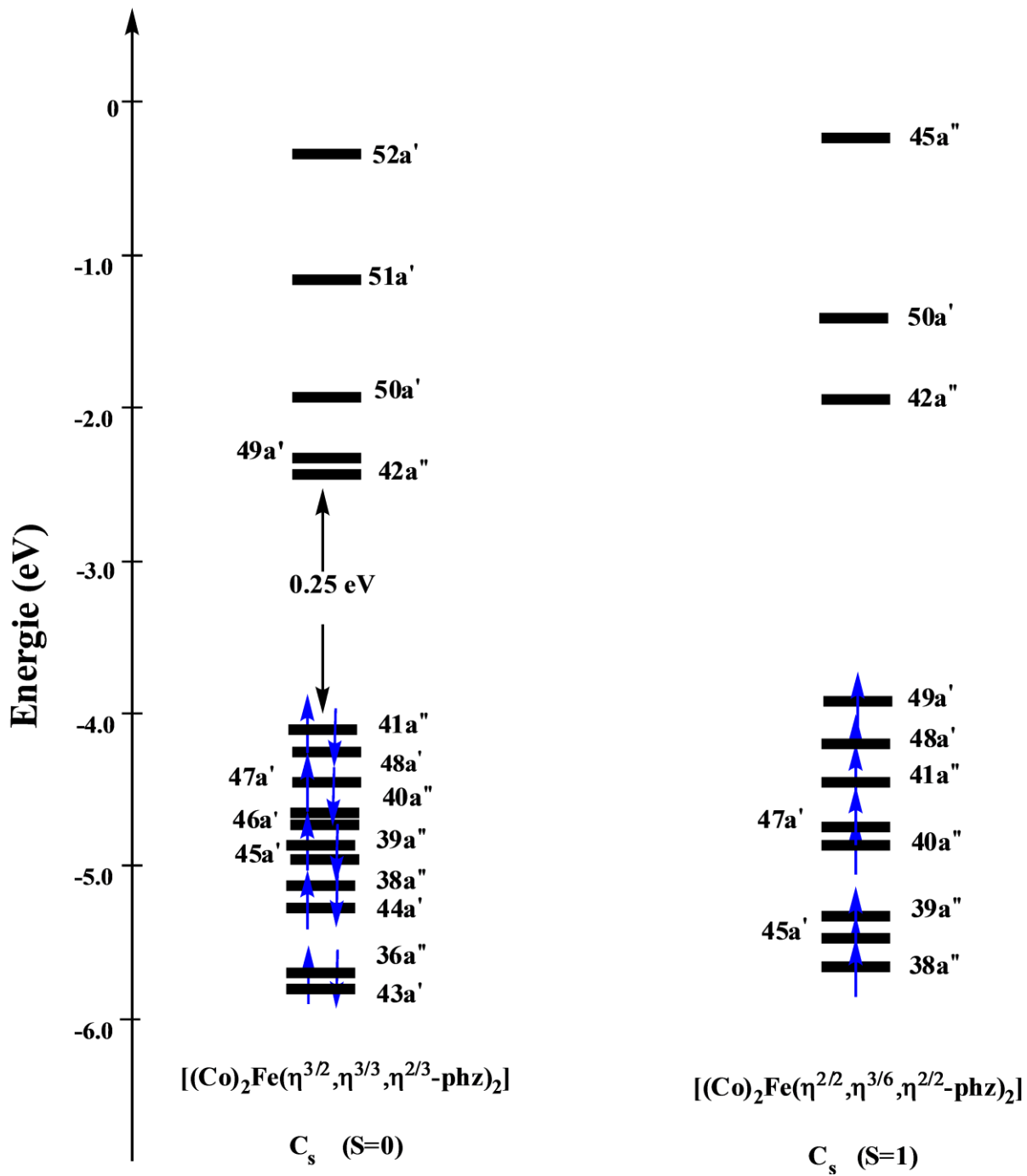


Figure-23: Diagramme d'OM de $[(Co)_2Fe(CO)_2(Phz)_2]$, pour l'état singulet et triplet.

Les calculs DFT de la structure de l'état triplet $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^2, \eta^{3/6}, \eta^2\text{-Phz})_2]$, présente une densité de spin de -1.17 pour l'atome du Fer, 1.21 pour chaque atome de Co, ce qui implique la délocalisation de trois électrons célibataires sur les trois centres métalliques, cette densité de spin est illustré sur la figure-24. Les distances métalliques Co-Fe sont équivalentes de 3.889Å. Ces dernières ne prévoient pas l'existence des liaisons métalliques. Ce minimum global stable à 15- /15-/15-EVM.

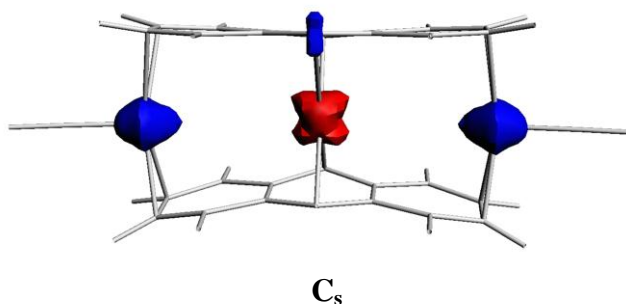


Figure-24 : La densité de spin de l'état triplet pour l'isomère de symétrie C_s $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$.

6. Etude du complexe $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

6.1 Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$:

Pour bien compléter l'étude de ces complexes, comprendre leur mode de coordination, il nous a paru utile d'effectuer une investigation théorique sur les modèles $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$.

La géométrie de complexe $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$ a été optimisée en symétrie C_{2v} , C_s et D_{2h} . ces structures moléculaires sont représentées sur la figure-25. Les principales données calculées sont regroupées dans le tableau-22. La structure de complexe $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\eta^4, \eta^4, \eta^2\text{-Phz})_2]$ de symétrie C_{2v} où l'un des Co est lié au cycle C6 par η^4 , dont les distances Co(1)-C se situent dans l'intervalle 2.102-2.274Å, par contre l'autre atome de Co est tetracoordonnée avec le cycle C4N2, tandis que l'atome de Ni est dihapté par η^2 au cycle C6 par des distances Ni-C équivalentes de 2.085Å. Ce complexe présente une contamination de spin de 2.85, ce qui conduit à un transfert d'électron de ligand vers les deux métaux de cobalts en accord avec la densité de spin de 0.47 Co(1), -1.84 Co(2) et -0.09 pour le Ni (voir la figure-26). Ces valeurs indiquent que deux électrons célibataires sont localisés sur l'atome Co(2), et un seul électron est localisé sur Co(1), présentant un complexe de configuration de 17-/17-/14-EVM. On peut déduire que l'état fondamental est un état triplet. Le passage de l'état triplet à l'état singulet de symétrie C_s dérivé e celle de C_{2v} , conduit à légères modifications structurales comme un allongement de liaisons Co-Co de 2.949 à 2.987Å et Ni-C de 2.085 à 2.097Å, et un raccourcissement des liaisons Co-C de

2.255 à 2.243, Co-Ni de 2.991 à 2.987Å et Co-N de 2.370 à 2.337Å. Les modes de coordination sont similaires dans les deux états de spin η^4 , η^4 , η^2 . L'écart énergétique d'HOMO-LUMO a été calculé de 0.40 eV, une valeur faible pour conférer une instabilité au ces complexes. Ce genre des isomères sont plus haut en énergie que l'état fondamental de 17.20 kcal/mol.

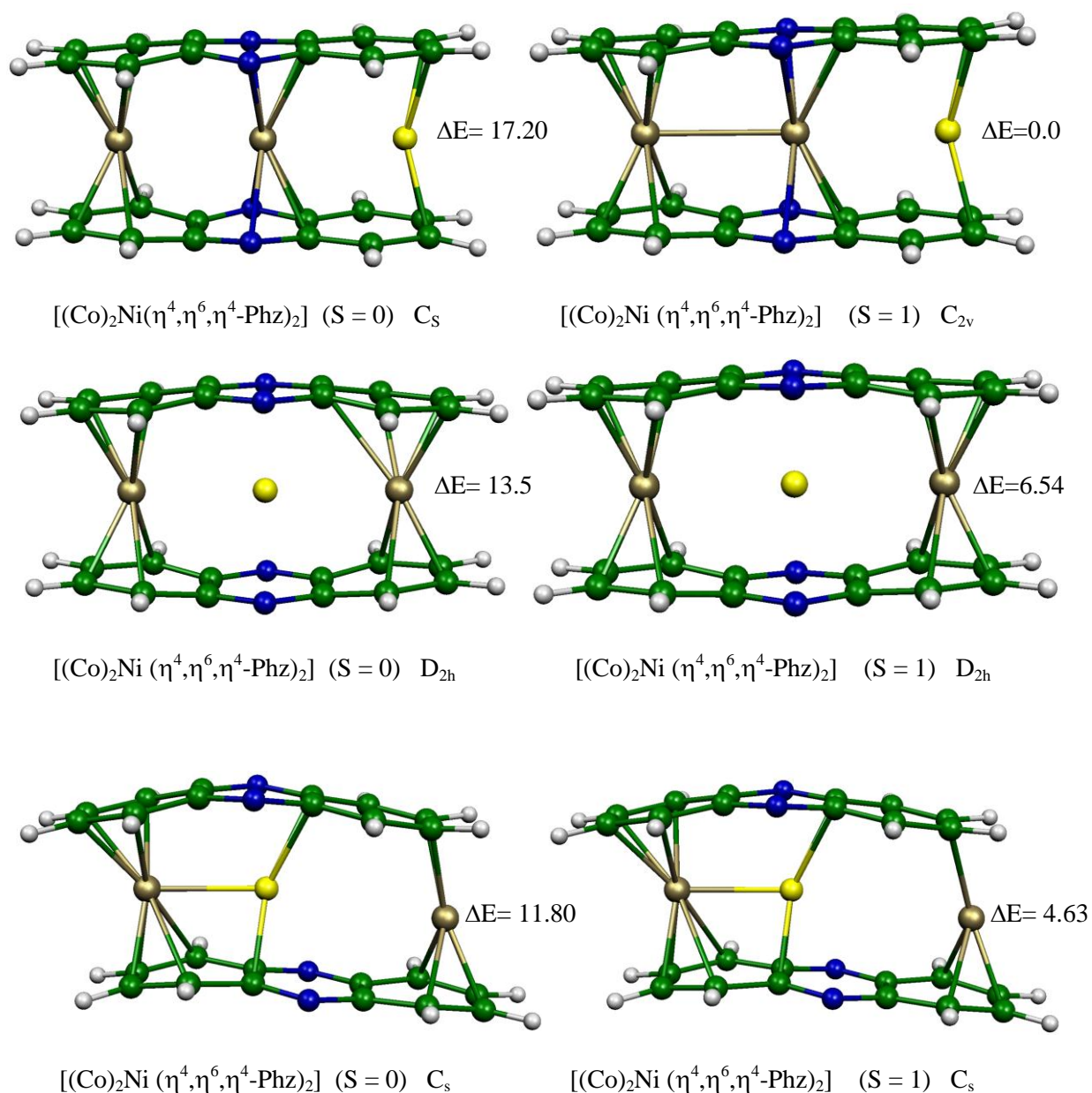


Figure-25: Géométries optimisées pour les complexes $[(Co)_2Ni(Phz)_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Les isomères $[(Co)_2Ni(\eta^4,\eta^0,\eta^4-Phz)_2]$ de symétrie D_{2h} n'existent pas car l'atome de Ni ne lié pas au deux cycles C4N2 de chaque ligand phenazine. Les complexes $[(Co)_2Ni(\eta^4,\eta^2,\eta^{2,4}-Phz)_2]$ de symétrie C_s où les deux Co sont liés aux cycles C6 par η^4, η^4 pour Co(1) et η^4,η^2 pour Co(2), tandis que Ni est dihapté au cycle C4N2 d'une manière η^2 . La structure de l'état de spin singulet qui moins stable que son homologue de 7.17 kcal/mol présente un important glissement de l'atome du Co(2) vers la liaison C(10)-C(11) de $\delta=115\%$, donnant une angle de pliage du cycle C6 de $\theta=4^\circ$ alors que l'atome du Ni se déplacé vers le Co(1) par un glissement de 41.4%. Tous ces paramètres calculés, ainsi que la valeur de l'écart HOMO-LUMO calculée qui est de 0.41 eV, nous laisse dire que ces complexes sont moins stables que le minimum global de 11.80kcal/mol. La structure optimisée de l'état triplet $[(Co)_2Ni(\eta^4,\eta^2,\eta^{2,4}-Phz)_2]$ de symétrie C_s , présente un mode de coordination similaire de son homologue $\eta^4,\eta^2,\eta^{2,4}$, ce complexe est moins stable que le minimum d'énergie de 4.63 kcal/mol, il est caractérisé par une contamination de spin de $\langle S^2 \rangle = 2.21$, et une densité de spin localisé sur les deux Co par des valeurs de -0.90 Co(1), 0.05 Ni et -1.22 Co(2) (voir la figure-26).

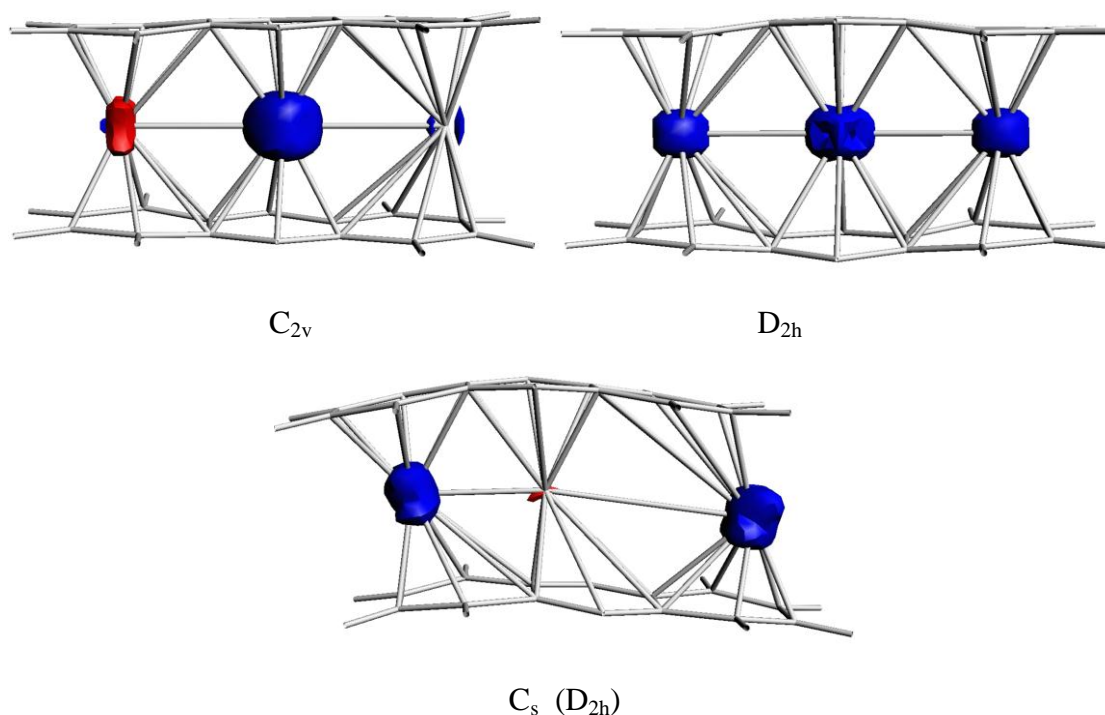


Figure-26 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie C_{2v} , D_{2h} et C_s de complexe $[(Co)_2Ni(Phz)_2]$.

Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$ favorisent la symétrie C_{2v} , où l'atome métallique Ni le plus électronégatif que l'atome de Co, coordonné au cycle C6, alors les structures de symétrie D_{2h} et C_s dérivé de celle de D_{2h} sont défavorables.

6.2 Les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$:

Nous avons effectué des calculs en symétrie D_{2h} et C_s qui sont dérivés de C_{2v} et celle de D_{2h} sur les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$. Les principales distances optimisées sont regroupées dans le tableau-22, et les structures optimisées sont schématisées dans la figure-27.

