

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI)

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V.

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



N°:
Série :

THESE

Envuedel'obtentiondudiplômede:

DOCTORAT LMD

Option:

Chimie théorique

Présentéepar

Saiad Amira

Intitulé :

**«Etude théorique de la structure électronique et des réarrangements
haptotropiques des complexes poly et hétéro-polycycliques de métaux
de transition»**

Devant le jury :

Mr S. E. Bouaoud	Professeur	Université Larbi Ben M'Hidi-O.E.B	Président
Mr J-Y. Saillard	Professeur	Université Rennes 1	Examineur
Mr H. Meghezzi	Professeur	Université USTHB-Alger	Examineur
Mr H. Merazig	Professeur	Université Frères Mentouri-Constantine	Examineur
MrB.Zouchoune	Professeur	Université Larbi Ben M'Hidi-O.E.B	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux (LACTM) de l'université d'Oum el Boaghi. Je signale qu'une partie des calculs a été effectuée à l'unité de recherche CHEMS de l'université de Constantine 1. Et une autre partie a l'institut de sciences chimiques de Rennes.

Mes premiers remerciements vont à M. Bachir ZOUCOUNE d'avoir accepté de m'encadrer, accueilli au sein du laboratoire qu'il dirige. Je vous remercie chef, pour le directeur de thèse exceptionnel que vous êtes, d'une gentillesse que personne ne peut égaler. Pour votre disponibilité, en toutes circonstances.

La deuxième personne que je remercie grandement M. J.-Y. SAILLARD d'avoir accepté de m'accueillir au sein du groupe de Chimie Théorique et Inorganique de l'institut de sciences chimiques de Rennes, où j'ai fait une partie de ma thèse. En plus d'être un scientifique plus délocalisé qu'un électron (preuve de son excellence). Je vous remercie, pour l'homme que vous êtes. Merci également à Mme S. KAHLAL pour avoir été aussi patiente et pédagogue avec moi.

Je remercie vivement monsieur le professeur Salah Eddine Bouaoud de m'avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté de présider ce jury.

Egalement, je remercie infiniment messieurs Meghezzi Hacène et Merazig Hocine d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

De façon plus générale je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe CTI pour m'avoir accueillie et intégrée à l'équipe aussi facilement et naturellement.

Enfin, je tiens également à remercier les gens extérieurs de l'environnement de travail. Eux aussi, bien trop souvent oubliés, ont permis la continuité de ce travail. Ma famille et mes amis.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I. METHODOLOGIE	11
PARTIE A. METHODES DE CHIMIE QUANTIQUE	12
<i>I. 1 La Méthode Hartree-Fock</i>	13
I. 1. 1 Le principe variationnel.....	13
I. 1. 2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater	14
I. 1. 3 Les équations Hartree-Fock	15
I. 1. 4 Résolution : les équations de Roothan-Hall	16
I. 1. 5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF.....	18
<i>I. 2 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT</i>	18
I. 2. 1 Introduction	18
I. 2. 2 Notion de base	19
I. 2. 2. 1. Equation de Schrödinger	19
I. 2. 2. 2. Densité électronique	20
I. 2. 3 Modèle de Thomas-Fermi	21
I. 2. 4 Formalismemathématique	22
I. 2. 4. 1. Théorèmes et approche de Hohenberg et Kohn	22
I. 2. 4. 2. Résolution numérique des équations de K-S.....	25
I. 2. 5 Approximations	25
I. 2. 5. 1. LDA ou approximation de la densité locale	26
I. 2. 5. 2. GGA ou approximation du gradient généralisé	27
I. 2. 5. 3. Fonctionnelle hybride	28
I. 2. 6 Une méthode ab-initio ou semi-empirique?	29
PARTIE B. COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES	32
<i>I. 1 Introduction</i>	32
<i>I. 2 Règle des dix-huit électrons</i>	32
<i>I. 3 Décompte du nombre d'électrons</i>	33
<i>I. 4 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition</i>	34
CHAPITRE II. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES MOLECULAIRES DES COMPLEXES MONO-METALLIQUES DU LIGAND TRIPHENYLENE : ETUDE EN METHODE DFT	37
<i>II. 1 Introduction</i>	38
<i>II. 2 Méthodes de calculs</i>	40
<i>II. 3 Considérations géométriques des modèles $L_nM(Tphn)$ et $M(Tphn)_2$</i>	40
II. 3. 1 Modèle demi-sandwich $L_nM(Tphn)$	40
II. 3. 2 Modèles sandwiches $M(Tphn)_2$	41
<i>II. 4 Résultats et discussion</i>	42
II. 4. 1 Les complexes demi-sandwiches $L_nM(Tphn)$	42
II. 4. 1. 1. Les complexes du titane et du vanadium	42
II. 4. 1. 2. Les complexes du chrome et du manganèse.....	47
II. 4. 1. 3. Les complexes du fer et du cobalt	50
II. 4. 1. 4. Les complexes du Nickel.....	54

II. 4. 2 Complexes sandwiches M(Tphn) ₂	55
II. 4. 2. 1. Les complexes du titane	55
II. 4. 2. 2. Les complexes sandwiches du chrome.....	57
II. 4. 2. 3. Les complexes sandwiches du Fer	58
II. 5 Conclusion.....	62
CHAPITRE III. MODE DE COORDINATION ET STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPLEXES TRIMETALLIQUES	
[L₃M₃(TR)₂]²⁺: INFLUENCE DES LIGANDS L	69
III. 1 Introduction	70
III. 2 Méthodes de calculs	73
III. 3 Résultats et discussion.....	73
III. 3. 1 Modèle du fer	74
III. 3. 2 Modèles du Nickel, palladium et platine.....	78
III. 4 Analyse des liaisons	84
III. 5 Conclusion.....	91
CHAPITRE IV. LES CLUSTERS CENTRES RH15: RELATION STRUCTURES/COMPTE ELECTRONIQUES	95
IV. 1 Introduction.....	96
IV. 2 Méthodes de calculs.....	97
IV. 3 Considérations électroniques	98
IV. 4 Résultats et discussions.....	98
IV. 5 Approche orbitale et décomposition de l'énergie dans le cluster modèle [Rh ₁₅ (CO) ₃₀] ³⁻	104
IV. 6 Conclusion	107
CONCLUSION GENERALE.....	108
ANNEXE	108

Introduction Générale

Introduction Générale

De nos jours, les complexes de métaux de transition connaissent un développement spectaculaire. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement.¹

D'un point de vue théorique, la description des complexes de métaux de transition avec un ou plusieurs centres métalliques est un défi pour les méthodes de chimie quantique en général, et pour la DFT en particulier. En effet, les métaux de transition en particulier se définissent par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de leurs états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition, entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux.

L'étude des complexes métalliques a souvent contribué d'une façon notable à la révolution à la fois pratique et théorique de la chimie. Les outils et les méthodes modernes tels que la détermination rapide des structures par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont récemment permis une analyse remarquablement précise des agencements moléculaires et intermoléculaires. En parallèle, les progrès de l'informatique, et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec ses différentes approximations, permettent de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces complexes, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques.

De plus en plus, ces méthodes sont donc employées pour traiter des problèmes de sélectivité, où la détermination précise de grandeurs thermodynamiques et cinétiques est indispensable.²

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la chimie de coordination et porte plus particulièrement sur l'étude électronique et modélisation de structures de complexes mono- et polymétalliques ou clusters métalliques, où des métaux de transition sont connectés à la fois à des ligands cycliques π -conjugués et des ligands terminaux tels que les carbonyles ou uniquement à des carbonyles.

Le premier chapitre donne d'une manière succincte le formalisme des méthodes et des outils d'analyse qui ont été utilisés pour mener à bien ce travail.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand triphynéène en formes de demi-sandwich et sandwich de formule $(L_3)M(\text{Triph})$ et $M(\text{Triph})_2$ ($M = \text{Sc-Ni}$). Une évaluation de la capacité d'électro-donation ou acceptation de ce ligand organique a été entreprise pour la détermination de la nature de la liaison métal-ligand, dans ces espèces neutres.

Dans le troisième chapitre, d'une part la question de la coordination entre le cœur métallique M_3 et le cation tropylium a été étudié en fonction de la nature du métal et l'état de spin, de l'autre part, les propriétés de donation et d'électro-donation ont été traitées en fonction du ligand auxiliaire attaché au cœur métallique.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de clusters métalliques centrés de formule $[Rh_{15}(CO)_n]$, où une étude utilisant plusieurs fonctionnelles et bases ont été utilisées, afin de rationaliser ces structures et d'établir une relation qui relie la structure moléculaire au compte électronique.

Bibliographie

1. H. Nakata, T. Yamauchi and H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.*, 254 (1979) 1829
2. N. Barros, Thèse de Doctorat de l'université de Montpellier II, 2007.

Chapitre I. Méthodologie

Chapitre I. Méthodologie

Partie A. Méthodes de chimie quantique

Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous ne limiterons pas à cet aspect. La DFT fait en effet largement appel aux principes de la méthode Hartree-Fock (HF) qui est présentée au chapitre 1. Un bref rappel sur les méthodes post-HF y est également proposé. Ces bases nous permettront d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dont les solutions permettent de décrire les propriétés électroniques des systèmes chimiques :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Le vecteur x_i regroupe les trois coordonnées d'espace r_i et la coordonnée de spin s_i des électrons.

Les vecteurs R_i sont les coordonnées spatiales des noyaux. \hat{H} est l'Hamiltonien du système moléculaire constitué de N électrons et de M noyaux. C'est un opérateur représentant l'énergie totale du système, soit, en l'absence de champ extérieur (en u.a.) :

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

Dans l'équation 2, les différents termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'interaction coulombienne électron-noyau, l'interaction noyaux-noyau et électron-électron. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible dans les systèmes poly-électroniques. Les méthodes de chimie quantique visent donc à résoudre au mieux cette équation en mettant en place un certain nombre

d'approximations. La plus simple d'entre elles, commune à toutes les méthodes présentées dans cette partie, est l'approximation de *Born-Oppenheimer*.¹ Elle postule que les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc leur mouvement est beaucoup plus lent que celle des électrons. Les noyaux étant supposés fixes dans l'espace, l'interaction coulombienne noyaux-noyau devient une constante (E_{NN} ci-après). Calculer l'énergie totale du système revient donc à calculer l'énergie de ses électrons :

$$E_{TOT} = E_{elec} + E_{NN} \quad (3)$$

Dans toute la suite nous nous placerons dans le cadre de cette approximation et considérons donc que l'équation Schrödinger électronique :

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

Cette partie a été rédigée à l'aide des ouvrages cités aux références.^{2,7} Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

I. 1 La Méthode Hartree-Fock

I. 1. 1 Le principe variationnel

Le principe variationnel permet de trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger sans avoir besoin de la résoudre directement. Il établit que l'énergie d'un système chimique E_i calculé par n'importe quelle méthode d'approximation sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte E_0 de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = E_i \geq E_0 \quad (5)$$

La qualité d'une fonction d'onde est appréciée en fonction de l'énergie du système qu'elle décrit : plus cette énergie est faible, meilleure est la fonction d'onde. On recherche donc la fonction d'onde pour laquelle la dérivée δE de l'énergie vaut zéro, tout en vérifiant en même temps la condition de normalisation. Le formalisme des multiplicateurs de Lagrange est pour cela tout à fait adapté, et conduit au fameux déterminant séculaire que nous ne démontrerons pas ci.

Dans la pratique, il est bien entendu impossible de tester toutes les fonctions d'onde envisageables. Le principe variationnel n'est donc appliqué que sur le sous-espace de l'espace des

fonctions d'onde. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'approximation de Hartree réduit ce sous-espace à l'espace des produits antisymétriques. Il faut donc avoir bien conscience que le recours au principe variationnel suppose déjà une approximation, puisque il n'y a quasiment aucune chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné.

I. 1. 2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater

Le problème central dans l'équation de Schrödinger est que, sauf pour quelques systèmes simples, nous ne savons pas la résoudre analytiquement. Des solutions approchées (ou numériques) doivent être utilisées. De plus, l'existence de l'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile sa résolution. L'approximation de Hartree consiste alors à décrire notre système à N électrons en interaction en prenant pour référence le même système dans laquelle la résolution électronique est négligeable. Les électrons évoluent de manière indépendante, la fonction d'onde peut s'écrire comme le simple produit des fonctions d'onde mono-électronique :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_n(\vec{x}_n) \quad (6)$$

Cette écriture est connue sous le nom de *produit de Hartree*. Les fonctions ϕ sont appelées spin-orbitales et se décomposent comme le produit direct d'une fonction d'espace $\varphi(r)$ par une fonction de spin $\sigma(s)$ ($s=\alpha, \beta$) :

$$\phi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r}) \otimes \sigma(s) \quad (7)$$

Cette fonction d'onde ne respecte cependant pas le principe de Pauli, le produit (6) n'étant pas antisymétrique par échange de deux électrons. Slater donc proposa de réécrire le produit de Hartree sous la forme d'un déterminant, le déterminant de Slater :

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

Cette écriture sera définitivement adoptée pour la fonction d'onde dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock.

I. 1. 3 Les équations Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde étant connue, nous devons à présent identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui minimisent l'énergie du système, et donnent donc la meilleure approximation de l'énergie de l'état fondamental.

Comme introduit au paragraphe (1.1), nous appliquons pour cela le principe variationnel, tout en s'assurant que les spin-orbitales restent bien orthonormés :

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dr = \delta_{ij} \quad (9)$$

Cette contrainte est maintenue en utilisant le formalisme des multiplicateurs de Lagrange. Au lieu de simplement minimiser l'énergie E , nous minimisons en plus la contrainte de l'équation (9) multipliée par le multiplicateur de Lagrange λ_{ij} :

$$\delta E + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (10)$$

L'équation (10) est développée en utilisant les règles de Slater, qui permettent aisément de passer de l'écriture déterminantale à son expression en fonction des spin-orbitales ϕ_j .²

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (11)$$

L'opérateur \hat{j} est appelé *opérateur coulombien* :

$$\hat{j}_j(\vec{x}_1) = \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (12)$$

La répulsion bioélectronique instantanée $\frac{1}{r_{12}}$ y est remplacée par un potentiel mono-électronique obtenu en faisant la moyenne de l'interaction électronique sur toutes les coordonnées de spin et d'espace de l'électron 2, pondérée par la probabilité $|\phi_j(x_2)|^2 dx_2$ de trouver l'électron 2 dans le volume dx_2 . La somme sur j (équation 11) permet ainsi d'obtenir le potentiel moyen total agissant sur l'électron 1 de la part des $N-1$ autres électrons.

L'opérateur \hat{K} vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il n'a aucun équivalent classique, et se définit par son action sur la spin-orbitale ϕ_i .

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \phi_j(\vec{x}_1) \quad (13)$$

Il apparaît clairement que \hat{K} conduit à l'échange des deux spin-orbitales ϕ_i et ϕ_j , d'où son nom d'*opérateur d'échange*. Opérateur coulombien et opérateur d'échange sont généralement regroupés sous l'écriture V_{HF} , potentiel Hartree-Fock représentant l'interaction moyenne des électrons entre eux. Cependant sous sa forme 11, les équations Hartree-Fock ne sont pas très utiles, alors qu'à gauche les différents opérateurs agissent sur la spin-orbitales ϕ_i on ne retrouve pas à droite uniquement ϕ_i mais tous une série de spin-orbitales dites 'canoniques' qui diagonalisent la matrice des multiplicateurs de Lagrange. L'équation 11 est ainsi réécrite sous la forme plus simple d'une équation aux valeurs propres appelées *équation Hartree-Fock* :

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (14)$$

\hat{f} Est appelé opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \phi_i = \sum_{v=1}^L c_{iv} X_v \quad (15)$$

Les ε_i représentent les énergies associées aux orbitales moléculaires décrites par les spin-orbitales ϕ_i .

I. 1. 4 Résolution : les équations de Roothan-Hall

Roothan et Hall^{8,9} ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations Hartree-Fock basée sur les orbitales moléculaires, et qui est aujourd'hui largement utilisée. Son intérêt est qu'elle permet d'obtenir les équations Hartree-Fock sous forme matricielle, dont la résolution est alors beaucoup plus facile. Pour des raisons de simplicité, nous ne présentons ici cette méthode que dans le cas d'un système à couche fermée. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale (fonction d'espace) ϕ_i est écrite comme une combinaison linéaire de l'orbitales atomiques X_v :

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^L C_{iv} X_v \quad (16)$$

Les bases de Slater de type STO polarisées ont été utilisées dans notre travail.

Rappelons qu'il s'agit là d'une approximation dans la mesure où la base de fonction X_v est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales φ_i demanderait d'avoir $L \rightarrow \infty$. L'équation 14 devient alors :

$$\hat{f}_i(\vec{x}_1) \sum_{v=1} C_{iv} X_v(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1} C_{iv} X_v(\vec{x}_1) \quad (17)$$

En multipliant à gauche par X_μ^* , et en introduisant les éléments matriciels :

$$S_{\mu v} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) X_v(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (18)$$

$$F_{\mu v} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) \hat{f}(\vec{x}_1) X_v(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (19)$$

Nous obtenons finalement les équations de Roothan-Hall :

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

Ou plus simplement sous forme matricielle :

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

C'est la matrice des coefficients C_{iv} et E la matrice des énergies orbitales. Par orthogonalisation des fonctions de base, nous pouvons nous ramener à une équation aux valeurs propres $FC = CE$.

Au paragraphe précédent, nous avons introduit l'opérateur de Fock (équation 15), à partir notamment des opérateurs coulombien et d'échange. Or, ces opérateurs dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i (équation 12 et 13), si bien que F lui-même dépend de ces propres solutions. La résolution doit alors se faire de manière itérative à partir d'un jeu d'orbitales moléculaires initial. Nous calculons la valeur du potentiel Hartree-Fock (\hat{f} et \hat{K}), et

partant celle de l'opérateur de Fock. Les équations aux valeurs propres sont alors résolues, et donnent à la fois les énergies ε_i et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies inférieur à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour *Self Consistent Field* (méthode du champ auto-cohérent).

I. 1. 5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF

La principale source d'erreur de l'approche Hartree-Fock vient du mauvais traitement de la corrélation électronique. Plus précisément, deux contributions principales interviennent :

-La corrélation dynamique : il s'agit de l'interaction électrostatique instantanée des électrons entre eux. Dans l'approximation Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet sur un N-1 électron.

-La corrélation statique : elle est liée au fait qu'un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveau quasi-dégénérés, plusieurs déterminants peuvent en effet présenter des énergies comparables. Des méthodes prenant en compte la corrélation ont donc été proposées par la suite. Nous ne les avons pas utilisées dans nos études et nous nous contentons donc d'en rappeler brièvement le principe.

I. 2 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

I. 2. 1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a constitué 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 Llewellyn 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.¹⁰

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 mono-corps (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 dépendant du temps (TD-DFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

I. 2. 2 Notion de base

I. 2. 2. 1. Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925,¹¹ appelée l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (25)$$

Où H est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger.¹² L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera EII). Cette approximation se

justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (Protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (26)$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T, le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U. L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (27)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système en densité électronique.

I. 2. 2. 2. Densité électronique

- **Définition et propriétés**

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} s'exprime comme : $n(\vec{r})d\vec{r}$

Où $n(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique qui est définie comme

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N)|^2 ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (28)$$

La densité de probabilité possède notamment deux propriétés importantes :

1. $n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$
2. $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$

- **Densité de paire**

La densité de paire est la probabilité de trouver simultanément 2 des N électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d\vec{r}'$ est notée $P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' = N(N-1) \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}'_1 s'_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N)|^2 ds_1 ds'_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (28)$$

I. 2. 3 Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Lewellyn Thomas (1903-1992)¹³ et Enrico Fermi (1901-1954)¹⁴ en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 de volume.¹⁵

Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi p_f ¹⁶

$$(4/3)\pi p_f^3(r) \quad (29)$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (30)$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r. \quad (31)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (32)$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930.¹⁷

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique¹⁸ :

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (33)$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques¹⁹ mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire.²⁰

I. 2. 4 Formalismemathématique

I. 2. 4. 1. Théorèmes et approche de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.²¹

Premier Théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamental.

Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution traditionnelle de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée. Le premier théorème HK, représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système

peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(r) & \Leftarrow & n_0(r) \\
 \downarrow & & \uparrow \\
 \Psi_i(r) & \rightarrow & \Psi_0(r)
 \end{array}$$

Second Théorème : Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.²²

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[n]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[n]$. En effet, il n'est pas possible, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923) et Lu Sham ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe.²³

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (34)$$

par l'expression suivante :

$$E_S[n] = T_S[n] + V_S \quad (35)$$

où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_S[n]$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $n_S[\mathbf{r}]$ est strictement égale à la densité qui apparaît dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel $V_S[n]$ externe est défini comme : $V_S = V + U + (T - T_S)$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique suite à l'approche de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (36)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (37)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_S = V + \int \frac{n_S(\vec{r}')n_S(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{XC}[n_S(\vec{r})] \quad (38)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation

électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

I. 2. 4. 2. Résolution numérique des équations de K-S

L'analyse de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{\text{xc}} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (39)$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif, de manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT.²⁴ L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres ϵ_i obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudo-potentiel). Ces deux approches seront brièvement décrites ci-dessous.

I. 2. 5 Approximations

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise

l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I. 2. 5. 1. LDA ou approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n] d\vec{r} \quad (40)$$

où $\epsilon_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $\epsilon_{xc}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\epsilon_x[n]$ et de corrélation $\epsilon_c[n]$:

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac²⁵

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (41)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976)²⁶ et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{4/3} n_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (42)$$

où α et β expriment les spins haut et bas.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley²⁷ et par Ceperley et Alder²⁸ dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin- Lundqvist,²⁹ Perdew-Zunger³⁰ ou Volko-Wilkes-Nusair.³¹

« L'approximation LSD est ainsi une approximation "first-principle", dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte ».

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, in fine d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

I. 2. 5. 2. GGA ou approximation du gradient généralisé

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}] d^3 r \quad (43)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [23], PW (Perdew-Wang)³² ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang).³³ La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est

en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88),³⁴ P (Perdew86)³⁵ ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)³⁶ sont construites de cette manière.

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke.³⁷

I. 2. 5. 3. Fonctionnelle hybride

Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenu par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles H-GGA (hybrid-GGA functional). La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélationhybride B3LYP représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles HM-GGA (Hybrid-Meta GGA functional) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95.³⁸

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où

un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

La description complète de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. La fonctionnelle est alors symbolisée en ajoutant simplement les symboles des fonctionnelles d'échange et de corrélation (toujours dans cet ordre). Dans les cas plus complexes des fonctionnelles hybrides le nombre de paramètres impliqués est également mentionné.

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke-3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (44)$$

I. 2. 6 Une méthode ab-initio ou semi-empirique?

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont considérées à l'heure comme une théorie ab-initio par la plupart des scientifiques. En effet, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations monoélectroniques de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à d'éventuelles approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation apparaissant dans les équations rend toutes résolutions exactes impossibles, sa forme analytique étant inconnue. Comme décrit plus haut, il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle soit en formulant une forme mathématique approchée de la fonctionnelle ou bien en fittant un certain nombre de données expérimentales. Cette approche est typique des méthodes semi-empiriques et la méthode DFT pourrait donc tout aussi bien être classée dans cette catégorie. L'énergie totale en DFT est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Il est sans doute plus pertinent de considérer la méthode DFT comme une classe à part dans les méthodes numériques de chimie quantique.³⁹

Bibliographie

1. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
2. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 5e ed. 1996
3. A.R. Leach, *Molecular Modeling :Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, 2e ed. 2001
4. W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2000.
5. I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5e ed. 1999
6. R. Yang. W. Parr, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, reprint 1994
7. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, 2001
8. J.C.C. Roothan, *Rev. Modern Phys.* 23 (1951) 69
9. P. A. M.Dirac, *ProceedingsoftheRoyalSocietyofLondon.SeriesA*, n° 792, 123 (1929) 714
10. E.Schrödinger, *Phys.Rev.*28 (1926) 1049
11. M. Born, R. Oppenheimer, *AnnealenderPhysik*,389 (1927) 457
12. L.H. Thomas, *Proc.CambridgePhil.Roy.Soc.*23 (1927) 542
13. E.Fermi, *Rend.Accad.Naz.Lincei*,6 (1927) 602
14. Robert G. Parr, Weitao Yang, *op. cit.* 47
15. NormanH. March, *op. cit.* 24
16. P.A.M.Dirac, *Proc.CambridgePhil.Roy.Soc.*26 (1930) 376
17. C.F. vonWeizsacker, *Z.Phys.*96 (1935) 431
18. R.P. Feynman, N.Metropolis, E. Teller,*Phys.Rev.*75 (1949)1561
19. E.Teller, *Rev.Mod.Phys.*34 (1962) 627
20. P.Hohenberg, W. Kohn, *Phys.Rev.*136 (1964) B864
21. RichardL. Martin, *op. cit.* 135.
22. W. Kohn, et L.J. Sham, *Phys.Rev.*140 (1965) A1133
23. Klaus Capelle. *J. Phys.*36 (2006) 1318
24. RichardL. Martin, *op. cit.* 120
25. J. C.Slater, *Phys.Rev.*81 (1951) 385
26. D. Ceperley, *Phys.Rev.B*,18 (1978) 3126
27. D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Rev.Lett.*45 (1980) 566
28. R.L. Martin, *op. cit.*479
29. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys.Rev.*23 (1981) 5048

30. S.H. Vosko, L.Wilk et M. Nusair, *Can.J.Phys.*58 (1980) 1200
31. A. D. Becke, *Phys.Rev.*38 (1988) 3098
32. J. P. Perdew, K. Burke et Y.Wang, *Phys.Rev.*54 (1996) 16533
33. C. Adamo et V. Barone *J. Chem. Phys.*108 (1998) 664
34. A.D. Becke, *Phys.Rev.*38 (1988) 3098
35. J. P. Perdew et Y.Wang, *Phys.Rev.*33 (1986) 8800
36. J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett.*77 (1996)3865
37. RichardL. Martin op. cit. 154
38. A.D. Becke *J.Chem.Phys.*104 (1996) 1040
39. WWW.wikipedia.org/théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité.

Partie B. Complexes organométalliques

I.1 Introduction

La chimie organométallique¹ 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.2 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^2np^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 $(n-1)d^{10}ns^2np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordination.

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.

I.3 Décompte du nombre d'électrons

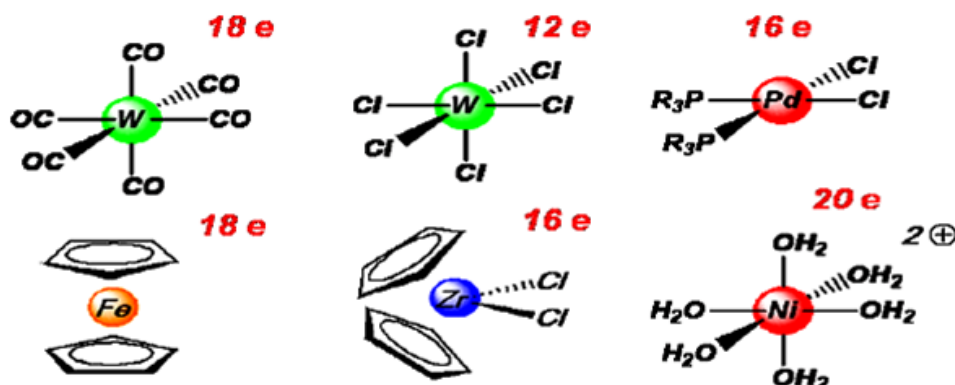


Schéma 1

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

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

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

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

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

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

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

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition⁴ par le système π (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit *l'haptacité*, notée η^x , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.⁵

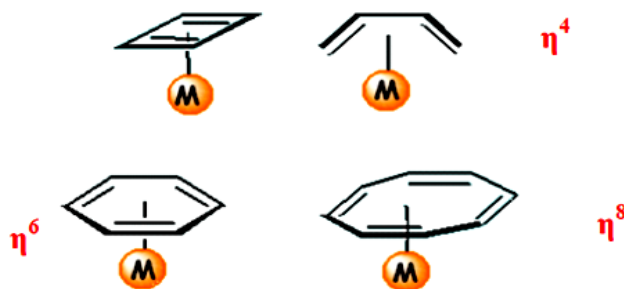


Schéma 2

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

- **NTE** (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'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

I. 4 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 Équivalentsélectroniquement ; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :

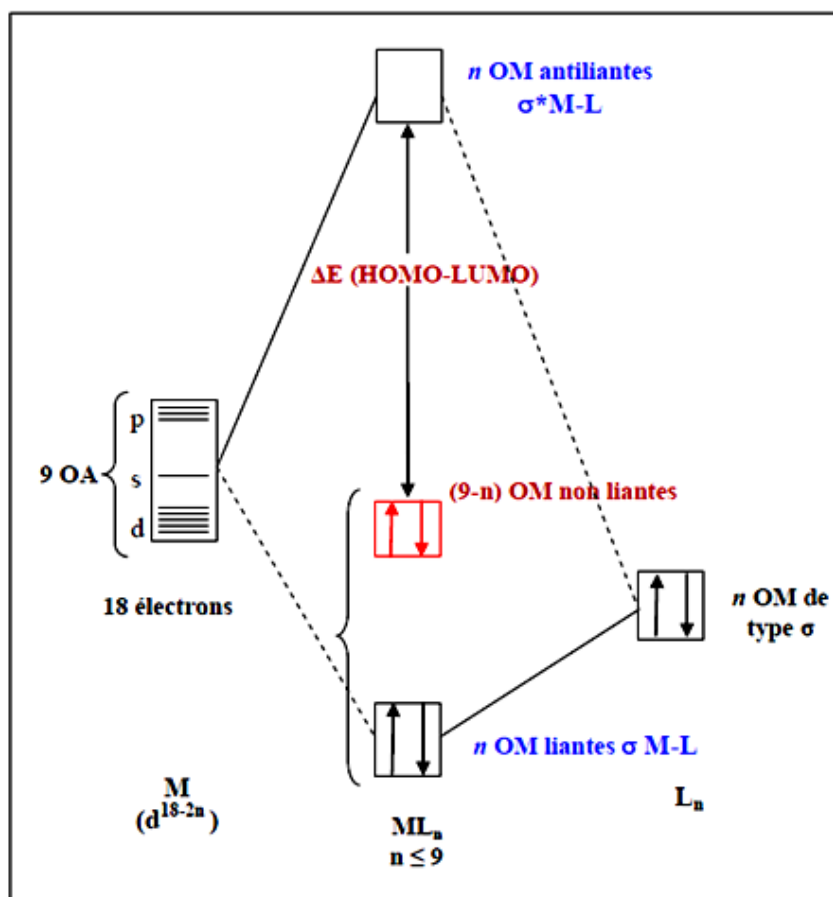


Figure1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets ζ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique). On distinguera alors deux types de ligands⁷ :

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

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

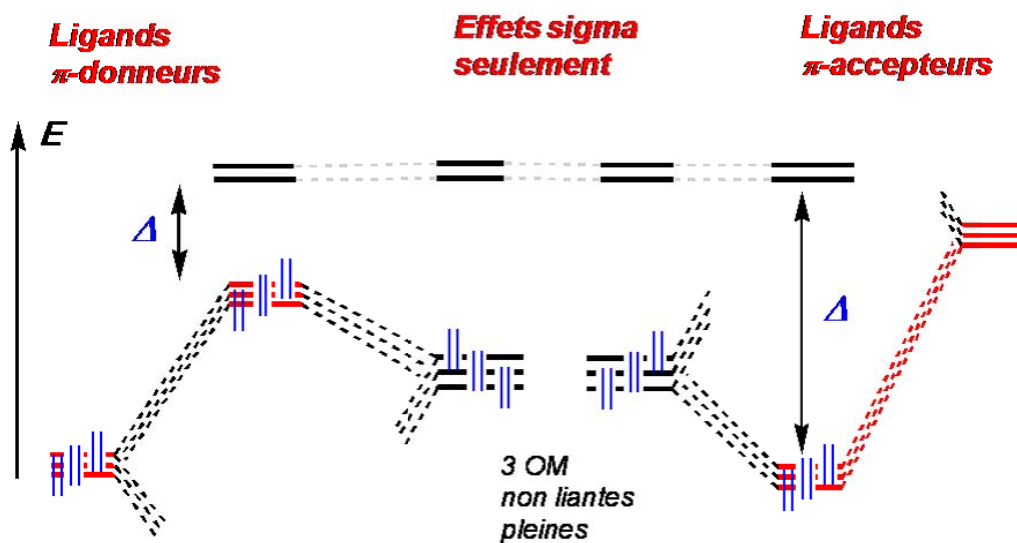


Figure 2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Bibliographie

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

**Chapitre II. Structure électronique et propriétés
moléculaires des complexes mono-métalliques du
ligand triphénylène: Etude en méthode DFT**

Chapitre II. Structure électronique et propriétés moléculaires des complexes mono-métalliques du ligand triphénylène: Etude en méthode DFT

II. 1 Introduction

Les arènes polycycliques connus sous le nom d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une grande classe de composés organiques¹ et ils ont attiré beaucoup d'intérêt en science des matériaux en raison de leurs formes et d'autres propriétés résultant de leur systèmes- π ²⁻⁶ délocalisés et étendu, parce qu'ils permettent l'introduction d'un ou de plusieurs métaux de transition sur les cycles aromatiques.⁷ Ils ont joué un rôle très important en tant que ligands potentiels dans des complexes sandwichs depuis la découverte du ferrocène. Les complexes métalliques sandwichs, plus généralement connus sous le nom de métallocènes, sont parmi les molécules les plus en vue en chimie organométallique, qui ont trouvé de nombreuses applications en catalyse et en science des matériaux.