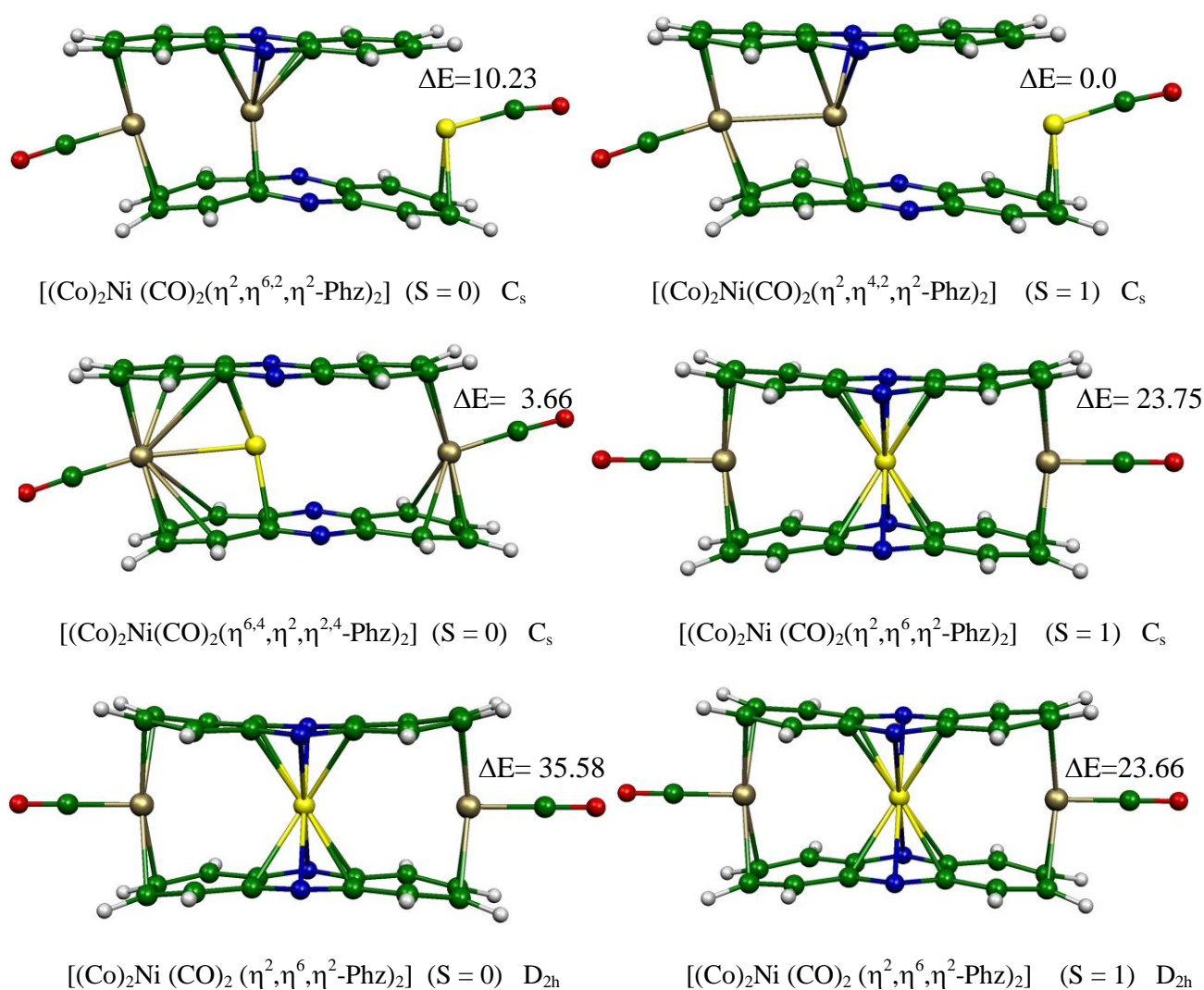


Figure-27: Géométries optimisées pour les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

En général l'ajout d'électrons supplémentaires à un complexe à 18 électrons conduit à la décoordination partielle ou totale de ligands de façon à ne pas dépasser le compte idéal de 18 électrons. De ce fait l'optimisation de géométrie du modèle $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\eta^2, \eta^{4,2}, \eta^2\text{-Phz})_2]$, en symétrie C_s dérivé de celle C_{2v} où l'un des Co(1) est lié au cycle C6 par η^2 pour donner un centre métallique de 15-EVM, pour le deuxième Co(2) est coordonné avec l'un des cycles C4N2 par η^4 , mais avec l'autre de η^2 , donnant un centre métallique de 15-EVM, alors que l'atome métallique Ni est coordonné seulement avec l'un des cycles C6 par η^2 , conduisant à un centre de 14-EVM.

Les distances Co-Co et Co-Ni de 2.698 et 5.229Å montrent que cette coordination n'est pas symétrique, mais que les atomes Co(1) et Co(2) sont excentrés en direction du centre de la liaison C(2)-C(3) et C(5)-C(6), respectivement par des glissements très importants de $\delta = 23\%$ et $\delta = 17\%$, respectivement, alors que le déplacement de l'atome Ni vers les liaisons C(10)-C(11) et C'(10)-C'(11), induisant à un glissement de $\delta = 33\%$. L'isomère singulet $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\eta^2, \eta^{6,2}, \eta^2\text{-Phz})_2]$ est calculé moins stable que le minimum global de 10.23 kcal/mol. Le passage du minimum global au son homologue de l'état de spin singulet, conduit à un raccourcissement de liaisons Co(2)-N et Co(2)-Ni de 2.314 à 2.242Å et 5.229 à 4.862, respectivement, alors que les liaisons Co(2)-C et Co-Co de 2.085-2.118Å à 2.123-2.262Å sont rallongées. L'écart énergétique entre la HOMO de symétrie (36a'') et la LUMO de symétrie (55a'), représenté sur la figure-28 de cet isomère est très faible de 0.28 eV. Tous ces paramètres confirment que l'état fondamental qui est le plus stable est un triplet.

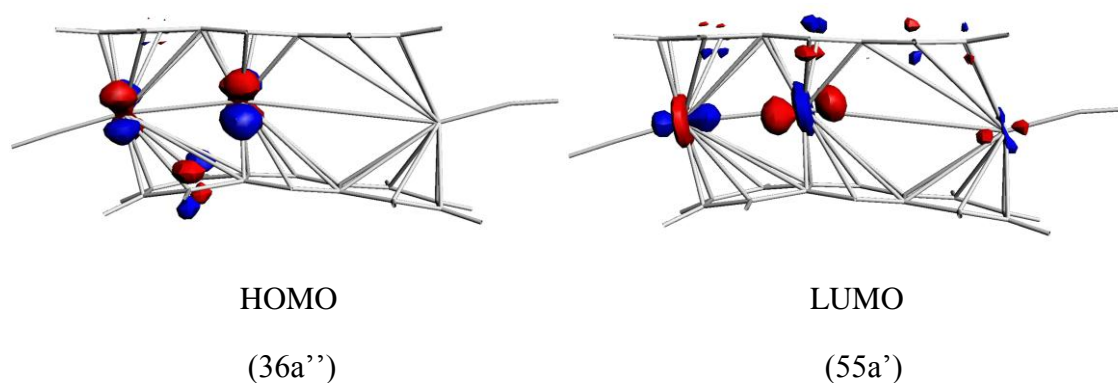


Figure-28: HOMO et la LUMO du complexe $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\eta^2, \eta^{6,2}, \eta^2\text{-Phz})_2]$

Les isomères de l'état de spin singulet de symétrie C_s et l'état triplet $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\eta^2, \eta^6, \eta^2\text{-Phz})_2]$ de symétrie D_{2h} , et l'isomère $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\eta^2, \eta^6, \eta^2\text{-Phz})_2]$ de l'état triplet en symétrie C_s dérivé de D_{2h} sont moins stables que le minimum global de 35.58, 23.66 et 23.75 kcal/mol, respectivement. Les distances métalliques Co-Ni dans l'isomère à l'état triplet et

plus courtes (3.826Å) que celle de l'isomère à l'état singulet (3.839Å) pour la symétrie D_{2h} . tous ces isomères présentent des modes de coordination similaires de η^2, η^6, η^2 , ce qui conduit à des configurations électroniques de 14-/22-/16-EVM, 15-/22-/15-EVM et 15-/20-/17-EVM, cette dernière ne correspond pas à l'état singulet. La structure de l'état singulet $[(Co)_2Ni(CO)_2(\eta^{6,4}, \eta^2, \eta^{2,4}-Phz)_2]$ de la symétrie C_s dérivé de D_{2h} , dont le Ni est dihapté avec C(7) et C(8) et C'(5) et C'(6), est plus stable que son homologue de 20.09kcal/mol, et que le minimum global de 3.66 kcal/mol, donc on peut considérer comme minimum global. Les distances métalliques Co(1)-Ni et Ni-Co(2) de 2.490 et 3.786Å, respectivement montre la possibilité de trouver une liaison simple entre Co(1)-Ni et son absence entre Ni-Co(2) pour former un complexe stable à 22-/14-/16-EVM.

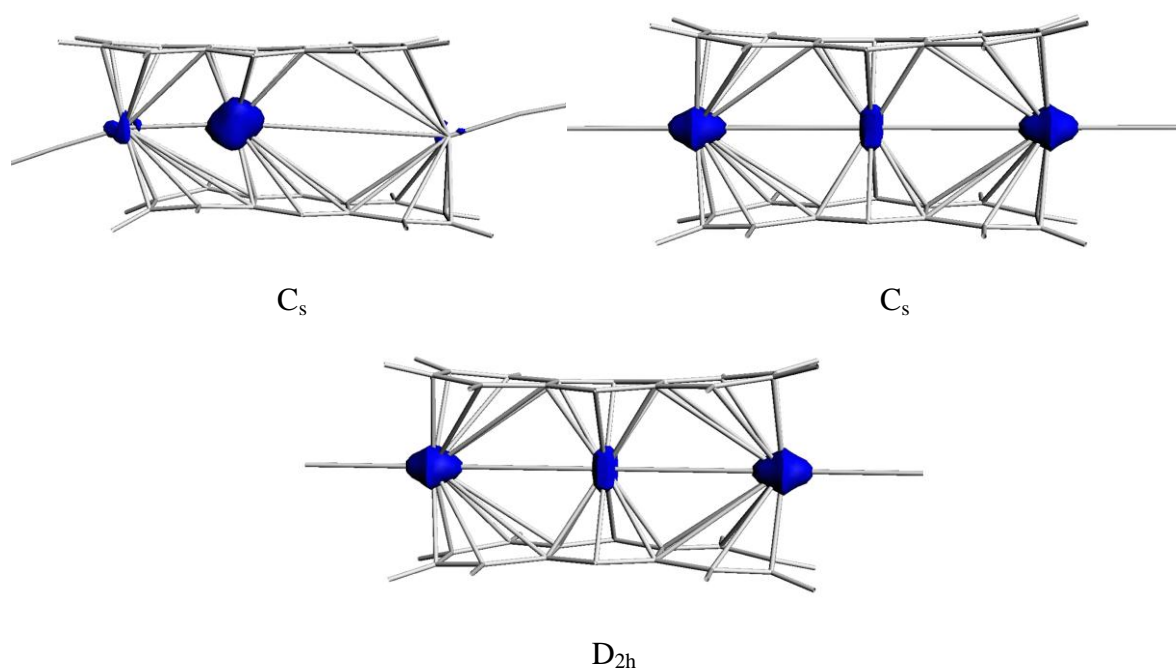


Figure-29 : La densité de spin de l'état triplet pour les isomères de symétrie D_{2h} et C_s de complexe $[(Co)_2Ni(CO)_2(Phz)_2]$.

La figure-29 montre que la densité de spin pour le complexe de symétrie C_s dérivé de C_{2v} est présenté par les valeurs suivantes 0.29 Co(1), 1.38 Co(2) et 0.13 pour Ni, ce qui nous informe qu'un électron célibataire est localisé sur les deux Co. Les complexes de symétries D_{2h} et C_s dérivé de celles de D_{2h} donnant des valeurs de densité de spin similaires qui sont de 0.72 Co(1), 0.72 Co(2) et 0.43 pour Ni, montrent que les deux électrons célibataires sont logés sur les deux Co en accord avec leurs configuration électronique.

Conclusion :

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié les structures électroniques et moléculaires des complexes homo-trimétalliques non substitués de type $[M_3(\text{Phz})_2]$ et substitués de type $[M_3(\text{L})_2(\text{Phz})_2]$ où ($M = \text{Ti, Cr, Fe et Ni; L} = \text{CO}$) et des complexes hétéro-trimétalliques substitués et non-substitués de type $[M'_2(\text{L})_2(\text{Phz})_2]$ et $[MM'_2(\text{Phz})_2]$, respectivement, dont $M' = \text{V, Mn et Co}$ coordonnés aux deux ligands phénazine dans leur conformation C_{2v} , D_{2h} et C_s .

Tous les complexes homogènes substitués et non substitués favorisent la symétrie D_{2h} , à l'exception des complexes du nickel qui favorisent la symétrie C_s dérivé de celle de D_{2h} , les complexes $[\text{Ti}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Fe}_3(\text{Phz})_2]$ possèdent une configuration électronique de 16-/16-/16-EVM, tandis que les complexes $[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ni}_3(\text{Phz})_2]$ ayant des comptes électroniques de 18-/18-/18-EVM et 14-/14-/14-EVM, respectivement. Les calculs DFT montrent que les complexes $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$, $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ possèdent des configurations électroniques de 16-/12-/16-EVM, 18-/14-/18-EVM et 16-/14-/16-EVM, respectivement.

Nos résultats théoriques montrent que les complexes hétérogènes non substitués de $[(\text{V})_2\text{Ti}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{Phz})_2]$ où le métal le moins électronégatif se lie au cycle C4N2, alors que le métal le plus électronégatif se lie quant à lui au cycle C6 sont les plus stables, inversement aux complexes $[(\text{V})_2\text{Cr}(\text{Phz})_2]$, $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$, $[(\text{Co})_2\text{Fe}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$ où l'atome le plus électronégatif se lie au cycle C6. C'est les mêmes remarques pour les complexes hétérogènes substitués, à l'exception de complexe $[(\text{Mn})_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Mn})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ qui sont plus stables en symétrie C_{2v} et D_{2h} , respectivement.

Conclusion générale :

Les calculs théoriques basés sur les méthodes DFT (*théorie de la fonctionnelle de la densité*) permettent une meilleure description quantitative et une meilleure compréhension des complexes pour différentes des métaux de transition, à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile et important de consacrer le premier chapitre à l'histoire de la chimie organométallique et au compte électronique dans les complexes.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des complexes monométalliques pour les atomes Ti, Cr, Fe et Ni coordonnés au ligand phénazine, tous ces complexes sont hypothétiques (à l'exception du composé de Ti substitués par deux phosphines) dont nous avons étudié la structure électronique respecte les règles de stabilité que nous avons rappelées dans le premier chapitre. La série des complexes étudiés montre que le compte électronique le plus favorisé est de 18-EVM et 16-EVM pour les complexes de nickel.

Dans le troisième chapitre nous sommes intéressés à une famille de complexes bimétalliques à ligand phénazine pour les atomes métalliques Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni. L'étude théorique des complexes sandwichs bimétalliques de phénazine montre que le mode de coordination aux deux atomes métalliques selon un mode de coordination π grâce à la participation des orbitales frontières. Une caractéristique commune aux complexes bimétalliques, est la présence de liaisons directes M-M, où la communication électronique entre deux centres métalliques peut varier les propriétés chimiques et physiques particulières de complexes métalliques. Les propriétés magnétiques, optiques et d'oxydo-réduction de ce type de complexes dépendent de la force des interactions électroniques entre les centres métalliques. La flexibilité de ces systèmes dépend essentiellement de la nature des liaisons M-L et M-M.

Le quatrième chapitre de ce travail a porté sur l'étude des structures électroniques et moléculaires des complexes de types $[M_3(\text{Phz})_2]$, $[M_3(L)_2(\text{Phz})_2]$, $[M'_2(L)_2(\text{Phz})_2]$ et $[MM'_2(\text{Phz})_2]$. Les calculs sur ce dernier chapitre révèlent des modes de coordination originaux pas encore observés expérimentalement.

ANNEXES

ANNEXE 01

Théorie de fonctionnelle de la densité

1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

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

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

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

1.1 Méthodes des fonctionnelle de la densité.

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

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

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

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

1.1.1 L'équation de Schrödinger et l'Hamiltonien moléculaire :

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

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

qui permet d'accéder avec plus ou moins de précision aux distributions électroniques et aux informations associées. Pour des raisons pratiques, dans le cas où l'énergie E peut être exprimée directement en fonction de ψ , la résolution de l'équation (1) est avantageusement remplacée par la minimisation de $E|\psi\rangle$ connue sous le nom du principe variationnel [3]. Conduisant à l'énergie de l'état fondamental E_0

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des électrons indépendants [6]. Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques effectifs $\hat{h}^{eff}(r_i)$. Les termes de répulsion électronique en $1/r_{ij}$ présents dans l'hamiltonien total du système (voir équation (3)) ne sont donc pas traités explicitement. La distribution spatiale de l'électron i est décrite alors par le spin orbitale ϕ_i telle que :

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

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

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

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

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

1.1.2 La Densité Electronique :

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

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

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

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r. Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations

pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

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

1.2 Principe des calculs DFT:

1.2.1 L'énergie fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité :

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

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

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

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

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

$$E = F[\rho]$$

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

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

1.2.2- Méthode de Kohn-Sham :

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

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

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée \mathbf{r}_1 étant $\rho(r_1) dv_1$, basant sur des notations on trouve :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}}$$

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

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

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

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

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

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

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

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée. [10].

1.3 Les principales méthodes de la DFT :

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

1.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA):

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

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

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

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

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

1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides :

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

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

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

1.3.2 Méthodes DFT et méthodes SCF-CI :

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

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

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

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

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

1.4 Approximations Hartree-Fock et Born Oppenheimer:

1.4.1 Approximation Born Oppenheimer:

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

1.4.2 Approximation Hartree-Fock :

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation $H/\Psi\rangle = E/\Psi\rangle$ que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly-électroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à

une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

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

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

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

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

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

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

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

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

I.5- Concept de Corrélation :

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

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

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

L'énergie exacte en question n'est pas celle qu'on pourrait extraire éventuellement de mesures expérimentales, mais la valeur qu'on aurait trouvée si l'on avait su résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger non relativiste du système d'électrons considéré dans l'approximation de Born-Oppenheimer à noyaux gelés, La différence E_{COR} correspondante reste le plus souvent inaccessible , mais il est possible d'en avoir une idée dans la mesure où l'on a pu effectuer des calculs plus précis, par exemple MC-SCF, par rapport à la valeur E_{RHF} fournie par la méthode de Hartree-Fock standard.

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

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

Références

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

ANNEXE 02

Tableaux

Tableau 1: les paramètres géométriques pour les complexes [Ti(Phz)₂], [Ti(CO)₂(Phz)₂] et [Ti(PH₃)₂(Phz)₂]

Composé	[Ti(Phz) ₂]								[Ti(CO) ₂ (Phz) ₂]								[Ti(PH ₃) ₂ (Phz) ₂]							
	C _{2v}		C ₂		C _{2h}		D _{2h}		C _s (a)		C _s (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')		C _s (a)		C _s (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')	
Etat de 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	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.14	-	0.91	-	0.14	-	0.08	-	0.82	-	0.71	-	0.54	-	0.44	-	0.94	-	0.28	0.77	-	0.64	-	
Energie relative (kcal/mol)	12.5	3.4	6.6	0.0	10.5	0.9	13.3	5.3	0.13	12.3	2.0	9.9	0.0	7.6	2.9	5.8	6.7	18.4	56.0	0.0	10.1	1.1	9.4	
Ti-C(1)	2.331	2.387	2.359	2.360	2.342	2.392	-	-	2.485	2.556	2.517	2.508	2.437	2.516	2.500	2.488	2.366	2.479	2.651	2.428	2.599	2.466	2.556	
Ti-C(2)	2.283	2.401	2.423	2.375	2.290	2.388	-	-	2.427	2.418	2.358	2.410	2.432	2.417	2.412	2.377	2.411	2.397	2.406	2.432	2.463	2.440	2.459	
Ti-C(3)	2.283	2.401	2.411	2.375	2.290	2.388	-	-	2.427	2.418	2.358	2.410	2.411	2.496	2.389	2.417	2.411	2.397	2.406	2.393	2.466	2.402	2.417	
Ti-C(4)	2.331	2.387	2.345	2.392	2.342	2.392	-	-	2.485	2.556	2.517	2.508	2.378	2.684	2.450	2.564	2.366	2.479	2.651	2.354	2.562	2.399	2.496	
Ti-C(5)	2.380	2.437	2.426	2.477	2.383	2.474	2.302	2.395	2.941	3.023	2.971	2.835	2.644	3.011	2.908	2.901	2.857	3.023	3.235	2.632	2.830	2.746	2.783	
Ti-C(6)	2.380	2.437	2.425	2.444	2.383	2.474	2.302	2.395	2.941	3.023	2.971	2.835	2.644	2.903	2.956	2.903	2.857	3.023	3.235	2.673	2.871	2.792	2.819	
Ti-C'(1)	2.331	2.387	2.345	2.392	2.342	2.392	-	-	2.470	2.612	2.517	2.508	2.431	2.509	2.392	2.521	2.412	2.576	2.380	2.388	2.411	2.417	2.497	
Ti-C'(2)	2.283	2.401	2.411	2.375	2.383	2.474	-	-	2.430	2.450	2.358	2.410	2.380	2.413	2.364	2.396	2.398	2.420	2.436	2.363	2.366	2.367	2.416	
Ti-C'(3)	2.283	2.401	2.423	2.375	2.383	2.474	-	-	2.430	2.450	2.358	2.410	2.398	2.412	2.379	2.393	2.398	2.420	2.436	2.376	2.381	2.380	2.411	
Ti-C'(4)	2.331	2.387	2.359	2.360	2.342	2.392	-	-	2.470	2.612	2.517	2.508	2.480	2.486	2.451	2.527	2.412	2.576	2.380	2.416	2.431	2.438	2.510	
Ti-C'(5)	2.380	2.437	2.425	2.444	2.290	2.388	2.302	2.395	2.921	3.007	2.971	2.835	3.021	2.837	2.798	2.948	2.982	3.090	2.415	3.014	2.928	2.809	2.839	
Ti-C'(6)	2.380	2.437	2.426	2.477	2.290	2.388	2.302	2.395	2.921	3.007	2.971	2.835	2.983	2.840	2.780	2.945	2.982	3.090	2.415	2.988	2.920	2.800	2.802	
Ti-C(7)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-C(8)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N(1)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N(2)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-C'(7)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-C'(8)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N'(1)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N'(2)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

(a): Representation signifie que les ligands CO et PH₃ sont situés à l'extérieur des deux ligands phénazine (a'): Representation signifie que les ligands CO et PH₃ sont situés à l'intérieur des deux ligands phénazine.

Tableau 2: les paramètres géométriques pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$

Composé	$[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$								$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$								$[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$			
	C_{2v}		C_2		C_{2h}		D_{2h}		$\text{C}_s(\text{a})$	$\text{C}_s(\text{a}')$		$\text{C}_1(\text{a})$		$\text{C}_1(\text{a}')$		$\text{C}_s(\text{a})$	$\text{C}_1(\text{a})$		$\text{C}_1(\text{a}')$	
Etat de spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.16	-	0.52	-	0.20	-	0.25	-	0.82	1.60	-	0.53	-	1.09	-	1.22	0.12	-	1.12	-
Energie relative (kcal/mol)	4.0	0.0	1.5	1.1	3.6	4.8	28.5	23.1	51.7	3.9	16.0	0.7	8.1	0.0	7.0	8.0	2.4	0.0	4.2	0.6
Cr-C(1)	2.205	2.219	2.208	2.249	2.209	2.242	-	-	2.404	2.374	2.669	2.266	2.253	2.314	3.689	2.405	2.575	2.229	2.316	3.665
Cr-C(2)	2.172	2.156	2.185	2.204	2.191	2.257	-	-	3.108	2.234	2.394	2.346	2.368	2.139	3.230	2.232	2.326	2.269	2.219	3.124
Cr-C(3)	2.172	2.156	2.172	2.147	2.191	2.257	-	-	3.108	2.234	2.394	3.235	3.296	2.346	2.415	2.232	2.217	3.052	2.243	2.309
Cr-C(4)	2.205	2.219	2.217	2.174	2.209	2.242	-	-	2.404	2.374	2.669	3.811	3.877	2.693	2.245	2.405	2.317	3.559	2.411	2.276
Cr-C(5)	2.275	2.390	2.283	2.399	2.266	2.348	2.213	2.243	2.349	2.980	3.070	3.786	3.754	3.082	2.936	3.117	2.933	3.526	2.987	3.077
Cr-C(6)	2.275	2.390	2.271	2.379	2.266	2.348	2.213	2.243	2.349	2.980	3.070	3.165	3.037	2.984	3.544	3.117	3.047	3.020	2.966	3.617
Cr-C'(1)	2.205	2.219	2.217	2.174	2.209	2.242	-	-	2.536	2.374	2.669	2.331	2.465	2.316	2.310	2.394	2.389	2.238	2.390	2.266
Cr-C'(2)	2.172	2.156	2.172	2.147	2.666	2.348	-	-	3.185	2.234	2.394	2.262	3.515	2.242	2.232	2.235	2.239	2.185	2.245	2.218
Cr-C'(3)	2.172	2.156	2.185	2.204	2.666	2.348	-	-	3.185	2.234	2.394	2.238	4.201	3.087	2.274	2.235	2.231	2.208	2.253	2.261
Cr-C'(4)	2.205	2.219	2.208	2.249	2.209	2.242	-	-	2.536	2.374	2.669	2.321	4.135	3.727	2.409	2.394	2.385	2.307	2.426	2.323
Cr-C'(5)	2.275	2.390	2.271	2.379	2.191	2.257	2.213	2.243	2.406	2.980	3.070	2.557	3.340	3.761	2.811	3.113	3.037	2.951	3.050	2.663
Cr-C'(6)	2.275	2.390	2.283	2.399	2.191	2.257	2.213	2.243	2.406	2.980	3.070	2.544	2.281	3.182	2.758	3.113	3.017	2.910	3.026	2.640
Cr-C(7)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-C(8)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N(1)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N(2)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-C'(7)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-C'(8)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N'(1)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N'(2)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 3: les paramètres géométriques pour les complexes [Fe(Phz)₂], [Fe(CO)₂(Phz)₂] et [Fe(PH₃)₂(Phz)₂]

Composé	[Fe(Phz) ₂]								[Fe(CO) ₂ (Phz) ₂]			[Fe(PH ₃) ₂ (Phz) ₂]			
	C _{2v}		C ₂		C _{2h}		D _{2h}		C ₁ (a)	C ₁ (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')	
Etat de spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.95	-	0.25	-	0.40	-	0.30	-	1.40	1.35	-	1.48	-	1.17	-
Energie relative (kcal/mol)	0.0	18.7	11.3	6.0	4.5	8.6	59.0	39.4	13.5	0.0	4.0	0.0	3.3	4.8	4.0
Fe-C(1)	2.143	2.301	2.265	2.231	2.150	2.160	-	-	2.394	3.769	3.652	2.226	2.154	3.751	3.527
Fe-C(2)	2.080	2.187	2.142	2.136	2.099	2.106	-	-	2.540	3.212	3.102	2.278	2.231	3.156	2.950
Fe-C(3)	2.080	2.187	2.047	2.136	2.099	2.106	-	-	3.390	2.373	2.291	3.200	3.103	2.255	2.161
Fe-C(4)	2.143	2.301	2.078	2.181	2.150	2.160	-	-	3.910	2.311	2.212	3.838	3.718	2.200	2.174
Fe-C(5)	2.506	2.415	2.343	2.446	2.401	2.474	2.275	2.323	3.785	3.115	3.017	3.819	3.720	3.058	2.991
Fe-C(6)	2.506	2.415	2.384	2.471	2.401	2.474	2.275	2.323	3.125	3.727	3.618	3.120	3.044	3.705	3.554
Fe-C'(1)	2.143	2.301	2.078	2.181	2.150	2.160	-	-	3.072	2.212	3.653	2.219	2.162	2.217	2.306
Fe-C'(2)	2.080	2.187	2.047	2.136	2.401	2.474	-	-	3.810	2.134	3.045	2.065	2.243	2.121	2.159
Fe-C'(3)	2.080	2.187	2.142	2.136	2.401	2.474	-	-	3.845	2.167	2.241	2.079	3.085	2.129	2.880
Fe-C'(4)	2.143	2.301	2.265	2.231	2.150	2.160	-	-	3.145	2.290	2.320	2.232	3.686	2.240	3.513
Fe-C'(5)	2.506	2.415	2.384	2.471	2.099	2.106	2.275	2.323	2.128	2.827	3.103	2.946	3.700	2.792	3.615
Fe-C'(6)	2.506	2.415	2.343	2.446	2.099	2.106	2.275	2.323	2.082	2.797	3.659	2.932	3.034	2.788	3.111
Fe-C(7)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-C(8)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N(1)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N(2)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
Fe-C'(7)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-C'(8)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N'(1)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N'(2)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 4: les paramètres géométriques pour les complexes [Ni(Phz)₂], [Ni(CO)₂(Phz)₂] et [Ni(PH₃)₂(Phz)₂]

Composé	[Ni(Phz) ₂]												[Ni(CO) ₂ (Phz) ₂]	[Ni(PH ₃) ₂ (Phz) ₂]
	C _{2v}		C _s (C _{2v})		C ₂		C _{2h}		C _s (C _{2h})		C _s (D _{2h})		C ₁ (a)	C ₁ (a')
Symétrie	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.73	-	0.72	-	1.48	-	0.02	-	0.41	-	0.93	-	0.40	-
Energie relative (kcal/mol)	8.4	17.1	9.1	17.3	0.0	30.8	22.6	15.9	10.0	12.4	31.2	49.4	0.0	0.0
Ni-C(1)	2.570	2.348	2.540	2.347	2.364	2.367	2.377	2.333	2.681	2.369	-	-	2.290	3.348
Ni-C(2)	2.080	2.135	2.080	2.147	2.108	2.226	2.283	2.136	2.071	2.111	-	-	2.848	2.771
Ni-C(3)	2.080	2.135	2.080	2.147	2.096	2.168	2.283	2.136	2.074	2.110	-	-	3.535	2.049
Ni-C(4)	2.570	2.348	2.540	2.347	2.108	2.323	2.377	2.333	2.684	2.362	-	-	3.745	2.049
Ni-C(5)	3.024	2.731	2.970	2.724	2.724	2.580	2.383	2.636	3.145	2.779	2.905	2.642	3.374	2.819
Ni-C(6)	3.024	2.731	2.970	2.724	2.751	2.606	2.383	2.636	3.145	2.783	2.905	2.642	2.682	3.391
Ni-C'(1)	2.570	2.348	2.608	2.350	2.108	2.323	2.377	2.333	2.280	2.352	-	-	2.810	2.425
Ni-C'(2)	2.080	2.135	2.078	2.135	2.096	2.168	2.383	2.636	2.382	2.751	-	-	3.431	2.055
Ni-C'(3)	2.080	2.135	2.078	2.135	2.108	2.226	2.383	2.636	2.390	2.744	-	-	3.655	2.082
Ni-C'(4)	2.570	2.348	2.608	2.350	2.364	2.367	2.377	2.333	2.295	2.336	-	-	3.360	2.461
Ni-C'(5)	3.024	2.731	3.071	2.746	2.751	2.606	2.283	2.136	2.204	2.101	2.950	2.670	2.805	2.944
Ni-C'(6)	3.024	2.731	3.071	2.746	2.724	2.580	2.283	2.136	2.196	2.110	2.950	2.670	2.440	2.927
Ni-C(7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.109	2.188	-	-
Ni-C(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.109	2.188	-	-
Ni-N(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.551	2.313	-	-
Ni-N(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.551	2.313	-	-
Ni-C'(7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.102	2.197	-	-
Ni-C'(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.102	2.197	-	-
Ni-N'(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.572	2.340	-	-
Ni-N'(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.572	2.340	-	-