Les HAP comme ligands- π sont rencontrés dans un grand nombre de complexes sandwichs mononucléaires ou en demi-sandwichs contenant des métaux de transition en coordination avec différents ligands auxiliaires.⁸⁻²¹ Les complexes sandwichs (η^6 -HAP)₂ sont étudiés précédemment où certains exemples sont caractérisés expérimentalement ou étudiés théoriquement pour les ligands suivants: naphthalène,²²⁻²⁵ phénanthrène,²⁶ anthracène,²⁷ fluoranthène,²⁸ azulène,²⁹ indényle³⁰⁻³⁷ et pentalène.³⁸⁻⁴³

Le triphénylène, sujet de cette étude, est un HAP composé de quatre cycles benzéniques reliés entre eux par des liaisons C-C (trois cycles terminaux identiques par symétrie et un cycle central) comme présenté sur le Schéma 1. C'est un système à 18-électrons délocalisés ayant une structure plane, pouvant avoir des utilisations dans l'optique et l'électronique. En ce qui concerne les complexes métalliques avec le ligand triphénylène (Tphn), quelques complexes mononucléaires du chrome et du ruthénium sont connus dans des états de coordination au cycle C₆ terminal du triphénylène de types η^4 et η^6 ,⁴⁴⁻⁴⁶ ainsi que ceux du chrome et du manganèse avec les ligands liés de façon η^6 coordonné au cycle benzénique central du ligand dodécahydrotriphénylène.⁴⁷⁻⁵⁰ Egalement, les mono, di et tricycliques des composés de ruthénium (0) ayant un ligand triphénylène ont été synthétisés et caractérisés expérimentalement, qui ont été largement utilisés comme précurseurs pour les matériaux organoruthenium,⁵¹⁻⁵⁵ des complexes organométalliques⁵⁶⁻⁵⁸ et les réactifs médicaux.⁵⁹⁻⁶⁰

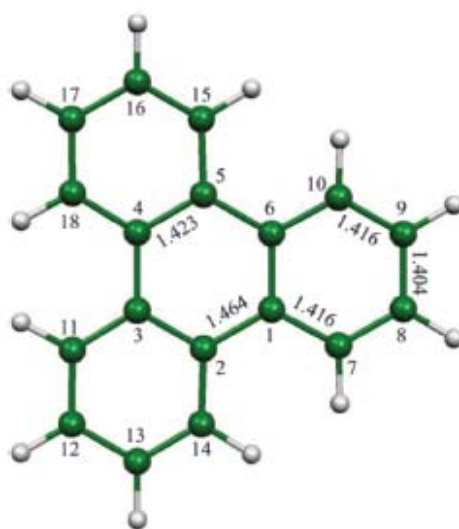


Schéma 1. La numérotation des atomes et les distances optimisées (Å) pour le ligand triphénylène libre de symétrie D_{3h}

Dans ce travail, nous rapportons une analyse théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des complexes demi-sandwiches L_3M (Tphn) (Tphn = triphénylène, $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$, et $L_3 = (CO)_3, Cp^-$) et des complexes sandwichs M (Tphn)₂ (Tphn = triphénylène et $M = Ti, Cr, Fe, Ni$). Bien que certaines de ces espèces aient été étudiées expérimentalement et théoriquement,⁴⁴⁻⁵⁰ à ce jour, aucune rationalisation complète de la structure électronique et du mode de liaison dans ces complexes du triphénylène par rapport à leur nombre d'électrons et de la nature du métal n'a été réalisée. Sachant que la liaison entre le métal de transition et le ligands dépend d'une variété de propriétés de l'ion métallique et des ligands, notamment la taille, la charge et la configuration électronique de l'ion métallique.

Dans le cadre de cette étude, nous allons essayer de comprendre les modes de coordination qui régissent ces complexes en fonction des états de spin et la nature du métal, ceci au moyen de calculs DFT utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP.

La fiabilité de la méthode DFT en utilisant l'approximation de densité nonlocal avec BP86 (Echange : Becke(1988), Corrélation : Perdew(1986)) (voir la section : méthodes de calculs), est déjà mis en place pour être utile pour déterminer les structures électroniques, les paramètres géométriques, l'analyse de liaison, et d'autres propriétés entrepris dans des travaux antérieurs de systèmes organométalliques et inorganiques.^{15-21,61-63} Cette fonction GGA est d'un usage général et connu pour fournir des géométries de l'état fondamental avec précision. En

outre, il a été montré par King et ses collaborateurs que la méthode BP86 est plus fiable que la méthode B3LYP pour des systèmes apparentés.⁶⁴⁻⁶⁶

II. 2 Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional)⁷⁹ développé par Baerends et ses collaborateurs.⁸⁰⁻⁸⁴ La corrélation d'électron a été traitée dans le cadre de l'approximation de la densité locale dans le cadre de la paramétrisation Vosko Wilk-Nusair.⁸⁵ Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP).⁸⁶⁻⁸⁹ Toutes les géométries traitées dans le présent document ont été optimisées avec la fonctionnelle GGA BP86 et de celle hybride B3LYP (trois paramètres d'échange hybride de Becke fonctionnelle⁹⁰ couplé avec la fonctionnelle de corrélation nonlocal Lee-Yang-Parr).⁹¹ La procédure d'intégration numérique appliquée pour les calculs a été développée par te Velde et al.⁸⁴ Les configurations d'électrons atomiques ont été décrites par un ensemble de bases de Slater de type triple- ζ pour 1s d'hydrogène, 2s de carbone et 2p et 2s d'azote et 2p augmentée avec un 3d de polarisation simple- ζ pour les atomes de carbone et d'azote et avec un 2p de polarisation simple- ζ pour des atomes d'hydrogène. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été utilisé pour traiter les couches du cœur jusqu'à 1s du carbone et de l'azote et 3p pour les métaux de transition de la première rangée.⁸⁰⁻⁸⁴ Les optimisations complètes des géométries ont été effectuées en utilisant la méthode des gradients analytiques développée par Versluis et Ziegler.⁹² Pour tous les systèmes à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué des calculs de fréquences^{93,94} des modes normaux de vibration afin de nous assurer que les structures obtenues sont de vrais minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquences imaginaires). Les représentations des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI⁷⁹ et MOLEKEL 4.1,⁹⁵ respectivement.

II. 3 Considérations géométriques des modèles $L_nM(Tphn)$ et $M(Tphn)_2$

II. 3. 1 Modèle demi-sandwich $L_nM(Tphn)$

Les complexes de formule générale $L_nM(Tphn)$ ($L_n = Cp^-, (CO)_3$) peuvent être présentés sous forme de deux types de structure, comme indiqué sur le Schéma 2. Nous avons étudié la coordination du système aromatique du triphénylène lié à l'unité métallique $(CO)_3M$ ou CpM ,

selon le besoin électronique du métal. Les principales données calculées sont regroupées dans les Tableaux 1-6, et les structures moléculaires optimisées sont représentées sur les Figures 1-5.

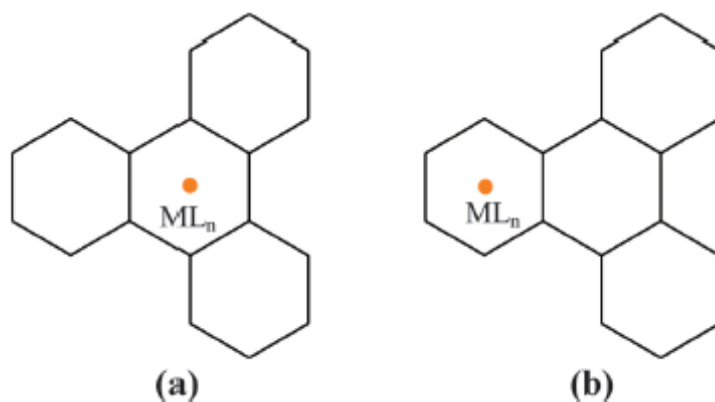


Schéma 2. Projection des structures $ML_n(\text{Tphn})$ de type (a) et (b)

II. 3. 2 Modèles sandwichs $M(\text{Tphn})_2$

Une caractéristique structurale importante des complexes sandwichs du triphénylène de métaux de transition est la rotation des deux ligands de triphénylène comme indiqué sur le Schéma 3. Pour les systèmes $M(\text{Tphn})_2$ étudiés, la conformation adoptée par les deux ligands de triphénylène peut être décrite par l'angle de torsion θ défini comme $[\text{P-Tphn}_{\text{cent}}\text{-Tphn}'_{\text{cent}}\text{-P}']$, où $\text{Tphn}_{\text{cent}}$ et $\text{Tphn}'_{\text{cent}}$ sont les centroïdes des deux cycles centraux, P et P' sont les milieux des liaisons C(1)-C(6) et C(1')-C(6'), respectivement. Ainsi, $\theta = 0^\circ$ pour un arrangement totalement éclipsé des deux ligands triphénylène; cela devrait se référer aux cas où le métal est lié aux cycles terminaux (C_{2v}) ou les cycles centraux (D_{3h}), tandis qu'un arrangement totalement décalé (symétrie C_{2h}) correspond à $\theta = 180^\circ$. La conformation intermédiaire correspond à la disposition partiellement éclipsée connue comme un arrangement "gauche" avec $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ayant la symétrie idéal C_2 . Les paramètres sélectionnés pour les complexes sont rassemblés dans les Tableaux 7-10 et les structures moléculaires optimisées sélectionnées sont représentées sur les Figures. 6-9.

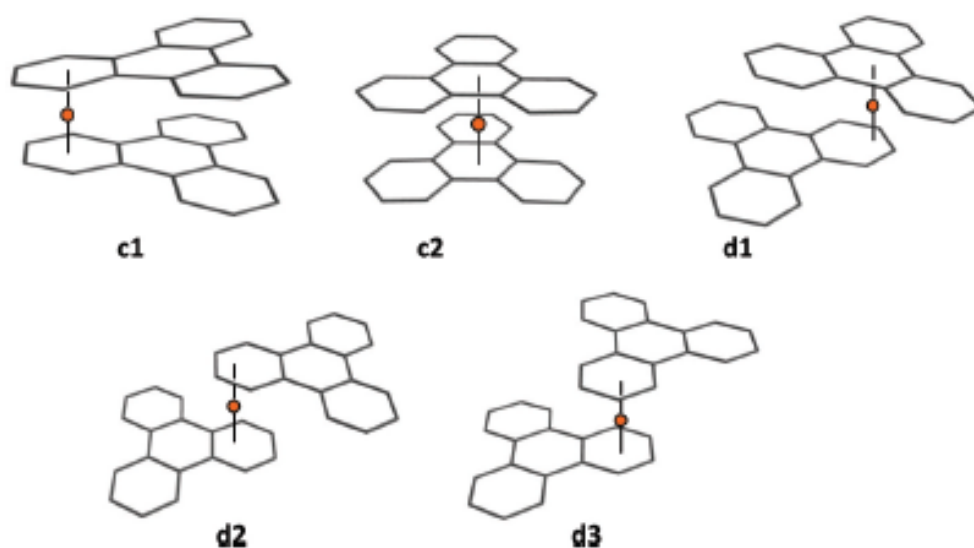


Schéma 3. Différentes représentations des structures $M(\text{Tphn})_2$. Totalement éclipsée c1 (C_{2h}) et c2 (D_{3h}) et les conformations décalées d1 (C_s), d2 (C_{2h}) et d3 (C_2).

II. 4 Résultats et discussion

II. 4. 1 Les complexes demi-sandwiches $L_nM(\text{Tphn})$

II. 4. 1. 1. Les complexes du titane et du vanadium

Parmi les objectifs de chimie computationnelle est la prédiction et la description du comportement d'un système à plusieurs électrons. Dans le cadre de la méthode DFT, les fonctions d'onde électroniques contiennent des contributions spatiales et de spin. Il est connu que l'introduction du spin dans les fonctions d'onde électroniques conduit à de nombreux types intéressants et à de différents comportements. Ainsi, de la série $ML_3(\text{Tphn})$ ($L_3 = (\text{CO})_3$ ou Cp^-) des complexes étudiés, les structures $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Tphn})$ et $\text{CpV}(\text{Tphn})$ sont les plus pauvres en électrons dans leurs états de bas spin et de haut spin est objet de cette première partie de notre étude théorique. En principe, la règle 18-EVM exige uniquement huit électrons- π au ligand triphénylène pour que le titane et le vanadium en tant que centres métalliques d^4 et d^5 , respectivement, satisfassent cette règle. Malheureusement, l'optimisations des géométrie des complexes $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Tphn})$ et $\text{CpV}(\text{Tphn})$, montrent que les deux complexes adoptent un mode de coordination η^6 avec le cycle C_6 central ou terminal, ce qui conduit à un compte de 16-électrons, donnant lieu ainsi à des structures déficientes en électrons, comme représenté sur la Figure 1.

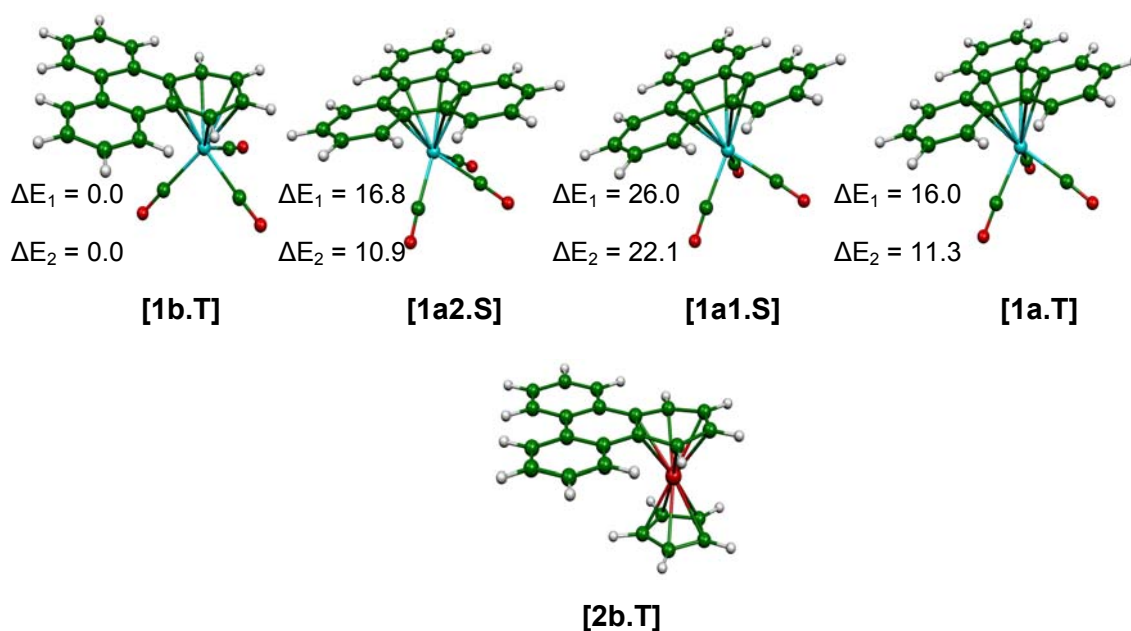


Figure 1. Géométries optimisées pour $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Tphn})$ et $\text{CpV}(\text{Tphn})$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol).

contrairement au mode de coordination η^{6+2} obtenu dans un travail précédent pour le ligand dibenzazépine.¹⁷ Les calculs effectués sur les modèles isoélectroniques $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Tphn})$ et $\text{CpV}(\text{Tphn})$ (Figure 1; Tableau 1) ont donné des résultats différents en termes de structure résultant de la différence entre les fragments $(\text{CO})_3\text{Ti}$ et CpV comme étant attracteur et donneur d'électrons, respectivement. L'isomère $(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-Tphn})$ **[1b.S]** de l'état de spin singulet n'a pas été identifié comme un minimum (fréquence imaginaire de $130i \text{ cm}^{-1}$), tandis que son état triplet **[1b.T]** est calculé comme un minimum global, est obtenu plus stable que les isomères **[1a1.S]** et **[1a1.T]** de symétrie C_{3v} de coordination du cycle central de 26,0 kcal/mol (BP86) ou 22.1 kcal/mol (B3LYP) et 17,0 kcal/mol (BP86) ou 11,3 kcal/mol (B3LYP), respectivement. Ce minimum global correspond à la coordination du cycle terminal d'une manière η^6 , avec de courtes distances de liaison Ti-C allant de 2,349 à 2,459 Å, donnant lieu à une longueur de liaison moyenne de 2.412 Å, conduisant ainsi à des interactions fortes entre le fragment métallique et le ligand organique. Il est intéressant de mentionner que l'isomère $(\text{CO})_3\text{Ti}(\eta^6\text{-Tphn})$ **[1a2.S]** est obtenu à partir de **[1a1.S]** par abaissement de la symétrie C_{3v} à C_s , où le diagramme simplifié d'OM de **[1a1.S]** présente des niveaux dégénérés moitiés occupés "e", qui subissent une distorsion de Jahn-Teller (Schéma 4); ainsi, la dégénérescence électronique est levée pour la structure **[1a2.S]** affichant un écart HOMO-LUMO modérée mais significatif de 0,76 eV (BP86). L'isomère **[1a2.S]** de symétrie C_s est plus stable que celui de symétrie élevée

C_{3v} de 9,2 kcal/mol (BP86) ou 12,3 kcal/mol (B3LYP) conduisant à des raccourcissements de distances moyennes Ti-C de 2,570 à 2,540 Å.

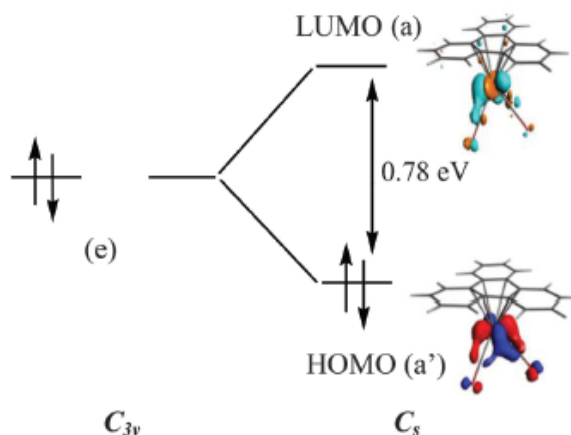


Schéma 4. Distorsion de Jahn-Teller de la structure $(CO)_3Ti(\eta^6-Tphn)$ de C_{3v} à C_s .

Les distances de liaisons Ti-C moyennes calculées pour les isomères **[2a2.S]** et **[1a.T]** sont de 2,540 et 2,627 Å, respectivement, et sont plus longues que celles obtenues pour la structure **[1b.T]** de 2,412 Å; cela est compatible avec l'ordre de stabilité suivant obtenu par BP86 et B3LYP: **[1b.T]** > **[1a2.S]** > **[1a1.T]** > **[1a1.S]**, ce qui suggère différentes interactions entre le fragment $(CO)_3Ti$ et le ligand triphénylène pour ces quatre isomères. Il est intéressant de noter que l'écart énergétique bas-spin/haut-spin est réduit en B3LYP comme il a été discuté par Reiher et ses collaborateurs.^{67,68} Pour l'isomère le plus stable **[1b.T]**, la charge naturelle atomique du triphénylène est de +0,095 obtenue par l'analyse des orbitales des liaisons naturelles (NBO)⁶⁹ (avec le programme NBO 5.0)⁷⁰ reflète le transfert électronique du ligand organique vers le fragment métallique $(CO)_3Ti$, comme rassemblés dans le Tableau 1. Il est intéressant de noter que les cycles non complexés restent imperturbables, alors qu'il peut être observé que la distance moyenne des liaisons C-C est de 1,416 Å dans le ligand libre s'allonge à 1,445 Å dans sa forme complexée. Ce type de coordination montre une forte donation d'électrons des OM occupées du triphénylène vers celles hybrides vacantes du fragment métallique $(CO)_3Ti$ (Tableau 2), en accord avec le caractère attracteur d'électrons de l'unité $(CO)_3Ti$. Par exemple, les OM π du ligand triphénylène dans **[1a2.S]** acquiert les occupations suivantes, π_8 (1,97), π_9 (1,87), π^*_{10} (0,12), π^*_{11} (0,18), et π^*_{12} (0,10), en conformité avec le caractère attracteur d'électrons du fragment $(CO)_3Ti$, respectivement, également justifié par les charges nettes du triphénylène et de l'atome métallique comme rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Principales données calculées pour $(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Tphn})$ et $\text{CpV}(\text{Tphn})$ (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol)

Isomères	$(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{Tphn})$		$\text{CpV}(\text{Tphn})$		
	[1a2.S]	[1a1.S]	[1a.T]	[1b.T]	[2b.T]
Hapticité	η^6	η^6	η^6	η^6	η^6
Symétrie	C_s	C_{3v}	C_{3v}	C_s	C_s
Etat de spin	S = 0	S = 0	S = 1	S = 1	S = 1
ΔE_1	16.8	26.0	17.0	0.0	0.0
ΔE_2	10.9	22.1	11.3	0.0	0.0
HOMO/LUMO (eV)	0.78	0.8	-	-	-
M – C(1) (Å)	2.534	2.570	2.627	2.459	2.327
M – C(2) (Å)	2.577	2.570	2.627	-	-
M – C(3) (Å)	2.511	2.570	2.627	-	-
M – C(4) (Å)	2.511	2.570	2.627	-	-
M – C(5) (Å)	2.577	2.570	2.627	-	-
M – C(6) (Å)	2.534	2.570	2.627	2.459	2.327
M – C(7) (Å)	-	-	-	2.349	2.187
M – C(8) (Å)	-	-	-	2.429	2.276
M – C(9) (Å)	-	-	-	2.429	2.276
M – C(10) (Å)	-	-	-	2.349	2.187
C-C moyenne (cycle centrale)	1.449	1.449	1.447	1.445	1.445
C-C moyenne (cycle terminale)	1.411	1.408	1.408	1.425	1.433
Ligand Triphénylène	Charges Naturelles (NBO) et les charges Hirshfeld entre parenthèses				
	+0.101 (+0.120)	+0.094 (+0.102)	+0.099 (+0.111)	+0.095 (+0.107)	-0.211 (-0.140)
Métal	-0.115 (+0.211)	+0.125 (-0.103)	+0.192 (-0.101)	+0.145 (-0.105)	+0.462 (+0.204)

Tableau 2. Occupations des orbitales- π calculées pour le ligand triphénylène après interaction avec les fragments CpM and $(\text{CO})_3\text{M}$ dans les modèles calculés (états singulets)

Compound	π -Occupations					
	π_7	π_8	π_9	π^*_{10}	π_{11}	π^*_{12}
$(\text{CO})_3\text{Ti}(\text{TPhn})$						
[1a.S]	2.00	1.99	1.87	0.12	0.18	0.10
$(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{TPhn})$						
[3a.S]	0.00	0.00	1.97	0.21	0.00	0.04
[3b.S]	1.99	1.98	1.65	0.31	0.24	0.00
$\text{CpMn}(\text{TPhn})$						
[4a.S]	0.00	0.00	1.50	0.28	0.29	0.01
[4b.S]	1.99	1.95	1.41	0.31	0.35	0.00
$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{TPhn})$						
[5b1.S]	1.93	1.92	1.24	0.28	0.04	0.02
$\text{CpCo}(\text{TPhn})$						
[6a2.S]	1.94	1.94	1.39	0.35	0.01	0.00
[6b3.S]	1.93	1.79	1.36	0.55	0.37	0.01
$(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{TPhn})$						
	1.99	1.98	1.93	0.11	0.04	0.01

Pour les structures du vanadium, une seule structure correspondant à $\text{CpV}(\eta^6\text{-Tphn})$ **[2b.T]** a été identifiée comme énergie minimale, où le fragment CpV est coordonné au cycle C_6 terminal à travers un mode de coordination de type η^6 . Le $\text{CpV}(\eta^6\text{-Tphn})$ **[2a.T]** qui correspond à la coordination au cycle central n'a pas été identifié comme énergie minimale (fréquence imaginaire de 168 cm^{-1}), tandis que les différentes structures à l'état singulet ne correspondent pas un état fondamental, donnant lieu à des structures ayant un état excité. Pour le minimum global, les distances calculées pour les liaisons V-C varient de 2.187 à 2.327 \AA avec une longueur de liaison moyenne de 2.263 \AA , ce qui correspond à de courtes distances impliquant ainsi des interactions fortes entre le fragment CpV et le ligand triphénylène. Pour la structure la plus stable $\text{CO}_3\text{Ti}(\text{Tphn})$ **[1b.T]**, la SOMO a un caractère de liaison M-CO (schéma 5a) sans contribution du triphénylène; par conséquent, son dépopulation ou sa population ne devrait pas affecter sa structure moléculaire correspondant aux espèces oxydée et réduite ayant 15- et 17-EVM, respectivement, tandis que la SOMO de la structure $\text{CpV}(\text{Tphn})$ (Schéma 5b) présente un fort caractère liant V-ligand; Ainsi, l'oxydation ou la réduction devrait affecter considérablement la structure moléculaire. Le ligand triphénylène joue un rôle d'attracteur d'électrons au travers son cycle complexé en présence de l'unité CpV comme étant un fragment donneur; ce qui se traduit par la charge naturelle négative de $-0,211$ (NBO) calculée pour le ligand triphénylène comme indiqué dans le Tableau 1. Des charges positives sont localisées sur le ligand triphénylène dans les complexes carbonylés, plutôt que celles négatives calculées dans le cas du cyclopentadiénylène, ceci conformément aux caractères attracteur d'électrons et donneur d'électrons des ligands $(\text{CO})_3$ et Cp, respectivement. Par conséquent, $(\text{CO})_3\text{Ti}$ et CpV sous forme de fragments à 10-électrons préfèrent se lier au cycle terminal dans leur état triplet plutôt qu'au cycle central à l'état singulet.

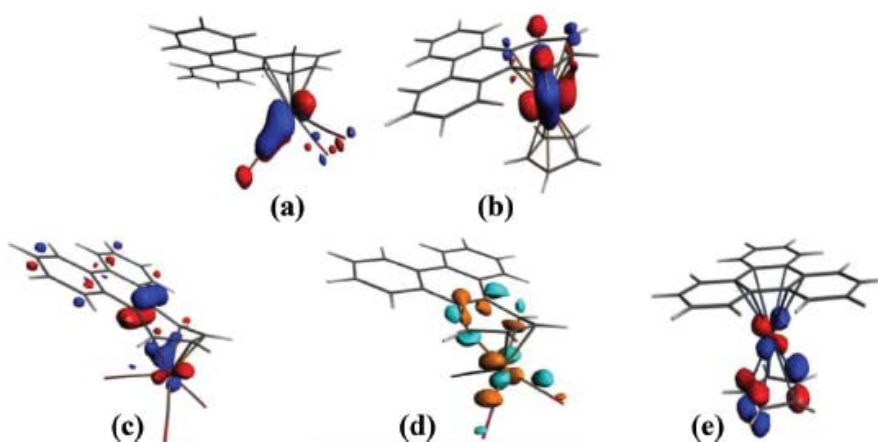


Schéma 5. La représentation des OM de la (a) SOMO pour **[1b.T]**, (b) SOMO pour **[2b.T]**, (c) HOMO et (d) LUMO pour **[5b2.S]** et (e) HOMO pour **[6a1.S]**.