Tableau 5: les paramètres géométriques pour le complexe [Sc(Phz)]₂

Composé et la symétrie	[Sc(Phz)] ₂					
	C _{2v} (1a)		C _s (2a)		C _{2h} (b)	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (kcal/mol)	11.4	17.7	0.0	17.2	17.0	11.8
HOMO-LUMO (eV)	0.73	-	0.34	-	0.23	-
Sc(1)-C(1)	2.443	2.534	2.509	2.480	2.630	2.579
Sc(1)-C(2)	2.499	2.462	2.453	2.470	2.522	2.542
Sc(1)-C(3)	2.499	2.462	2.453	2.470	2.522	2.542
Sc(1)-C(4)	2.443	2.534	2.509	2.480	2.630	2.579
Sc(1)-C(5)	2.589	2.672	2.554	2.572	2.723	2.656
Sc(1)-C(6)	2.589	2.672	2.554	2.572	2.723	2.656
Sc(1)-C'(1)	2.443	2.534	2.511	2.486	-	-
Sc(1)-C'(2)	2.499	2.462	2.454	2.471	-	-
Sc(1)-C'(3)	2.499	2.462	2.454	2.471	-	-
Sc(1)-C'(4)	2.443	2.534	2.511	2.486	-	-
Sc(1)-C'(5)	2.589	2.672	2.560	2.595	-	-
Sc(1)-C'(6)	2.589	2.672	2.560	2.595	-	-
Sc(2)-C(5)/Sc(2)-C(7)	2.640	2.615	2.572	2.604	2.385	2.454
Sc(2)-C(6)/Sc(2)-C(8)	2.640	2.615	2.572	2.604	2.385	2.454
Sc(2)-N(1)/Sc(2)-C(9)	2.311	2.344	2.510	2.489	2.265	2.264
Sc(2)-N(2)/Sc(2)-C(10)	2.311	2.344	2.443	2.467	2.265	2.264
Sc(2)-C(7)/Sc(2)-C(11)	2.464	2.443	2.443	2.467	2.421	2.536
Sc(2)-C(8)/Sc(2)-C(12)	2.464	2.443	2.510	2.489	2.421	2.536
Sc(2)-C'(5)/Sc(2)-C'(7)	2.640	2.615	2.564	2.595	2.723	2.536
Sc(2)-C'(6)/Sc(2)-C'(8)	2.640	2.615	2.564	2.595	2.723	2.536
Sc(2)-N'(1)/Sc(2)-C'(9)	2.311	2.344	2.507	2.485	2.630	2.264
Sc(2)-N'(2)/Sc(2)-C'(10)	2.311	2.344	2.451	2.492	2.522	2.264
Sc(2)-C'(7)/Sc(2)-C'(11)	2.464	2.443	2.451	2.492	2.522	2.454
Sc(2)-C'(8)/Sc(2)-C'(12)	2.464	2.443	2.507	2.485	2.630	2.454
Sc(1)-C'(5)	-	-	-	-	2.421	2.656
Sc(1)-C'(6)	-	-	-	-	2.421	2.656
Sc(1)-N'(1)	-	-	-	-	2.265	2.579
Sc(1)-N'(2)	-	-	-	-	2.265	2.542
Sc(1)-C'(7)	-	-	-	-	2.385	2.542
Sc(1)-C'(8)	-	-	-	-	2.385	2.579
Sc(1)-Sc(2)	3.225	3.114	-	-	2.892	3.041

Tableau 6: les paramètres géométriques pour le complexe [Ti(Phz)]₂

Symmetry and conformation type	[Ti(Phz)] ₂					
	C _{2v} (1a)		D _{2h} (2a)	C _s (2a)	C _{2h} (b)	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Relative energy (kcal/mol)	7.8	12.1	15.1	17.6	0.0	4.9
HOMO-LUMO gap (eV)	0.40	-	0.42	-	0.58	-
Ti(1)-C(1)	2.337	2.355	2.328	2.335	2.416	2.617
Ti(1)-C(2)	2.327	2.371	2.320	2.356	2.397	2.427
Ti(1)-C(3)	2.327	2.371	2.320	2.356	2.397	2.387
Ti(1)-C(4)	2.337	2.355	2.328	2.335	2.416	2.387
Ti(1)-C(5)	2.457	2.403	2.411	2.431	2.387	2.427
Ti(1)-C(6)	2.436	2.403	2.411	2.431	2.387	2.485
Ti(1)-C'(1)	2.337	2.355	2.328	2.335	-	2.485
Ti(1)-C'(2)	2.327	2.371	2.320	2.356	-	-
Ti(1)-C'(3)	2.327	2.371	2.320	2.356	-	-
Ti(1)-C'(4)	2.337	2.355	2.328	2.335	-	-
Ti(1)-C'(5)	2.436	2.403	2.411	2.431	-	-
Ti(1)-C'(6)	2.436	2.403	2.411	2.431	-	-
Ti(2)-C(5)/Ti(2)-C(7)	2.421	2.368	2.411	2.431	2.393	-
Ti(2)-C(6)/Ti(2)-C(8)	2.408	2.368	2.411	2.431	2.393	2.335
Ti(2)-N(1)/Ti(2)-C(9)	2.216	2.271	2.328	2.335	2.159	2.335
Ti(2)-N(2)/Ti(2)-C(10)	2.243	2.271	2.320	2.356	2.159	2.206
Ti(2)-C(7)/Ti(2)-C(11)	2.386	2.396	2.320	2.356	2.357	2.206
Ti(2)-C(8)/Ti(2)-C(12)	2.399	2.396	2.328	2.335	2.357	2.383
Ti(2)-C'(5)/Ti(2)-C'(7)	2.400	2.368	2.411	2.431	2.387	2.383
Ti(2)-C'(6)/Ti(2)-C'(8)	2.386	2.368	2.411	2.431	2.387	2.485
Ti(2)-N'(1)/Ti(2)-C'(9)	2.194	2.271	2.328	2.335	2.416	2.485
Ti(2)-N'(2)/Ti(2)-C'(10)	2.222	2.271	2.320	2.356	2.397	2.427
Ti(2)-C'(7)/Ti(2)-C'(11)	2.362	2.396	2.320	2.356	2.397	2.387
Ti(2)-C'(8)/Ti(2)-C'(12)	2.375	2.396	2.328	2.335	2.416	2.387
Ti(1)-C'(5)	-	-	-	-	2.357	2.427
Ti(1)-C'(6)	-	-	-	-	2.357	2.383
Ti(1)-N'(1)	-	-	-	-	2.159	2.383
Ti(1)-N'(2)	-	-	-	-	2.159	2.206
Ti(1)-C'(7)	-	-	-	-	2.393	2.206
Ti(1)-C'(8)	-	-	-	-	2.393	2.335
Ti(1)-Ti(2)	2.765	2.563	-	-	2.639	2.617

Tableau 7: les paramètres géométriques pour le complexe [V(Phz)]₂

Symmetry and conformation type	[V(Phz)] ₂							
	C _{2v} (1a)		C _s (2a)	D _{2h} (2a)	C _s (1a)	C _{2h} (b)		
Spin state	S = 0	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 1	S = 2
Energie Relative (kcal/mol)	4.6	12.2	20.1	4.2	0.0	5.3	4.8	18.0
HOMO-LUMO gap (eV)	0.80	-	0.17	-	-	0.58	-	-
V(1)-C(1)	2.267	2.258	2.266	2.273	2.283	2.295	2.318	2.356
V(1)-C(2)	2.289	2.263	2.259	2.264	2.283	2.276	2.286	2.283
V(1)-C(3)	2.289	2.263	2.259	2.264	2.283	2.276	2.286	2.283
V(1)-C(4)	2.267	2.258	2.266	2.273	2.283	2.295	2.318	2.356
V(1)-C(5)	2.336	2.383	2.356	2.367	2.456	2.364	2.374	2.473
V(1)-C(6)	2.336	2.383	2.356	2.367	2.456	2.364	2.374	2.473
V(1)-C'(1)	2.267	2.258	2.266	2.273	2.283	-	-	-
V(1)-C'(2)	2.289	2.263	2.259	2.264	2.283	-	-	-
V(1)-C'(3)	2.289	2.263	2.259	2.264	2.283	-	-	-
V(1)-C'(4)	2.267	2.258	2.266	2.273	2.283	-	-	-
V(1)-C'(5)	2.336	2.383	2.356	2.367	2.456	-	-	-
V(1)-C'(6)	2.336	2.383	2.356	2.367	2.456	-	-	-
V(2)-C(5)/V(2)-C(7)	2.352	2.496	2.356	2.367	2.456	2.336	2.368	2.330
V(2)-C(6)/V(2)-C(8)	2.352	2.496	2.356	2.367	2.456	2.336	2.368	2.330
V(2)-N(1)/V(2)-C(9)	2.193	2.197	2.266	2.273	2.283	2.186	2.204	2.186
V(2)-N(2)/V(2)-C(10)	2.193	2.197	2.259	2.264	2.283	2.186	2.204	2.186
V(2)-C(7)/V(2)-C(11)	2.292	2.290	2.259	2.264	2.283	2.308	2.291	2.272
V(2)-C(8)/V(2)-C(12)	2.292	2.290	2.266	2.273	2.283	2.308	2.291	2.272
V(2)-C'(5)/V(2)-C'(7)	2.352	2.496	2.356	2.367	2.456	2.364	2.374	2.473
V(2)-C'(6)/V(2)-C'(8)	2.352	2.496	2.356	2.367	2.456	2.364	2.374	2.473
V(2)-N'(1)/V(2)-C'(9)	2.193	2.197	2.266	2.273	2.283	2.295	2.318	2.356
V(2)-N'(2)/V(2)-C'(10)	2.193	2.197	2.259	2.264	2.283	2.276	2.286	2.283
V(2)-C'(7)/V(2)-C'(11)	2.292	2.290	2.259	2.264	2.283	2.276	2.286	2.283
V(2)-C'(8)/V(2)-C'(12)	2.292	2.290	2.266	2.273	2.283	2.295	2.318	2.356
V(1)-C'(5)	-	-	-	-	-	2.308	2.291	2.272
V(1)-C'(6)	-	-	-	-	-	2.308	2.291	2.272
V(1)-N'(1)	-	-	-	-	-	2.186	2.204	2.186
V(1)-N'(2)	-	-	-	-	-	2.186	2.204	2.186
V(1)-C'(7)	-	-	-	-	-	2.336	2.368	2.330
V(1)-C'(8)	-	-	-	-	-	2.336	2.368	2.330
V(1)-V (2)	2.541	2.541	-	-	-	2.532	2.618	2.800

Tableau 8: les paramètres géométriques pour le complexe [Cr(Phz)]₂

Symmetry and Conformation type	[Cr(Phz)] ₂					
	C _s (1a)		C _s (2a)	D _{2h} (2a)	C _{2h} (b)	
Spin state	S = 1	S = 2	S = 1	S = 2	S = 1	S = 2
Relative energy (kcal/mol)	7.9	14.8	0.00	1.9	12.5	21.0
Cr(1)-C(1)	2.215	2.224	2.221	2.223	2.233	2.264
Cr(1)-C(2)	2.180	2.173	2.189	2.195	2.195	2.235
Cr(1)-C(3)	2.180	2.173	2.189	2.195	2.195	2.235
Cr(1)-C(4)	2.215	2.224	2.221	2.223	2.233	2.264
Cr(1)-C(5)	2.260	2.395	2.340	2.395	2.362	2.337
Cr(1)-C(6)	2.260	2.395	2.340	2.395	2.362	2.337
Cr(1)-C'(1)	2.218	2.222	2.221	2.223	-	-
Cr(1)-C'(2)	2.184	2.171	2.189	2.195	-	-
Cr(1)-C'(3)	2.184	2.171	2.189	2.195	-	-
Cr(1)-C'(4)	2.218	2.222	2.221	2.223	-	-
Cr(1)-C'(5)	2.264	2.409	2.340	2.395	-	-
Cr(1)-C'(6)	2.264	2.409	2.340	2.395	-	-
Cr(2)-C(5)/Cr(2)-C(7)	2.471	2.353	2.340	2.395	2.343	2.390
Cr(2)-C(6)/Cr(2)-C(8)	2.471	2.353	2.340	2.395	2.343	2.390
Cr(2)-N(1)/Cr(2)-C(9)	2.168	2.203	2.221	2.223	2.182	2.164
Cr(2)-N(2)/Cr(2)-C(10)	2.168	2.203	2.189	2.195	2.182	2.164
Cr(2)-C(7)/Cr(2)-C(11)	2.266	2.424	2.189	2.195	2.229	2.335
Cr(2)-C(8)/Cr(2)-C(12)	2.266	2.424	2.221	2.223	2.229	2.335
Cr(2)-C'(5)/Cr(2)-C'(7)	2.469	2.348	2.340	2.395	2.362	2.337
Cr(2)-C'(6)/Cr(2)-C'(8)	2.469	2.348	2.340	2.395	2.362	2.337
Cr(2)-N'(1)/Cr(2)-C'(9)	2.168	2.215	2.221	2.223	2.233	2.264
Cr(2)-N'(2)/Cr(2)-C'(10)	2.168	2.215	2.189	2.195	2.195	2.235
Cr(2)-C'(7)/Cr(2)-C'(11)	2.268	2.439	2.189	2.195	2.195	2.235
Cr(2)-C'(8)/Cr(2)-C'(12)	2.268	2.439	2.221	2.223	2.233	2.264
Cr(1)-C'(5)	-	-	-	-	2.229	2.335
Cr(1)-C'(6)	-	-	-	-	2.229	2.335
Cr(1)-N'(1)	-	-	-	-	2.182	2.164
Cr(1)-N'(2)	-	-	-	-	2.182	2.164
Cr(1)-C'(7)	-	-	-	-	2.343	2.390
Cr(1)-C'(8)	-	-	-	-	2.343	2.390
Cr(1)-Cr(2)	2.748	2.703	-	-	2.687	2.684

Tableau 9: les paramètres géométriques pour le complexe [Mn(Phz)]₂

Symmetry and Conformation type	[Mn(Phz)] ₂					
	C _{2v} (1a)		D _{2h} (2a)	C _s (2a)	C _{2h} (b)	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1
Relative energy (kcal/mol)	34.0	38.1	14.7	0.0	33.8	44.4
HOMO-LUMO gap (eV)	1.05	-	-	0.95	1.07	-
Mn(1)-C(1)	2.169	2.181	2.177	2.166	2.173	2.185
Mn(1)-C(2)	2.117	2.137	2.147	2.112	2.104	2.169
Mn(1)-C(3)	2.117	2.137	2.147	2.112	2.104	2.169
Mn(1)-C(4)	2.169	2.181	2.177	2.166	2.173	2.185
Mn(1)-C(5)	2.323	2.375	2.324	2.334	2.312	2.346
Mn(1)-C(6)	2.323	2.375	2.324	2.334	2.312	2.346
Mn(1)-C'(1)	2.169	2.181	2.177	2.168	-	-
Mn(1)-C'(2)	2.117	2.137	2.147	2.111	-	-
Mn(1)-C'(3)	2.117	2.137	2.147	2.111	-	-
Mn(1)-C'(4)	2.169	2.181	2.177	2.168	-	-
Mn(1)-C'(5)	2.323	2.375	2.324	2.324	-	-
Mn(1)-C'(6)	2.323	2.375	2.324	2.324	-	-
Mn(2)-C(5)/Mn(2)-C(7)	2.354	2.296	2.324	2.324	2.367	2.334
Mn(2)-C(6)/Mn(2)-C(8)	2.354	2.296	2.324	2.324	2.367	2.334
Mn(2)-N(1)/Mn(2)-C(9)	2.164	2.212	2.177	2.168	2.165	2.218
Mn(2)-N(2)/Mn(2)-C(10)	2.164	2.212	2.147	2.113	2.165	2.218
Mn(2)-C(7)/Mn(2)-C(11)	2.142	2.356	2.147	2.113	2.153	2.303
Mn(2)-C(8)/Mn(2)-C(12)	2.142	2.356	2.177	2.168	2.153	2.303
Mn(2)-C'(5)/Mn(2)-C'(7)	2.354	2.296	2.324	2.327	2.312	2.346
Mn(2)-C'(6)/Mn(2)-C'(8)	2.354	2.296	2.324	2.327	2.312	2.346
Mn(2)-N'(1)/Mn(2)-C'(9)	2.164	2.212	2.177	2.162	2.173	2.185
Mn(2)-N'(2)/Mn(2)-C'(10)	2.164	2.212	2.147	2.111	2.104	2.169
Mn(2)-C'(7)/Mn(2)-C'(11)	2.142	2.356	2.147	2.111	2.104	2.169
Mn(2)-C'(8)/Mn(2)-C'(12)	2.142	2.356	2.177	2.162	2.173	2.185
Mn(1)-C'(5)	-	-	-	-	2.153	2.303
Mn(1)-C'(6)	-	-	-	-	2.153	2.303
Mn(1)-N'(1)	-	-	-	-	2.165	2.218
Mn(1)-N'(2)	-	-	-	-	2.165	2.218
Mn(1)-C'(7)	-	-	-	-	2.367	2.334
Mn(1)-C'(8)	-	-	-	-	2.367	2.334
Mn(1)-Mn(2)	2.773	2.577	-	-	2.759	2.615