II. 4. 1. 2. Les complexes du chrome et du manganèse

Les données obtenues pour les structures optimisées des complexes $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Tphn})$ et $\text{CpMn}(\text{Tphn})$ sont rassemblées dans le Tableau 3. Trois isomères (deux à l'état singulet et un l'état triplet) sont obtenus comme énergie minimale pour les structures $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Tphn})$ et $\text{CpMn}(\text{Tphn})$, tandis que le quatrième isomère avec un état triplet pour la structure du chrome dans lequel l'unité $(\text{CO})_3\text{Cr}$ est coordonnée au cycle terminal n'a pas été considérée, il présente une fréquence imaginaire de $183i \text{ cm}^{-1}$. De même, l'état triplet de la structure du manganèse correspondant à la coordination du groupement CpMn au cycle central affiche une grande fréquence imaginaire de $111i \text{ cm}^{-1}$, n'est pas considérée comme étant un minimum de l'énergie. Pour les structures du chrome et du manganèse, le mode de coordination η^6 du cycle C_6 central et du cycle C_6 terminal est adopté donnant lieu à une configuration électronique à 18-EVM. L'énergie la plus basse pour les complexes du chrome correspond à la structure $(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})$ [**3b.S**] où le fragment $(\text{CO})_3\text{Cr}$ est liée au cycle C_6 terminal comparable à celles obtenues expérimentalement⁴⁵ avec des longueurs de liaisons Cr-C allant de 2,199 à 2,258 Å. Le grand écart énergétique HOMO-LUMO de 2,16 eV calculé pour [**3b.S**] est un indicateur d'une très bonne stabilité chimique pour ce type d'espèces à 18-électrons. La structure [**3b.S**] est obtenue plus stable que les isomères [**3a.S**] et [**3a.T**] de 22,4 kcal/mol (BP86) ou de 15,1 kcal/mol (B3LYP) et de 58,1 kcal/mol (BP86) ou de 26,0 kcal/mol (B3LYP), respectivement. Cette tendance est en accord avec le fait que la complexation du fragment $(\text{CO})_3\text{Cr}$ ait lieu sur le cycle le plus riche en électrons- π . Les résultats obtenus montrent que la coordination du cycle central est fortement évitée, en particulier dans son état triplet. En outre, il est intéressant de noter que la barrière d'énergie liée à la rotation de l'unité $(\text{CO})_3\text{Cr}$ ne dépasse pas 3 kcal/mol, une valeur qui n'est pas significative au niveau du calcul considéré. Les distances moyennes calculées pour des liaisons Cr-C des isomères [**3b.S**], [**3a.S**], et [**3a.T**] sont de 2.280, 2.415 et 2.470 Å, respectivement, ce qui peut être considéré comme courtes pour [**3b.S**], mais relativement longues pour [**3a.S**] et [**3a.T**], ceci est en accord avec l'ordre de stabilité suivant obtenu par les deux méthodes BP86 et B3LYP : [**3b.S**] > [**3a.S**] > [**3a.T**]. Les complexes du Cr(0) lié au ligand triphénylène étudiés peuvent être comparés à ceux de $(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-arène})$ qui sont parmi les espèces demi-sandwiches les plus étudiés en chimie organométallique en raison de leurs propriétés intéressantes en catalyse et de l'activation de l'arène.^{71,72} En outre, la complexation de $(\text{CO})_3\text{Cr}$ conduit à des systèmes ayant des propriétés électrochimiques intéressantes.^{73,74} Il est important de noter que des tendances similaires sont observées pour les espèces demi-

sandwiches de $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Tphn})$ que celles correspondantes à la complexation des HAP, qui sont théoriquement et expérimentalement étudiées.⁷⁵⁻⁷⁸

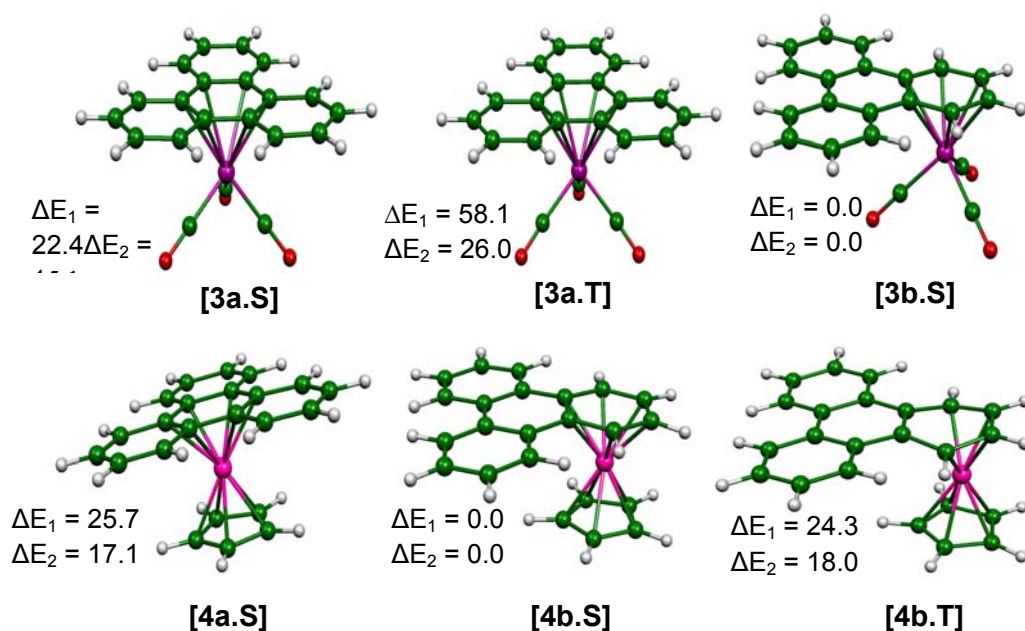


Figure 2. Géométries optimisées pour $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Tphn})$ et $\text{CpMn}(\text{Tphn})$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol).

Pour les complexes du manganèse, les calculs DFT ont montré une diversité de modes de coordination. Nous remarquons que la structure **[4b.T]** adopte un mode de coordination η^4 et donne ainsi une structure déficiente en électrons (avec la liaison centrale C-C non complexée), elle possède uniquement une configuration à 16-EVM. Cependant, les autres structures **[4b.S]** et **[4a.S]** adoptent un mode de coordination η^6 satisfaisant la règle des 18-électrons à couche fermée compatibles avec les grands écarts énergétiques HOMO-LUMO de 1,81 et 1,56 eV (BP86), respectivement. En effet, la plus basse énergie obtenue pour les structures du manganèse correspond au modèle **[4b.S]**, qui est plus stable que **[4a.S]** et **[4b.T]** de 25,7 kcal/mol (BP86) ou de 17,1 kcal/mol (B3LYP) et 24,3 kcal/mol (BP86) ou 18,0 kcal/mol (B3LYP), respectivement. Les distances de liaisons Mn-C dans les différentes structures se trouvent dans la gamme 2,106-2,188 Å, qui peuvent être considérées relativement longues en harmonie avec l'ordre de stabilité suivant donnée à la fois par BP86 et B3LYP: **[4b.S]** > **[4b.T]** > **[4a.S]**. Cette tendance reflète la localisation de la densité d'électrons- π sur les différents cycles condensés et confirme la pauvreté électronique du cycle central donnant lieu à des interactions faibles avec le fragment CpMn. Le mode de coordination η^6 décrit pour $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Tphn})$ et $\text{CpMn}(\text{Tphn})$ est comparable à celui présent dans les structures isoélectroniques $\text{CpRh}(\text{Tphn})$ et $\text{CpIr}(\text{Tphn})$.⁷⁶ En outre, les distances de liaisons moyennes C-C de 1.425 et 1.428 Å obtenues pour $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Tphn})$ et $\text{CpMn}(\text{Tphn})$

sont comparables à celles rencontrées dans les composés CpRh(Tphn) et CpIr(Tphn) un mode de coordination η^6 . Il est également intéressant d'indiquer que les fragments métalliques $(CO)_3Cr$ et CpMn comme étant des fragments à 12-électrons sont isoélectroniques avec $Ru(\eta^4-COD)$, qui est connu pour se lier à une variété de molécules aromatiques et polyaromatiques d'une manière η^6 .⁷ Pour les complexes $(CO)_3Cr(Tphn)$, le fragment $(CO)_3Cr$ peut être considéré comme attracteur d'électrons, tandis que dans le cas du CpMn(Tphn) le fragment CpMn peut être considéré comme un donneur d'électrons. En conséquence, à partir des charges nettes, on peut remarquer que les interactions entre le fragment métallique $(CO)_3Cr$ et l'entité organique triphénylène sont plus fortes que celles entre le fragment métallique CpMn et le ligand triphénylène. La faiblesse des charges nettes dans CpMn(Tphn) est due à la compensation entre la forte donation π et la forte rétro-donation vers les orbitales π^* (voir les orbitales occupées énumérées dans le Tableau 2)

Tableau 3. Principales données calculées pour $(CO)_3Cr(Tphn)$ and CpMn(Tphn) (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol)

Isomères Haptacité	$(CO)_3Cr(Tphn)$			CpMn(Tphn)		
	[3a.S] η^6	[3a.T] η^6	[3b.S] η^6	[4a.S] η^6	[4b.S] η^6	[4b.T] η^4
Symétrie	C_{3v}	C_{3v}	C_s	C_s	C_s	C_s
Etat de spin	(S = 0)	(S = 1)	(S = 0)	(S = 0)	(S = 0)	(S = 1)
ΔE_1	22.4	58.1	0.0	25.7	0.0	24.3
ΔE_2	15.1	26.0	0.0	17.1	0.0	18.0
HOMO/LUMO (eV)	1.46	-	2.16	1.56	1.81	-
M – C(1) (Å)	2.415	2.470	2.317	2.188	2.154	-
M – C(2) (Å)	2.415	2.470	-	2.179	-	-
M – C(3) (Å)	2.415	2.470	-	2.173	-	-
M – C(4) (Å)	2.415	2.470	-	2.173	-	-
M – C(5) (Å)	2.415	2.470	-	2.179	-	-
M – C(6) (Å)	2.415	2.470	2.317	2.188	2.154	-
M – C(7) (Å)	-	-	2.258	-	2.106	2.129
M – C(8) (Å)	-	-	2.267	-	2.110	2.098
M – C(9) (Å)	-	-	2.267	-	2.110	2.098
M – C(10) (Å)	-	-	2.258	-	2.106	2.129
C-C moyennes (ligand centrale)	1.450	1.454	1.450	1.453	1.450	1.440
C-C moyennes (ligand terminal)	1.411	1.410	1.422	1.415	1.428	1.436
Charges naturelles (NBO) et les charges de Hirshfeld (entre parenthèses)						
Ligand triphénylène	+0.345 (+0.015)	+0.200 (+0.119)	+0.185 (+0.111)	-0.065 (-0.197)	-0.035 (-0.075)	-0.110 (-0.099)
Métal	+0.210 (+0.339)	+0.322 (+0.233)	-0.256 (+0.289)	+0.093 (+0.096)	-0.045 (+0.076)	+0.103 (+0.274)

II. 4. 1. 3. Les complexes du fer et du cobalt

Quatre et sept structures ont été optimisées comme étant des minimums de l'énergie pour les structures $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{Tphn})$ et $\text{CpCo}(\text{Tphn})$, respectivement. Le mode de coordination est régi par la demande électronique des fragments métalliques $(\text{CO})_3\text{Fe}$ et CpCo qui ont besoin de quatre électrons pour satisfaire leurs sphères métalliques pour répondre à la règle des dix-huit électrons.

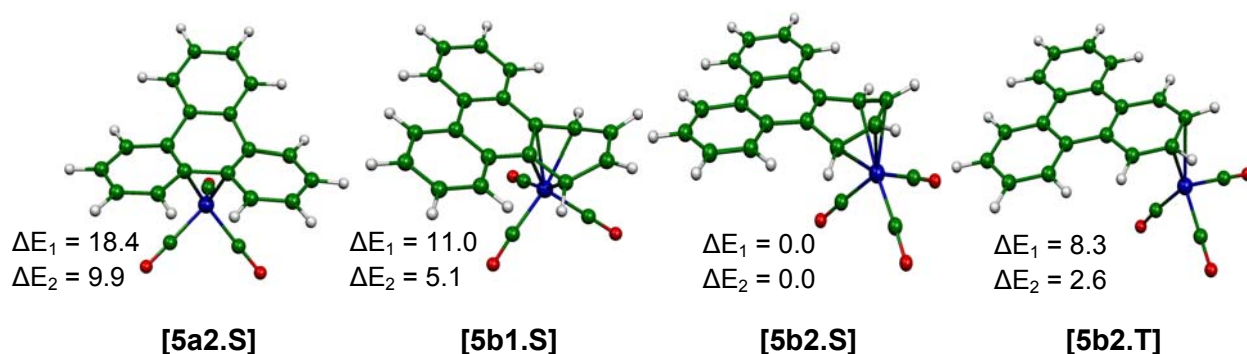


Figure 3. Géométries optimisées pour $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{Tphn})$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol).

Les calculs BP86 et B3LYP ont montré l'identification de quatre structures pour les complexes du fer comme des minimums de l'énergie correspondant à trois dans un état de spin singulet et deux de spin triplet avec une diversité de modes de coordination. Les deux structures [5b2.T] et [5a2.S] ont été obtenues comme des minimums de l'énergie, où le fragment métallique $(\text{CO})_3\text{Fe}$ est coordonné à l'un des trois cycles C_6 terminaux et au cycle C_6 central, respectivement, d'une manière η^2 donnant ainsi des structures déficientes en électrons, possédant uniquement 16 électrons (Figure. 3). La structure optimisée de l'isomère [5b2.S] a été obtenue comme étant la plus stable avec une configuration à couche fermée présentant un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,68 eV (BP86). Ce minimum global avec un mode de coordination η^4 correspond à la coordination des atomes de carbone externes C(7) C(8) C(9) et C(10), évitant les sites internes encombrés. Cet isomère est calculé plus stable de 8,3, 11,0 et 18,4 kcal/mol (BP86) ou 2,6, 5,1, et 9,9 kcal/mol (B3LYP) que les isomères [5b2.T], [5b1.S] et [5a2.T], respectivement.

Tableau 4. Principales données calculées pour (CO)₃Fe(Tphn) (les différences d'énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol)

Isomères	(CO) ₃ Fe(Tphn)			
	[5a2.S]	[5b1.S]	[5b2.S]	[5b2.T]
Hapticité	η^2	η^4	η^4	η^2
Symétrie	C _s	C _s	C _s	C _s
Etat de spin	S = 0	S = 0	S = 0	S = 1
ΔE_1	18.4	11.0	0.0	8.3
ΔE_2	9.9	5.1	0.0	2.6
HOMO/LUMO (eV)	1.04	2.12	1.68	-
M – C(1) (Å)	-	2.138	-	-
M – C(2) (Å)	-	-	-	-
M – C(3) (Å)	2.205	-	-	-
M – C(4) (Å)	2.205	-	-	-
M – C(5) (Å)	-	-	-	-
M – C(6) (Å)	-	2.138	-	-
M – C(7) (Å)	-	2.170	2.208	-
M – C(8) (Å)	-	-	2.102	2.312
M – C(9) (Å)	-	-	2.102	2.312
M – C(10) (Å)	-	2.170	2.208	-
C C moyennes (cycle centrale)	1.455	1.445	1.430	1.445
C C moyennes (cycle terminale)	1.400	1.440	1.437	1.413
Charges naturelles (NBO) et charges Hirshfeld (entre parenthèses)				
Ligand Triphenylene	+0.103 (+0.079)	+0.111 (+0.099)	+0.097 (+0.089)	+0.018 (+0.106)
Métal	-0.132 (-0.049)	-0.238 (-0.055)	+0.202 (-0.066)	-0.141 (+0.029)

Les distances de liaisons Fe-C calculées pour l'isomère **[5b2.S]** varient de 2,102 à 2,208 Å, ce qui suggère de fortes interactions entre le fragment (CO)₃Fe et le ligand triphénylène. En outre, pour la structure la plus stable **[5b2.S]**, l'atome de fer acquiert une charge positive de +0,202 (NBO) et la charge neutre triphénylène est 0,097, qui sont de bons indicateurs pour les interactions métal-ligand illustrant des transferts électroniques du ligand organique au fragment métallique en conformité avec la forte dépopulation de l'orbital $\pi_9 = 1,24$ (HOMO) du ligand triphénylène, qui a perdu 0.76e en faveur de l'entité (CO)₃Fe. De même, les transferts électroniques importantes sont mises en évidence pour la structure **[5b2.S]** marqués par la dépopulation des OM occupées du fragment (CO)₃Fe par une rétrodonation de l'OM vacante du ligand triphénylène (LUMO) attestée par l'occupation de l'OM $\pi^*_{10} = 0,28$ comme rassemblés dans le tableau 2. La structure de basse énergie **[5a2.S]** de coordination du cycle central C₆ a été

obtenue sous la forme d'un minimum d'énergie présentant un mode de coordination η^2 , où l'atome de fer est lié aux atomes de carbone C(3) et C(4), est calculée moins stable par 18,4 kcal/mol (BP86) ou 9,9 kcal / mol (B3LYP) que le modèle **[5b2.S]**, conformément à la faible localisation des orbitales sur le cycle central et l'interaction relativement faible en conformité avec la longue distance moyenne Fe-C de 2,205 Å par rapport à celle de **[5b2.S]** (2,155 Å) (Tableau 4). Le diagramme des OM de la structure **[5b2.T]** correspond à la population de la LUMO (schéma 5d) par un électron qui est retiré de la HOMO du complexe **[5b2.S]** (Schéma 5c). L'occupation de la LUMO antiliante conduit à la rupture de la liaison Fe-C(7) et Fe-C(10) donnant lieu à un glissement d'un mode η^4 à η^2 . En effet, le mode η^2 correspond à une décoordination correspondant aux longues distances de liaison Fe-C(7) et Fe-C(10) de 2.87

Comme indiqué précédemment, sept structures de CpCo(Tphn) ont été optimisées comme des minimums de l'énergie (Figure 4; Tableau 5).

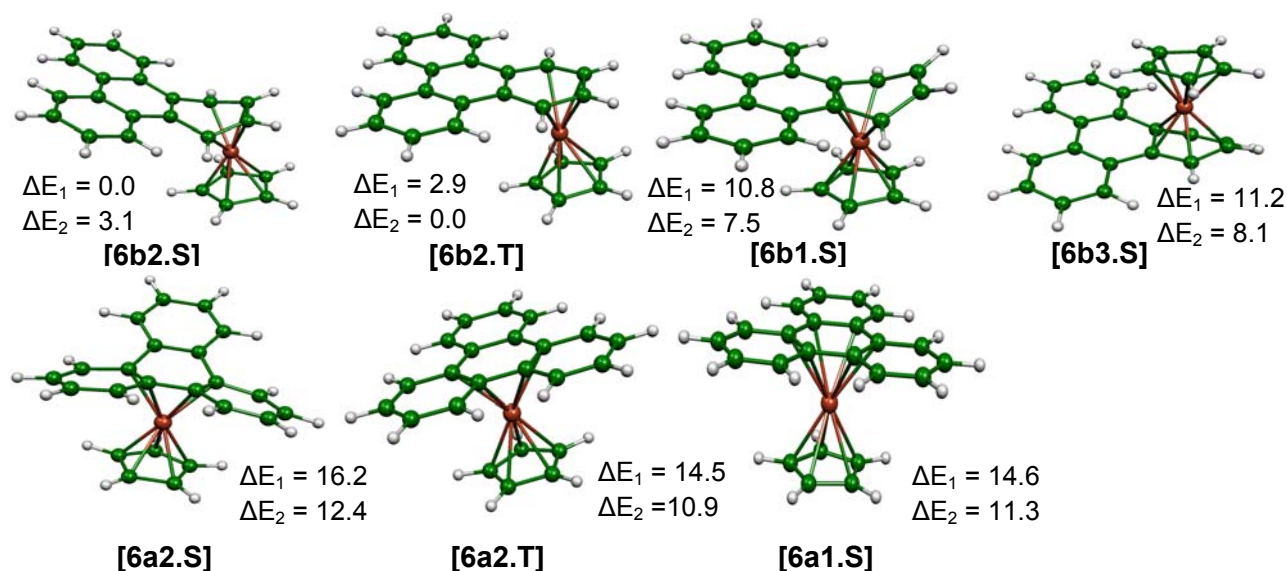


Figure 4. Géométries optimisées pour les complexes CpCo(Tphn). Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en kcal/mol.

Pour la structure **[6a1.S]**, le métal est lié au cycle central du ligand triphénylène avec un mode de coordination η^6 donnant lieu à une structure à 20 d'électrons avec deux électrons supplémentaires localisés dans la HOMO (schéma 5e). Son homologue l'isomère **[6a1.T]** ayant une configuration triplet n'a pas été identifié comme un minimum de l'énergie, présentant une fréquence imaginaire de 123cm^{-1} . Le modèle CpCo(η^4 -Tphn) **[6b2.S]** a été identifié comme étant le plus stable présentant un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,34 eV se trouvant plus

bas en énergie de 2,9, 10,8, 11,2, 16,2, 14,5 et 14,6 kcal/mol (BP86) que les isomères **[6a1.S]**, **[6a2.S]**, **[6a2.T]**, **[6b2.S]**, **[6b2.T]** et **[6b3.S]**, respectivement, en adoptant le même mode de coordination η^4 mettant en évidence la possibilité de la migration haptotrope inter cycles et intra cycles. Les courtes distances de liaisons Co-C optimisées pour le **[6b2.S]** varient dans l'intervalle 2,003 à 2,091 Å (Tableau 4) présentant un glissement vers l'extrémité des atomes de carbone C(7), C(8), C(9), et C(10), indicative d'interactions fortes entre le fragment CpCo et le ligand triphénylène. La structure **[6b2.S]** à l'état singulet a été obtenue par BP86 comme étant la plus stable que l'état triplet de 2,9 kcal/mol, alors que la situation est inversée par B3LYP donnant l'état triple plus stable que son homologue singlet de 3,1 kcal/mol. Cette petite différence d'énergie est produite par les distances de liaison comparables, comme le montre le Tableau 4.

Tableau 5. Principales données calculées pour CpCo(Tphn) (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol)

Isomères	CpCo(Tphn)						
	[6a1.S]	[6a2.S]	[6a2.T]	[6b1.S]	[6b2.S]	[6b2.T]	[6b3.S]
Hapticité	η^6	η^4	η^4	η^4	η^4	η^4	η^4
Symétrie	C_s	C_s	C_s	C_s	C_s	C_s	C_1
Etat de spin	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1	S = 0
ΔE_1	14.6	16.2	14.5	10.8	0.0	2.9	11.2
ΔE_2	11.3	12.4	10.9	7.5	3.1	0.0	8.1
HOMO/LUMO (eV)	0.39	0.94	-	1.46	1.34	-	1.15
M – C(1) (Å)	2.323	-	-	2.027	-	-	2.040
M – C(2) (Å)	2.323	2.164	2.305	-	-	-	-
M – C(3) (Å)	2.310	2.050	2.273	-	-	-	-
M – C(4) (Å)	2.298	2.050	2.273	-	-	-	-
M – C(5) (Å)	2.298	2.164	2.305	-	-	-	-
M – C(6) (Å)	2.310	-	-	2.027	-	-	2.168
M – C(7) (Å)	-	-	-	2.073	2.091	2.278	1.987
M – C(8) (Å)	-	-	-	-	2.003	2.099	2.083
M – C(9) (Å)	-	-	-	-	2.003	2.099	-
M – C(10) (Å)	-	-	-	2.073	2.091	2.278	-
	Charges naturelles (NBO) et charges Hirshfeld (entre parenthèse)						
Ligand Ttriphénylène	-0.303 (-0.279)	-0.438 (-0.521)	-0.147 (-0.133)	-0.259 (-0.188)	-0.115 (-0.201)	+0.202 (+0.187)	-0.211 (-0.140)
Métal	+0.167 (+0.149)	+0.780 (+0.128)	+0.129 (+0.177)	+0.750 (+0.096)	+0.148 (+0.122)	+0.093 (+0.088)	+0.054 (+0.059)

II. 4. 1. 4. Les complexes du Nickel

D'une manière surprenante, toutes les tentatives de recherche de structures correspondant aux complexes $(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{Tphn})$ ont échoué à mettre en évidence la complexation d'une double liaison C=C par l'entité métallique $(\text{CO})_3\text{Ni}$ (Figure 5; Tableau 6). En effet, toutes les structures issues des optimisations de géométries ont donné lieu à de longues distances Ni-C allant de 2,557 à 3,416 Å, qui ne correspondent pas à des liaisons; Ainsi, il n'y a pas de coordination entre le fragment $(\text{CO})_3\text{Ni}$ et le ligand triphénylène, confirmant l'inexistence de complexes de nickel à 18 EVM. Par contre, le fragment $(\text{CO})_2\text{Ni}$ possédant deux électrons de moins que $(\text{CO})_3\text{Ni}$ se lie au ligand triphénylène. Ainsi, la recherche de structures $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{Tphn})$ a donné lieu à quatre isomères, chacun montrant une coordination d'une double liaison C-C dans un mode de type η^2 , y compris la liaison centrale C(1)-C(6). Trois isomères parmi les quatre sont des structures symétriques (C_s), tandis que l'isomère **[7b1.S]** a été optimisé sans contraintes de symétrie. Les différentes structures sont isoénergétiques où la différence d'énergie ne dépasse pas 4,4 kcal/mol (BP86) ou de 3,2 kcal/mol (B3LYP). En outre, toutes les structures optimisées présentent de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO allant de 2,23 à 2,50 eV, en accord avec l'existence d'isomères à l'état triplet se trouvant au moins à 36.0 kcal/mol (BP86) ou 27.2 kcal/mol (B3LYP) plus haut en énergie que la structure la plus stable.

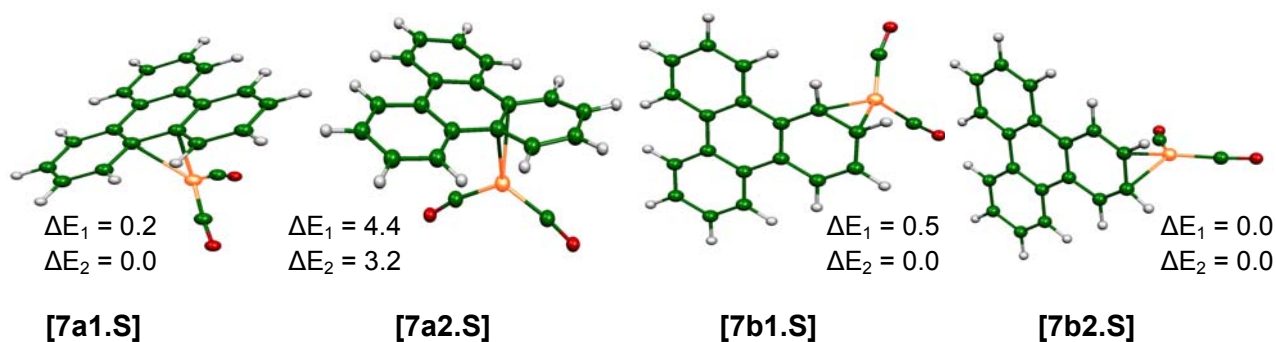


Figure 5. Géométries optimisées des complexes $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{Tphn})$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol).

Étonnamment, les différents isomères obtenus à l'état triplet présentent de courtes distances de liaison Ni-C dans la gamme de 2,151 à 2,190 Å en raison des interactions liantes entre le métal et le ligand illustré par le caractère liant de la LUMO, mais en contre partie déstabilisés par le caractère antiliant des liaisons C-C du ligand triphénylène, provoquant ainsi des allongements au sein du ligand. Les complexes $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{Tphn})$ sont considérés comme un

fragment ML_3 avec une structure sous forme de Y ayant une configuration à couche fermée à 16-EVM dans laquelle le nickel Ni(0) est d¹⁰. Fait intéressant, les liaisons C(1)-C(10) et C(6)-C(7) restent non complexées. Contrairement aux fragments $(CO)_3M$, on peut observer des transferts d'électrons faibles entre les OM du fragment métallique $(CO)_2Ni$ et ceux du triphénylène (Tableau 2). Ainsi, les OM de triphénylène du complexe $(CO)_2Ni(Tphn)$ **[7b2.S]** acquièrent les occupations suivantes : π_7 (1,99), π_8 (1,98), HOMO π_9 (1,93), LUMO π^*_{10} (0,11), et π^*_{11} (0,04).

Tableau 6. Principales données calculées pour $(CO)_3Ni(Tphn)$ (les différences des énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol)

Isomères	$(CO)_2Ni(Tphn)$			
	[7a1.S]	[7a2.S]	[7b1.S]	[7b2.S]
Haptacité	η^2	η^2	η^2	η^2
Symétrie	C_s	C_s	C_s	C_s
Etat de spin	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0
ΔE_1	0.2	4.4	0.5	0.0
ΔE_2	0.0	3.2	0.0	0.0
HOMO/LUMO (eV)	2.50	2.15	2.10	2.23
M – C(1) (Å)	-	2.339	-	-
M – C(2) (Å)	-	-	-	-
M – C(3) (Å)	-	-	-	-
M – C(4) (Å)	-	-	-	-
M – C(5) (Å)	2.301	-	-	-
M – C(6) (Å)	2.301	2.339	-	-
M – C(7) (Å)	-	-	-	-
M – C(8) (Å)	-	-	-	2.274
M – C(9) (Å)	-	-	2.250	2.274
M – C(10) (Å)	-	-	2.231	-

II. 4. 2 Complexes sandwichs $M(Tphn)_2$

II. 4. 2. 1. Les complexes du titane

La recherche des structures $Ti(\eta^6-Tphn)_2$ a donné lieu à des isomères à l'état singulet de symétries C_{2h} , C_2 , et C_{2v} comme des minimums de l'énergie situées sur une hypersurface d'énergie potentielle plate (PES) où la différence d'énergie ne dépasse pas 0,5 kcal/mol obtenues par les deux méthodes (BP86) et (B3LYP), une valeur qui est négligeable au niveau du calcul théorique utilisé (Figure 6). Ceux-ci obtenu les structures de C_{2h} , C_2 ($\theta = 123^\circ$), et C_{2v} correspondent à la coordination d'un cycle terminal de chaque ligand triphénylène et sont toutes décrites en tant qu'espèces à 16-électrons présentant de petits écarts énergétiques HOMO-LUMO s'étalant de 0,49 à 0,55 eV. Une telle situation favorise l'existence de structures à l'état fondamental triplet. En effet, deux minimums de l'énergie à l'état triplet ont été trouvés un peu

moins stable de 3,0, 4,4, et 3,5 kcal/mol (BP86) ou 1,5, 2,5 et 2,0 kcal/mol (B3LYP) que leurs homologues à l'état singulet de symétries C_{2h} , C_2 et C_{2v} , respectivement. On peut observer que la coordination du fragment métallique à un cycle C_6 central du premier ligand et au cycle C_6 terminal du second (conformation d1), donne une structure $Ti(\eta^6\text{-Tphn})_2$ (C_s) moins stable de 20,8 kcal/mol (BP86) ou 13.9 kcal/mol (B3LYP) que le minimum global, tandis que son état singulet ne correspond pas à une structure de l'état fondamental. En outre, la structure $Ti(\eta^6\text{-Tphn})_2$ (D_{3h}) de coordination du métal aux deux cycles C_6 centraux des deux ligands à l'état singulet (conformation c2) ne correspond pas à un minimum de l'énergie. Cette tendance est en accord avec le fait que la complexation du métal a eu lieu de préférence sur la plupart des cycles riches en électron- π . Les distances de liaison Ti-C moyennes calculées pour les isomères à l'état singulet C_{2h} , C_2 et C_{2v} sont 2.308, 2.311 et 2.319 Å, respectivement, où la différence d'énergie entre eux ne dévie pas de plus de 0,011 Å, compatible avec leur stabilité comparable. Il est intéressant de mentionner que la coordination des deux cycles centraux ou la coordination d'un cycle terminale du premier ligand et le cycle central du second donne lieu à des structures défavorables. En conséquence, la structure D_{3h} à l'état triplet est de 39,2 kcal/mol (BP86) ou 28.3 kcal/mol (B3LYP) au-dessus du minimum global; cependant, l'état singulet y afférent ne correspond pas à une structure minimale de l'énergie.

Tableau 7. Principales données calculées pour $Ti(\text{Tphn})_2$ (les différences des énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol) et les longueurs de liaisons Ti-C moyennes en (Å). Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'intervalle des distances de liaisons Ti-C.

	$\Delta E_1 \Delta E_2$	M-C($\eta^6\text{-Tphn}$)	M-C($\eta^6\text{-Tphn}$)	θ°
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 0 (C_{2h})	0.0 0.0	2.308 [2.294-2.329]		180
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 1 (C_{2h})	3.0 1.5	2.384 [2.337-2.422]		180
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 0 (C_2)	0.2 0.5	2.311 [2.279-2.352]		123
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 1 (C_2)	4.4 2.5	2.382 [2.337-2.438]		119
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 0 (C_{2v})	0.4 0.0	2.319 [2.274-2.383]		0
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 1 (C_{2v})	3.5 2.0	2.392 [2.340-2.466]		0
Ti($\eta^6\text{-Tphn}$)₂; S = 1 (C_s)	20.8 13.9	2.358 [2.301-2.411]	2.469 [2.442-2.492]	0

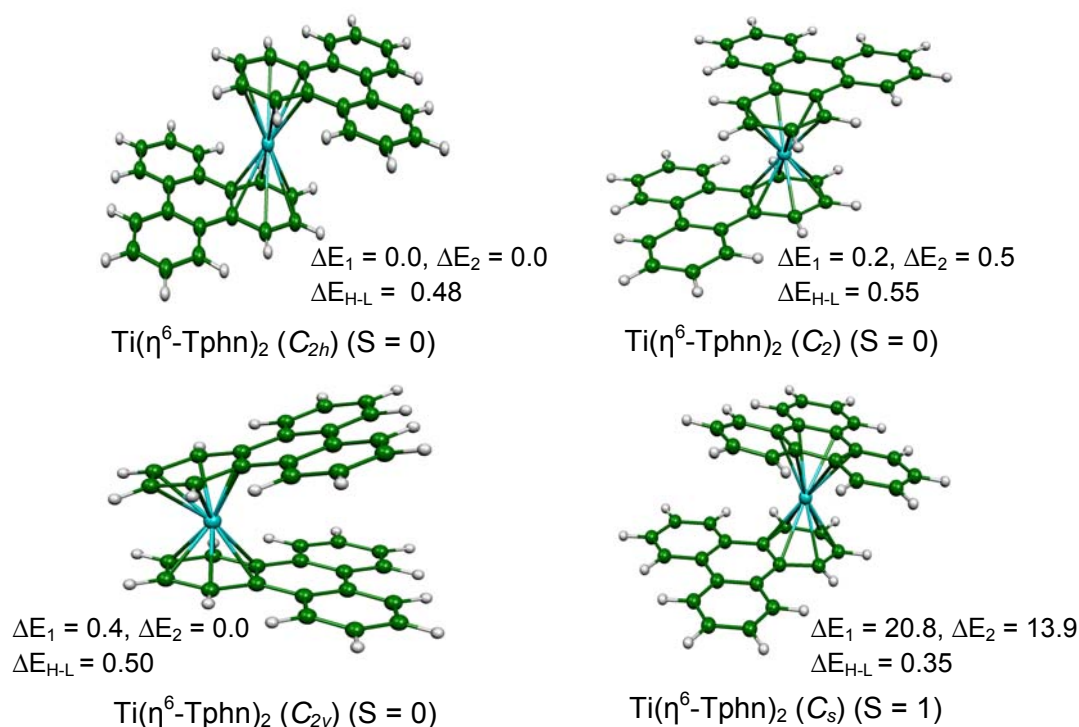


Figure 6. Géométries optimisées pour $\text{Ti}(\text{Tphn})_2$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol)

II. 4. 2. 2. Les complexes sandwichs du chrome

Différentes structures de $[\text{Cr}(\text{Tphn})_2]$ avec les conformations éclipsées (symétries C_{2v} , C_s et D_{3h}) et décalées (C_{2h} et C_2) ont été étudiées dans leurs états de spin singulet et triplet (Figure. 7). Toutes les structures optimisées montrent un mode de coordination η^6, η^6 dans lequel l'atome du chrome est lié à l'un des cycles C_6 terminaux de chaque ligand triphénylène.

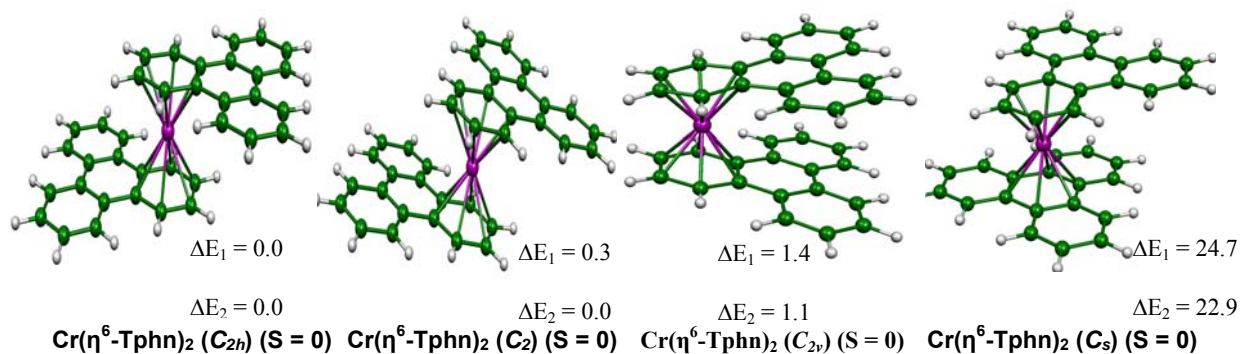


Figure 7. Géométries optimisées pour $\text{Cr}(\text{Tphn})_2$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol) et ΔE_{H-L} sont les gaps HOMO/LUMO (eV)

Pour les différentes structures, l'état singulet est calculé plus stable que l'état triplet correspondant. L'état singulet des structures C_{2h} , C_2 ($\theta = 120^\circ$) et C_{2v} sont des conformères isoénergétiques où la différence d'énergie ne dépasse pas 1,4 kcal/mol (BP86) ou 1,1 kcal/mol (B3LYP) (valeur insignifiante au niveau considéré de la théorie), montrant une influence négligeable de la rotation entre les deux ligands triphénylène. Les structures éclipsées obtenues présentent d'importants écarts énergétiques HOMO-LUMO de 1,11, 1,05, et 1,18 eV. Les distances Cr-C moyennes calculées sont de 2.199, 2.198 et 2.205 Å pour les structures C_{2h} , C_2 et C_{2v} , respectivement, qui sont comparables. Les structures à l'état triplet ont été obtenues à moins stables que leurs correspondants singulet, comme montré dans le Tableau 8. Cependant, la coordination de l'un des cycles terminaux du première triphénylène et le cycle central du second donne lieu à des isomères moins stables (conformation d1). Ce type de coordination n'a pas été observée expérimentalement pour le ligand triphénylène contrairement au ligand fluoranthène; cependant, l'implication de l'un des cycles terminaux du premier triphénylène et le cycle central du deuxième a été mise en évidence pour les espèces oxydées Cr(I).⁴⁵ A notre connaissance, la seule structure sandwich expérimentale avec le chrome correspond à un arrangement totalement éclipsé, dont les paramètres géométriques sont comparables avec nos résultats théoriques de la structure (C_{2v}).⁴⁶ Pour les structures partiellement décalées (C_2), les angles dièdres θ prennent des valeurs de 120° et 107° pour les états singlet et triplet, respectivement.

Tableau 8. Principales données calculées pour $\text{Cr}(\text{Tphn})_2$ (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol) et Les longueurs de liaison Cr-C en (Å). Les valeurs entre parenthèse correspondent à des distances de liaison M-C.

	ΔE_1	ΔE_2	M-C(η^6 -Tphn)	M-C(η^6 -Tphn)	M-C(η^4 -Tphn)	θ°
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 0 (C_{2h})	0.0	0.0	2.199 [2.182-2.221]			180
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 0 (C_2)	0.3	0.0	2.198 [2.167-2.238]			120
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 1 (C_2)	13.3	10.1	2.298 [2.163-2.487]			107
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 0 (C_{2v})	1.4	1.1	2.205 [2.171-2.264]			0
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 1 (C_{2v})	15.6	11.1	2.282 [2.164-2.476]			0
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 0 (C_s)	24.7	22.9	2.191 [2.168-2.232]	2.290 [2.278-2.307]		0
$\text{Cr}(\eta^6\text{-Tphn})(\eta^4\text{-Tphn})$; S = 1 (C_s)	32.5	25.1	2.214 [2.168-2.280]		2.278 [2.244-2.313]	0

II. 4. 2. 3. Les complexes sandwichs du Fer

L'optimisation de la géométrie complète des différentes structures $\text{Fe}(\text{Tphn})_2$ ont montré que les isomères de l'état singulet sont plus stables que leurs états triplet pour le C_{2v} , C_2 , et décalé (C_{2h}), quelle que soit la conformation considérée. Dans le cas du fer, il est intéressant de

souligner la diversité de coordination du ligand triphénylène. En effet, pour les structures $\text{Fe}(\text{Tphn})_2$, le changement de la conformation par rotation provoque un changement du mode de coordination, comme illustré sur la Figure. 8 et dans le Tableau 9.

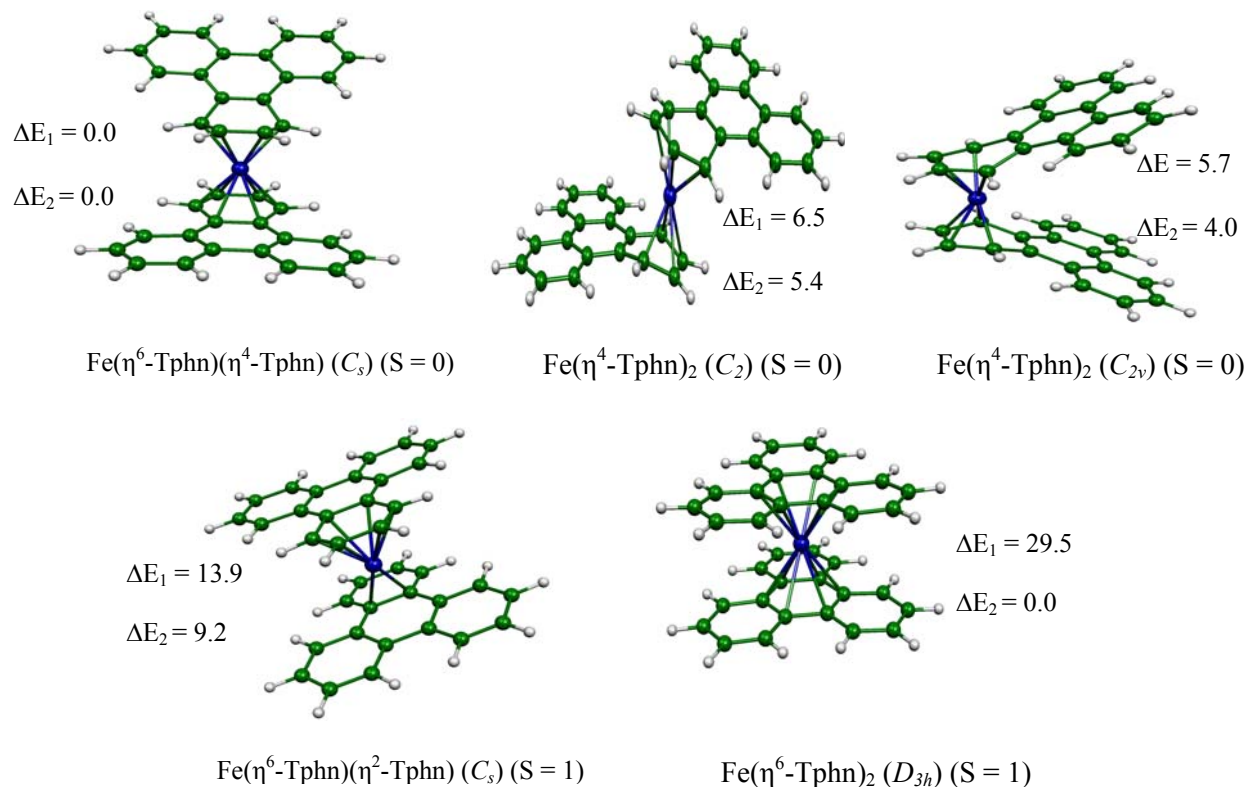


Figure 8. Géométries optimisées des complexes $\text{Fe}(\text{Tphn})_2$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol) et $\Delta E_{\text{H-L}}$ sont les gaps HOMO/LUMO (eV)

Le minimum global correspond à l'état singulet du conformère de symétrie C_s ($\theta = 180^\circ$) obtenu à partir de la structure C_{2h} par l'abaissement de la symétrie, montrant un mode de coordination η^6, η^4 où les deux ligands triphénylène ne sont pas symétriques. Le mode de coordination η^6, η^4 fournit au centre métallique une configuration à couche fermée à 18-EVM, conforme avec l'existence d'un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 1,60 eV. L'état triplet est plus stable que l'état singulet de 3,5 kcal/mol présentant le même mode de coordination η^6, η^4 , mais avec des distances de liaisons Fe-C relativement longues allant de 2,149 à 2,305 Å, contre de courtes distances pour la structure singulet trouvées dans la gamme 2,033-2,129 Å. L'allongement des distances de liaisons Fe-C est compatible avec la localisation des OM (schémas 6a et 6b).

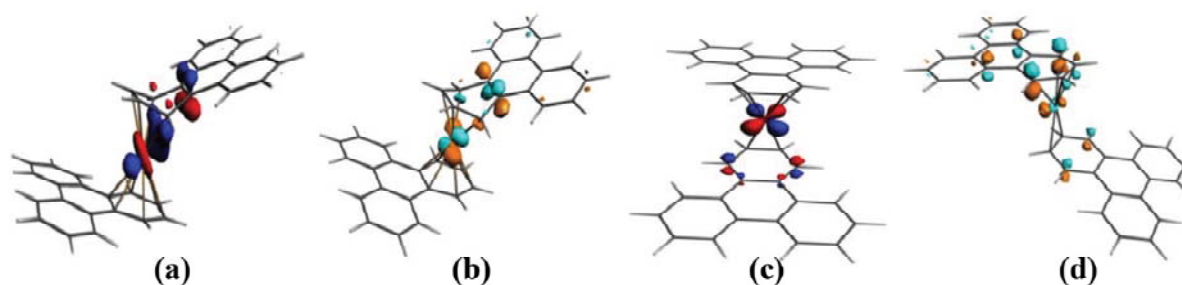


Schéma 6. La représentation des OMs de (a) HOMO et (b) LUMO pour $\text{Fe}(\text{Tphn})_2$ (C_s) et (c) HOMO et (d) LUMO pour $\text{Ni}(\text{Tphn})_2$ (C_s) de la conformation d2.

Le conformère de symétrie C_{2v} , ayant le mode de coordination η^6, η^4 se situe à 5,7 kcal/mol au-dessus du minimum global dans lequel les ligands triphénylène ne sont pas parallèles, recherchant des positions éloignées; ainsi, la disposition face-à-face est évitable. La liaison entre le fer et les deux ligands triphénylène est assurée par huit liaisons Fe-C de courtes distances allant de 2,060 à 2,128 Å donnant lieu à des interactions fortes et comparables à celles obtenues pour l'isomère décalé C_s . L'état triplet de l'isomère C_{2v} se trouve seulement à 2,0 kcal/mol au-dessus de son homologue de l'état singulet. Les structures partiellement éclipsées sont un peu moins stables que le minimum global de 3,0 et 6,5 kcal/mol (BP86) ou 1,5 et 5,4 kcal/mol (B3LYP) pour le singulet ($\theta = 125^\circ$) et triplet ($\theta = 139^\circ$), respectivement, présentant des distances de liaison Fe-C comparables (Tableau 9). Cependant, les structures D_{3h} totalement éclipsées (conformation c2) sont caractérisées par de grandes fréquences imaginaires en fonction des états de spin et donc ne sont pas considérés comme des minimums de l'énergie.

Tableau 8. Principales données calculées pour $\text{Fe}(\text{Tphn})_2$ (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE_1 (BP86) and ΔE_2 (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol) et Les longueurs de liaison Ti-C en(Å). Les valeurs entre parenthèses correspondent à des distances de liaison M-C.

	ΔE_1	ΔE_2	M-C(η^6 -Tphn)	M-C(η^4 -Tphn)	M-C(η^4 -Tphn)	M-C(η^2 -Tphn)	θ°
$\text{Fe}(\eta^6\text{-Tphn})(\eta^4\text{-Tphn})$; S=0 (C_s)	0.0	0.0	2.145	2.081 [2.033-2.129]			180
$\text{Fe}(\eta^4\text{-Tphn})_2$; S = 1 (C_s)	3.5	2.0		2.227 [2.149-2.305]	2.217 [2.153-2.282]		180
$\text{Fe}(\eta^4\text{-Tphn})_2$; S = 0 (C_2)	6.5	5.4		2.095 [2.026-2.193]			125
$\text{Fe}(\eta^4\text{-Tphn})_2$; S = 1 (C_2)	3.0	1.5		2.212 [2.134-2.330]			139
$\text{Fe}(\eta^4\text{-Tphn})_2$; S = 0 (C_{2v})	5.7	4.0		2.094 [2.060-2.128]			0
$\text{Fe}(\eta^4\text{-Tphn})_2$; S = 1 (C_{2v})	7.5	5.1		2.224 [2.152-2.297]			0
$\text{Fe}(\eta^6\text{-Tphn})(\eta^4\text{-Tphn})$; S = 0 (C_s)	33.9	24.8	2.163	2.182 [2.124-2.241]			0
$\text{Fe}(\eta^6\text{-Tphn})(\eta^2\text{-Tphn})$; S = 1 (C_s)	13.9	9.2	2.226			2.233	0
$\text{Fe}(\eta^6\text{-Tphn})_2$; S = 1 (D_{3h})	29.5	19.8	2.370				0

II.4.2.4 Les complexes sandwichs du Nickel

Pour le cas du Ni(Tphn)₂, les structures à l'état singulet sont obtenues plus stables que leurs homologues triplet, quelle que soit la conformation, présentant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO allant de 1,55 à 1,82 eV, comme indiqué dans le Tableau 10 et la Figure 9. La structure C_s complètement décalée (conformation d2) obtenue par l'abaissement de la symétrie C_{2h} se trouve comme étant le minimum global présentant le mode de coordination η⁴,η² donnant lieu à des espèces à couche fermée avec une configuration à 16-EVM, où les deux ligands triphénylène se comportant différemment, tandis que la haute symétrie C_{2h} fournit seulement un mode de coordination η²,η², ce qui donne lieu à une structure déficiente en électrons ayant 14-EVM, mais légèrement moins stable de 4,2 kcal/mol (BP86) ou 2,2 kcal/mol (B3LYP) que la structure C_s de la même conformation (d2). L'état triplet de la conformation décalée se trouve à 26,8 kcal/mol (BP86) ou 17.4 kcal/mol (B3LYP) au-dessus du minimum global. Cette instabilité relative est en accord avec le changement du mode de coordination η⁴,η² à η²,η² conduisant à un glissement d'un mode de coordination η⁴ vers η² accompagné d'un allongement de deux de liaisons Ni-C de 2,265 à 2,367 Å entre le métal et les carbone appartenant à un même ligand triphénylène due au caractère de la l'OM montrée dans les schémas 6c et 6d. Le singulet de la structure qui est totalement éclipsée C_{2v} est de 5,2 kcal/mol (BP86) ou 4,1 kcal/mol (B3LYP) au-dessus de l'état fondamental. La recherche des structures minimales de l'énergie en ce qui concerne la coordination des deux cycles centraux ou un cycle terminal et le cycle central donne des conformères moins stables. Le triplet de l'isomère de symétrie D_{3h} est obtenu à 49,8 kcal/mol (BP86) ou 33.4 kcal/mol (B3LYP) au-dessus du minimum global, tandis que son singulet ne correspond pas à un état fondamental. Remarquablement, la rotation de la structure complètement décalée (θ = 180°) à celle partiellement éclipsée (θ = 118° C) ne modifie pas les paramètres géométriques, qui sont attestés par des énergies comparables.

Tableau 9. Principales données calculées pour Ni(Tphn)₂ (les différences des énergies relatives entre les isomères ΔE₁ (BP86) and ΔE₂ (B3LYP) sont donnés en (kcal/mol) et les longueurs de liaison Ni-C en (Å). Les valeurs entre parenthèses correspondent à des distances de liaison M-C.

	ΔE ₁	ΔE ₂	M-C(η ⁴ -Tphn)	M-C(η ² -Tphn)	M-C(η ² -Tphn)	θ°
Ni(η ⁴ -Tphn)(η ² -Tphn); S = 0 (C _s)	2.0	1.0	2.193 [2.102-2.285]	2.049		180
Ni(η ² -Tphn) ₂ ; S = 1 (C _s)	26.8	17.4		2.087	2.087	180
Ni(η ² -Tphn) ₂ ; S = 0 (C ₂)	0.0	0.0		2.0635 [2.005-2.122]		170
Ni(η ² -Tphn) ₂ ; S = 0 (C _{2v})	5.2	4.1		2.060		0
Ni(η ² -Tphn) ₂ ; S = 1 (C _s)	33.2	21.9		2.117	2.118	0
Ni(η ² -Tphn) ₂ ; S = 0 (C _s)	4.2	2.2		2.072	2.062	0

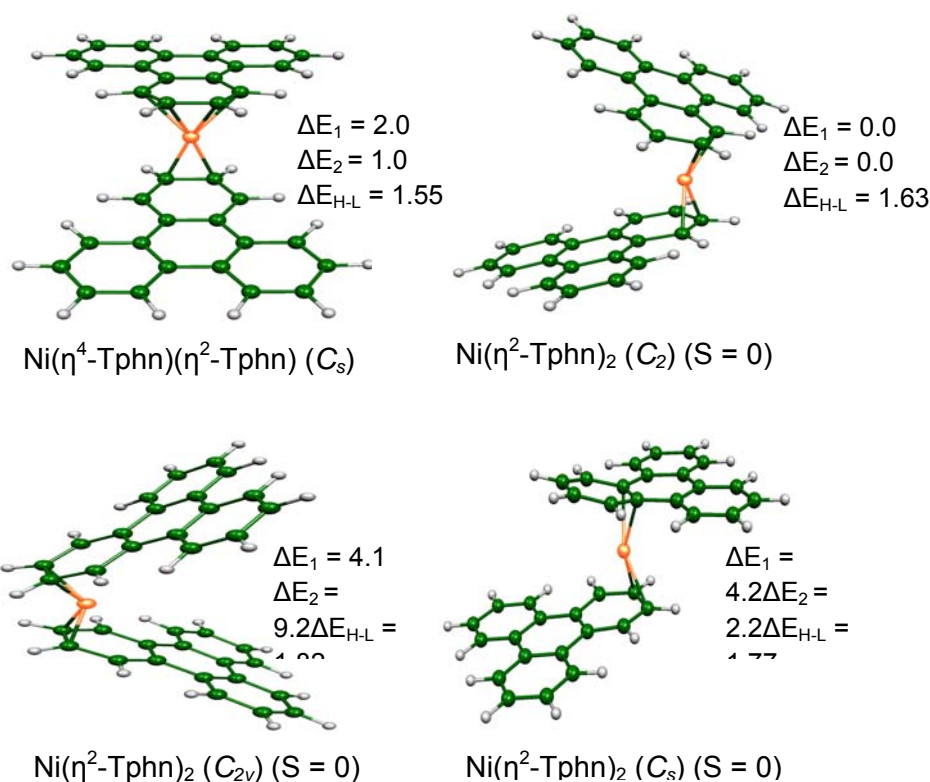


Figure 9. Géométries optimisées pour $\text{Ni}(\text{Tphn})_2$. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 (BP86) et ΔE_2 (B3LYP) sont données en (kcal/mol) et ΔE_{H-L} sont les gaps HOMO/LUMO (eV)

II. 5 Conclusion

Dans ce travail, nous avons exploré la structure électronique et moléculaire des complexes $L_3M(\text{Tphn})$ et $M(\text{Tphn})_2$ pour la première rangée de métaux de transition liés au ligand triphénylène. Les résultats rapportés mettent en évidence la richesse de la coordination du ligand triphénylène et sa flexibilité pour s'adapter à la demande électronique des métaux suivant la nature du métal et de l'état de spin. Ainsi, en fonction du nombre d'électrons et de la nature du métal, les modes de coordination η^2 , η^4 et η^6 (pour les complexes demi-sandwiches) et $\eta^2\text{-}\eta^2$, $\eta^2\text{-}\eta^4$, $\eta^4\text{-}\eta^4$, $\eta^4\text{-}\eta^6$ et $\eta^6\text{-}\eta^6$ (pour les complexes sandwichs) ont été adoptées par le ligand triphénylène et le transfert de densité d'électrons entre le métal et les ligands dépend de la nature du métal et du ligand auxiliaire. Les résultats obtenus ont montré que la coordination du cycle central est fortement évitée pour les espèces étudiées, tandis que la coordination totale ou partielle du cycle terminal C_6 semble être possible. En effet, il devrait être possible d'observer

l'existence de plusieurs isomères d'énergie similaire de différentes hapticités et leur interconversion en solution, notamment au moyen de déplacements haptotropiques. Toutes les structures optimisées $L_3M(\text{Tphn})$ et $M(\text{Tphn})_2$ présentent de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO sauf pour celles du titane, donnant lieu à des isomères les plus stables avec les configurations à couches fermées favorisées de 16-EVM (titane, de vanadium et de nickel) et 18-EVM (chrome, manganèse, fer et cobalt). Les résultats devraient stimuler d'autres investigations expérimentales du ligand triphénylène de liaison- π des complexes mono et polymétalliques.

Un résultat principal, c'est que l'ajustement du mélange d'échange exact est nécessaire, donc la densité fonctionnelle pure a tendance à favoriser les états de bas spin, tandis qu'une fonctionnelle hybride comme B3LYP donne les états de hauts spin comme états de plus basse énergie si la différence d'énergie $\Delta E_{LS} / \Delta E_{HS}$ n'est pas trop grande.

Bibliographie

- 1 M. Zander, *Polycyclische Aromaten*; Teubner: Stuttgart, 1995.
- 2 J. D. Debad, J. C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2374.
- 3 R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Wiley-VCH: New York, 1997.
- 4 K. Ohashi, T. Kubo, T. Masui, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, Y. Kai, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2018.
- 5 C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 879.
- 6 A. Sygala, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6323.
- 7 T. Shibusaki, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics* 25 (2006) 523.
- 8 M. E. Rerek, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5908.
- 9 H. Sitzmann, *Coord. Chem. Rev.* 214 (2001) 287.
- 10 O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1122.
- 11 M. J. Calhorda, V. Felix, L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 49.
- 12 D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 157.
- 13 M. Stradiotto, M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.* 219 (2001) 311.
- 14 A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 683.
- 15 S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bevillon, J.-Y. Saillard, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2048.
- 16 H. Korichi, F. Zouchoune, S. M. Zendaoui, B. Zouchoune, J.-Y. Saillard, *Organometallics* 29 (2010) 1693.
- 17 S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune, *Polyhedron* 29 (2010) 2722.
- 18 N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Polyhedron* 30 (2011) 2644.
- 19 A. Benmachiche, S. M. Zendaoui, S. E. Bouaoud, B. Zouchoune, *Int. J. Quant. Chem.* 113 (2013) 985.
- 20 S. Farah, N. Bouchakri, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, B. Zouchoune, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 953 (2010) 143.
- 21 S. Farah, H. Korichi, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, B. Zouchoune, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 3541.
- 22 J. E. Ellis, D. W. Blackburn, P. Yuen, M. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11616.

- 23 E. P.Kündig, C.Perret, S.Spichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) 183.
- 24 N. P.Do Thi, S.Spichiger, P.Paglia, G.Bernardinelli, E. P.Kündig, P. L.Timms, *Helv. Chim. Acta* 75 (1992) 2593.
- 25 E. O.Fischer, C.Elschenbroich, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 481.
- 26 C.Elschenbroich, E.Bilger, R. Z.Möckel, *Naturforsch.* 38B (1983) 1357.
- 27 C.Elschenbroich, R. Z.Möckel, *Naturforsch.* 39B (1984) 375.
- 28 C.Elschenbroich, J.Schneider, W.Massa, G.Baum, H.Mellinghoff, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 163.
- 29 M. R.Churchill, J.Wormald, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1970.
- 30 E. D.Brady, J. S.Overby, M. B.Meredith, A. B.Mussman, M. A.Cohn, T. P.Hanusa, G. T.Yee, M.Pink, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9556.
- 31 M. B.Meredith, J. A.Crisp, E. D.Brady, T. P.Hanusa, G. T.Yee, N. R.Brook, B. E.Kucera, V. G.Young, *Organometallics* 25 (2006) 4945.
- 32 M. B.Meredith, J. A.Crisp, E. D.Brady, T. P.Hanusa, G. T.Yee, M.Pink, W. W.Brennessel, V. G.Young, *Organometallics* 27 (2008) 5464.
- 33 J. A.Crisp, R. M.Meier, J. S.Overby, T. P.Hanusa, A. L.Rheingold, W. W.Brennessel, *Organometallics* 29 (2010) 2322.
- 34 J. A. Crisp, M. B. Meredith, T. P.Hanusa, G.Wang, W. W.Brennessel, G. T.Yee, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 172.
- 35 S.Guo, I.Balog, R.Hauptmann, M.Nowotny, J. J.Schneider, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1027.
- 36 F.Chekkal, S. M.Zendaoui, B.Zouchoune, J. Y.Saillard, *New J. Chem.* 37 (2013) 2293.
- 37 C. A.Bradley, L. F.Veiros, P. J.Chirik, *Organometallics* 26 (2007) 3191.
- 38 K.Jonas, B.Gabor, R.Mynott, K.Angermund, O.Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 36 (1997) 1712.
- 39 K.Jonas, P.Kolb, G.Kollbach, B.Gabor, R.Mynott, K.Angermund, O.Heinemann, C.Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1714.
- 40 B.Gabor, K.Jonas, R.Mynott, *Inorg. Chim. Acta* 270 (1998) 555.
- 41 R.Gleiter, S.Bethke, J.Okubo, K.Jonas, *Organometallics* 20 (2001) 4274.
- 42 T. J.Katz, N.Acton, J.McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6205.
- 43 M. R.Churchill, K. K. G.Lin, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2274.