Tableau 10: les paramètres géométriques pour le complexe [Fe(Phz)]₂

Symmetry and conformation type	[Fe(Phz)] ₂					
	C _s (1a)		C _s (1a)	D _{2h} (1a)	C _{2h} (1a)	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Relative energy (kcal/mol)	34.4	26.9	0.0	8.3	45.5	32.4
HOMO-LUMO gap (eV)	1.06	-	0.68	-	0.13	-
Fe(1)-C(1)	2.129	2.147	2.119	2.204	2.132	2.212
Fe(1)-C(2)	2.088	2.085	2.139	2.088	2.093	2.082
Fe(1)-C(3)	2.088	2.085	2.139	2.088	2.093	2.082
Fe(1)-C(4)	2.129	2.147	2.119	2.204	2.132	2.212
Fe(1)-C(5)	2.495	2.489	2.236	2.392	2.268	2.528
Fe(1)-C(6)	2.495	2.489	2.236	2.392	2.268	2.528
Fe(1)-C'(1)	2.130	2.146	2.158	2.204	-	-
Fe(1)-C'(2)	2.092	2.088	2.055	2.088	-	-
Fe(1)-C'(3)	2.092	2.088	2.055	2.088	-	-
Fe(1)-C'(4)	2.130	2.146	2.158	2.204	-	-
Fe(1)-C'(5)	2.469	2.471	2.656	2.392	-	-
Fe(1)-C'(6)	2.469	2.471	2.656	2.392	-	-
Fe(2)-C(5)/Fe(2)-C(7)	2.121	2.332	2.656	2.392	2.385	2.316
Fe(2)-C(6)/Fe(2)-C(8)	2.121	2.332	2.656	2.392	2.385	2.316
Fe(2)-N(1)/Fe(2)-C(9)	2.164	2.353	2.158	2.204	2.198	2.233
Fe(2)-N(2)/Fe(2)-C(10)	2.164	2.353	2.054	2.088	2.198	2.233
Fe(2)-C(7)/Fe(2)-C(11)	2.561	2.332	2.054	2.088	2.349	2.233
Fe(2)-C(8)/Fe(2)-C(12)	2.561	2.332	2.158	2.204	2.349	2.233
Fe(2)-C'(5)/Fe(2)-C'(7)	2.149	2.341	2.236	2.392	2.268	2.528
Fe(2)-C'(6)/Fe(2)-C'(8)	2.149	2.341	2.236	2.392	2.268	2.528
Fe(2)-N'(1)/Fe(2)-C'(9)	2.171	2.352	2.118	2.204	2.132	2.212
Fe(2)-N'(2)/Fe(2)-C'(10)	2.171	2.352	2.139	2.088	2.093	2.082
Fe(2)-C'(7)/Fe(2)-C'(11)	2.466	2.337	2.139	2.088	2.093	2.082
Fe(2)-C'(8)/Fe(2)-C'(12)	2.466	2.337	2.118	2.204	2.132	2.212
Fe(1)-C'(5)	-	-	-	-	2.349	2.233
Fe(1)-C'(6)	-	-	-	-	2.349	2.233
Fe(1)-N'(1)	-	-	-	-	2.198	2.233
Fe(1)-N'(2)	-	-	-	-	2.198	2.233
Fe(1)-C'(7)	-	-	-	-	2.385	2.316
Fe(1)-C'(8)	-	-	-	-	2.385	2.316
Fe(1)-Fe(2)	2.614	2.734	-	-	2.653	2.898

Tableau 11: les paramètres géométriques pour le complexe [Co(Phz)]₂

Symmetry and conformation type	[Co(PHZ)] ₂				
	C _{2v} (1a)		C _s (2a)	D _{2h} (2a)	C _{2h} (b)
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0
Relative energy (kcal/mol)	35.5	22.5	16.4	0.0	28.7
HOMO-LUMO gap (eV)	0.44	-	0.18	-	0.75
Co(1)-C(1)	2.283	2.270	2.267	2.299	2.294
Co(1)-C(2)	2.081	2.127	2.062	2.166	2.027
Co(1)-C(3)	2.081	2.127	2.062	2.166	2.027
Co(1)-C(4)	2.283	2.270	2.267	2.299	2.294
Co(1)-C(5)	2.583	2.588	2.504	2.501	2.771
Co(1)-C(6)	2.583	2.588	2.504	2.501	2.771
Co(1)-C'(1)	2.283	2.270	2.267	2.299	-
Co(1)-C'(2)	2.081	2.127	2.062	2.166	-
Co(1)-C'(3)	2.081	2.127	2.062	2.166	-
Co(1)-C'(4)	2.283	2.270	2.267	2.299	-
Co(1)-C'(5)	2.583	2.588	2.504	2.501	-
Co(1)-C'(6)	2.583	2.588	2.504	2.501	-
Co(2)-C(5)/Co(2)-C(7)	2.260	2.209	2.504	2.501	2.313
Co(2)-C(6)/Co(2)-C(8)	2.260	2.209	2.504	2.501	2.313
Co(2)-N(1)/Co(2)-C(9)	2.255	2.356	2.267	2.299	2.224
Co(2)-N(2)/Co(2)-C(10)	2.255	2.356	2.062	2.166	2.224
Co(2)-C(7)/Co(2)-C(11)	2.451	2.577	2.062	2.166	2.220
Co(2)-C(8)/Co(2)-C(12)	2.451	2.577	2.267	2.299	2.220
Co(2)-C'(5)/Co(2)-C'(7)	2.260	2.209	2.504	2.501	2.771
Co(2)-C'(6)/Co(2)-C'(8)	2.260	2.209	2.504	2.501	2.771
Co(2)-N'(1)/Co(2)-C'(9)	2.255	2.356	2.267	2.299	2.294
Co(2)-N'(2)/Co(2)-C'(10)	2.255	2.356	2.062	2.166	2.027
Co(2)-C'(7)/Co(2)-C'(11)	2.451	2.577	2.062	2.166	2.027
Co(2)-C'(8)/Co(2)-C'(12)	2.451	2.577	2.277	2.299	2.294
Co(1)-C'(5)	-	-	-	-	2.220
Co(1)-C'(6)	-	-	-	-	2.220
Co(1)-N'(1)	-	-	-	-	2.224
Co(1)-N'(2)	-	-	-	-	2.224
Co(1)-C'(7)	-	-	-	-	2.313
Co(1)-C'(8)	-	-	-	-	2.313
Co(1)-Co(2)	2.686	2.590	-	-	3.281

Tableau 12: les paramètres géométriques pour le complexe [Ni(Phz)]₂

Symmetry and conformation type	[Ni(PHZ)] ₂			
	<i>D</i> _{2h} (2a)		<i>C</i> _{2h} (b)	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Relative energy (kcal/mol)	4.7	0.0	16.9	28.8
HOMO-LUMO gap (eV)	0.23	-	0.47	-
Ni(1)-C(1)	2.343	2.471	2.352	2.424
Ni(1)-C(2)	2.094	2.104	2.104	2.084
Ni(1)-C(3)	2.094	2.104	2.104	2.084
Ni(1)-C(4)	2.343	2.471	2.352	2.424
Ni(1)-C(5)	2.749	2.882	2.706	2.864
Ni(1)-C(6)	2.749	2.882	2.706	2.864
Ni(1)-C'(1)	2.343	2.471	-	-
Ni(1)-C'(2)	2.094	2.104	-	-
Ni(1)-C'(3)	2.094	2.104	-	-
Ni(1)-C'(4)	2.343	2.471	-	-
Ni(1)-C'(5)	2.749	2.882	-	-
Ni(1)-C'(6)	2.749	2.882	-	-
Ni(2)-C(5)/Ni(2)-C(7)	2.749	2.882	3.276	2.202
Ni(2)-C(6)/Ni(2)-C(8)	2.749	2.882	3.276	2.202
Ni(2)-N(1)/Ni(2)-C(9)	2.343	2.471	2.801	2.465
Ni(2)-N(2)/Ni(2)-C(10)	2.094	2.104	2.801	2.465
Ni(2)-C(7)/Ni(2)-C(11)	2.094	2.104	2.095	2.784
Ni(2)-C(8)/Ni(2)-C(12)	2.343	2.471	2.095	2.784
Ni(2)-C'(5)/Ni(2)-C'(7)	2.749	2.882	2.706	2.864
Ni(2)-C'(6)/Ni(2)-C'(8)	2.749	2.882	2.706	2.864
Ni(2)-N'(1)/Ni(2)-C'(9)	2.343	2.471	2.352	2.424
Ni(2)-N'(2)/Ni(2)-C'(10)	2.094	2.104	2.104	2.084
Ni(2)-C'(7)/Ni(2)-C'(11)	2.094	2.104	2.104	2.084
Ni(2)-C'(8)/Ni(2)-C'(12)	2.343	2.471	2.352	2.424
Ni(1)-C'(5)	-	-	2.095	2.784
Ni(1)-C'(6)	-	-	2.095	2.784
Ni(1)-N'(1)	-	-	2.801	2.465
Ni(1)-N'(2)	-	-	2.801	2.465
Ni(1)-C'(7)	-	-	3.276	2.202
Ni(1)-C'(8)	-	-	3.276	2.202
Ni(1)-Ni(2)	-	-	4.402	2.731

Tableau 13: les paramètres géométriques pour le complexe $[\text{Ti}_3(\text{Phz})]_2$ et $[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})]_2$

Symétrie et hapticité	$[\text{Ti}_3(\text{Phz})]_2$				$[\text{Ti}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})]_2$			
	C_s		D_{2h}		C_s		D_{2h}	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	0.73	5.62	0.0	4.95	3.36	0.02	2.0	0.0
Homo – Lumo	0.63	-	0.58	-	0.17	-	0.21	-
Fréquences (Cm-1)	93.53	92.30	98.93	98.84	51.58	49.44	37.48	26.28
S^2	-	2.01	-	2.01	-	2.01	-	2.01
Ti (1)– C(1)	2.373	2.370	2.366	2.368	2.457	2.466	2.476	2.476
Ti (1) – C(2)	2.407	2.405	2.403	2.403	2.344	2.362	2.364	2.364
Ti (1) – C(3)	2.407	2.405	2.403	2.403	2.344	2.362	2.364	2.364
Ti (1) – C(4)	2.373	2.370	2.366	2.368	2.457	2.466	2.476	2.476
Ti (1) – C(5)	2.488	2.491	2.474	2.474	2.835	2.822	2.826	2.825
Ti (1) – C(6)	2.488	2.491	2.474	2.474	2.835	2.822	2.826	2.825
Ti (1) – C'(1)	2.379	2.378	2.366	2.368	2.503	2.494	2.476	2.476
Ti (1) – C'(2)	2.408	2.408	2.403	2.403	2.384	2.378	2.364	2.364
Ti (1) – C'(3)	2.408	2.408	2.403	2.403	2.384	2.378	2.364	2.364
Ti (1) – C'(4)	2.379	2.378	2.366	2.368	2.503	2.494	2.476	2.476
Ti (1) – C'(5)	2.499	2.487	2.474	2.474	2.851	2.835	2.826	2.825
Ti (1) – C'(6)	2.499	2.487	2.474	2.474	2.851	2.835	2.826	2.825
Ti (2) – C(5)	2.359	2.355	2.367	2.370	2.333	2.339	2.343	2.343
Ti (2) – C(6)	2.359	2.355	2.367	2.370	2.333	2.339	2.343	2.343
Ti (2) – N(1)	2.269	2.260	2.274	2.269	2.280	2.276	2.279	2.278
Ti (2) – N(2)	2.269	2.260	2.274	2.269	2.280	2.276	2.279	2.278
Ti (2) – C(7)	2.390	2.373	2.367	2.370	2.312	2.325	2.343	2.343
Ti (2) – C(8)	2.390	2.373	2.367	2.370	2.312	2.325	2.343	2.343
Ti (2) – C'(5)	2.359	2.355	2.367	2.370	2.347	2.337	2.343	2.343
Ti (2) – C'(6)	2.359	2.355	2.367	2.370	2.347	2.337	2.343	2.343
Ti (2) – N'(1)	2.279	2.259	2.274	2.269	2.249	2.256	2.279	2.278
Ti (2) – N'(2)	2.279	2.259	2.274	2.269	2.249	2.256	2.279	2.278
Ti (2) – C'(7)	2.404	2.368	2.367	2.370	2.331	2.341	2.343	2.343
Ti (2) – C'(8)	2.404	2.368	2.367	2.370	2.331	2.341	2.343	2.343
Ti (3) – C(7)	2.436	2.480	2.474	2.474	2.855	2.854	2.826	2.825
Ti (3) – C(8)	2.436	2.480	2.474	2.474	2.855	2.854	2.826	2.825
Ti (3) – C(9)	2.345	2.367	2.366	2.368	2.475	2.485	2.476	2.476
Ti (3) – C(10)	2.366	2.403	2.403	2.403	2.360	2.369	2.364	2.364
Ti (3) – C(11)	2.366	2.403	2.403	2.403	2.360	2.369	2.364	2.364
Ti (3) – C(12)	2.345	2.367	2.366	2.368	2.475	2.485	2.476	2.364
Ti (3) – C'(7)	2.432	2.481	2.474	2.474	2.830	2.807	2.826	2.825
Ti (3) – C'(8)	2.432	2.481	2.474	2.474	2.830	2.807	2.826	2.825
Ti (3) – C'(9)	2.340	2.375	2.366	2.368	2.476	2.475	2.476	2.476
Ti (3) – C'(10)	2.363	2.403	2.403	2.403	2.361	2.370	2.364	2.476
Ti (3) – C'(11)	2.363	2.403	2.403	2.403	2.361	2.370	2.364	2.364
Ti (3) – C'(12)	2.340	2.375	2.366	2.368	2.476	2.475	2.476	2.364
Ti (1) – Ti (2)	2.538	2.602	2.575	2.584	3.210	3.179	3.152	3.154
Ti (2) – Ti (3)	2.551	2.614	2.575	2.584	3.182	3.173	3.152	3.154

Tableau 14: les paramètres géométriques pour le complexe $[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$