- 44 M. Yamamoto, K. Onitsuka, M. Uno, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 1473.
- 45 R. D. Rogers, J. L. Atwood, T. A. Albright, W. A. Lee, M. D. Rausch, *Organometallics* 3 (1984) 263.
- 46 C. Elschenbroich, R. Möckel, A. Vasil'kov, B. Metz, K. Harms, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1391.
- 47 M. A. Bennett, M. Bown, D. C. R. Hockless, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 507.
- 48 L. H. P. Gommans, L. Main, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 345.
- 49 L. H. P. Gommans, L. Main, B. K. Nicholson, W. T. Robinson, A. D. Rae, *J. Organomet. Chem.* 346 (1988) 385.
- 50 P. L. Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Organometallics* 20 (2001) 115.
- 51 H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* 29 (1989) 163.
- 52 J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk, S. Schmitt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 273.
- 53 M. A. Bennett, I. J. McMahon, S. Pelling, M. Brookhart, D. M. Lincoln, *Organometallics* 11 (1992) 127.
- 54 M. A. Bennett, L. Y. Goh, I. J. McMahon, T. R. B. Mitchell, G. B. Robertson, T. W. Turney, Wickramasinghe, W. A. Wickramasinghe, *Organometallics* 11 (1992) 3069.
- 55 P. Pertici, E. Pitzalis, F. Marchetti, C. Rosini, P. Salvadori, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* 466 (1994) 221.
- 56 P. J. Fagan, M. D. Ward, J. V. Caspar, J. C. Calabrese, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2981.
- 57 K. D. Piltzko, B. Wehrle, B. Gollas, B. Rapko, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6556.
- 58 R. Bhalla, C. J. Boxwell, S. B. Duckett, P. J. Dyson, D. G. Humphrey, J. W. Steed, P. Suman, *Organometallics* 21 (2002) 924.
- 59 F. Wang, H. Chen, S. Parsons, I. D. H. Oswald, J. E. Davidson, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 5810.
- 60 M. Fernandez, A. Habtemariam, S. Parsons, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 5173.
- 61 M. Merzoug, B. Zouhoune, *J. Organomet. Chem.* 770 (2014) 69.
- 62 S. M. Zendaoui, B. Zouhoune, *Polyhedron* 51 (2013) 123.
- 63 F. Zouhoune, S. M. Zendaoui, N. Bouchakri, A. Djedouani, B. Zouhoune, *J. Mol. Struct.* 945 (2010) 78.
- 64 A. Peng, X. Zhang, Q. S. Li, R. B. King, H. F. Scharfer, III. *New. J. Chem.* 37 (2013) 775.
- 65 H. Wang, R. B. King, H. F. Schaefer, III. *Eur. J. Inorg.* (2008) 3698.

- 66 Q.Fan, H.Feng, W.Sun, H.Li, Y.Xie, R. B.King, H. F.Scharfer, III. *New. J. Chem.* 37 (2013) 1545.
- 67 M.Reiher, *Inorg. Chem*41 (2002) 6928.
- 68 M.Reiher, O.Salomon, B. A.Hess, *Theor. Chem. Acc.*107 (2001) 48.
69. F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*; Cambridge University Press: Cambridge, UK,2005.
70. Glendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *Natural Bond Orbitals “Analysis Programs”*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.
71. E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499.
72. F. Rose-Munch, E. Rose, In *Modern Arene Chemistry: Concepts, Synthesis and Applications*; Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2002.
73. R. D. Riecke, K. P. Daruwala, M. W. Forkner, *Organometallics* 10 (1991) 2946.
74. R. D. Riecke, S. N. Milagan, L. D. Schulte, *Organometallics* 6 (1987) 699.
75. A. J. Deeming, In *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 1982; 377.
76. R. C. Kerber, In *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 7*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 1995; 101.
77. R. G. Sutherland, M. Iqbal, A. Piorko, *J. Organomet. Chem* 302 (1986) 307.
78. M. Maekawa, T. Minematsu, A. Nabei, H. Konaka, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 168.
79. ADF2007.01. *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
80. E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
81. G. te Velde, E. J.Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
82. C. Fonseca Guerra, J. G.Snijders, G.te Velde, E. J.Baerends, *Theor. Chem. Acc.*99 (1998) 391.
83. F. M.Bickelhaupt, E.Baerends, *J. Rev. Comput. Chem.*15 (2000) 1.
84. G. te Velde, F. M. Fonseca, C. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T.Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
85. S. D.Vosko, L.Wilk, M.Nusair, *Can. J. Phys.*58 (1980) 1200.
86. A. D.Becke, *J. Chem. Phys.*84 (1986) 4524.

87. A. D.Becke, *Phys. Rev. A*38 (1988) 3098.
88. J. P.Perdew, *Phys. Rev. B*33 (1986) 8822.
89. J. P.Perdew, *Phys. Rev. B*34 (1986) 7406.
90. A. D.Becke, *J. Chem. Phys.*98 (1993) 5648.
91. C.Lee, W.Yang, R. G.Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*37 (1988) 785.
92. L.Versluis, T. Ziegler,*J. Chem. Phys.*88 (1988) 322.
93. L.Fan, T.Ziegler, *J. Chem. Phys.*96 (1992) 9005.
94. L.Fan, T.Ziegler, *J. Phys. Chem.*96 (1992) 6937.
95. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber,*MOLEKEL, Version 4.3.win32*; Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, 2000–2001.
Available from <http://www.cscs.ch/molekel/>.

**Chapitre III. Mode de coordination et structure
électronique des complexes trimétalliques
 $[L_3M_3(Tr)_2]^{2+}$: Influence des ligands L**

Chapitre III. Mode de coordination et structure électronique des complexes trimétalliques $[L_3M_3(Tr)]^{2+}$: Influence des ligands L

III. 1 Introduction

Les sandwiches métalliques en tant que complexes organométalliques jouent un rôle considérable dans la science des matériaux et la catalyse,¹⁻² où une couche métallique est encapsulée entre des ligands monocycliques ou polycycliques π -conjugués.

Le tropylium en tant que molécule monocyclique s'est révélé être un bon candidat pour la chimie de coordination, où son cation possède le même nombre électrons- π que l'anion cyclopentadiényle et le benzène et devrait pouvoir former des complexes de type sandwich à travers des liaisons avec des métaux de transition.³⁻⁵ Il peut être comparé aux hydrocarbures aromatiques polycycliques qui ont attiré une attention considérable dans le domaine des sciences des matériaux en raison de leurs formes et d'autres propriétés résultant de leur système- π délocalisé,⁶⁻⁸ ils permettent l'introduction d'un ou plusieurs métaux de transition sur les anneaux aromatiques discrets.⁹

Cependant, la coordination des arènes et des polyarènes avec un ou deux atomes métalliques a été largement explorée théoriquement et expérimentalement,¹⁰⁻¹⁷ les complexes renfermant un cœur métallique M_3 encapsulé entre deux hydrocarbures aromatiques sont moins explorés.¹⁸

Cela a été démontré par Babbini et al. que ces complexes peuvent inclure une gamme de ligands anioniques (Cl, Br et I) et neutres (PPh_3 , PEt_3 , $AsPh_3$ and $SbPh_3$) dans la position équatoriale des complexes sandwichs trimétalliques et peuvent employer divers contre-ions.¹⁹⁻²¹

La communication entre les métaux dépend du ligand de coordination et de la nature des centres métalliques.²²⁻²⁴ En outre, la variation des ligands auxiliaires tels que CO, NCH ou C_2H_4 lié aux métaux ou à l'état d'oxydation des métaux pourrait provoquer une variation substantielle des propriétés chimiques et physiques du système. Les ligands CO et NCH sont liés par le biais d'une orbitale de type σ des ligands libres, tandis que C_2H_4 possède une orbitale de type π , cependant, nous notons que cette orbitale a une symétrie- σ dans les complexes correspondants.

Les interactions donneur-accepteur entre les métaux TM et les ligands L sont habituellement discutées en termes de la donation $\sigma L \rightarrow TM$ et de la rétro-donation $\pi TM \rightarrow L$.²⁵

Récemment, les différents efforts expérimentaux ont été axés sur les complexes sandwichs du palladium et du platine, où l'on a montré la facilité de la substitution du ligand dans les positions équatoriales contenant le noyau métallique triangulaire. Cependant, grâce à notre étude théorique, nous nous efforcerons d'étendre nos prévisions aux complexes des métaux de transition Fe et Ni. L'effet des substitutions monodenté CO, NCH et bidenté C_2H_4 sur le cœur M_3 a été envisagé dans le cadre de cette étude, en fonction de leurs capacités de transferts d'électrons.

Afin de fournir une compréhension plus approfondie des liaisons métal-métal et métal-ligand et le rôle des ligands auxiliaires, ce chapitre présente les résultats des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) des propriétés électroniques et géométriques de $M_3(Tr)_2L_3$ ($M = Fe, Ni, Pd$ et Pt), constitués d'un cœur triangulaire M_3 encapsulé entre deux cations tropylium.

La fiabilité de la méthode DFT utilisant l'approximation de la densité non locale BP86 et M06L (voir les détails de calculs) a été prouvée pour déterminer les structures électroniques, paramètres géométriques, l'analyse des liaisons, et d'autres propriétés de travaux antérieurs de systèmes organométalliques et inorganiques.^{26,33}

La numérotation adoptée pour les atomes tout au long de ce papier et de géométrie l'optimisation du ligand de tropylium libre sont données sur le Schéma 1. En outre, les formules de Lewis canoniques pour le ligand de tropylium neutre et cationique sont représentées sur le Schéma 2.

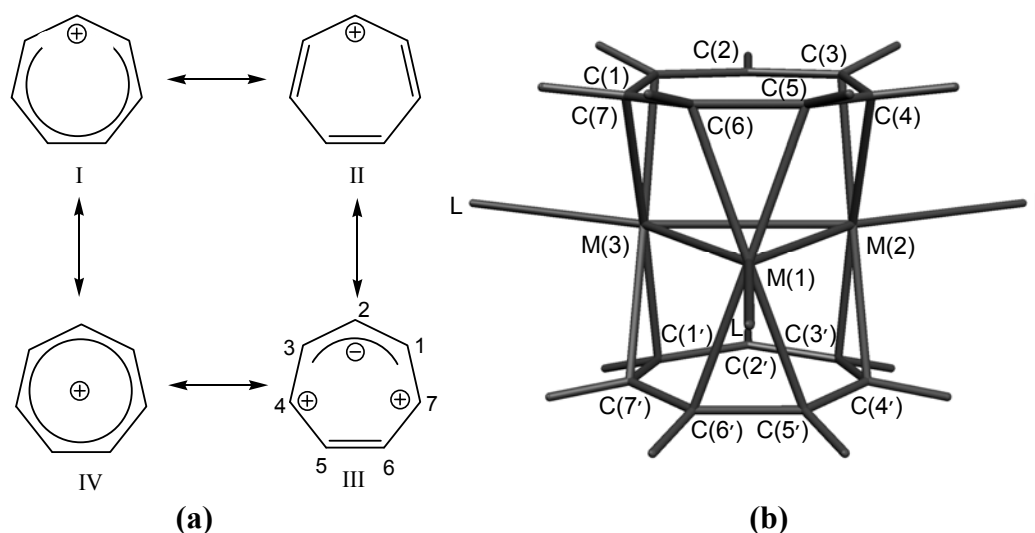


Schéma 1. Les formules canoniques du tropylium cationique $C_7H_7^+ = (Tr)^+$ (a) et la numérotation des atomes pour les complexes $[M_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ adoptée tout au long de ce chapitre (b).

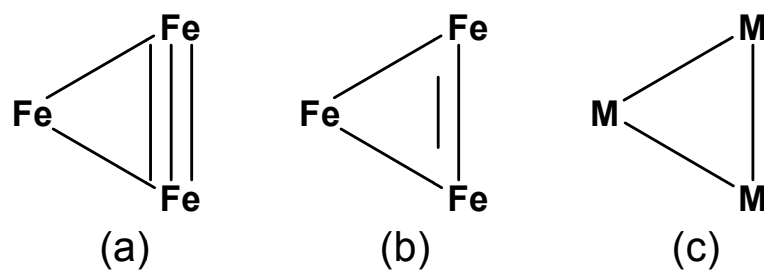


Schéma 2. Le mode de liaison métal-métal rencontré dans les complexes $[Fe_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ ($S = 0$) (a), ($S = 1$) (b) et $[M_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ ($M = Ni, Pd$ and Pt) (c).

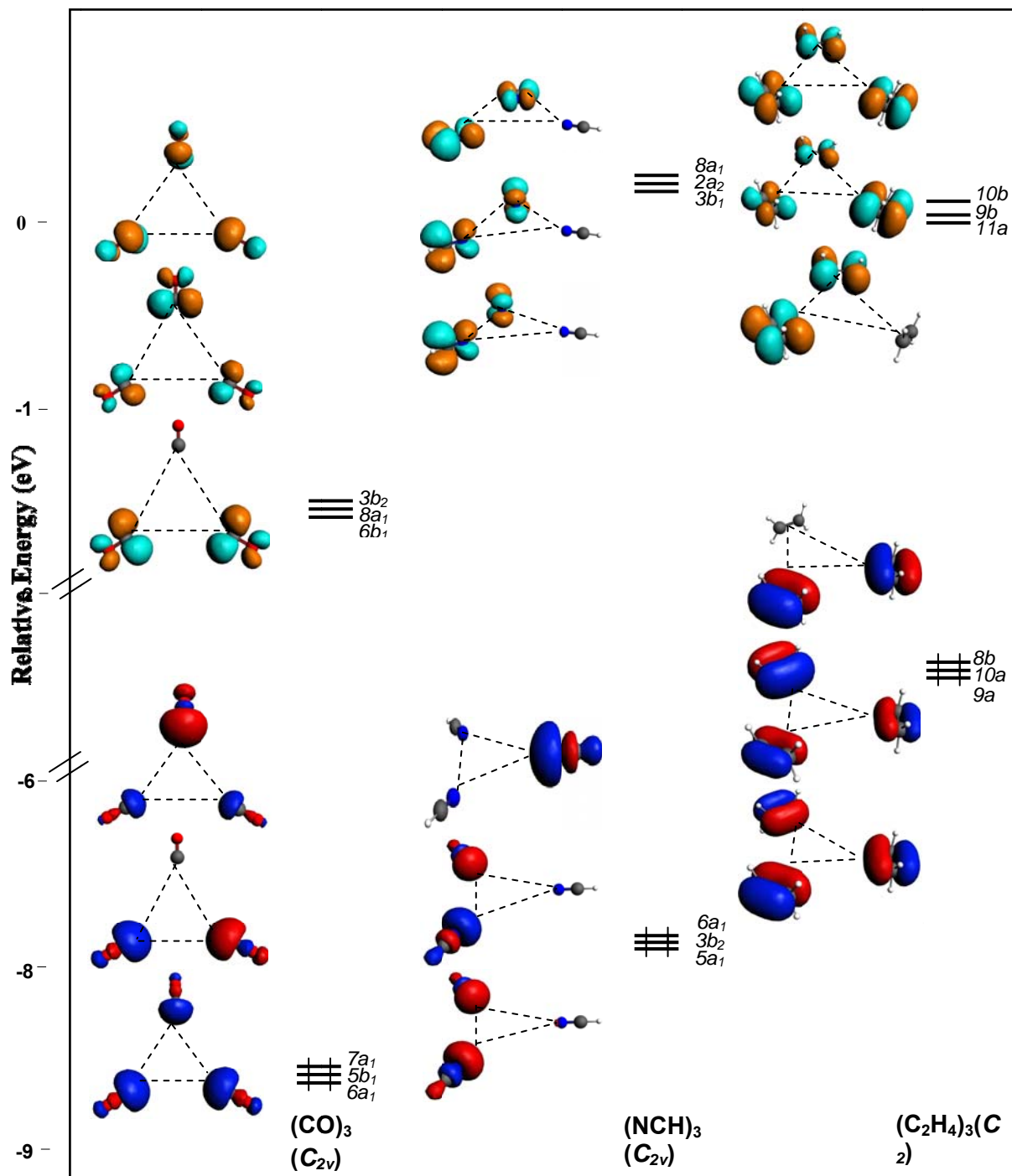


Figure 1. Orbitales moléculaires frontières des fragments $(CO)_3$, $(NCH)_3$ et $(C_2H_4)_3$.

III. 2 Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional)³⁴ développé par Baerends et ses collaborateurs.³⁵⁻³⁹ La corrélation d'électron a été traitée dans le cadre de l'approximation de la densité locale dans le cadre de la paramétrisation Vosko Wilk-Nusair.³⁶ Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP).⁴⁰⁻⁴³ Toutes les géométries traitées dans le présent document ont été optimisées avec la fonctionnelle GGA BP86 et de celle meta-GGA M06L.⁴⁴ La procédure d'intégration numérique appliquée pour les calculs a été développée par te Velde et al.³⁹ Les configurations d'électrons atomiques ont été décrites par un ensemble de bases de Slater de type triple- ζ pour 1s d'hydrogène, 2s de carbone et 2p et 2s d'azote et 2p augmentée par 3d simple- ζ de polarisées pour les atomes de carbone et d'azote et par des orbitales 2p simple- ζ polarisées pour des atomes d'hydrogène. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été utilisé pour traiter les couches du cœur jusqu'à 1s du carbone et de l'azote et 3p pour les métaux de transition de la première rangée.³⁵⁻³⁹ pour les éléments ayant un numéro $Z > 41$, l'approximation du scalaire relativiste d'ordre zéro est utilisée (zora),⁴⁵ les optimisations complètes des géométries ont été effectuées en utilisant la méthode des gradients analytiques développée par Versluis et Ziegler.⁴⁶ Pour tous les systèmes à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué des calculs de fréquences^{47,48} des modes normaux de vibration afin de nous assurer que les structures obtenues sont de vrais minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquences imaginaires). Les représentations des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI³⁴ et MOLEKEL 4.1,⁴⁹ respectivement.

III. 3 Résultats et discussion

Les différentes capacités de liaison des ligands isoélectroniques CO, NCH et C₂H₄ résultent des différences de leurs orbitales frontières, qui diffèrent en termes d'énergie, de forme et d'étendue spatiale. Les deux électrons échangés avec le fragment M₃ sont situés dans l'orbitale de type- σ pour CO et NCH, tandis que pour le C₂H₄, ils sont situés dans une orbitale de type- π . Les diagrammes des OM sont illustrés sur la Figure 1, montrent clairement les différences, en particulier celles liées aux énergies des orbitales, ce qui suggère une disparité dans les transferts d'électrons avec le fragment métallique $[M_3(Tr)_2]^{2+}$.

III. 3. 1 Modèle du fer

Les optimisations de géométries effectuées sur les complexes $[Fe_3(Tr)_2(L)_3]^{2+}$ ont donné des structures avec des minimums de l'énergie à l'état singulet et triplet quel que soit le ligand auxiliaire et la méthode utilisée (Fig. 2). L'ensemble des structures optimisées à l'état singulet ont donné lieu à des écarts énergétiques HOMO-LUMO modérés mais importantes, comme résumé dans le Tableau 1. La structures $[Fe_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}(C_{2v})$ ($S = 0$) obtenue à la fois par BP86 et M06L sont comparables avec de légères différences de leurs distances de liaison Fe-Fe et Fe-C présentant un écart énergétique HOMO-LUMO modéré de 0,60 (BPP86) ou 0,98 eV (M06L). En conséquence, le triangle Fe_3L_3 est sandwiché entre deux tropylium cationiques symétriques. Pour cette structure, chaque centre métallique est lié à chaque tropylium par un mode de coordination η^2 à travers de courtes distances de liaison Fe-C allant 2,084 de 2,341 (BP86) ou 2,029 à 2.326 Å (B3LYP), tandis que les atomes C(4), C(4'), C(7) et C(7') restent non coordonnés, ce qui entraîne des charges positives conduisant à des ligands tropylium déformés décrits par la structure de Lewis III.

Les longueurs de liaison symétriques Fe(1)-Fe(2) et Fe(1)-Fe(3) sont de 2.979 (BP86) ou 2.696 Å (M06L) pourraient correspondre à une liaison simple conformément à l'indice de liaison de Wiberg (IW) de 0,208 (BP8) ou 0,218 (B3LYP), Tandis que la distance de liaison Fe(2)-Fe(3) est de 2.084 (BP86) ou 2.063 Å (M06L) en utilisant l'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBO)³⁸ à l'aide du programme NBO 6.0³⁹ est très courte et peut être considérée comme une triple liaison en accord avec les IW obtenus de 1.013 (BP86) ou 0,987 (M06L) et le diagramme des OM du Schéma 3. Les distances de liaison Fe(1)-C(5), Fe(1)-C(5'), Fe(1)-C(6) et Fe(1)-C(6') 2,132 (BP86) ou 2,138 Å (M06L) suggèrent un mode de coordination de type η^2, η^2 pour le centre Fe(1) décrit par une configuration à 16-EVM, tandis que les centres Fe(2) et Fe(3) correspondent à une configuration à 18-EVM. Étant donné que les résultats montrent les mêmes tendances obtenues à la fois par les méthodes BP86 et M06L concernant la liaison métal-métal et les modes de coordination entre le cœur métallique Fe_3 et les cations tropylium, où chacun des métaux est dans géométrie bipyramide trigonale décrite par un fragment ML_5 . Les mêmes tendances sont observées pour la structure $[Fe_3(Tr)_2(NCH)]^{2+}$ singulet de symétrie C_s présentant un faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0,38 (BP86) ou 0,75 eV (M06L). Les distances optimisées Fe(1)-Fe(2) = Fe(1)-Fe(3) et Fe(2)-Fe(3) de 2.958 et 2.083 (BP86) ou 2.722 et 2.061 Å (M06L), respectivement, correspondent bien à deux liaisons simples et une triple liaison Fe-Fe comme représenté sur le schéma 3a, ce qui correspond parfaitement aux valeurs IW de 0,294 et

1,080 (BP86) ou 0,362 et 1,064 (M06L) pour les premières et les dernières liaisons, respectivement.

Tableau 1. Les paramètres calculés pour les complexes $[Fe_3Tr_2L_3]^{2+}$ (L = CO, CNH et C₂H₄)

	$[Fe_3Tr_2L_3]^{2+}$											
	L = CO				L = CNH				L = C ₂ H ₄			
	BP		M06L		BP		M06L		BP		M06L	
Symmetry	C _{2v}		C _{2v}		C _s		C _s		C ₂		C ₂	
Spin state	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
HOMO-LUMO gap (eV)	0.6	-	0.98		0.38	-	0.75		0.19	-	0.52	
M(1) – M(2) (Å)	2.981	2.736	2.894	2.719	2.958	2.816	2.722	2.710	2.717	2.695	2.551	2.541
M(2) – M(3) (Å)	2.084	2.318	2.084	2.301	2.083	2.449	2.061	2.030	2.170	2.473	2.196	2.266
M(3) – M(1) (Å)	2.979	2.696	2.894	2.719	2.958	2.815	2.724	2.710	2.717	2.695	2.551	2.541
M(1) – C(5) (Å)	2.132	2.179	2.138	2.129	2.125	2.131	2.132	2.130	2.084	2.188	2.072	2.070
M(1) – C(6) (Å)	2.132	2.150	2.138	2.129	2.125	2.133	2.131	2.130	2.206	2.171	2.213	2.210
M(1) – C(5') (Å)	2.132	2.179	2.138	2.129	2.125	2.131	2.132	2.130	2.206	2.171	2.213	2.210
M(1) – C(6') (Å)	2.132	2.150	2.138	2.129	2.125	2.133	2.131	2.130	2.084	2.188	2.072	2.070
M(2) – C(3) (Å)	2.063	2.099	2.029	2.007	2.046	2.077	2.013	2.011	2.052	2.067	2.036	2.030
M(2) – C(4) (Å)	2.669	2.358	2.629	2.619	2.656	2.283	2.550	2.492	2.412	2.259	2.416	2.411
M(2) – C(3') (Å)	2.063	2.099	2.029	2.007	2.046	2.077	2.013	2.012	2.054	2.065	2.027	2.017
M(2) – C(4') (Å)	2.669	2.358	2.629	2.619	2.656	2.283	2.550	2.492	2.206	2.294	2.135	2.132
M(3) – C(1) (Å)	2.062	2.066	2.029	2.007	2.046	2.077	2.016	2.011	2.054	2.065	2.027	2.017
M(3) – C(7) (Å)	2.666	2.307	2.629	2.616	2.655	2.281	2.506	2.492	2.206	2.294	2.135	2.132
M(3) – C(1') (Å)	2.062	2.066	2.029	2.007	2.046	2.077	2.016	2.011	2.052	2.067	2.036	2.030
M(3) – C(7') (Å)	2.666	2.307	2.626	2.616	2.655	2.281	2.506	2.492	2.412	2.259	2.416	2.411
M(2) – C(2) (Å)	2.341	2.472	2.322	2.472	2.312	2.440	2.302	2.451	2.311	2.466	2.333	2.072
M(2) – C(2') (Å)	2.341	2.472	2.322	2.472	2.312	2.440	2.302	2.451	2.310	2.464	2.333	2.213
M(3) – C(2) (Å)	2.341	2.472	2.322	2.472	2.312	2.440	2.302	2.451	2.310	2.464	2.333	2.213
M(3) – C(2') (Å)	2.341	2.472	2.322	2.472	2.312	2.440	2.302	2.451	2.311	2.466	2.333	2.072
WBI												
M(1) – M(2) (Å)	0.208	0.288	0.218	0.318	0.294	0.381	0.362	0.373	0.394	0.399	0.396	0.496
M(2) – M(3) (Å)	1.013	0.613	0.987	0.687	1.080	0.670	1.064	0.666	0.951	0.751	0.700	0.688
M(3) – M(1) (Å)	0.208	0.288	0.218	0.318	0.294	0.381	0.370	0.373	0.394	0.399	0.396	0.496

La valeur de IW de 1.080 (BP86) calculée pour Fe(2)–Fe(3) est le triple que celles calculées dans des travaux antérieurs correspondant à une liaison simple.⁴⁰ Les longueurs de liaison Fe-C rassemblées dans le Tableau 1, qui sont dans la gamme 2.046- 2.312 (BP86) ou 2.077-2.283 Å (B3LYP) montrant que chaque centre Fe est connecté à chaque tropylium *via* un mode de coordination η^2 , donnant ainsi lieu à un centre Fe(1) à 16-EVM et aux deux centres Fe(2) et Fe(3) d'une configuration à 18-EVM dans un environnement ML₅ d'une géométrie bipyramide trigonale.

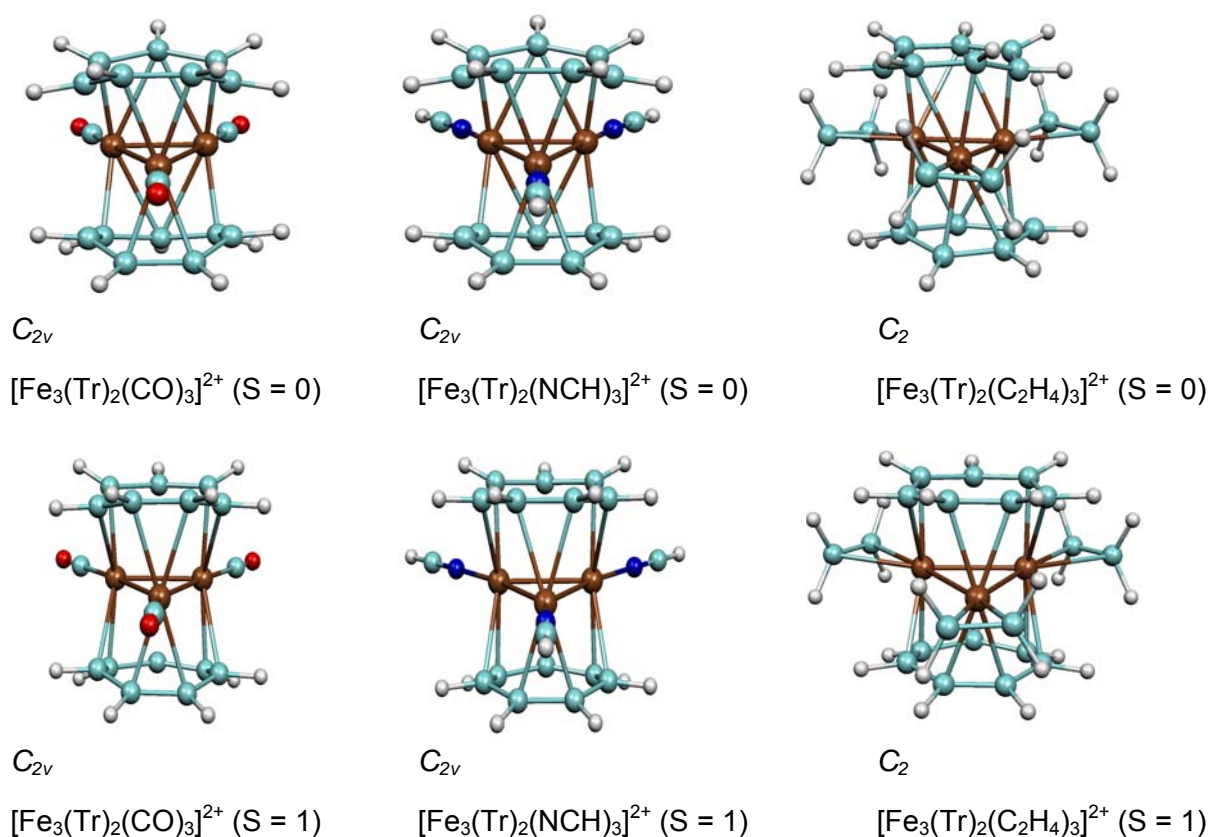


Figure 2. Les structures optimisées (BP86) pour $[Fe_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ singulet et triplet

Pour la structure $[Fe_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$, le cœur métallique Fe_3 est encapsulé entre deux cations tropylium légèrement déformés, où chaque centre métallique est lié à un ligand éthylène C_2H_4 bidenté comme représenté sur la figure 2. Comme indiqué ci-dessus pour les structures $[Fe_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ et $[Fe_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$, la structure $[Fe_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ adopte le même mode de coordination et des liaisons métal-métal comparables. Contrairement aux distances Fe-Fe pour les structures $[Fe_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ et $[Fe_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$, celles calculées pour $[Fe_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ subissent un allongement considérable et un raccourcissement d'au moins de 0,20 Å (Tableau 1). En conséquence, les distances de liaison Fe(1)–Fe(2) = Fe(1)–Fe(3) et Fe(2)–Fe(3) sont de 2,717 et 2,170 (BP86) ou 2,551 et 2,196 Å (M06L), respectivement. Malgré les modifications apportées aux liaisons Fe-Fe, elles restent dans les intervalles des liaisons simples et triples pour les premières et la deuxième, respectivement, qui sont en parfaite concordance avec les valeurs IW de 0,394 et 0,951 (BP86) ou 0,410 et 0,942 (M06L) pour la première et la dernière, respectivement. Comme prévu pour les structures $[Fe_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ et $[Fe_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$, le

$[Fe_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ présente de petits écart énergétique HOMO-LUMO de 0,19 (BP86) ou 0,52 eV (M06L), Ainsi, on pourrait prédire une meilleure stabilité pour les structures à haut spin.

En effet, les structures de l'état triplet sont calculées plus stables que leurs analogues de l'état singulet. Les structures de l'état triplet $[Fe_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$, $[Fe_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$ et $[Fe_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ se situent en dessous des singulet à 7,2, 28,8 et 33,0 kcal/mol (BP86) ou 5.7, 19.3 et 23.1 kcal/mol (M06L), respectivement, On peut remarquer que l'écart énergétique ΔE_{HS-LS} entre le haut spin (HS) et le bas spin (LS) augmente avec la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO; favorisant ainsi davantage les structures HS.

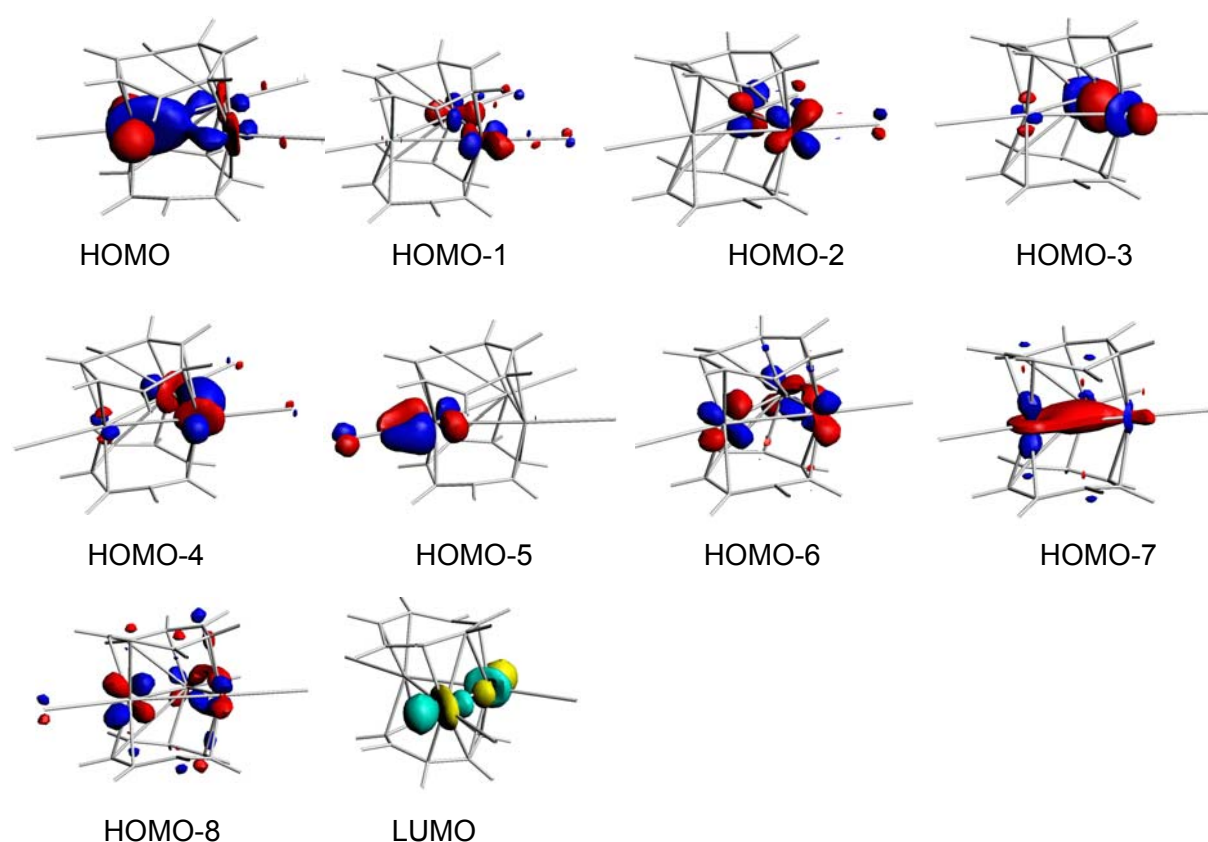


Schéma 3. Le représentations des OM du complexes $[Fe_3(Tr_2)(CO)_3]^{2+}$

En effet, le peuplement et le dépeuplement des HOMO et LUMO (Schéma 3) par un électron des structures de l'état singulet, respectivement, conduit à une stabilité relativement plus grande des structures triplet accompagnées d'un allongement de la distance F(2)-Fe(3) par environ 0.15 Å et raccourcissement des distances de liaison Fe(1)-Fe(2) et Fe(1)-Fe(3) par rapport à celles obtenues par les méthodes BP86 et M06L pour les structures étudiées correspondant à deux liaisons simples et à une double liaison, respectivement, comme représenté

sur le schéma 3b. Ces modifications de paramètres géométriques sont en accord avec les caractères des HOMO et LUMO comme indiqué sur le Schéma 3. Il est important de noter que l'allongement des distances de liaison métal-ligand pour les structures triplet comme résumé dans le Tableau 1.

III. 3. 2 Modèles du Nickel, palladium et platine

Les complexes sandwichs du trinickel-tropylium n'ont guère été caractérisés précédemment,¹⁸ à l'inverse de ceux du tripalladium et du triplatiniumtropylium sont relativement plus étudiés sur les plans expérimental et théorique, où les cœurs métalliques Pd₃ et Pt₃ sont encapsulés entre deux ligands cationiques du tropylium monocycliques.^{3,5} Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à déterminer le mode de coordination et la structure électronique des complexes $[M_3(Tr)_2(L)_3]^{2+}$ (M = Ni, Pd, Pt and L = CO, NCH, C₂H₄), où certains d'entre eux ont été synthétisés et caractérisés^{3,5} et peuvent être apparentés par exemple à la famille des complexes isoélectroniques $[M_3(Tr)_2X_3]^-$ et $[M_3(Tr)_2E_3]^{2+}$ (M = Pd, Pt, X = Cl, Br, I et E = PPh₃, SbPh₃, AsPh₃ et PEt₃) dans lesquels les atomes Pd(0) ou Pt(0) sont connectés aux ligands terminaux X ou E, chacun d'entre eux se trouvent dans un environnement bipyramide trigonal ML₅.^{19,21}

Pour les complexes $[M_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ (M = Ni, Pd et Pt), les isomères de l'état singulet et triplet sont obtenus en tant que minimums de l'énergie. Toutes les structures de l'état triplet sont très élevées en énergie que celles du singulet, de sorte qu'elles ne sont pas discutées dans cette étude. Les principales caractéristiques des structures étudiées possèdent de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO. Les structures de différentes structures optimisées et les paramètres sélectionnés sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3. Pour la structure $[Ni_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ de la symétrie C_{2v} (Fig. 3 et Tableau 2), les atomes Ni(2) et Ni(3) sont symétriques, mais chaque centre nickel du cœur métallique Ni₃ est en mode de coordination η^2 avec chaque (Tr)⁺ conduisant à trois centres Ni(0) d¹⁰ acquérant la configuration 18-EVM comme observé dans les travaux précédents. Un écart énergétique HOMO-LUMO significatif de 1.83 (BP86) ou 1.94 eV (M06L) est calculé pour la structure Ni₃(η^2, η^2, η^2 -Tr)₂C_{2v} en tant que minimum global dans laquelle les deux cations tropylium sont symétriques par rapport au plan contenant le cœur métallique Ni₃ et les centres Ni(2) et Ni(3) sont symétriques par rapport au plan perpendiculaire du cœur Ni₃, ainsi, les distances de liaison Ni-C varient de 2,088 à 2,251 (BP86) ou de 2,072 à 2,232 Å (M06L) correspondent au mode de coordination η^2, η^2 pour chaque centre métallique.

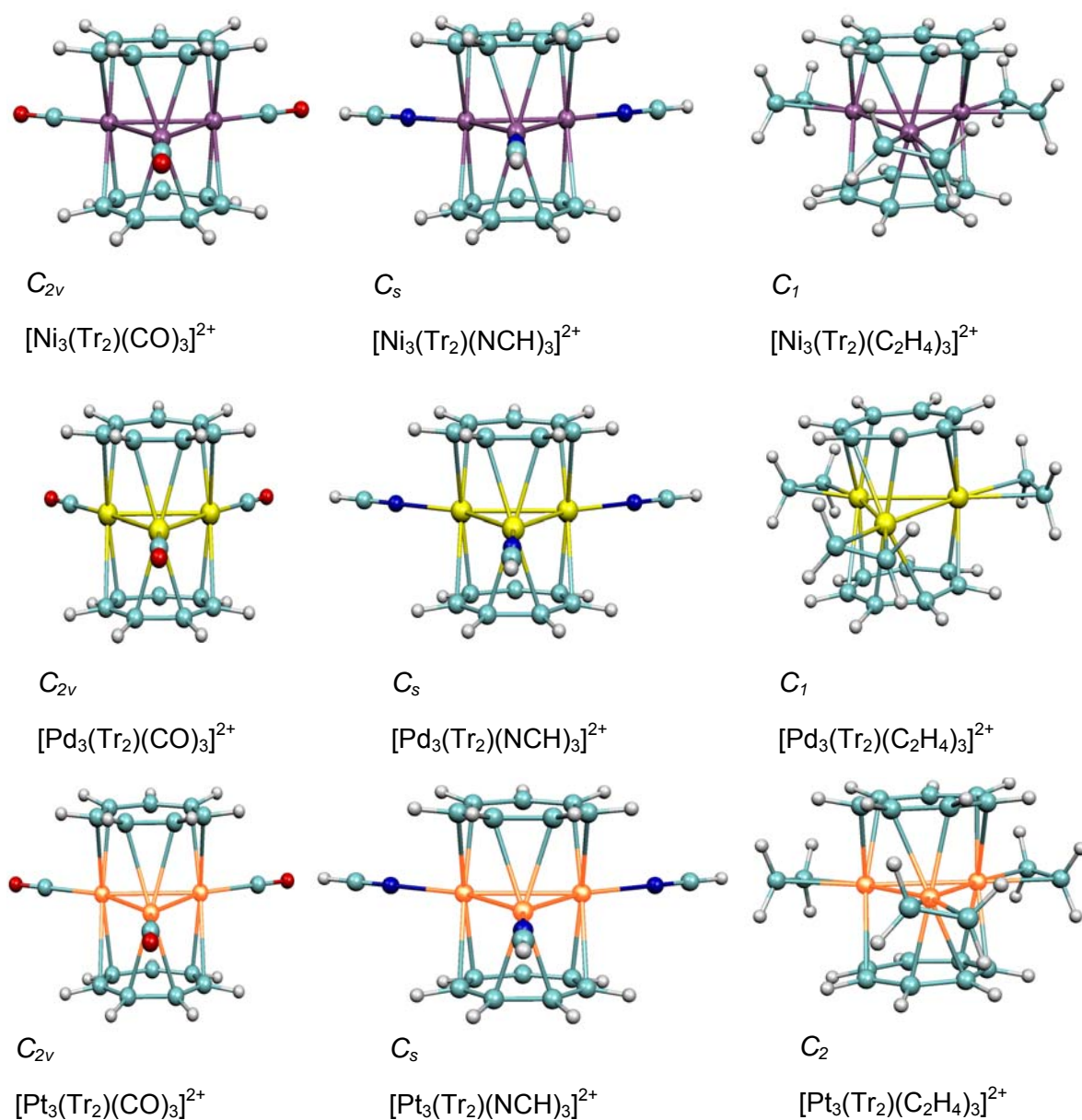


Figure 3. Les structures optimisées (BP86) pour $[Ni_3Tr_2L_3]^{2+}$, $[Pd_3Tr_2L_3]^{2+}$ et $[Pt_3Tr_2L_3]^{2+}$

Tableau 2. Les paramètres calculés pour les complexes $[\text{Ni}_3\text{Tr}_2\text{L}_3]^{2+}$ (L = CO, CNH et C_2H_4)

$[\text{Ni}_3\text{Tr}_2\text{L}_3]^{2+}$						
	L = CO		L = CNH		L = C_2H_4	
	BP	M06L	BP	M06L	BP	M06L
Symmetry	C_{2v}	C_{2v}	C_s	C_s	C_1	C_1
HOMO-LUMO gap (eV)	1.83	1.94	1.62	1.81	1.79	1.87
M(1) – M(2) (Å)	2.775	2.692	2.718	2.705	2.896	2.790
M(2) – M(3) (Å)	2.892	2.798	2.824	2.815	2.910	2.791
M(3) – M(1) (Å)	2.775	2.692	2.718	2.705	2.894	2.790
M(1) – C(5) (Å)	2.134	2.115	2.076	2.100	2.082	2.051
M(1) – C(6) (Å)	2.134	2.115	2.078	2.100	2.203	2.182
M(1) – C(5') (Å)	2.134	2.115	2.076	2.100	2.204	2.182
M(1) – C(6') (Å)	2.134	2.115	2.078	2.100	2.081	2.051
M(2) – C(3) (Å)	2.088	2.072	2.032	2.064	2.061	2.075
M(2) – C(4) (Å)	2.251	2.232	2.191	2.217	2.106	2.116
M(2) – C(3') (Å)	2.088	2.072	2.032	2.064	2.100	2.078
M(2) – C(4') (Å)	2.251	2.232	2.191	2.217	2.152	2.090
M(3) – C(1) (Å)	2.088	2.072	2.032	2.064	2.101	2.090
M(3) – C(7) (Å)	2.251	2.232	2.187	2.217	2.152	2.152
M(3) – C(1') (Å)	2.088	2.072	2.032	2.064	2.061	2.075
M(3) – C(7') (Å)	2.251	2.232	2.187	2.217	2.106	2.116
WBI						
M(1) – M(2) (Å)	0.208	0.218	0.294	0.362	0.384	-
M(2) – M(3) (Å)	1.013	0.987	1.080	1.064	1.045	-
M(3) – M(1) (Å)	0.208	0.218	0.294	0.370	0.384	-

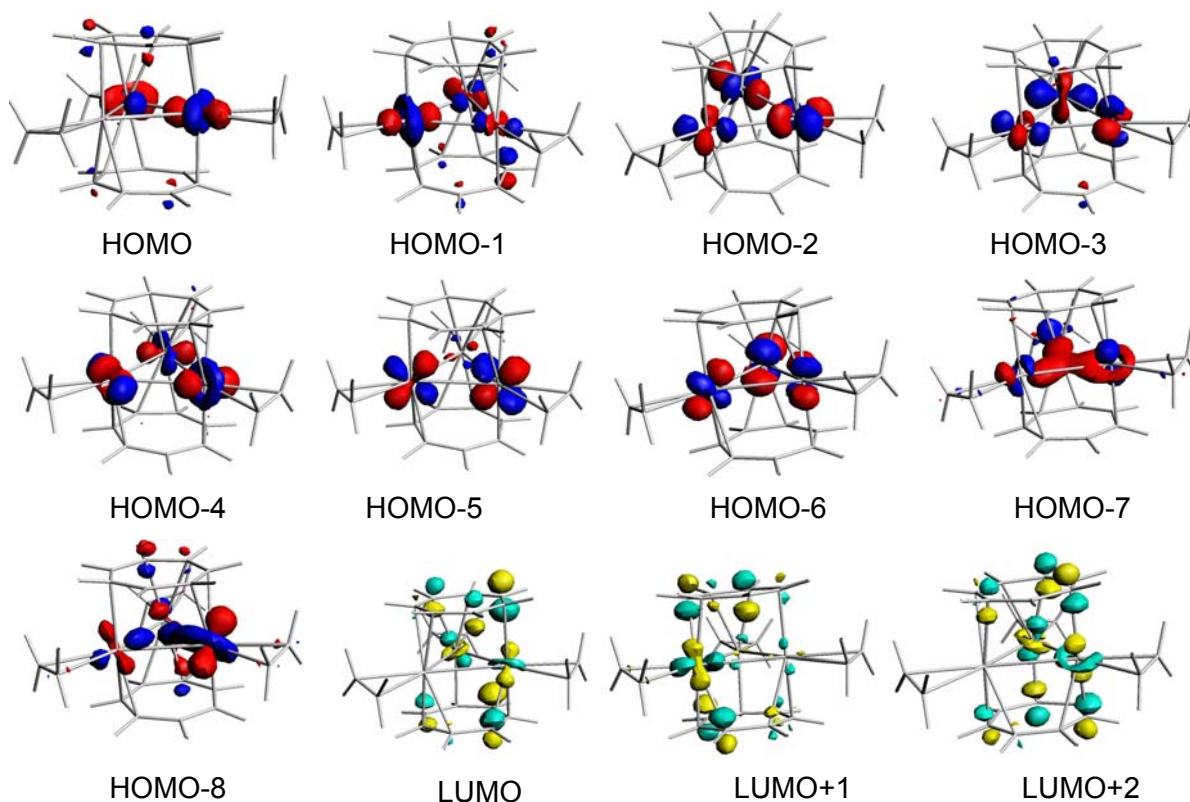
Les distances de liaisons Ni(1)-Ni(2) = Ni(1)-Ni(3) et Ni(2)-Ni(3) de 2.771 et 2.892 (BP86) ou 2.692 et 2.798 Å (M06L), respectivement, sont longues, mais pourraient être considérées plus ou moins comme des liaisons simples justifiées par les valeurs de IW de 0,107 et 0,108 (BP86) ou 0,110 et 0,102 (M06L), qui sont supérieures à celles calculées pour les liaisons Ni-Ni rencontrées dans $\text{Ni}_3(\text{C}_8\text{H}_8)_3$ de 0,061 obtenues par la méthode BP86.⁴⁰ Il est intéressant de mentionner que nos résultats s'écartent légèrement de ceux obtenus par BP86 dans un travail théorique précédent⁴¹ concernant le complexe $[\text{Ni}_3(\text{Tr})_2(\text{CO})_3]^{2+}$ utilisant la méthode BP86 avec une base double- ζ contre une base triple- ζ polarisée dans ce travail. L'isomère de l'état de spin triplet obtenu est moins stable de 36,4 kcal/mol que le minimum global, où le même mode de liaison est maintenu que dans la structure singulet et conserve les mêmes modes de coordination avec des paramètres géométriques correspondant à de grandes distances de liaison Ni-Ni de 2.810 et 3.098 Å. Il est intéressant de mentionner que les distances de liaison Ni-Ni et Ni-C calculées pour la structure $[\text{Ni}_3(\text{Tr})_2(\text{NCH})_3]^{2+}$ sont un peu courtes que celles obtenues pour $[\text{Ni}_3(\text{Tr})_2(\text{CO})_3]^{2+}$ (Tableau 2). En effet, pour la structure $[\text{Ni}_3(\text{Tr})_2(\text{NCH})_3]^{2+}$, le Ni(1)-Ni(2) =

Ni(1)–Ni(3) de 2.718 Å et Ni(2)–Ni(3) de 2,824 Å (BP86) restent dans la gamme d'une liaison simple. Pour cette molécule, chaque atome de Ni(0) reçoit deux électrons du tropylium- η^2 et deux électrons du ligand auxiliaire auquel il est lié; ainsi, chaque centre Ni(0) acquiert la configuration 18-EVM, en accord avec le grand écart énergétique HOMO-LUMO calculé comme résumé dans le Tableau 2. De même que les structures, mais avec des distances de liaison relativement courtes.

Les optimisations géométriques des modèles $[Pd_3(Tr)_2(L)_3]^{2+}$ obtenus à la fois par BP86 et M06L montrent que l'état singulet sont trouvées comme des minimums de l'énergie affichant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO au-delà de 2,0 eV pour tous les complexes étudiés quelque soit le ligand auxiliaire. En effet, les structures des couches fermées sont calculées plus stables que celles de la couche ouverte de l'état triplet au moins par 38,7 (BP86) ou 42,5 (M06L) kcal/mol. La structure $[Pd_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ de l'état singulet de la symétrie C_s présente un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 2,01 (BP86) ou 2,13 eV (M06L) et de courtes distances de liaison Pd-C dans l'intervalle 2,306-2,448 (BP86) ou 2,276-2,478 Å (M06L) se situent dans l'intervalle des longueurs de liaisons expérimentales Pd-C comme il a été obtenu pour les complexes sandwichs au palladium et aussi bien que celles obtenues par des travaux théoriques antérieurs. Ces différentes distances de liaison Pd-C attribuent un mode de coordination η^2, η^2 pour chaque centre palladium avec les ligands tropylium. Les distances de liaisons Pd(1)–Pd(2) = Pd(1)–Pd(3) de 2.887 (BP86) ou 2.894 Å (M06L) et Pd(2)–Pd(3) de 2,970 (BP86) ou 2,903 Å (M06L) sont relativement longues, mais elles restent dans la gamme des interactions de liaison Pd-Pd justifiées par les valeurs IW calculées de 0,100 et 0,099 suggérant des liaisons simples palladium-palladium.

De même que le modèle $[Pd_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$, la structure $[Pd_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$ obtenue affiche le même mode de coordination pour chaque centre Pd avec des distances de liaisons Pd-Pd et Pd-C comparables. Inspiré des structures expérimentales existantes à savoir $[Pd_3(Tr)_2(NC(CH_3))_3]^{2+}$ et $[Pd_3(TrR)_2(NC(CH_3))_3]^{2+}$ (R = t-Bu), où le groupe méthyle du NC(CH₃) est remplacé par de l'hydrogène et le ligand tropylium est considéré sans substituant donnant lieu au modèle $[Pd_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$, qui affiche un grand écart énergétique HOMO-LUMO de 2,03 (BP86) ou 2,09 eV (M06L). La structure optimisée $[Pd_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$ de symétrie C_{2v} donne lieu à des distances de liaison Pd-C comprises entre 2.194 et 2.377 (BP86) ou 2.231 à 2.424 Å (M06L) montrant qu'un atome de carbone de chaque ligand tropylium reste non coordonné correspondant à une longue distance de liaison Pd-C d'environ 2.900 Å (Figure 3), qui conduit à un mode de liaison η^2, η^2 de chaque centre Pd aux ligands tropylium. Il est

important de noter que les longueurs de liaison palladium-carbone calculées sont légèrement plus longues que les données expérimentales disponibles qui sont données dans le Tableau 3. Il convient de noter que la structure $[Pd_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$ obtenue sans contraintes de symétrie donne des paramètres géométriques comparables et ceux obtenus en symétrie C_{2v} avec des énergies comparables. La structure de l'état triplet se trouve 38.7 (B86) ou 42.5 (M06L) kcal/mol au-dessus de la structure singulet.



Scheme 4. Les représentations des OM pour $[Pd_3(Tr_2)(C_2H_4)_3]^{2+}$

Tableau 3. Les paramètres calculés pour les complexes $[Pd_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ et $[Pt_3(Tr)_2L_3]^{2+}$ (L = CO, CNH et C₂H₄)

Compound	$[Pd_3(Tr)_2L_3]^{2+}$						$[Pt_3(Tr)_2L_3]^{2+}$					
	L = CO		L = CNH		L = C ₂ H ₄		L = CO		L = CNH		L = C ₂ H ₄	
Auxiliary ligand	BP86	M06L	BP86	M06L	BP86	M06L	BP86	M06L	BP86	M06L	BP86	M06L
Functional												
Symmetry	C _{2v}	C _{2v}	C _s	C _s	C ₁	C ₁	C _{2v}	C _{2v}	C _s	C _{2v}	C ₂	C ₂
HOMO-LUMO gap (eV)	2.01	2.13	2.03	2.09	2.12	2.17	2.16	2.22	2.03	2.07	2.31	2.23
M(1) – M(2) (Å)	2.887	2.894	2.891	2.792 (2.756) ^a	2.962	2.876	2.913	2.856	2.946	2.870	2.912	2.830 (2.793) ^b
M(2) – M(3) (Å)	2.970	2.903	2.983	2.874 (2.763)	2.990	2.885	3.017	2.921	3.012	2.859	2.953	2.860 (2.806)
M(3) – M(1) (Å)	2.887	2.894	2.891	2.792 (2.739)	2.960	2.876	2.913	2.856	2.946	2.870	2.912	2.830 (2.793)
M(1) – C(5) (Å)	2.332	2.317	2.232	2.270 (2.234)	2.273	2.298	2.328	2.367	2.217	2.376	2.276	2.298 (2.170)
M(1) – C(6) (Å)	2.332	2.317	2.239	2.271 (2.234)	2.383	2.407	2.328	2.367	2.218	2.376	2.371	2.445 (2.277)
M(1) – C(5') (Å)	2.332	2.317	2.232	2.27 (2.202)	2.382	2.407	2.328	2.367	2.217	2.376	2.371	2.445 (2.277)
M(1) – C(6') (Å)	2.332	2.317	2.239	2.271 (2.196)	2.247	2.299	2.328	2.367	2.218	2.376	2.276	2.298 (2.170)
M(2) – C(3) (Å)	2.306	2.276	2.194	2.231 (2.198)	2.256	2.289	2.297	2.328	2.213	2.282	2.256	2.284 (2.231)
M(2) – C(4) (Å)	2.484	2.478	2.377	2.419 (2.373)	2.668	2.674	2.474	2.533	2.523	2.452	2.637	2.647 (2.342)
M(2) – C(3') (Å)	2.306	2.276	2.194	2.231 (2.201)	2.287	2.300	2.297	2.328	2.213	2.282	2.280	2.311 (2.231)
M(2) – C(4') (Å)	2.484	2.478	2.377	2.419 (2.379)	2.344	2.378	2.474	2.533	2.523	2.452	2.347	2.393 (2.254)
M(3) – C(1) (Å)	2.306	2.276	2.194	2.231 (2.220)	2.288	2.303	2.297	2.328	2.212	2.282	2.280	2.311(2.231)
M(3) – C(7) (Å)	2.484	2.478	2.368	2.424 (2.213)	2.343	2.374	2.474	2.533	2.522	2.452	2.347	2.393 (2.254)
M(3) – C(1') (Å)	2.306	2.276	2.194	2.231 (2.204)	2.255	2.287	2.297	2.328	2.212	2.282	2.256	2.284(2.231)
M(3) – C(7') (Å)	2.484	2.478	2.368	2.424(2.364)	2.668	2.677	2.474	2.533	2.522	2.452	2.637	2.647(2.342)
WBI												
M(1) – M(2) (Å)	-	-	0.111	0.113	0.075	0.077	-	-	0.189	-	-	0.0972
M(2) – M(3) (Å)	-	-	0.099	0.102	0.075	0.077	-	-	0.146	-	-	0.0823
M(3) – M(1) (Å)	-	-	0.110	0.113	0.075	0.077	-	-	0.189	-	-	0.0972

Les structures optimisées des modèles $[Pt_3(Tr)_2(L)_3]^{2+}$ ($L = CO, NCH, C_2H_4$) sont comparables à celles de $[Pt_3(Tr)_2(L)_3]^{2+}$ en termes de distances de liaison et le mode de coordination entre le cœur métallique Pt_3 et les cations tropylium. À notre connaissance, seules deux structures expérimentales sont isolées et caractérisées par diffraction des rayons X correspondant à $[Pt_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ et $[[Pt_3(Tr)_2(Ph)(C_2H_4)_2]^{2+}$.⁴ Nos calculs DFT effectués sur la structure $[Pt_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ ont conduit à des résultats comparables concernant les paramètres géométriques tels que rassemblés dans le tableau 3, où la structure $[Pt_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ optimisée présente le plus grand écart HOMO-LUMO de 2.31 (BP86) et 2.23 eV (M06L). À la lumière des résultats résumés dans le Tableau 3, on peut observer que les distances de liaison Pt-Pt de 2,830 et de 2,841 Å obtenues par M06L sont comparables aux valeurs expérimentales de 2.793 et 2.806 Å, mais elles sont plus courtes que celles calculées par BP86 de 2.912 et 2.952 Å. En effet, compte tenu d'une seule liaison Pt-Pt, un mode de coordination η^2 pour chaque $(Tr)^+$ à chaque centre Pt, en plus des deux électrons apportés par le ligand auxiliaire, chaque centre Pt a une configuration à 18-EVM.

Cette étude souligne que les complexes sandwiches d^{10} partagent le même mode de coordination, présentent de grands écarts énergétique HOMO-LUMO, la présente une faible liaison métal-métal et peuvent avoir des propriétés diamagnétiques.

III. 4 Analyse des liaisons

Les interactions entre les fragments $[M_3(Tr)_2]^{2+}$ et $(L)_3$ sont évaluées, afin de déterminer l'influence des ligands auxiliaires sur les liaisons métal-métal et d'identifier les transferts électroniques. La décomposition de l'énergie de liaison de Morokuma-Ziegler entre $[M_3(Tr)_2]^{2+}$ et $(L)_3$ (Tableau 4) a été réalisée en utilisant le programme ADF au niveau BP86/TZP de la géométrie optimisée (voir les détails de calcul), où les énergies de liaisons totales entre les deux fragments sont négatives mettant en évidence des effets stabilisants comme mentionné dans le Tableau 4.

Ainsi, pour l'interaction entre le fragment L_3 ($L = CO, NCH, C_2H_4$) et le cœur métallique M_3 , les électrons sont partiellement transférés des orbitales 3d, 4d et 5d des métaux Ni, Pd et Pt, respectivement, vers les orbitales antiliantes des ligands CO, NCH et C_2H_4 , où CO, NCH sont des ligands à liaison σ , par contre C_2H_4 est lié par une orbitale π du ligand libre avec une symétrie- σ dans les complexes. De toute évidence, ce transfert d'électrons simultanément renforce la liaison métal-C et affaiblit les liaisons C-O, N-C et C-C dans les ligands CO, NCH et C_2H_4 ,

respectivement, mais l'objectif principal de cette étude est l'évaluation de l'influence des ligands sur la liaison métal-métal par les effets de chaque substituant auxiliaire comme élucidé par les populations σ et π rassemblées dans le Tableau 3.

Pour le même métal, les énergies de liaisons peuvent être classées comme suit: $CO < C_2H_4 < NCH$, en accord avec la diminution des distances de liaison métal-métal. La rétro-donation électronique est plus importante pour le ligand C_2H_4 , comme témoigné par les populations des orbitales π^* traduisant des transferts d'électrons forts à partir des orbitales 4d (Tableau 4). Cependant, pour les cas de CO et de NCH, la rétro-donation est modérée, ceci est due à leurs énergies qui sont élevées, comme le montre la Figure 1. Pour chaque ligand, les énergies de liaisons sont comparables pour les complexes Pd et Pt, tandis que celles pour les Ni s'écartent sensiblement en raison de la différence des énergies des orbitales 3d. En effet, le bloc 3d des complexes Ni est situé plus haut en énergie que ceux des 4d et 5d relatifs aux Pd et Pt, respectivement. Les configurations électroniques métalliques moyennes (Tableau 4) reflètent bien les dépopulations et les populations des orbitales de ligands σ et π^* , respectivement, qui sont étroitement liées à la population des orbitales métalliques vacantes et au dépeuplement des orbitales occupées, respectivement. Il est bien noté que quelque soit le métal d^{10} , la plus forte σ -donation (d) de 1.16, 0.68 et 0.98 et π -backdonation (b) de 0.68, 0.31 et 0.38 correspondent au ligand C_2H_4 rencontré dans les complexes Ni, Pd et Pt (Tableau 4), respectivement. Il est à noter que la très faible donation σ provient des ligands CO et NCH qui sont relativement plus faibles que la rétro-donation π correspondant au Pd, alors qu'elle est plus forte que la rétro-donation pour les complexes de Ni et Pt (tableau 4). Par exemple, les diagrammes des OM de $[Pd_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$, $[Pd_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ et $[Pd_3(Tr)_2(NCH)_3]^{2+}$ sont présentés sur les Figures 4-6, afin d'illustrer les principales contributions des orbitales qui ont eu lieu dans différentes interactions, où les contributions des fragments sont données entre parenthèses (fragment métallique: gauche) et (ligands L_3 : à droite). Les contributions des différents ligands montrent clairement leur croissance selon l'ordre suivant : $NCH < CO < C_2H_4$. Ils résultent de la rétro-donation des combinaisons de type 4d occupées du cœur métallique Pd_3 vers les orbitales vacantes des ligands, en l'occurrence les orbitales π^* (11a, 9b et 10b), mises en évidence par la configuration électronique des orbitales obtenue par l'analyse des orbitales naturelles (NAO) présentant un dépeuplement considérable des orbitales 4d (9.26), en particulier celles de 31b ($d_x^2 - y^2$, d_{yz} et d_{xy} de Pd et ligands auxiliaires), 32b (dz^2 et d_{yz} de Pd et ligands auxiliaires) et 35a ($d_x^2 - y^2$, d_{yz} et d_{xy} de métaux de Pd, des orbitales atomiques p_x du carbone du ligand tropylium). Des

contributions importantes proviennent de la donation des orbitales occupées des ligands C_2H_4 vers les combinaisons vacantes 26a, 26b et 27a du fragment métallique $[Pd_3(Tr)_2]^{2+}$ composé de 4d (%) et 5s (13%) du cœur métallique et Px (%) des atomes de carbone du tropylium, qui contribuent respectivement dans les orbitales vacantes 36a, 33b et 34b de l'espèce $[Pd_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$.