Symétrie et hapticité	$[\text{Cr}_3(\text{Phz})_2]$			$[\text{Cr}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$			
	C_s	D_{2h}		C_s		D_{2h}	
Etat de spin	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	4.72	15.42	0.0	0.04	12.63	0.0	12.66
Homo – Lumo	-	0.10	-	0.65	-	0.68	-
Fréquences (Cm-1)	187.16	103.36	102.37	-	-	190.4i	80.36
S^2	4.73	-	2.10	-	2.02	-	2.02
Cr (1) – C(1)	2.225	2.222	2.233	2.246	2.302	2.236	2.310
Cr (1) – C(2)	2.183	2.190	2.212	2.195	2.192	2.217	2.191
Cr (1) – C(3)	2.183	2.190	2.212	2.195	2.192	2.217	2.191
Cr (1) – C(4)	2.225	2.222	2.233	2.246	2.302	2.236	2.310
Cr (1) – C(5)	2.307	2.376	2.356	2.751	2.787	2.321	2.792
Cr (1) – C(6)	2.307	2.376	2.356	2.751	2.787	2.321	2.792
Cr (1) – C'(1)	2.224	2.222	2.233	2.281	2.315	2.236	2.310
Cr (1) – C'(2)	2.186	2.190	2.212	2.220	2.195	2.217	2.191
Cr (1) – C'(3)	2.186	2.190	2.212	2.220	2.195	2.217	2.191
Cr (1) – C'(4)	2.224	2.222	2.233	2.281	2.315	2.236	2.310
Cr (1) – C'(5)	2.292	2.376	2.356	2.788	2.799	2.321	2.792
Cr (1) – C'(6)	2.292	2.376	2.356	2.788	2.799	2.321	2.792
Cr (2) – C(5)	2.406	2.267	2.298	2.159	2.180	2.291	2.179
Cr (2) – C(6)	2.406	2.267	2.298	2.159	2.180	2.291	2.179
Cr (2) – N(1)	2.210	2.181	2.195	2.211	2.177	2.278	2.165
Cr (2) – N(2)	2.210	2.181	2.195	2.211	2.177	2.278	2.165
Cr (2) – C(7)	2.286	2.267	2.298	2.153	2.196	2.291	2.179
Cr (2) – C(8)	2.286	2.267	2.298	2.153	2.196	2.291	2.179
Cr (2) – C'(5)	2.426	2.267	2.298	2.165	2.175	2.291	2.179
Cr (2) – C'(6)	2.426	2.267	2.298	2.165	2.175	2.291	2.179
Cr (2) – N'(1)	2.203	2.181	2.195	2.215	2.169	2.278	2.165
Cr (2) – N'(2)	2.203	2.181	2.195	2.215	2.169	2.278	2.165
Cr (2) – C'(7)	2.277	2.267	2.298	2.172	2.194	2.291	2.179
Cr (2) – C'(8)	2.277	2.267	2.298	2.172	2.194	2.291	2.179
Cr (3) – C(7)	2.954	2.376	2.356	2.779	2.794	2.321	2.792
Cr (3) – C(8)	2.954	2.376	2.356	2.779	2.794	2.321	2.792
Cr (3) – C(9)	2.603	2.222	2.233	2.256	2.310	2.236	2.310
Cr (3) – C(10)	2.318	2.190	2.212	2.205	2.191	2.217	2.191
Cr (3) – C(11)	2.318	2.190	2.212	2.205	2.191	2.217	2.191
Cr (3) – C(12)	2.603	2.222	2.233	2.256	2.310	2.236	2.310
Cr (3) – C'(7)	2.976	2.376	2.356	2.767	2.798	2.321	2.792
Cr (3) – C'(8)	2.976	2.376	2.356	2.767	2.798	2.321	2.792
Cr (3) – C'(9)	2.611	2.222	2.233	2.268	2.315	2.236	2.310
Cr (3) – C'(10)	2.316	2.190	2.212	2.208	2.192	2.217	2.191
Cr (3) – C'(11)	2.316	2.190	2.212	2.208	2.192	2.217	2.191
Cr (3) – C'(12)	2.611	2.222	2.233	2.268	2.315	2.236	2.310
Cr (1) – Cr (2)	2.644	2.585	2.505	3.237	3.266	2.436	3.286
Cr (2) – Cr (3)	3.071	2.585	2.505	3.254	3.297	2.436	3.286

Tableau 15: les paramètres géométriques pour le complexe $[\text{Fe}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$

Symétrie et hapticité	$[\text{Fe}_3(\text{Phz})_2]$				$[\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$	
	C_s		D_{2h}	C_s		C_s
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	2.60	13.28	23.10	0.00	8.00	0.0
Homo – Lumo	0.85	-	0.40	-	0.34	-
Fréquences (Cm^{-1})	203.8	179.9	118.9	120.43	-	-
S^2	-	3.86	-	2.15	-	2.88
Fe(1)–C(1)	2.204	2.273	2.208	2.191	3.01	2.44
Fe(1)–C(2)	2.072	2.121	2.098	2.078	2.27	2.11
Fe(1)–C(3)	2.072	2.121	2.098	2.078	2.27	2.22
Fe(1)–C(4)	2.204	2.273	2.208	2.191	3.01	2.70
Fe(1)–C(5)	2.466	2.439	2.449	2.477	3.66	3.14
Fe(1)–C(6)	2.466	2.439	2.449	2.477	3.66	3.00
Fe(1)–C'(1)	2.202	2.259	2.208	2.191	3.01	2.98
Fe(1)–C'(2)	2.070	2.122	2.098	2.078	2.27	2.34
Fe(1)–C'(3)	2.070	2.122	2.098	2.078	2.27	2.07
Fe(1)–C'(4)	2.202	2.259	2.208	2.191	3.01	2.28
Fe(1)–C'(5)	2.460	2.420	2.449	2.477	3.66	2.95
Fe(1)–C'(6)	2.460	2.420	2.449	2.477	3.66	3.29
Fe(2)–C(5)	2.418	2.430	2.250	2.266	2.68	2.51
Fe(2)–C(6)	2.418	2.430	2.250	2.266	2.68	2.19
Fe(2)–N(1)	2.313	2.330	2.261	2.317	2.52	2.01
Fe(2)–N(2)	2.313	2.330	2.261	2.317	2.52	2.68
Fe(2)–C(7)	2.084	2.168	2.250	2.266	2.53	2.19
Fe(2)–C(8)	2.084	2.168	2.250	2.266	2.68	2.51
Fe(2)–C'(5)	2.427	2.447	2.250	2.266	2.16	2.22
Fe(2)–C'(6)	2.427	2.447	2.250	2.266	1.98	2.51
Fe(2)–N'(1)	2.318	2.336	2.261	2.317	1.96	2.68
Fe(2)–N'(2)	2.318	2.336	2.261	2.317	2.31	2.15
Fe(2)–C'(7)	2.084	2.170	2.250	2.266	1.97	2.51
Fe(2)–C'(8)	2.084	2.170	2.250	2.266	2.15	2.22
Fe(3)–C(7)	2.503	2.717	2.208	2.191	3.66	3.00
Fe(3)–C(8)	2.503	2.717	2.098	2.078	3.66	3.14
Fe(3)–C(9)	2.137	2.350	2.098	2.078	3.01	2.70
Fe(3)–C(10)	2.082	2.169	2.208	2.191	2.27	2.22
Fe(3)–C(11)	2.082	2.169	2.449	2.477	2.27	2.11
Fe(3)–C(12)	2.137	2.350	2.449	2.477	3.01	2.44
Fe(3)–C'(7)	2.505	2.723	2.208	2.191	3.66	3.29
Fe(3)–C'(8)	2.505	2.723	2.098	2.078	3.66	2.95
Fe(3)–C'(9)	2.136	2.353	2.098	2.078	3.01	2.28
Fe(3)–C'(10)	2.082	2.170	2.208	2.191	2.27	2.07
Fe(3)–C'(11)	2.082	2.170	2.449	2.477	2.27	2.34
Fe(3)–C'(12)	2.136	2.353	2.449	2.477	3.01	2.98
Fe(1)–Fe(2)	2.884	2.825	2.676	2.693	4.23	3.47
Fe(2)–Fe(3)	2.573	2.789	2.676	2.693	4.23	3.47

Tableau 16: les paramètres géométriques pour le complexe $[\text{Ni}_3(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$

Symétrie et hapticité	$[\text{Ni}_3(\text{Phz})_2]$				$[\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$			
	C_s		D_{2h}		C_s		D_{2h}	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	0.83	0.0	15.12	6.11	0.0	5.90	18.05	14.06
Homo – Lumo	0.53	-	0.09	-	0.74	-	0.22	-
Fréquences (Cm-1)	47.43i	94i	145.50i	111.17i	7.24i	33.67i	41.19i	-
S^2	-	2.01	-	2.01	-	2.01	-	2.01
Ni (1) – C(1)	2.468	2.395	2.473	2.470	3.015	2.876	3.008	2.975
Ni (1) – C(2)	2.112	2.116	2.118	2.106	2.307	2.241	2.274	2.263
Ni (1) – C(3)	2.112	2.116	2.118	2.106	2.307	2.241	2.274	2.263
Ni (1) – C(4)	2.468	2.395	2.473	2.470	3.015	2.876	3.008	2.975
Ni (1) – C(5)	2.850	2.748	2.788	2.836	3.650	3.454	3.660	3.599
Ni (1) – C(6)	2.850	2.748	2.788	2.836	3.650	3.454	3.660	3.599
Ni (1) – C'(1)	2.603	2.536	2.473	2.470	2.922	3.011	3.008	2.975
Ni (1) – C'(2)	2.089	2.131	2.118	2.106	2.258	2.293	2.274	2.263
Ni (1) – C'(3)	2.089	2.131	2.118	2.106	2.258	2.293	2.274	2.263
Ni (1) – C'(4)	2.603	2.536	2.473	2.470	2.922	3.011	3.008	2.975
Ni (1) – C'(5)	3.085	2.979	2.788	2.836	3.534	3.626	3.660	3.599
Ni (1) – C'(6)	3.085	2.979	2.788	2.836	3.534	3.626	3.660	3.599
Ni (2) – C(5)	2.163	2.188	2.529	2.439	2.068	3.484	2.317	2.339
Ni (2) – C(6)	2.163	2.188	2.529	2.439	2.068	3.484	2.317	2.339
Ni (2) – N(1)	2.432	2.441	2.619	2.448	2.557	2.930	2.383	2.286
Ni (2) – N(2)	2.432	2.441	2.619	2.448	2.557	2.930	2.383	2.286
Ni (2) – C(7)	2.620	2.607	2.529	2.439	2.957	2.130	2.317	2.339
Ni (2) – C(8)	2.620	2.607	2.529	2.439	2.957	2.130	2.317	2.339
Ni (2) – C'(5)	2.100	2.098	2.529	2.439	2.074	3.369	2.317	2.339
Ni (2) – C'(6)	2.100	2.098	2.529	2.439	2.074	3.369	2.317	2.339
Ni (2) – N'(1)	2.615	2.567	2.619	2.448	2.489	2.861	2.383	2.286
Ni (2) – N'(2)	2.615	2.567	2.619	2.448	2.489	2.861	2.383	2.286
Ni (2) – C'(7)	2.947	2.891	2.529	2.439	2.851	2.119	2.317	2.339
Ni (2) – C'(8)	2.947	2.891	2.529	2.439	2.851	2.119	2.317	2.339
Ni (3) – C(7)	3.193	3.129	2.788	2.836	3.512	3.615	3.660	3.599
Ni (3) – C(8)	3.193	3.129	2.788	2.836	3.512	3.615	3.660	3.599
Ni (3) – C(9)	2.677	2.635	2.473	2.470	2.917	2.971	3.008	2.975
Ni (3) – C(10)	2.076	2.118	2.118	2.106	2.260	2.268	2.274	2.263
Ni (3) – C(11)	2.076	2.118	2.118	2.106	2.260	2.268	2.274	2.263
Ni (3) – C(12)	2.677	2.635	2.473	2.470	2.917	2.971	3.008	2.975
Ni (3) – C'(7)	3.017	2.817	2.788	2.836	3.668	3.517	3.660	3.599
Ni (3) – C'(8)	3.017	2.817	2.788	2.836	3.668	3.517	3.660	3.599
Ni (3) – C'(9)	2.594	2.431	2.473	2.470	3.051	2.927	3.008	2.975
Ni (3) – C'(10)	2.135	2.110	2.118	2.106	2.329	2.288	2.274	2.263
Ni (3) – C'(11)	2.135	2.110	2.118	2.106	2.329	2.288	2.274	2.263
Ni (3) – C'(12)	2.594	2.431	2.473	2.470	3.051	2.927	3.008	2.975
Ni (1) – Ni (2)	2.672	2.557	2.799	3.024	3.294	5.520	4.216	4.151
Ni (2) – Ni (3)	4.028	3.839	2.799	3.024	4.876	2.507	4.216	4.151

Tableau-17: les paramètres géométriques pour les complexes [(V)₂Ti(Phz)₂] et [(V)₂Ti(CO)₂(Phz)₂]

Symétrie et hapticité	[(V) ₂ Ti(Phz) ₂]				[(V) ₂ Ti(CO) ₂ (Phz) ₂]			
	C _s	D _{2h}	C _s		C _s	D _{2h}	C _s	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	18.05	0.00	30.18	12.54	0.00	4.84	11.09	5.02
Homo – Lumo	0.20	-	0.12	-	0.51	-	0.40	-
S ² (Contamination)	-	2.47	-	2.38	-	2.30	-	2.26
V(1)–C(1)	2.297	2.297	2.279	2.284	2.351	2.392	2.301	2.311
V(1)–C(2)	2.323	2.297	2.320	2.292	2.277	2.285	2.255	2.262
V(1)–C(3)	2.323	2.297	2.320	2.292	2.277	2.285	2.255	2.262
V(1)–C(4)	2.297	2.297	2.279	2.284	2.351	2.392	2.301	2.311
V(1)–C(5)	2.413	2.429	2.369	2.433	2.786	2.836	2.741	2.768
V(1)–C(6)	2.413	2.429	2.369	2.433	2.786	2.836	2.741	2.768
V(1)–C'(1)	2.297	2.297	2.279	2.284	2.351	2.392	2.301	2.311
V(1)–C'(2)	2.323	2.297	2.320	2.292	2.277	2.285	2.255	2.262
V(1)–C'(3)	2.323	2.297	2.320	2.292	2.277	2.285	2.255	2.262
V(1)–C'(4)	2.297	2.297	2.279	2.284	2.351	2.392	2.301	2.311
V(1)–C'(5)	2.413	2.429	2.369	2.433	2.786	2.836	2.741	2.768
V(1)–C'(6)	2.413	2.429	2.369	2.433	2.786	2.836	2.741	2.768
Ti(2)–C(5)/ V(2)–C(5)	2.345	2.347	2.324	2.381	2.308	2.307	2.313	2.268
Ti(2)–C(6)/ V(2)–C(6)	2.345	2.347	2.324	2.381	2.308	2.307	2.313	2.268
Ti(2)–N(1)/ V(2)–N(1)	2.253	2.274	2.239	2.230	2.257	2.288	2.240	2.239
Ti(2)–N(2)/ V(2)–N(2)	2.253	2.274	2.239	2.230	2.257	2.288	2.240	2.239
Ti(2)–C(7)/ V(2)–C(7)	2.345	2.347	2.324	2.268	2.308	2.307	2.243	2.273
Ti(2)–C(8)/ V(2)–C(8)	2.345	2.347	2.324	2.268	2.308	2.307	2.243	2.273
Ti(2)–C'(5)/ V(2)–C'(5)	2.345	2.347	2.324	2.381	2.308	2.307	2.313	2.268
Ti(2)–C'(6)/ V(2)–C'(6)	2.345	2.347	2.324	2.381	2.308	2.307	2.313	2.268
Ti(2)–N'(1)/ V(2)–N'(1)	2.253	2.274	2.239	2.230	2.257	2.288	2.240	2.239
Ti(2)–N'(2)/ V(2)–N'(2)	2.253	2.274	2.239	2.230	2.257	2.288	2.240	2.239
Ti(2)–C'(7)/ V(2)–C'(7)	2.345	2.347	2.324	2.268	2.308	2.307	2.243	2.273
Ti(2)–C'(8)/ V(2)–C'(8)	2.345	2.347	2.324	2.268	2.308	2.307	2.243	2.273
V(3)–C(7)/Ti(3)–C(7)	2.413	2.429	2.455	2.438	2.786	2.836	2.829	2.797
V(3)–C(8)/Ti(3)–C(8)	2.413	2.429	2.455	2.438	2.786	2.836	2.829	2.797
V(3)–C(9)/Ti(3)–C(9)	2.297	2.297	2.357	2.362	2.351	2.392	2.464	2.489
V(3)–C(10)/Ti(3)–C(10)	2.323	2.297	2.412	2.411	2.277	2.285	2.371	2.397
V(3)–C(11)/Ti(3)–C(11)	2.323	2.297	2.412	2.411	2.277	2.285	2.371	2.397
V(3)–C(12)/Ti(3)–C(12)	2.297	2.297	2.357	2.362	2.351	2.392	2.464	2.489
V(3)–C'(7)/Ti(3)–C'(7)	2.413	2.429	2.455	2.438	2.786	2.836	2.829	2.797
V(3)–C'(8)/Ti(3)–C'(8)	2.413	2.429	2.455	2.438	2.786	2.836	2.829	2.797
V(3)–C'(9)/Ti(3)–C'(9)	2.297	2.297	2.357	2.362	2.351	2.392	2.464	2.489
V(3)–C'(10)/Ti(3)–C'(10)	2.323	2.297	2.412	2.411	2.277	2.285	2.371	2.397
V(3)–C'(11)/Ti(3)–C'(11)	2.323	2.297	2.412	2.411	2.277	2.285	2.371	2.397
V(3)–C'(12)/Ti(3)–C'(12)	2.297	2.297	2.357	2.362	2.351	2.392	2.464	2.489
V(1)–Ti(2)/V(1)–V(2)	2.515	2.536	2.507	2.746	3.144	3.203	3.373	3.269
Ti(2)–V(3)/V(2)–Ti(3)	2.515	2.536	2.555	2.419	3.144	3.203	2.959	3.068