En effet, les orbitales 33b, 36a et 34b qui correspondent aux LUMO, LUMO +1 et LUMO+2, respectivement, présentent des contributions de 13%, 13% et 7% des orbitales occupées du ligand qui sont principalement responsables de la donation électronique. Par conséquent, la configuration NAO des centres Pd présente une population significative des orbitales atomiques 5s (0.25), mais une population faible des 5p (0.01) (Tableau 4), ce qui entraîne une importante charge atomique positive de Pd (+0.54).

Il est important de noter que les contributions des orbitales des ligands CO et NCH dans les différentes orbitales occupées et vacantes sont relativement faibles par rapport à celles des C_2H_4 , comme en témoignent les pourcentages des participations donnés entre parenthèses sur les Figures 4-6.

Tableau 4. Les occupations σ et π calculées après interactions entre le ligand L et le fragment $[M_3(Tr)_2]^{2+}$ pour les états singulet et triplet pour les modèles $[L_3Ni_3(Tr)]^{2+}$. Energie de liaison entre les fragments L_3 et $[M_3(Tr)_2]^{2+}$ sont données en (kcal/mol). Les quantités de donation (d) et de rétrodonation (b).

σ or π -Occupations Compound	Average metallic						Average Metallic		charge	
	σ_1/π_1	σ_2/π_2	σ_3/π_3	π^*_1	π^*_2	π^*_3	d b	BEElectronic configuration		
$[(CO)_3Ni_3(Tr)]^{2+}$	1.98	1.63	1.55	0.15	0.01	0.01	0.840.17	-50.0	$4s^{0.34}3d^{9.08}4p^{0.03}$	+0.54
$[(NCH)_3Ni_3(Tr)]^{2+}$	1.73	1.65	1.67	0.06	0.07	0.07	0.950.20	-93.7	$4s^{0.28}3d^{9.48}4p^{0.03}$	+0.64
$[(C_2H_4)_3Ni_3(Tr)]^{2+}$	1.74	1.55	1.55	0.20	0.21	0.19	1.160.68	-82.5	$4s^{0.28}3d^{9.04}4p^{0.03}$	+0.65
$[(CO)_3Pd_3(Tr)]^{2+}$	1.98	1.99	1.98	0.07	0.05	0.01	0.050.13	-54.5	$5s^{0.28}4d^{9.23}5p^{0.01}$	+0.46
$[(NCH)_3Pd_3(Tr)]^{2+}$	1.99	1.99	1.98	0.03	0.03	0.02	0.050.08	-60.0	$5s^{0.21}4d^{9.25}4p^{0.02}$	+0.51
$[(C_2H_4)_3Pd_3(Tr)]^{2+}$	1.84	1.74	1.74	0.09	0.10	0.12	0.680.31	-57.55	$5s^{0.21}3d^{9.26}4p^{0.02}$	+0.49
$[(CO)_3Pt_3(Tr)]^{2+}$	1.98	1.89	1.89	0.06	0.08	0.01	0.10.24	0.15	$6s^{0.32}5d^{9.19}6p^{0.02}$	+0.47
$[(NCH)_3Pt_3(Tr)]^{2+}$	1.88	1.82	1.84	0.02	0.03	0.03	0.48	0.08	$6s^{0.32}3d^{9.19}5p^{0.02}$	+0.52
$[(C_2H_4)_3Pt_3(Tr)]^{2+}$	1.80	1.62	1.62	0.11	0.12	0.15	0.960.38	-58.0	$6s^{0.25}3d^{9.19}5p^{0.01}$	+0.54

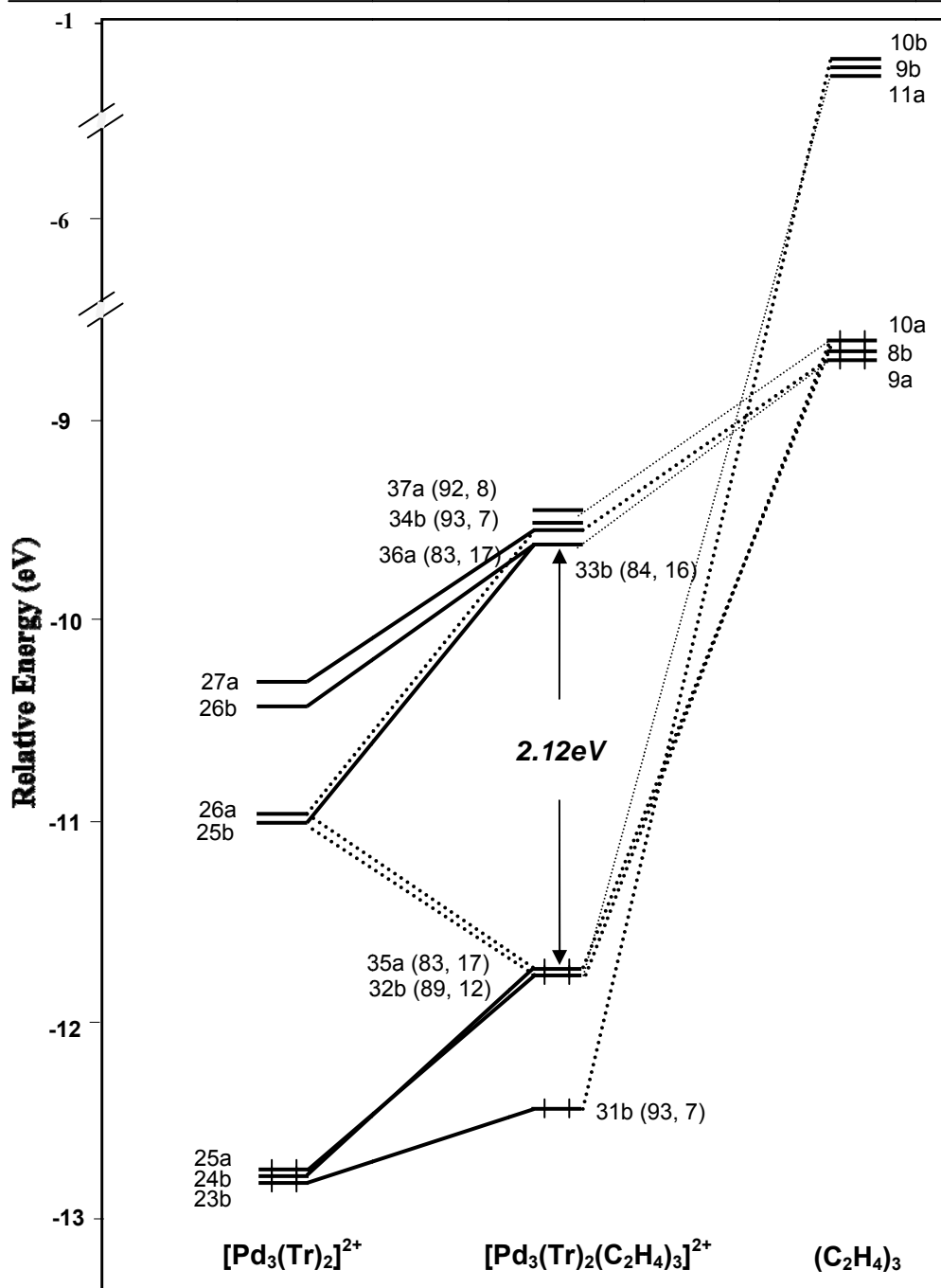


Figure 4. Diagramme simplifié des OM (BP86) illustrant les interactions entre le $[Pd_3Tr_2]^{2+}$ et $(C_2H_4)_3$ dans $[Pd_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ desymétrie C_2 . Les pourcentages de participations (%) des fragments sont donnés entre parenthèses ($[Pd_3Tr_2]^{2+}$: à gauche et $(C_2H_4)_3$: à droite)

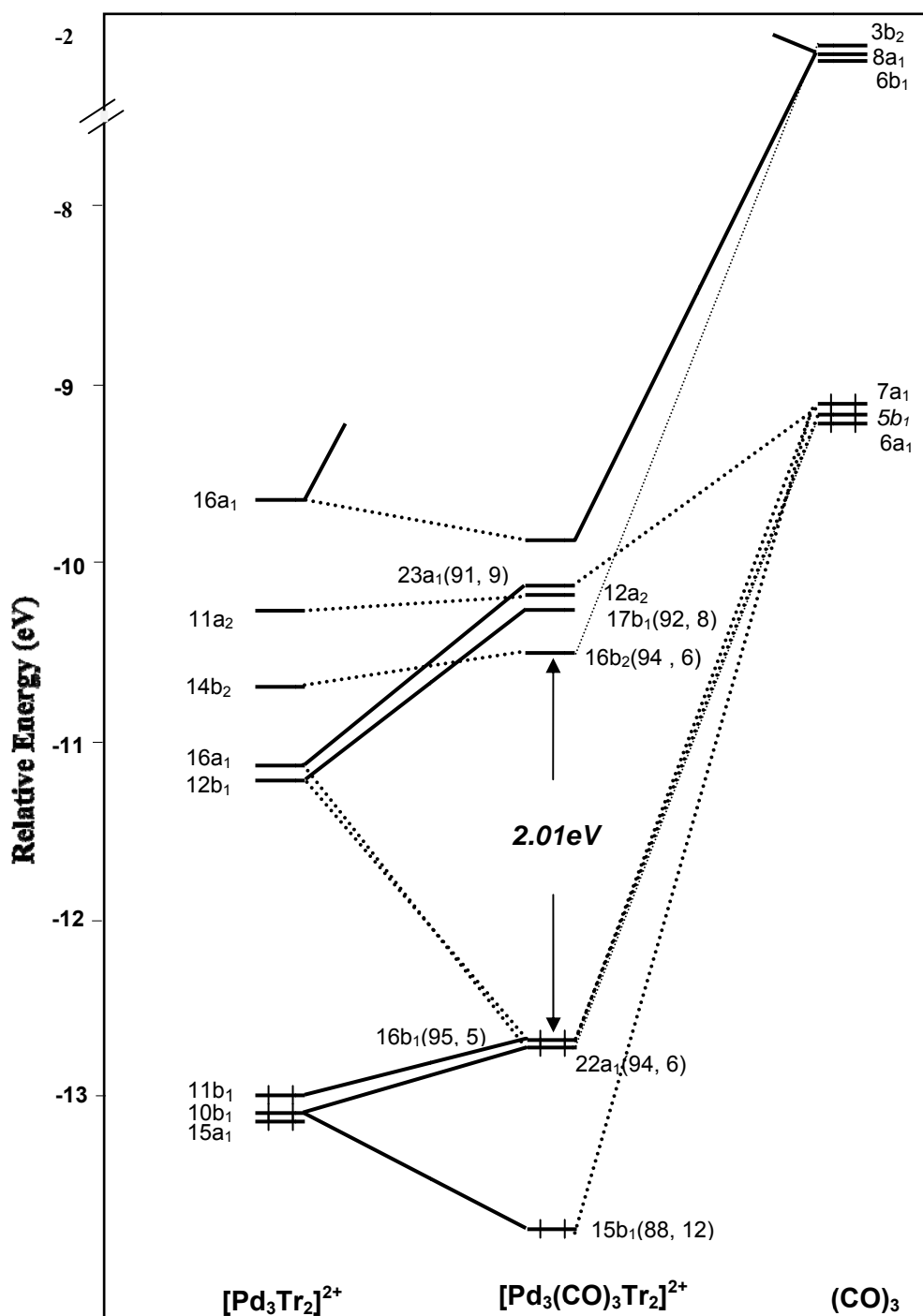


Figure 5. Diagramme simplifié des OM (BP86) illustrant les interactions entre le $[Pd_3Tr_2]^{2+}$ et $(CN)_3$ dans $[Pd_3(Tr)_2(CO)_3]^{2+}$ de symétrie C_2 . Les pourcentages de participations (%) des fragments sont donnés entre parenthèses ($[Pd_3Tr_2]^{2+}$: à gauche et $(CO)_3$: à droite)

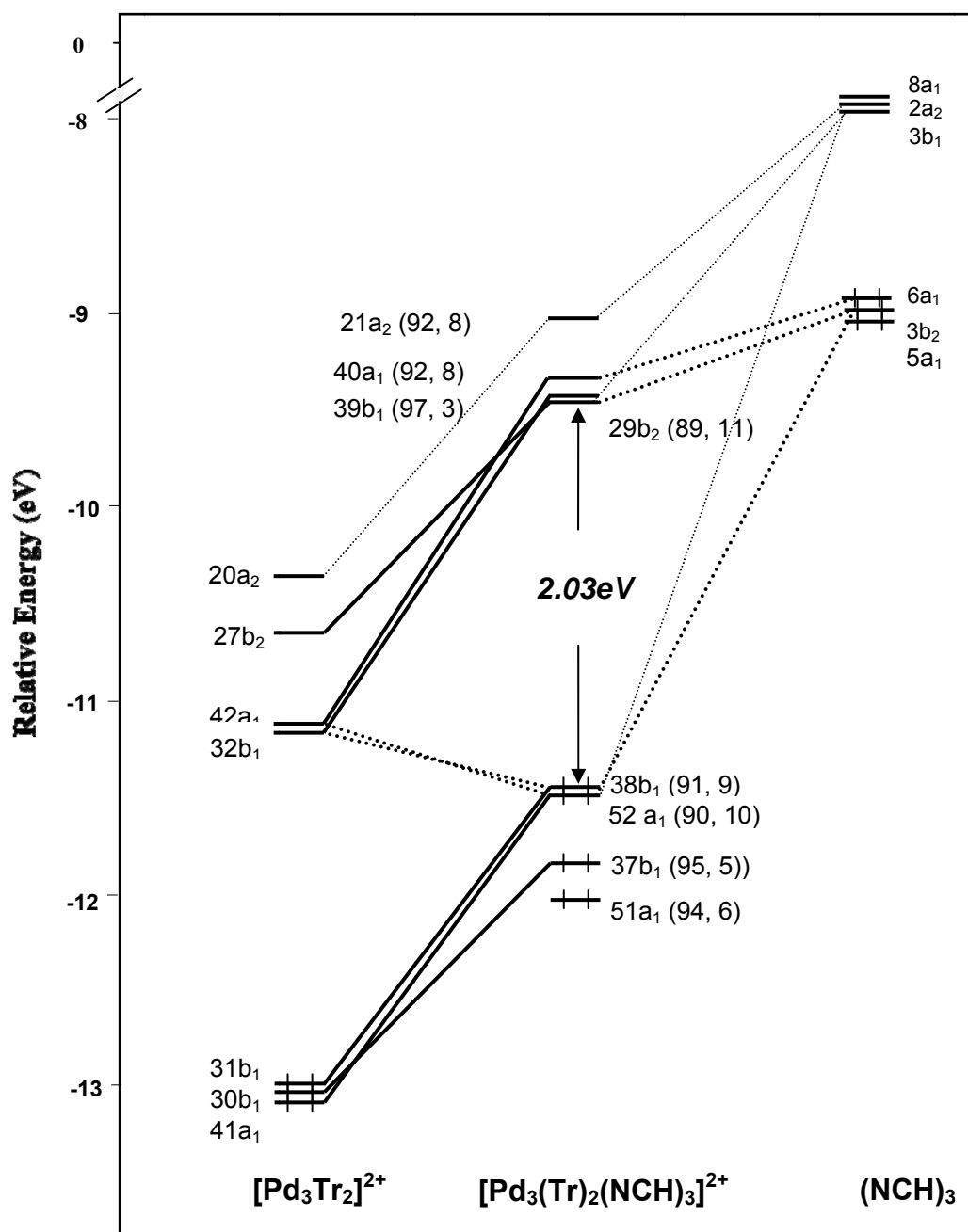


Figure 6. Diagramme simplifié des OM (BP86) illustrant les interactions entre le $[Pd_3Tr_2]^{2+}$ et $(CN)_3$ dans $[Pd_3(Tr)_2(CN)_3]^{2+}$ desymétrie C_2 . Les pourcentages de participations (%) des fragments sont donnés entre parenthèses ($[Pd_3Tr_2]^{2+}$: à gauche et $(CN)_3$: à droite).

III. 5 Conclusion

Cette étude nous a permis de prévoir l'existence de composés sandwichs de formule $[M_3(Tr)_2L_2]^{2+}$ pour les métaux Fe, Ni, Pd et Pt en plus des expérimentaux existants. Les résultats rapportés soulignent la richesse de la coordination du ligand de tropylium et sa flexibilité de se comporter comme un ligand cationique. La discussion a assigné des ordres de liaisons formels M-M en fonction des distances de liaison et de la localisation des orbitales moléculaires. Afin de fournir un aperçu supplémentaire de la liaison métal-métal pour ces espèces, les indices de liaisons de Wiberg (ILW) ont été déterminés par les méthodes BP86 et M06L en utilisant une analyse des orbitales naturelles (NBO). Il est à noter que les distances de liaison métal-métal sont sensibles à la fonctionnelle utilisée. De toute évidence, la fonctionnelle M06L donne des distances de liaison courtes, mais de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO que ceux obtenus par BP86. Pour les résultats obtenus par la même fonctionnelle, on peut observer les différences qui proviennent des effets de la substitution par les ligands L.

Sur la base de la liaison métal-métal et des valeurs ILW, les triangles Fe_3 dans les espèces $[Fe_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ correspondant à l'état singulet présentent deux liaisons simples Fe-Fe et une liaison triple Fe-Fe, tandis que pour celles de l'état triplet, la triple liaison se transforme en une double, mais les liaisons simples restent inchangées. Pour toutes les structures d^{10} englobant celles du nickel, du palladium et du platine, les triangles M_3 sont composés de trois liaisons simples M-M, en parfaite concordance avec leurs petites valeurs ILW correspondantes. A partir des structures optimisées, les distances de liaison M-C permettent à chaque $(Tr)^+$ d'être connecté au triangle M_3 à travers un mode de coordination η^2, η^2, η^2 .

Il a été constaté qu'il y a une donation d'électrons des ligands vers le cœur métallique triangulaire et une rétro-donation des métaux vers les ligands, où il a été mis en évidence des transferts significatifs dans le cas du ligand auxiliaire C_2H_4 plus important que ceux du CO et NCH, selon l'ordre croissant suivant: $NCH < CO < C_2H_4$. Comme résultats, on a observé que la rétro-donation est relativement faible par rapport à la donation pour tous les ligands auxiliaires.

Un mode de coordination commun métal-arène dans ces complexes est η^2, η^2, η^2 avec des distorsions structurales du tropylium qui s'écarte de la planéité avec un allongement des liaisons C-C connectées aux trois sites de coordination métalliques de type η^2 .

Bibliographie

1. A. Togni, R. L. Halterman, Eds., *Metallocenes: Synthesis-Reactivity-Applications* (Wiley-VCH, New York, 2000).
2. N. J. Long, *Metallocenes* (Blackwell Science, Oxford, 1998).
3. T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Okao, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science*. 313 (2006) 1104.
4. T. Murahashi, Y. Hashimoto, K. Chiyoda, M. Fujimoto, T. Uemura, R. Inoue, S. Ogoshi, Y. Tatsumi, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8586.
5. T. Murahashi, K. Usui, R. Inoue, S. Ogoshi, Y. Tatsumi, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8586.
6. (a) J.D. Debad, J.C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2374.
7. R.G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley VCH, New York, 1997.
8. K. Ohashi, T. Kubo, T. Masui, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, Y. Kai and I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2018.
9. T. Shibusaki, N. Komine, M. Hirano and S. Komiya, *Organometallics*. 25 (2006) 523.
10. S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Be villon, J.-Y. Saillard, *Chem.-Eur. J.* 12 (2006) 2048.
11. H. Korichi, F. Zouchoune, S.-M.Zendaoui, B. Zouchoune, J.-Y.Saillard, *Organometallics*. 29 (2010) 1693.
12. S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune, *Polyhedron*. 29 (2010) 2722.
13. N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Polyhedron*.30 (2011) 2644.
14. A. Benmachiche, S.M. Zendaoui,S.E. Bouaoud, B. Zouchoune, *Int. J. Quant. Chem.* 113 (2102) 985.
15. F. Chekkal, S.M. Zendaoui, B. Zouchoune, J-Y.Saillard. *New J. Chem.* 37 (2013) 2293.
16. M. Merzoug, B. Zouchoune, *J. Organomet. Chem.* 770 (2014) 69.
17. S.M. Zendaoui, B. Zouchoune, *Polyhedron*. 51 (2013) 123.
18. T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* 18, (1999) 1430-.
19. D.C. Babbini, F.L. Mulligan, H.R. Schulhauser, T.C. Sweigart, G.S. Nichol, S.K. Hurst, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4307.

20. F.L. Mulligan, D.C. Babbini, I.R. Davis, S.K. Hurst, G.S. Nichol, *Inorg. Chem.* 48(2009) 2708.
21. D. C. Babbini, K. J. Cluff, N. B. Fisher, J. C. Charbonneau, G. S. Nichol, S. K. Hurst. *J. Organomet. Chem.* 713 (2012) 217.
22. A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 683.
23. 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.
24. E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J.M. Manriquez, F. Delpéch, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3011.
25. Fröhlich, N.; Frenking, G. *Chem. Rev.* 100 (2000) 717.
26. N. Bensalem, B. Zouchoune. *Struct.Chem.* (2016) DOI 10.1007/s11224-016-0798-6.
27. M-S Zendaoui, J-Y. Saillard, B. Zouchoune. *Chem. Select.* 5 (2016) 940.
28. A. Saiad, B. Zouchoune. *Can. J. Chem.* 93 (2015) 1096.
29. S. Fadli, B. Zouchoune. *Struct. Chem.* (2017) DOI: 10.1007/s11224-016-0905-8.
30. S. Farah, H. Korichi, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouchoune, *Inorg. Chim. Acta.* 362 (2009) 3541.
31. A. Peng, X. Zhang, Q. S. Li, R. B. King, H. F. Scharfer III, *New. J. Chem.* 37 (2013) 775.
32. H. Wang, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Eur. J. Inorg.* (2008) 3698.
33. Q. Fan, H. Feng, W. Sun, H. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Scharfer III, *New. J. Chem.* 37 (2013) 1545.
34. P. J. A. Madeira, T. S. Morais, T.J.L, Silva, P.Florindo, M. H. Garcia. *Rapid Commun.Mass Spectrom.* 26 (2012) 1675.
35. S. Ruiz-Botella, E. Peris. *Organometallics.* (2014) 5509.
36. P. Murphy, S. J. Dalgarno, M. J. Paterson. *J. Phys. Chem. A.* (2016) DOI: 10.1021/acs.jpca.5b11758.
37. S. I. Gorelsky. *J. Chem. Theory Comput.* 8(2012) 908.
38. F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: a Natural Bond Order Donore Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, U. K., (2005).
39. E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *Natural Bond Orbitals "Analysis Programs"* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2001).
40. H. Wang, Z. Sun, Y. Xie, R. B; King, H.F. Schaefer, III. 50 (2011) 9256.
41. P. Jin, F. Li, Z. Chen. *J. Phys. Chem. A.* 11(2011) 2402.

42. teVelde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders J. G.; Ziegler, Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* 22(2001) 931.
43. ADF2013.01, Theoretical Chemistry, VrijeUniversiteit: Amsterdam, TheNetherlands, SCM.
44. E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
45. G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
46. C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acc.* 99 (1998) 391.
47. F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
48. G. teVelde, 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.
49. S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200.
50. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
51. A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098.
52. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
53. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 7406.
54. Zhao Y, Truhlar DG, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194.
55. E. van Lenthe, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943.
56. L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
57. L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005.
58. L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937.
59. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000.
<http://www.cscs.ch/molekel/>.

Chapitre IV. Les Clusters centrés Rh15: Relation structures/comptes électroniques

Chapitre IV. Les Clusters centrés Rh15: Relation structures/comptes électroniques

IV. 1 Introduction

Le terme cluster a été proposé pour la première en 1966 par F. A. Cotton,¹ pour désigner des complexes métallique polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme de ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage.

Plusieurs clusters cubiques hexacoiffés par des ligands et contenant un métal de transition au centre du cube ont été caractérisés. Ces composés sont de formule générale $M_9(\mu_4-E)_6L_8$. Un exemple typique de cette classe de composés est le cluster $Ni_9(\mu_4-GeEt)_6(CO)_8$, synthétisé par Dahl et collaborateurs.² L'importante connectivité de ces clusters fait que leur structure cubique hexacoiffée peut exister sans changement géométrique important pour des nombres d'électrons différents, compris dans un intervalle donné, et dont la limite supérieure est généralement bien définie. Celle-ci correspond à un compte électronique qui satisfait le principe de la couche fermée. En d'autres termes, ce compte électronique est associé à un écart énergétique HOMO-LUMO significatif séparant les OM liantes et non liantes occupées des OM antiliantes vacantes. Pour le cas de molécules simples ayant une structure donnée, des comptes électroniques inférieurs à celui de cette stabilité idéale conduit à une distorsion de type Jahn-Teller du premier ou du second ordre. Cependant, pour les clusters ayant des structures très compactes et une connectivité très importante, l'instabilité de Jahn-Teller est considérablement amortie et souvent peut totalement disparaître.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à des clusters cubiques centrés hexacoiffés, mais non pas par des ligands, mais par des centres métalliques. Ces clusters comportent donc 8 (cube) + 1 (centre) + 6 (coiffes) = 15 atomes métalliques. Plusieurs d'entre eux ont été caractérisés par diffraction des Rayon X, parmi lesquels on peut citer : $[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$,³ $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$,⁴ $[Rh_{15}(CO)_{25}(MeCN)_2]^{3-}$,⁴ $[NiRh_{14}(CO)_{28}]^{4-}$.⁵

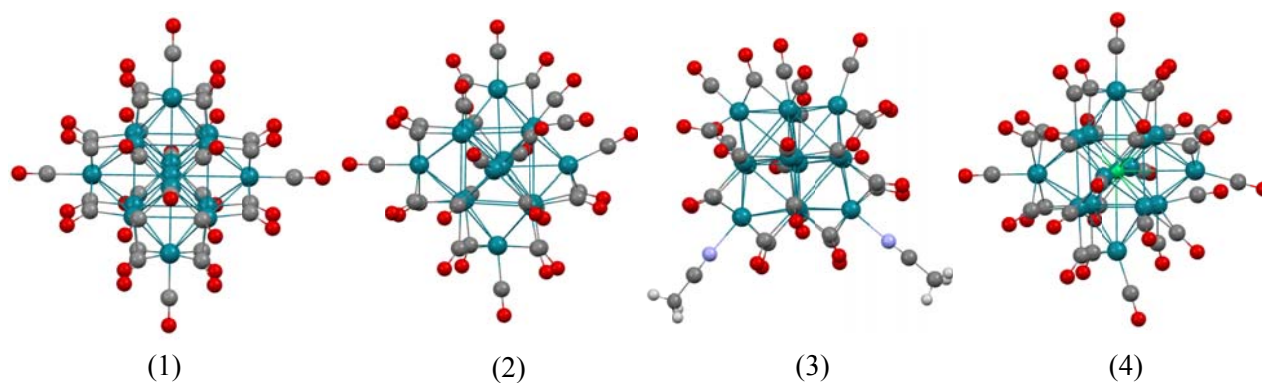


Figure 1 : Structures moléculaires de $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ (1), $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ (2), $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{25}(\text{MeCN})_2]^{3-}$ (3), $[\text{NiRh}_{14}(\text{CO})_{28}]^{4-}$ (4).

Ce travail a pour but la compréhension, à l'aide de calculs de chimie quantique en méthode DFT, de la structure électronique de ces clusters organométalliques dont le cœur est constitué de 15 atomes métalliques constituant un cube centré hexacoiffé dont $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ (1) est l'exemple type. Cette architecture présente la particularité d'être stable pour une gamme très large de nombre d'électrons de valence (Tableau 1). Nous cherchons donc à savoir pourquoi une telle situation inhabituelle en chimie de coordination, est possible. Les composés suivants ont été aussi sujet de nos études : $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, $[\text{Pd}_6\text{Rh}_9(\text{CO})_{30}]^{3-}$.

IV. 2 Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional).⁶ La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées en modélisation de systèmes moléculaires. La raison de ce succès tient au fait qu'elle offre un très bon compromis entre précision et temps de calcul, permettant ainsi de traiter des systèmes de taille moyenne et des systèmes de grande taille (de l'ordre de quelques centaines d'atomes), plus réalistes que les modèles accessibles par les méthodes post Hartree-Fock puisqu'elles sont coûteuses en temps de calcul et donc limitées à de petits systèmes.

Nos calculs ont été effectués à l'aide des fonctionnelles GGAPW91⁷ et hybride PBE0⁸ associées aux bases TZP et TZ2P, où les fonctionnelles hybrides sont connues être plus coûteuses en termes de temps de calculs que les GGA. Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué des calculs de fréquences des modes normaux de vibration^{9,10} afin de nous assurer que les structures obtenues sont de vrais minima sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de

fréquence imaginaire). Les calculs d'analyses des orbitales naturelles sont effectués par le programme NBO 5.0.¹¹ Les représentations des structures moléculaires et orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide du ADF-GUI⁶ et Mercury,¹² respectivement. Nous avons aussi utilisé la correction de Grimme¹³ pour tenir compte des forces de Van-Der-Waals à grandes distances.

IV. 3 Considérations électroniques

Dans le cas des clusters cubiques centrés hexacoiffés par des ligands de type $M_9(\mu_4-E)_6L_8$, Les règles de comptages électroniques prévoient une gamme de comptes électroniques pour le cube centré allant de 120 jusqu'à 130 EVM,¹⁴ si on extrapole ces résultats aux clusters hexacoiffés par des fragments ML_n , alors il faut ajouter 12 électrons par coiffe, ce qui conduit à des comptes électroniques allant de 192 à 202 EVM. Les clusters caractérisés et reportés dans la littérature à savoir $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$, $[Rh_{15}(CO)_{25}(MeCN)_2]^{3-}$, $[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$ et $[NiRh_{14}(CO)_{28}]^{4-}$ correspondent à des comptes électroniques allant de 192 à 196 (Tableau 1).

Tableau 1 : Clusters cubiques moléculaires caractérisés par diffraction des rayons X.

N°	Cluster	M_i-Rh_s (Å) ^a	Rh_s-Rh_s (Å)	Rh_s-Rh_c (Å)	MVE ^b	Ref.
1	$[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$	2.605	3.009	2.722	198	3
2	$[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$	2.607	3.009	2.766	192	4
3	$[Rh_{15}(CO)_{25}(MeCN)_2]^{3-}$	2.600	3.000	2.756	192	4
4	$[NiRh_{14}(CO)_{28}]^{4-}$	2.511	2.899	2.812	196	5

^a distance moyenne expérimentale (d'après la diffraction des rayons X).

^b nombre total d'électrons de valence métalliques.

_s sommet du cube.

_c métal coiffant.