Tableau-18: les paramètres géométriques pour les complexes [(V)₂Cr(Phz)₂] et [(V)₂Cr(CO)₂(Phz)₂]

Symétrie et hapticité	[(V) ₂ Cr(Phz) ₂]				[(V) ₂ Cr(CO) ₂ (Phz) ₂]			
	C _s	D _{2h}	C _{2v}		C _s	D _{2h}	C _{2v}	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	35.42	6.20	0.00	2.60	19.46	7.67	12.13	0.00
Homo – Lumo	0.42	-	0.43	-	0.18	-	0.05	-
S ² (Contamination)	-	3.22	-	2.04	-	2.08	-	2.05
V(1)–C(1)	2.286	2.287	2.308	2.306	2.316	2.314	2.362	2.329
V(1)–C(2)	2.305	2.304	2.316	2.312	2.287	2.265	2.271	2.275
V(1)–C(3)	2.305	2.304	2.316	2.312	2.287	2.265	2.271	2.275
V(1)–C(4)	2.286	2.287	2.308	2.306	2.316	2.314	2.362	2.329
V(1)–C(5)	2.399	2.403	2.426	2.438	2.715	2.729	2.845	2.746
V(1)–C(6)	2.399	2.403	2.426	2.438	2.715	2.729	2.845	2.746
V(1)–C'(1)	2.286	2.287	2.308	2.306	2.316	2.314	2.362	2.329
V(1)–C'(2)	2.305	2.304	2.316	2.312	2.287	2.265	2.271	2.275
V(1)–C'(3)	2.305	2.304	2.316	2.312	2.287	2.265	2.271	2.275
V(1)–C'(4)	2.286	2.287	2.308	2.306	2.316	2.314	2.362	2.329
V(1)–C'(5)	2.399	2.403	2.426	2.438	2.715	2.729	2.845	2.746
V(1)–C'(6)	2.399	2.403	2.426	2.438	2.715	2.729	2.845	2.746
Cr(2)–C(5)/ V(2)–C(5)	2.293	2.295	2.218	2.250	2.212	2.221	2.221	2.259
Cr(2)–C(6)/ V(2)–C(6)	2.293	2.295	2.218	2.250	2.212	2.221	2.221	2.259
Cr(2)–N(1)/ V(2)–N(1)	2.194	2.202	2.187	2.246	2.211	2.178	2.224	2.233
Cr(2)–N(2)/ V(2)–N(2)	2.194	2.202	2.187	2.246	2.211	2.178	2.224	2.233
Cr(2)–C(7)/ V(2)–C(7)	2.293	2.295	2.426	2.392	2.212	2.221	2.196	2.217
Cr(2)–C(8)/ V(2)–C(8)	2.293	2.295	2.426	2.392	2.212	2.221	2.196	2.217
Cr(2)–C'(5)/ V(2)–C'(5)	2.293	2.295	2.218	2.250	2.212	2.221	2.221	2.259
Cr(2)–C'(6)/ V(2)–C'(6)	2.293	2.295	2.218	2.250	2.212	2.221	2.221	2.259
Cr(2)–N'(1)/ V(2)–N'(1)	2.194	2.202	2.187	2.246	2.211	2.178	2.224	2.233
Cr(2)–N'(2)/ V(2)–N'(2)	2.194	2.202	2.187	2.246	2.211	2.178	2.224	2.233
Cr(2)–C'(7)/ V(2)–C'(7)	2.293	2.295	2.426	2.392	2.212	2.221	2.196	2.217
Cr(2)–C'(8)/ V(2)–C'(8)	2.293	2.295	2.426	2.392	2.212	2.221	2.196	2.217
V(3)–C(7)/Cr(3)–C(7)	2.399	2.403	2.303	2.338	2.715	2.729	2.777	2.792
V(3)–C(8)/Cr(3)–C(8)	2.399	2.403	2.303	2.338	2.715	2.729	2.777	2.792
V(3)–C(9)/Cr(3)–C(9)	2.286	2.287	2.214	2.213	2.316	2.314	2.257	2.288
V(3)–C(10)/Cr(3)–C(10)	2.305	2.304	2.164	2.165	2.287	2.265	2.203	2.216
V(3)–C(11)/Cr(3)–C(11)	2.305	2.304	2.164	2.165	2.287	2.265	2.203	2.216
V(3)–C(12)/Cr(3)–C(12)	2.286	2.287	2.214	2.213	2.316	2.314	2.257	2.288
V(3)–C'(7)/Cr(3)–C'(7)	2.399	2.403	2.303	2.338	2.715	2.729	2.777	2.792
V(3)–C'(8)/Cr(3)–C'(8)	2.399	2.403	2.303	2.338	2.715	2.729	2.777	2.792
V(3)–C'(9)/Cr(3)–C'(9)	2.286	2.287	2.214	2.213	2.316	2.314	2.257	2.288
V(3)–C'(10)/Cr(3)–C'(10)	2.305	2.304	2.164	2.165	2.287	2.265	2.203	2.216
V(3)–C'(11)/Cr(3)–C'(11)	2.305	2.304	2.164	2.165	2.287	2.265	2.203	2.216
V(3)–C'(12)/Cr(3)–C'(12)	2.286	2.287	2.214	2.213	2.316	2.314	2.257	2.288
V(1)–Cr(2)/V(1)–V(2)	2.569	2.568	2.264	2.374	3.127	3.168	3.186	3.154
Cr(2)–V(3)/V(2)–Cr(3)	2.569	2.568	2.744	2.659	3.127	3.168	3.354	3.219

Tableau-19: les paramètres géométriques pour les complexes [(Mn)₂Cr(Phz)₂] et [(Mn)₂Cr(CO)₂(Phz)₂]

Symétrie et hapticité	[(Mn) ₂ Cr(Phz) ₂]				[(Mn) ₂ Cr(CO) ₂ (Phz) ₂]			
	C _s	D _{2h}	C _s		C _s	D _{2h}	C _s	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	13.28	0.00	20.13	9.66	8.90	12.10	5.21	0.00
Homo – Lumo	0.02	-	0.02	-	0.57	-	0.44	-
S ² (Contamination)	-	2.14	-	2.09	-	2.63	-	2.13
Mn(1)–C(1)	2.184	2.186	2.177	2.177	2.394	2.423	2.461	2.420
Mn(1)–C(2)	2.141	2.123	2.131	2.116	2.156	2.200	2.134	2.179
Mn(1)–C(3)	2.141	2.123	2.131	2.116	2.156	2.200	2.134	2.179
Mn(1)–C(4)	2.184	2.186	2.177	2.177	2.394	2.423	2.461	2.420
Mn(1)–C(5)	2.405	2.405	2.385	2.381	2.873	2.890	2.917	2.985
Mn(1)–C(6)	2.405	2.405	2.385	2.381	2.873	2.890	2.917	2.985
Mn(1)–C'(1)	2.184	2.186	2.177	2.177	2.394	2.423	2.461	2.420
Mn(1)–C'(2)	2.141	2.123	2.131	2.116	2.156	2.200	2.134	2.179
Mn(1)–C'(3)	2.141	2.123	2.131	2.116	2.156	2.200	2.134	2.179
Mn(1)–C'(4)	2.184	2.186	2.177	2.177	2.394	2.423	2.461	2.420
Mn(1)–C'(5)	2.405	2.405	2.385	2.381	2.873	2.890	2.917	2.985
Mn(1)–C'(6)	2.405	2.405	2.385	2.381	2.873	2.890	2.917	2.985
Cr(2)–C(5)/ Mn(2)–C(5)	2.266	2.271	2.257	2.257	2.198	2.203	2.251	2.182
Cr(2)–C(6)/ Mn(2)–C(6)	2.266	2.271	2.257	2.257	2.198	2.203	2.251	2.182
Cr(2)–N(1)/ Mn(2)–N(1)	2.258	2.201	2.208	2.181	2.223	2.212	2.191	2.165
Cr(2)–N(2)/ Mn(2)–N(2)	2.258	2.201	2.208	2.181	2.223	2.212	2.191	2.165
Cr(2)–C(7)/ Mn(2)–C(7)	2.266	2.271	2.269	2.255	2.198	2.203	2.109	2.109
Cr(2)–C(8)/ Mn(2)–C(8)	2.266	2.271	2.269	2.255	2.198	2.203	2.109	2.109
Cr(2)–C'(5)/ Mn(2)–C'(5)	2.266	2.271	2.257	2.257	2.198	2.203	2.251	2.182
Cr(2)–C'(6)/ Mn(2)–C'(6)	2.266	2.271	2.257	2.257	2.198	2.203	2.251	2.182
Cr(2)–N'(1)/ Mn(2)–N'(1)	2.258	2.201	2.208	2.181	2.223	2.212	2.191	2.165
Cr(2)–N'(2)/ Mn(2)–N'(2)	2.258	2.201	2.208	2.181	2.223	2.212	2.191	2.165
Cr(2)–C'(7)/ Mn(2)–C'(7)	2.266	2.271	2.269	2.255	2.198	2.203	2.109	2.109
Cr(2)–C'(8)/ Mn(2)–C'(8)	2.266	2.271	2.269	2.255	2.198	2.203	2.109	2.109
Mn(3)–C(7)/Cr(3)–C(7)	2.405	2.405	2.356	2.377	2.873	2.890	2.766	2.755
Mn(3)–C(8)/Cr(3)–C(8)	2.405	2.405	2.356	2.377	2.873	2.890	2.766	2.755
Mn(3)–C(9)/Cr(3)–C(9)	2.184	2.186	2.236	2.227	2.394	2.423	2.264	2.260
Mn(3)–C(10)/Cr(3)–C(10)	2.141	2.123	2.236	2.186	2.156	2.200	2.191	2.202
Mn(3)–C(11)/Cr(3)–C(11)	2.141	2.123	2.236	2.186	2.156	2.200	2.191	2.202
Mn(3)–C(12)/Cr(3)–C(12)	2.184	2.186	2.236	2.227	2.394	2.423	2.264	2.260
Mn(3)–C'(7)/Cr(3)–C'(7)	2.405	2.405	2.356	2.377	2.873	2.890	2.766	2.755
Mn(3)–C'(8)/Cr(3)–C'(8)	2.405	2.405	2.356	2.377	2.873	2.890	2.766	2.755
Mn(3)–C'(9)/Cr(3)–C'(9)	2.184	2.186	2.236	2.227	2.394	2.423	2.264	2.260
Mn(3)–C'(10)/Cr(3)–C'(10)	2.141	2.123	2.236	2.186	2.156	2.200	2.191	2.202
Mn(3)–C'(11)/Cr(3)–C'(11)	2.141	2.123	2.236	2.186	2.156	2.200	2.191	2.202
Mn(3)–C'(12)/Cr(3)–C'(12)	2.184	2.186	2.236	2.227	2.394	2.423	2.264	2.260
Mn(1)–Cr(2)/Mn(1)–Mn(2)	2.600	2.628	2.620	2.632	3.338	3.367	3.439	3.616
Cr(2)–Mn(3)/Mn(2)–Cr(3)	2.600	2.628	2.503	2.566	3.338	3.367	3.213	3.193

Tableau-20: les paramètres géométriques pour les complexes [(Co)₂Fe(Phz)₂] et [(Co)₂Fe (CO)₂(Phz)₂]

Symétrie et hapticité	[(Co) ₂ Fe(Phz) ₂]				[(Co) ₂ Fe (CO) ₂ (Phz) ₂]	
	C _s	D _{2h}	C _s	C _{2v}	C _s	C _s
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	14.73	14.89	8.44	0.00	7.51	0.0
Homo – Lumo	0.30	-	0.14	-	0.25	-
S ² (Contamination)	-	3.50	-	2.53	-	3.22
Co(1)–C(1)	2.315	2.335	2.327	2.274	2.807	2.824
Co(1)–C(2)	2.050	2.081	2.050	2.095	2.189	2.209
Co(1)–C(3)	2.050	2.081	2.050	2.095	2.234	2.262
Co(1)–C(4)	2.315	2.335	2.327	2.274	2.847	2.952
Co(1)–C(5)	2.566	2.622	2.603	2.603	3.403	3.507
Co(1)–C(6)	2.566	2.622	2.603	2.603	3.364	3.411
Co(1)–C'(1)	2.315	2.335	2.327	2.274	2.873	2.925
Co(1)–C'(2)	2.050	2.081	2.050	2.095	2.256	2.315
Co(1)–C'(3)	2.050	2.081	2.050	2.095	2.043	2.100
Co(1)–C'(4)	2.315	2.335	2.327	2.274	2.371	2.482
Co(1)–C'(5)	2.566	2.622	2.603	2.603	3.107	3.171
Co(1)–C'(6)	2.566	2.622	2.603	2.603	3.312	3.350
Fe(2)–C(5)/ Co(2)–C(5)	2.291	2.352	2.218	2.176	2.585	2.580
Fe(2)–C(6)/ Co(2)–C(6)	2.291	2.352	2.218	2.176	2.298	2.238
Fe(2)–N(1)/ Co(2)–N(1)	2.269	2.351	2.355	2.374	2.072	2.011
Fe(2)–N(2)/ Co(2)–N(2)	2.269	2.351	2.377	2.374	2.731	2.787
Fe(2)–C(7)/ Co(2)–C(7)	2.291	2.352	2.377	2.429	2.298	2.238
Fe(2)–C(8)/ Co(2)–C(8)	2.291	2.352	2.355	2.429	2.585	2.580
Fe(2)–C'(5)/ Co(2)–C'(5)	2.291	2.352	2.218	2.176	2.135	2.197
Fe(2)–C'(6)/ Co(2)–C'(6)	2.291	2.352	2.218	2.176	2.120	2.207
Fe(2)–N'(1)/ Co(2)–N'(1)	2.269	2.351	2.355	2.374	2.053	2.070
Fe(2)–N'(2)/ Co(2)–N'(2)	2.269	2.351	2.377	2.374	2.107	2.180
Fe(2)–C'(7)/ Co(2)–C'(7)	2.291	2.352	2.377	2.429	2.135	2.207
Fe(2)–C'(8)/ Co(2)–C'(8)	2.291	2.352	2.355	2.429	2.120	2.197
Co(3)–C(7)/Fe(3)–C(7)	2.566	2.622	2.467	2.464	3.364	3.411
Co(3)–C(8)/Fe(3)–C(8)	2.566	2.622	2.467	2.464	3.403	3.507
Co(3)–C(9)/Fe(3)–C(9)	2.315	2.335	2.204	2.226	2.847	2.952
Co(3)–C(10)/Fe(3)–C(10)	2.050	2.081	2.067	2.083	2.234	2.262
Co(3)–C(11)/Fe(3)–C(11)	2.050	2.081	2.067	2.083	2.189	2.209
Co(3)–C(12)/Fe(3)–C(12)	2.315	2.335	2.204	2.226	2.807	2.824
Co(3)–C'(7)/Fe(3)–C'(7)	2.566	2.622	2.467	2.464	3.312	3.350
Co(3)–C'(8)/Fe(3)–C'(8)	2.566	2.622	2.467	2.464	3.107	3.171
Co(3)–C'(9)/Fe(3)–C'(9)	2.315	2.335	2.204	2.226	2.371	2.482
Co(3)–C'(10)/Fe(3)–C'(10)	2.050	2.081	2.067	2.083	2.043	2.100
Co(3)–C'(11)/Fe(3)–C'(11)	2.050	2.081	2.067	2.083	2.256	2.315
Co(3)–C'(12)/Fe(3)–C'(12)	2.315	2.335	2.204	2.226	2.873	2.925
Co(1)–Fe(2)/Co(1)–Co(2)	2.811	2.830	2.693	2.632	3.832	3.889
Fe(2)–Co(3)/Co(2)–Fe(3)	2.811	2.830	2.786	2.858	3.832	3.889

Tableau-21: les paramètres géométriques pour les complexes [(Mn)₂Fe(Phz)₂] et [(Mn)₂Fe(CO)₂(Phz)₂]

Symétrie et hapticité	[(Mn) ₂ Fe(Phz) ₂]				[(Mn) ₂ Fe(CO) ₂ (Phz) ₂]	
	C _{2v}		D _{2h}		D _{2h}	C _s
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 1	S = 1
Energie relative (eV)	6.91	0.00	4.84	1.47	-352.454	-352.445
Homo – Lumo	0.61	-	0.73	-	-	-
S ² (Contamination)	-	2.23	-	3.85	2.15	2.12
Mn(1)–C(1)	2.175	2.183	2.168	2.199	2.403	2.284
Mn(1)–C(2)	2.109	2.118	2.115	2.118	2.144	2.146
Mn(1)–C(3)	2.109	2.118	2.115	2.118	2.144	2.146
Mn(1)–C(4)	2.175	2.183	2.168	2.199	2.403	2.284
Mn(1)–C(5)	2.352	2.397	2.347	2.439	2.907	2.911
Mn(1)–C(6)	2.352	2.397	2.347	2.439	2.907	2.911
Mn(1)–C'(1)	2.175	2.183	2.168	2.199	2.403	2.284
Mn(1)–C'(2)	2.109	2.118	2.115	2.118	2.144	2.146
Mn(1)–C'(3)	2.109	2.118	2.115	2.118	2.144	2.146
Mn(1)–C'(4)	2.175	2.183	2.168	2.199	2.403	2.284
Mn(1)–C'(5)	2.352	2.397	2.347	2.439	2.907	2.911
Mn(1)–C'(6)	2.352	2.397	2.347	2.439	2.907	2.911
Fe(2)–C(5)/ Mn(2)–C(5)	2.244	2.311	2.297	2.358	2.197	2.101
Fe(2)–C(6)/ Mn(2)–C(6)	2.244	2.311	2.297	2.358	2.197	2.101
Fe(2)–N(1)/ Mn(2)–N(1)	2.165	2.332	2.208	2.355	2.261	2.163
Fe(2)–N(2)/ Mn(2)–N(2)	2.165	2.332	2.208	2.355	2.261	2.163
Fe(2)–C(7)/ Mn(2)–C(7)	2.231	2.285	2.156	2.357	2.197	2.182
Fe(2)–C(8)/ Mn(2)–C(8)	2.231	2.285	2.156	2.357	2.197	2.182
Fe(2)–C'(5)/ Mn(2)–C'(5)	2.244	2.311	2.297	2.358	2.197	2.101
Fe(2)–C'(6)/ Mn(2)–C'(6)	2.244	2.311	2.297	2.358	2.197	2.101
Fe(2)–N'(1)/ Mn(2)–N'(1)	2.165	2.332	2.208	2.355	2.261	2.163
Fe(2)–N'(2)/ Mn(2)–N'(2)	2.165	2.332	2.208	2.355	2.261	2.163
Fe(2)–C'(7)/ Mn(2)–C'(7)	2.231	2.285	2.156	2.357	2.197	2.182
Fe(2)–C'(8)/ Mn(2)–C'(8)	2.231	2.285	2.156	2.357	2.197	2.182
Mn(3)–C(7)/ Fe(3)–C(7)	2.362	2.427	2.491	2.524	2.907	3.100
Mn(3)–C(8)/ Fe(3)–C(8)	2.362	2.427	2.491	2.524	2.907	3.100
Mn(3)–C(9)/ Fe(3)–C(9)	2.174	2.188	2.131	2.297	2.403	2.555
Mn(3)–C(10)/ Fe(3)–C(10)	2.117	2.131	2.086	2.142	2.144	2.141
Mn(3)–C(11)/ Fe(3)–C(11)	2.117	2.131	2.086	2.142	2.144	2.141
Mn(3)–C(12)/ Fe(3)–C(12)	2.174	2.188	2.131	2.297	2.403	2.555
Mn(3)–C'(7)/ Fe(3)–C'(7)	2.362	2.427	2.491	2.524	2.907	3.100
Mn(3)–C'(8)/ Fe(3)–C'(8)	2.362	2.427	2.491	2.524	2.907	3.100
Mn(3)–C'(9)/ Fe(3)–C'(9)	2.174	2.188	2.131	2.297	2.403	2.555
Mn(3)–C'(10)/ Fe(3)–C'(10)	2.117	2.131	2.086	2.142	2.144	2.141
Mn(3)–C'(11)/ Fe(3)–C'(11)	2.117	2.131	2.086	2.142	2.144	2.141
Mn(3)–C'(12)/ Fe(3)–C'(12)	2.174	2.188	2.131	2.297	2.403	2.555
Mn(1)–Fe(2)/ Mn(1)–Mn(2)	2.590	2.555	2.708	2.579	3.384	3.503
Fe(2)–Mn(3)/ Mn(2)–Fe(3)	2.595	2.557	2.666	2.608	3.384	3.654

Tableau-22: les paramètres géométriques pour les complexes $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$ et $[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$

Symétrie et hapticité	$[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{Phz})_2]$						$[(\text{Co})_2\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$			
	C_s		D_{2h}		C_s	C_{2v}	D_{2h}		C_s	
Etat de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Energie relative (eV)	11.8	4.63	13.5	6.54	17.20	0.0	31.91	20.0	0.0	20.11
Homo – Lumo	0.03	-	0.41	-	0.0	-	0.26	-	0.42	-
S^2 (Contamination)	-	2.21	-	2.03	-	2.85	-	2.07	-	2.07
Co(1)–C(1)	2.226	2.240	2.311	2.292	2.286	2.274	2.719	2.760	2.226	2.761
Co(1)–C(2)	2.112	2.157	2.100	2.079	2.102	2.102	2.169	2.183	2.112	2.184
Co(1)–C(3)	2.112	2.157	2.100	2.079	2.102	2.102	2.169	2.183	2.112	2.184
Co(1)–C(4)	2.226	2.240	2.311	2.292	2.286	2.274	2.719	2.760	2.226	2.761
Co(1)–C(5)	2.399	2.335	2.645	2.619	2.600	2.573	3.316	3.321	2.399	3.322
Co(1)–C(6)	2.399	2.335	2.645	2.619	2.600	2.573	3.316	3.321	2.399	3.322
Co(1)–C'(1)	2.410	2.489	2.311	2.292	2.286	2.274	2.719	2.760	2.410	2.759
Co(1)–C'(2)	2.075	2.141	2.100	2.079	2.102	2.102	2.169	2.183	2.075	2.183
Co(1)–C'(3)	2.075	2.141	2.100	2.079	2.102	2.102	2.169	2.183	2.075	2.183
Co(1)–C'(4)	2.410	2.489	2.311	2.292	2.286	2.274	2.719	2.760	2.410	2.759
Co(1)–C'(5)	2.990	2.999	2.645	2.619	2.600	2.573	3.316	3.321	2.990	3.319
Co(1)–C'(6)	2.990	2.999	2.645	2.619	2.600	2.573	3.316	3.321	2.990	3.319
Ni(2)–C(5)/ Co(2)–C(5)	2.514	2.491	2.428	2.375	2.508	2.420	2.291	2.308	2.514	2.309
Ni(2)–C(6)/ Co(2)–C(6)	2.514	2.491	2.428	2.375	2.508	2.420	2.291	2.308	2.514	2.309
Ni(2)–N(1)/ Co(2)–N(1)	2.489	2.465	2.463	2.476	2.337	2.370	2.262	2.305	2.489	2.305
Ni(2)–N(2)/ Co(2)–N(2)	2.489	2.465	2.463	2.476	2.337	2.370	2.262	2.305	2.489	2.305
Ni(2)–C(7)/ Co(2)–C(7)	2.196	2.203	2.428	2.375	2.248	2.280	2.291	2.308	2.196	2.308
Ni(2)–C(8)/ Co(2)–C(8)	2.196	2.203	2.428	2.375	2.248	2.280	2.291	2.308	2.196	2.308
Ni(2)–C'(5)/ Co(2)–C'(5)	2.025	2.036	2.428	2.375	2.508	2.420	2.291	2.308	2.025	2.310
Ni(2)–C'(6)/ Co(2)–C'(6)	2.025	2.036	2.428	2.375	2.508	2.420	2.291	2.308	2.025	2.310
Ni(2)–N'(1)/ Co(2)–N'(1)	2.668	2.671	2.463	2.476	2.337	2.370	2.262	2.305	2.668	2.304
Ni(2)–N'(2)/ Co(2)–N'(2)	2.668	2.671	2.463	2.476	2.337	2.370	2.262	2.305	2.668	2.304
Ni(2)–C'(7)/ Co(2)–C'(7)	3.059	3.078	2.428	2.375	2.248	2.280	2.291	2.308	3.059	2.309
Ni(2)–C'(8)/ Co(2)–C'(8)	3.059	3.078	2.428	2.375	2.248	2.280	2.291	2.308	3.059	2.309
Co(3)–C(7)/Ni(3)–C(7)	3.787	3.888	2.645	2.619	2.875	2.869	3.316	3.321	3.787	3.325
Co(3)–C(8)/Ni(3)–C(8)	3.787	3.888	2.645	2.619	2.875	2.869	3.316	3.321	3.787	3.325
Co(3)–C(9)/Ni(3)–C(9)	3.059	3.153	2.311	2.292	2.490	2.482	2.719	2.760	3.059	2.765
Co(3)–C(10)/Ni(3)–C(10)	2.127	2.205	2.100	2.079	2.097	2.085	2.169	2.183	2.127	2.185
Co(3)–C(11)/Ni(3)–C(11)	2.127	2.205	2.100	2.079	2.097	2.085	2.169	2.183	2.127	2.185
Co(3)–C(12)/Ni(3)–C(12)	3.059	3.153	2.311	2.292	2.490	2.482	2.719	2.760	3.059	2.765
Co(3)–C'(7)/Ni(3)–C'(7)	2.443	2.512	2.645	2.619	2.875	2.869	3.316	3.321	2.443	3.315
Co(3)–C'(8)/Ni(3)–C'(8)	2.443	2.512	2.645	2.619	2.875	2.869	3.316	3.321	2.443	3.315
Co(3)–C'(9)/Ni(3)–C'(9)	2.156	2.218	2.311	2.292	2.490	2.482	2.719	2.760	2.156	2.754
Co(3)–C'(10)/Ni(3)–C'(10)	2.073	2.096	2.100	2.079	2.097	2.085	2.169	2.183	2.073	2.180
Co(3)–C'(11)/Ni(3)–C'(11)	2.073	2.096	2.100	2.079	2.097	2.085	2.169	2.183	2.073	2.180
Co(3)–C'(12)/Ni(3)–C'(12)	2.156	2.218	2.311	2.292	2.490	2.482	2.719	2.760	2.156	2.754
Co(1)–Ni(2)/Co(1)–Co(2)	2.490	2.459	2.722	2.753	2.987	2.949	3.839	3.826	2.490	3.824
Ni(2)–Co(3)/Co(2)–Ni(3)	3.786	3.910	2.722	2.753	2.987	2.991	3.839	3.826	3.786	3.825

Résumé:

Les travaux décrits dans cette thèse rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique, la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques des complexes organométalliques mononucléaires, binucléaires et trinucléaires homogènes et hétérogènes avec différentes niveaux de calculs théoriques à l'aide de logiciel ADF.

Le manuscrit est divisé en quatre parties;

La première est une introduction à l'histoire de la chimie organométallique sans oublier de faire appel au décompte électronique dans les complexes de métaux de transition

La deuxième partie aborde l'étude des complexes de ligand phénazine, ayant des formules générales $[M(\text{Phz})_2]$ et $[ML_2(\text{Phz})_2]$, dont $M = \text{Ti, Cr, Fe et Ni}$; $L = \text{CO et PH}_3$; $\text{Phz} = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 =$ ligand phénazine, on fait l'objet d'une analyse théorique, les structures ont été étudiés avec quatre configurations C_{2v} , D_{2h} , C_2 et C_{2h} . La complexation mononucléaire de phénazine se produit soit sur le cycle C6 ou bien sur le cycle C4N2 avec des modes de coordination variant de η^2 à η^6 . La troisième partie est réservée à l'étude structurale d'une série de calculs en méthode DFT sur une série de complexes hypothétiques de type $[M(\text{Phz})]_2$ avec les configurations C_{2v} , D_{2h} , C_s et C_{2h} , cette complexation bi-nucléaire de phénazine se produit sur les deux cycles C6 ou sur les cycles C6 et C4N2, les modes de coordination (η^6, η^4) et (η^6, η^6) donnant lieu des comptes électroniques favorables.

Cette étude a montré que la communication dépend de la liaison avec les ligands et de la nature des centres métalliques et leur état d'oxydation des ligands attachés.

Enfin la dernière partie aborde l'étude des complexes trimétalliques du ligand phénazine homogènes de type $[M_3(\text{Phz})_2]$ et hétérogène de formule générale $[MM'_2(\text{Phz})_2]$ pour les complexes non substitués et pour les substitués $[MM'_2L_2(\text{Phz})_2]$, dont les ligands auxiliaires $L = \text{CO et PH}_3$, on fait l'objet d'une analyse théorique, ces complexes favorisent la configuration D_{2h} à l'exception des complexes de Nickel qui favorisent la symétrie C_s dérivé de D_{2h} .

Mots clés: fonctionnelle de la densité- orbitales moléculaires- structures électronique-complexes sandwiches.

Abstract :

The work presented in this thesis reports a DFT method study of the electronic structure, molecular structure and physic-chemical properties of homogeneous and heterogeneous mononuclear, binuclear and tri-nuclear organometallic complexes with different levels of theoretical calculations using ADF program.

The manuscript is divided into four parts;

The first is an introduction to the history of organometallic chemistry without forgetting the use of electronic counting in transition metal complexes.

The second part deals with the study of phenazine ligand complexes, having general formulas $[M(\text{phz})_2]$ and $[ML_2(\text{phz})_2]$ of which $M = \text{Ti, Cr, Fe and Ni}$; $L = \text{CO and PH}_3$; $\text{Phz} = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 = \text{phenazine ligand}$, is the subject of a theoretical analysis, the structures were studied with four configurations C_{2v} , D_{2h} , C_2 and C_{2h} .

The mononuclear complexation of phenazine occurs either on the C_6 cycle or on the C_{4N2} cycle with coordination modes varying from η^2 to η^6 . The third part is reserved for the structural study of a series of calculations in DFT method on a series of hypothetical complexes of type $[M(\text{phz})]_2$ with the C_{2v} , D_{2h} , C_s and C_{2h} configurations, this binuclear complexation of phenazine occurs on the two cycles C_6 or on the cycles C_6 and C_{4N2} , modes of coordination (η^6, η^4) and (η^6, η^6) giving rise to favorable electronic accounts.

This study showed that communication depends on the binding with the ligands and the nature of the metal centers and their oxidation state of the attached ligands.

Finally, the last part deals with the study of tri-metallic complexes of the ligand phenazine homogeneous of type $[M_3(\text{phz})_2]$ and heterogeneous of general formula $[MM'_2(\text{phz})_2]$ for the un-substituted complexes and for the substituted $[MM'_2L_2(\text{phz})_2]$, of which the auxiliary ligands $L = \text{CO and PH}_3$ of a theoretical analysis, these complexes favor the D_{2h} configuration with the exception of the Ni complexes which favor the symmetry C_s derived from D_{2h} .

Keywords: Functional density- Molecular orbitals- Electronic structures- Sandwich complexes