M (Rh, Ni).

IV. 4 Résultats et discussions

Nous avons effectué une série de calculs en méthode DFT sur des clusters centrés de type: $[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$, $[Rh_{15}(CO)_{30}]^-$, $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ et $[Pd_6Rh_9(CO)_{30}]^-$ ayant des comptes électroniques de 198, 196, 192 et 202 EVM, respectivement. Le cluster $[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$ possédant 198 MVE, a été synthétisé par Jose L. Vidal et ses collaborateurs.³ D'un point de vue expérimental, la molécule est stable et diamagnétique. Les calculs ont été réalisés pour plusieurs états de spin ($S = 0$, $S = 1$ et $S = 2$). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2 ci-

dessous. Ils montrent que, quelle que soit la base utilisée, la structure correspondant à l'état singulet est toujours obtenue comme étant la structure la plus stable malgré un écart énergétique HOMO-LUMO très faible. Les structures qui correspondent aux états triplet et quadruplet sont calculées, avec la fonctionnelle PW91, moins stables que celle de l'état singulet de 3.1 et 5.2 kcal/mol (TZP) et de 2.3 et 3.4 kcal/mol (TZ2P), respectivement (valeurs qui sont peu significatives au niveau du calcul théorique utilisé). Il faut noter le faible écart énergétique qui sépare les composantes t_{1g} (occupées), préférentiellement localisées sur le cube, et les composantes antiliantes e_g (vacantes), préférentiellement localisées sur l'atome métallique central et les six métaux coiffants.

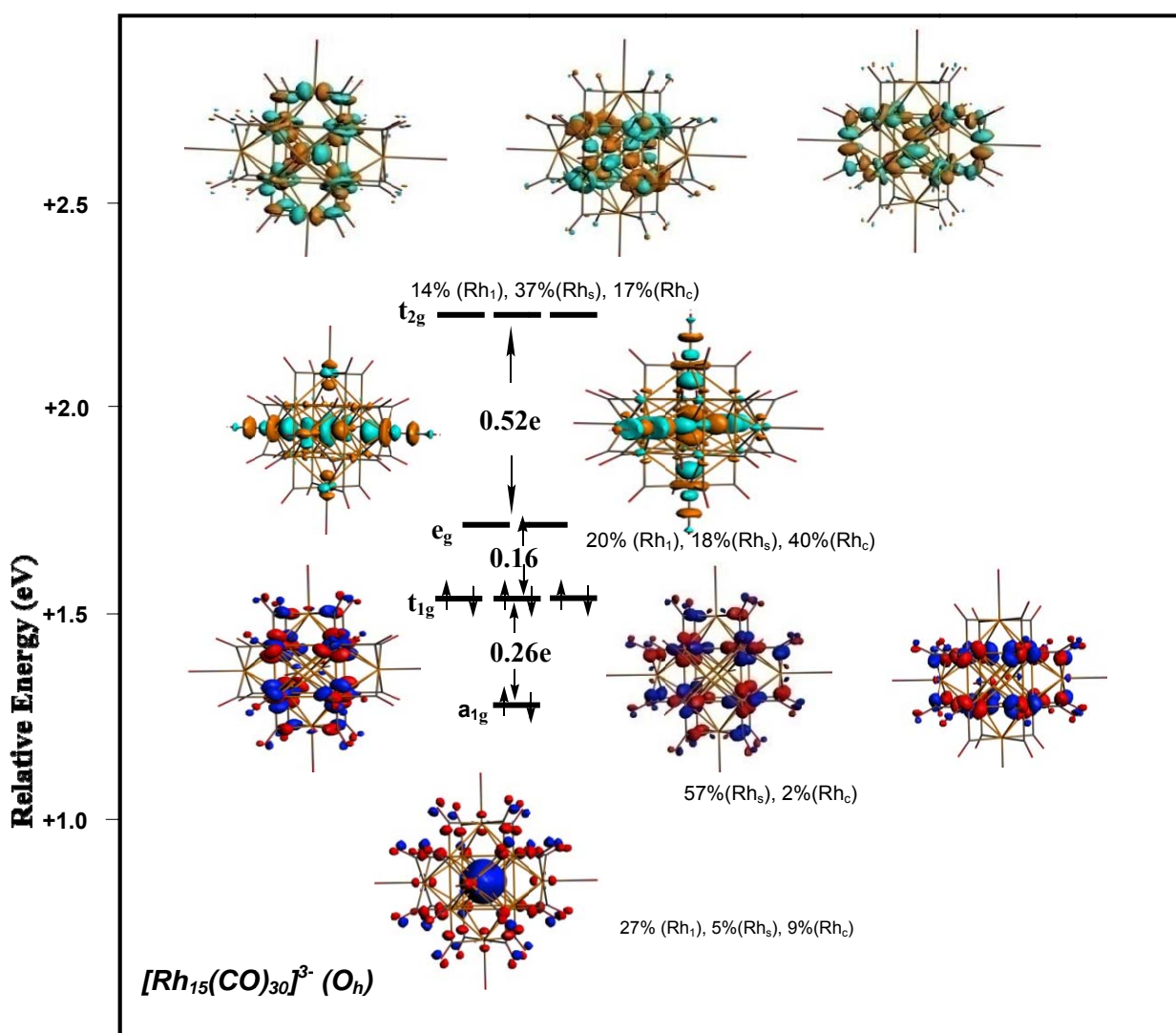


Figure 2 : Diagramme orbitalaire du cluster $[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$

Les distances de liaisons Rh-Rh calculées (voir Tableau 2) sont plus longues que celles observées expérimentalement. Alors que les résultats obtenus par la fonctionnelle hybride PBE0/TZP montrent la présence d'un écart énergétique HOMO-LUMO de 1.05 eV relativement plus large que celui obtenu par PW91, mais avec des distances de liaisons Rh-Rh comparables à celles obtenues par PW91. Pour le cluster $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^-$, ayant 196 EVM obtenu par la dépopulation de l'orbitale de symétrie a_1 du cluster $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$. Les résultats montrent que les structures correspondant aux états de spin singulet, triplet et quintuplet sont pratiquement isoénergétiques (voir Tableau 2), où la différence d'énergie ne dépasse pas 1.8 kcal/mol, valeur non significative au niveau de calcul utilisé. Les distances de liaisons Rh-Rh sont plus courtes que celles obtenues pour le cas de $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$. Il est important de noter que les calculs effectués avec la fonctionnelle PW91 couplée avec à la base TZ2P donnent les mêmes tendances qu'avec la base TZP concernant l'ordre de stabilité entre les structures ayant des états de spin différents et le même ordre de grandeur des écarts énergétique HOMO/LUMO. Cependant les distances obtenues avec la base TZ2P sont plus courtes et s'approchent mieux des données expérimentales. En outre, des calculs avec corrections de Grimme¹³ ont été effectués, où des distances obtenues sont plus courtes que celles obtenues sans correction

Tableau 2 : Principales données calculées pour $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ (les différences d'énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses

Symétrie	$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ (198 MVE)							
	O_h				O_h			
Fonctionnelle Base	PW91 TZP			PW91 G3 TZP	PW91 TZ2P			PBE0 TZP
Etat de Spin	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.16	-	-	0.17	0.15	-	-	1.05
ΔE (kcal/mol)	0.0	3.1	5.2	-	0.0	2.3	3.4	-
Rh _i -Rh _s (Å)	2.746	2.72	2.694	2.736	2.712	2.666	2.688	2.751
Moyennes	(2.605)	0						
Rh _s -Rh _s (Å)	3.170	3.14	3.111	3.159	3.132	3.078	3.104	3.176
Moyennes	(3.009)	1						
Rh _s -Rh _c (Å)	3.014	3.01	3.014	3.005	2.958	2.958	2.959	2.996
Moyenne	(2.722)	5						
IW ¹ [Rh _i -Rh _s]	0.170	-	-	-	-	-	-	-
IW [Rh _i -Rh _c]	0.090	-	-	-	-	-	-	-
IW [Rh _s -Rh _s]	0.054	-	-	-	-	-	-	-
IW [Rh _s -Rh _c]	0.074	-	-	-	-	-	-	-
Configuration ² (Rh _i)	4d ^{8.59} 5s ^{1.05} 5p ^{0.04}		-	-	-	-	-	-
Configuration (Rh _s)	4d ^{8.51} 5s ^{0.43} 5p ^{0.02}		-	-	-	-	-	-
Configuration (Rh _c)	4d ^{8.53} 5s ^{0.41} 5p ^{0.03}		-	-	-	-	-	-

(¹) IW : Indice de Wiberg

(²) configuration électronique naturelle obtenue à partir de l'analyse (NAO)

Rh_i : atome central, Rh_s : atome au sommet de la cage, Rh_c : atome coiffant

Le cluster [Pd₆Rh₉(CO)₃₀]⁻, dans lequel les atomes Pd coiffent les six faces carrées du cube Rh₈, possède quatre électrons de plus que [Rh₁₅(CO)₃₀]³⁻. Le diagramme des OM montre la présence d'un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.56 eV qui peut être considéré comme étant faible mais significatif, séparant des orbitales de symétrie t_{1g} et t_{2g}. Les distances de liaisons Rh-Rh sont calculées légèrement plus longues que celles obtenues pour [Rh₁₅(CO)₃₀]³⁻. Comme montré sur le Tableau 3.

Tableau 3 : Principales données calculées pour [Rh₁₅(CO)₂₇]³⁻, [Rh₁₅(CO)₃₀]⁻

et [Pd₆Rh₉(CO)₃₀]⁻ (les différences des énergies relatives entre les isomères sont données en (kcal/mol). Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

Fonctionnelle Base	[Rh ₁₅ (CO) ₃₀] ⁻ (196 EVM)			[Rh ₁₅ (CO) ₂₇] ³⁻ (192 EVM)	[Pd ₆ Rh ₉ (CO) ₃₀] ⁻ (202 EVM)
	PW91 TZP			PW91 TZP	PW91 TZP
Symétrie	<i>O_h</i>			<i>C₁</i>	<i>O_h</i>
Etat de Spin	S = 0	S = 1	S = 2	S = 0	S = 0
ΔE (kcal/mol)	1.8	0.0	1.8	-	-
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.20	-	-	0.16	0.56
Rh ₁ -Rh _s (Å) Moyennes	2.708	2.706	2.683	2.746 (2.605)	2.773
Rh _s -Rh _s (Å) Moyennes	3.126	3.125	3.098	3.170 (3.009)	3.202
Rh _s -Rh _c (Å) Moyenne	2.980	2.979	2.978	3.014 (2.722)	3.048

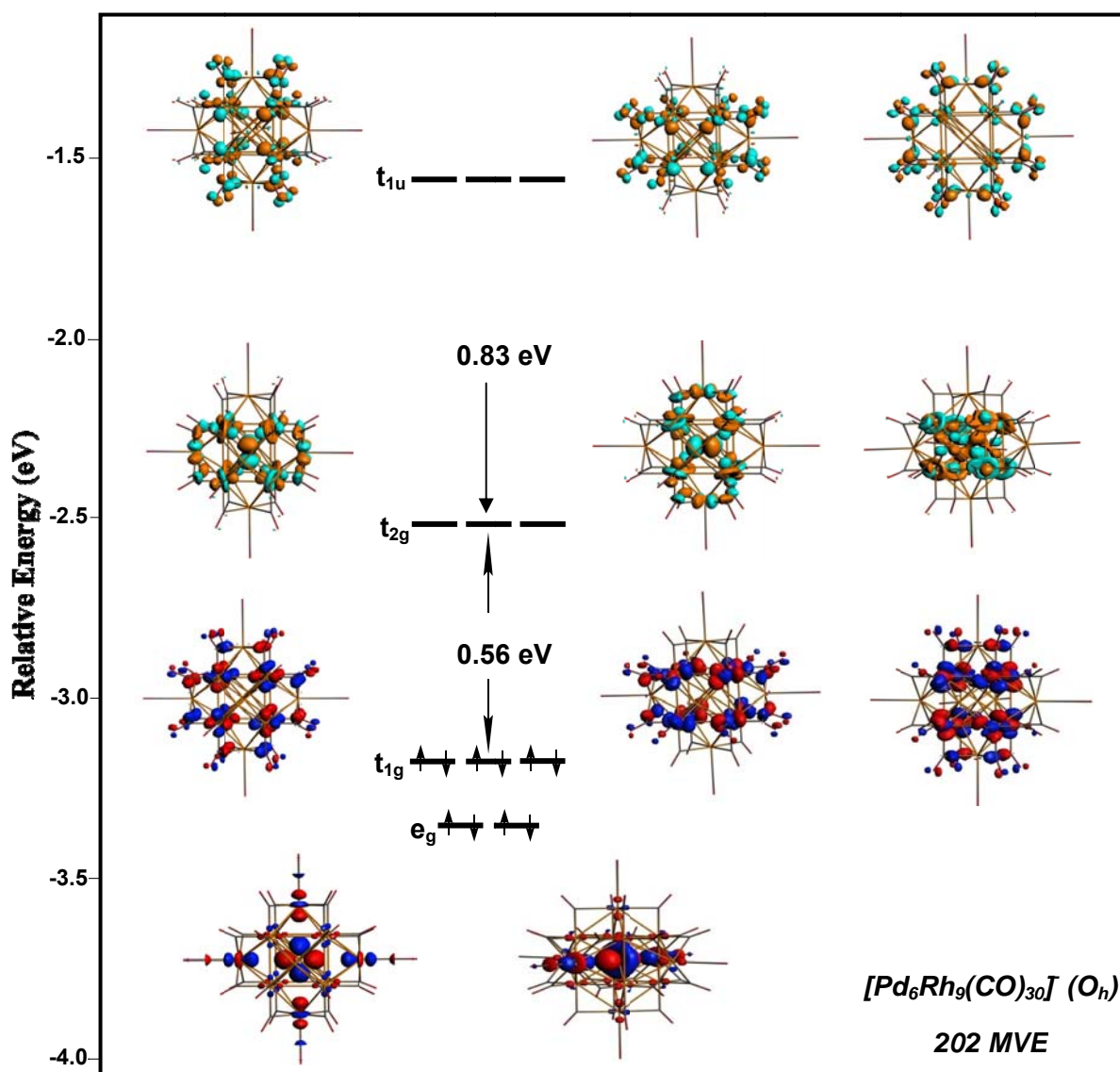


Figure 3 : Diagramme orbitalaire de cluster $[Pd_6Rh_9(CO)_{30}]^-$

Le cluster $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$, qui existe expérimentalement,⁴ a été optimisé sans contraintes de symétrie au niveau DFT/PW91 utilisant la base TZP. Les résultats obtenus montrent la présence d'un écart énergétique HOMO/LUMO de 0.58 eV. Les distances de liaisons Rh_1-Rh_s , Rh_s-Rh_s et Rh_s-Rh_c sont calculées plus longues que celles obtenues expérimentalement (voir Tableau 3), mais elles sont moins courtes que celles obtenues pour le cluster $[Rh_{15}(CO)_{30}]^{3-}$ montrant ainsi une contraction de la cage du cluster. Les représentations OM montrent que la HOMO est équitablement localisée sur l'atome central, les sommets du cube et les atomes coiffants, alors que la LUMO est préférentiellement localisée sur le cube (44% (Rh_s)).

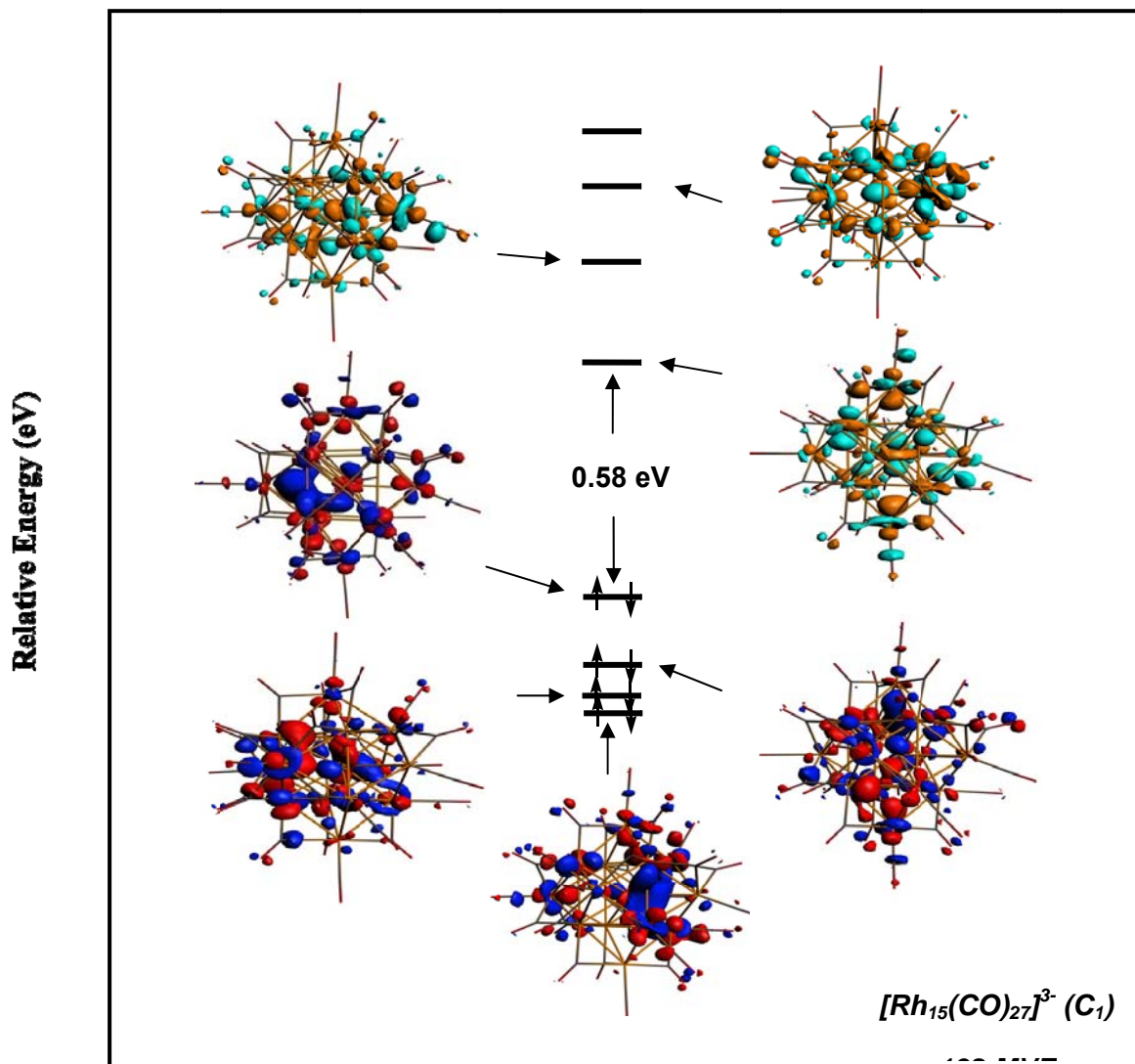


Figure 4 : Diagramme orbitalaire du cluster $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$

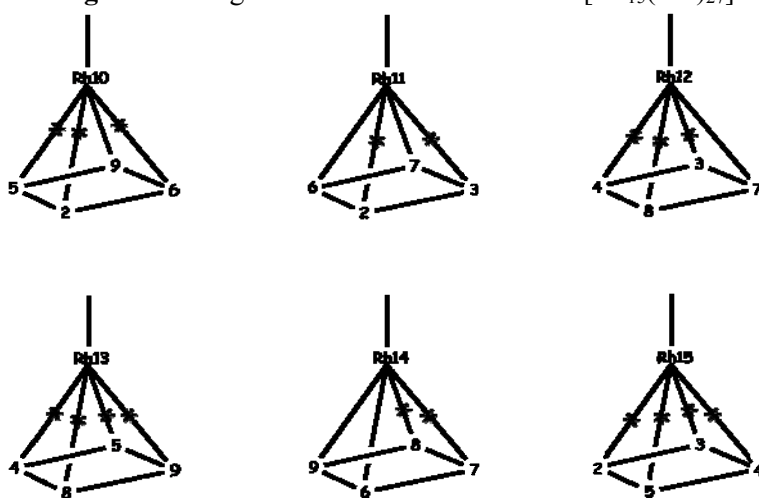


Figure 5 : Environnements métalliques des rhodiums coiffants

IV. 5 Approche orbitale et décomposition de l'énergie dans le cluster modèle $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$

La théorie des groupes nous indique que l'ensemble des huit liaisons centrales M_c-M_s constitue une représentation réductible qui se décompose en $a_{1g} + a_{2u} + t_{2g} + t_{1u} + t_{1g} + e_g$.¹⁵ ceci signifie que le métal central doit lui-même posséder des orbitales de valence correspondant à huit liaisons à deux électrons. Ce n'est pas le cas en ce qui concerne les représentations irréductibles a_{2u} et t_{1g} à laquelle n'appartient aucune OA du métal central. En conséquence le mode de liaison du cube centré M_9 dans les composés $[\text{M}_9(\mu_4-M)_6\text{L}_{30}]^{n-}$ ne peut être analysé que sur la base d'un système délocalisé, tout comme pour les systèmes cubiques centrés de l'état solide. Les neuf OA de valence du métal interstitiel se décomposent en combinaisons a_{1g} (OA s), t_{1u} (OA px, py, et pz), e_g (OA dx^2-y^2 et dz^2) et t_{2g} (OA dxy, dxz et dyz). Lors de l'interaction avec le métal interstitiel, le fragment résiduel $[\text{M}_8(\mu_4-M)_6\text{L}_{30}]^{n-}$ ne peut donc impliquer que des OF correspondant à ces représentations irréductibles.

La décomposition de Morokuma-Ziegler des énergies de liaison¹⁶ entre le fragment non centré $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{30}]^{6-}$ et l'atome métallique central $[\text{Rh}]^{3+}$ (Tableau 4) a été effectuée en utilisant le programme ADF au niveau TZP/PW91 (voir les détails de calculs) de la géométrie préalablement optimisée. En cohérence avec la stabilité de $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ et le fragment non centré $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{30}]^{6-}$. L'énergie totale de liaison entre les deux fragments qui est négative, synonyme de stabilisation. Parmi les trois composantes de cette énergie totale de liaison, la répulsion Pauli de +16.21 eV est positive par nature, par contre, les deux autres composantes, à savoir celles concernant l'interaction électrostatique et les interactions orbitales, sont stabilisantes. A noter que l'énergie liée aux interactions orbitales est plus importante que celle associée à l'interaction électrostatique. L'énergie liée aux interactions orbitales de -47.77 eV est décomposée selon ses représentations irréductibles données Tableau 4 et un diagramme simplifié des interactions des OM considérées dans cette analyse des fragments est représenté sur la Figure 6. Les principales contributions à l'énergie des interactions orbitales proviennent des composantes e_g , a_{1g} et t_{1u} (Tableau 4) qui résultent des donations électroniques des combinaisons occupées de type-4d de la cage $[\text{Rh}_{14}]$ vers les orbitales vacantes 5s (a_{1g}) et 5p (t_{1u}) de l'atome central considéré formellement Rh^{III} . Les contributions des t_{2g} relatives à la rétro-donation des orbitales occupées 4d de l'atome central Rh^{III} vers les combinaisons des orbitales atomiques radiales vacantes 5p de la cage $[\text{Rh}_{14}]$ sont faibles ayant des populations de (0.02) (voir Tableau 2. La configuration électronique de Rh central obtenue par l'analyse des orbitales

atomique (NAO) montre des occupations significatives des orbitales 5s (1.05) et 5p (0.04) (Table 1), qui étaient vacantes avant interaction, ainsi, conduisant à une charge négative importante de (-0.70), alors que la cage $[\text{Rh}_{14}]$ acquiert une charge positive de (+0.38). D'après les populations des orbitales 5s et 5p de l'atome central ainsi que sa charge négative, on peut conclure d'un transfert important des électrons de la cage $[\text{Rh}_{14}]$ vers l'atome central qui peut être considéré comme étant Rh

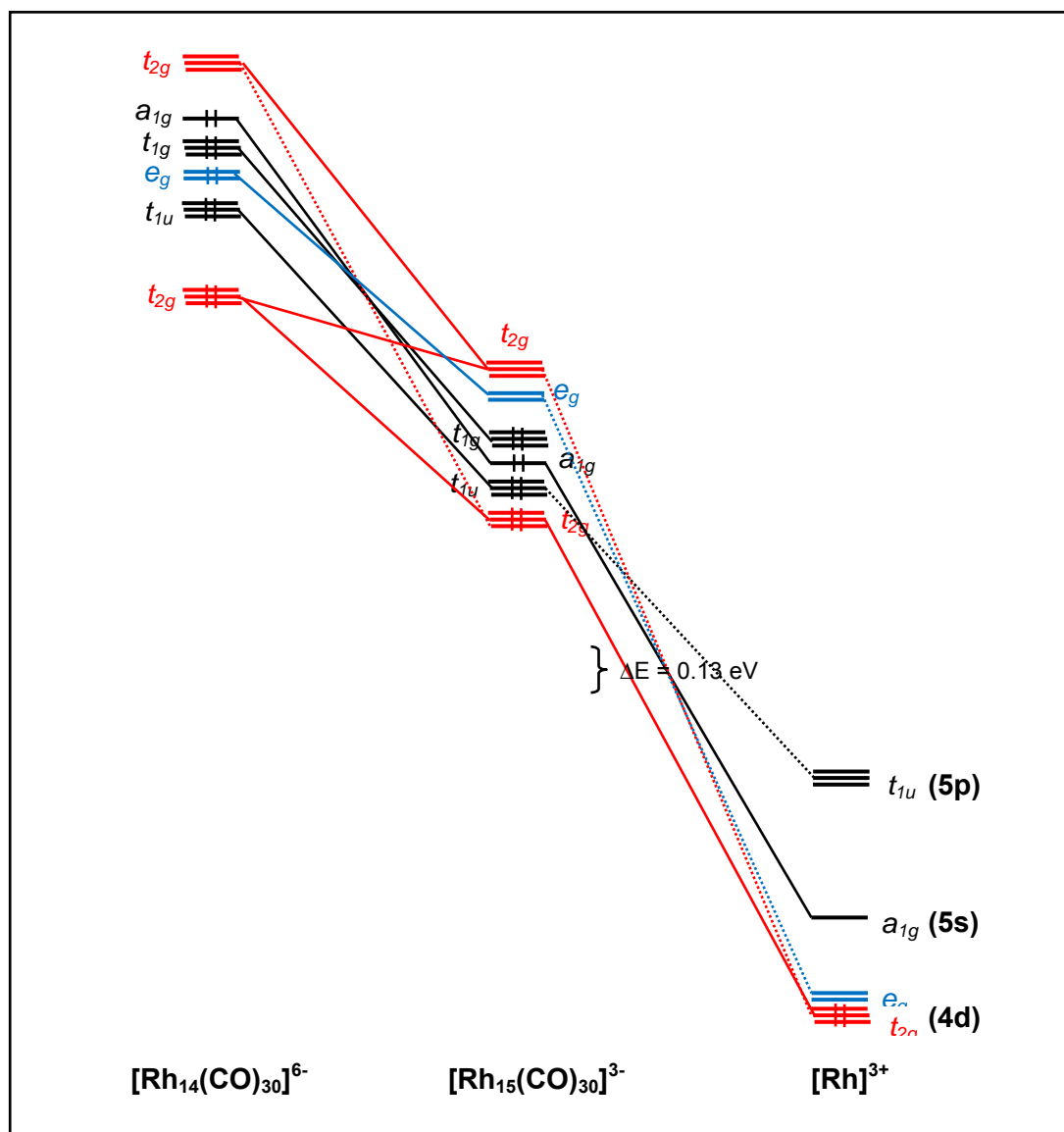


Figure 6. Diagramme simplifié des OM illustrant l'interaction entre le fragment non centré $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{30}]^{6-}$ et l'atome métallique central $[\text{Rh}]^{3+}$ dans $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$. Seules les combinaisons 4d et 5p de $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{30}]^{6-}$ jouant un rôle important dans l'interaction sont considérées.

Tableau 4. Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{30}]^{6-}$ et Rh^{3+} dans $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$ et entre $[\text{Pd}_6\text{Rh}_8(\text{CO})_{30}]^{2-}$ et Rh^- dans $[\text{Pd}_6\text{Rh}_9(\text{CO})_{30}]^{3-}$. Toutes les énergies sont en eV.

Composé	$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$
Fragmentation	$[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{30}]^{6-}/[\text{Rh}]^{3+}$
<i>Répulsion de Pauli</i>	+16.21
<i>Interaction électrostatique</i>	-54.60
Interactions de décomposition des orbitales	a_{1g} : -3.05 a_{2g} : -0.05 e_g : -10.09 t_{1g} : -1.42 t_{2g} : -24.41 a_{2u} : -0.22 a_{1u} : -0.02 e_u : -0.50 t_{2u} : -1.72 t_{1u} : -6.30
<i>Interactions totales des Orbitales</i>	-47.77
Energie totale de liaison	-86.16

IV.6 Conclusion

Ce chapitre porte sur l'interprétation de la structure et de la stabilité de clusters organométalliques du rhodium dont le coeur est constitué de 15 atomes décrivant un cube centré hexacoiffé. Les ligands sont des carbonyles ou des isonitriles. Ces composés présentent des nombres d'électrons de valence variant de 192 à 198 et n'apparaissent pas à priori respecter les règles de décompte électroniques usuelles provenant de la PSEP. Une analyse orbitalaire détaillée de leur structure électronique a été entreprise afin de tenter de rationaliser leur structure. Les résultats tendent à montrer que pour ces composés une fourchette de nombres d'électrons est permise et pour lesquels une structure quasi-identique est stabilisée. La variation du compte électronique modifie légèrement les structures, où généralement les distances métal-métal varient faiblement. Malgré que ces clusters présentent de faibles écarts HOMO-LUMO, l'état singulet est toujours obtenu plus stable que ceux à haut spin ($S = 1$ et $S = 2$).

L'énergie totale de liaison entre la cage Rh₁₄ et l'atome métallique central est négative, synonyme de stabilisation entre les deux fragments. Par ailleurs, l'analyse des orbitales atomique (NAO) attribue une charge négative pour l'atome central Rh synonyme d'un transfert important des électrons de la cage [Rh₁₄] vers l'atome central qui peut être considéré comme étant Rh⁻.

Bibliographie

1. F. A. Cotton,; Wilkinson, G. *Advanced inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New-York, 1988, 5^{ème} éd, p. 1052.
2. J. P. Zebrowski, R. K. Hayashi, Bjarnason, A. Bjarnason, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3121.
3. J. L. Vidal, L. A. Kapicak, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* 1981, 215 (1981) C11.
4. D. Collini, F. F. De Biani, S. Fedi, C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, P. Zanello, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7971.
5. D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Inorganica Chimica Acta* 350 (2003) 321.
6. (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, J. Ziegler, *Comput. Chem* 22 (2001) 931. (b) ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
7. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, Pederson, M. R. Pederson, D. J. Sing, Fiolhais, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 6671.
8. (a) S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, 25 (2004) 1463. (b) M. Ernzerhof, G. Scuseria, *Journal of Chem. Phys.* 110 (1999) 5029.
9. L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005.
10. L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937.
11. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2001, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
12. Mercury 3.7 version, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>
13. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154.
14. E. Furet, A. Le Beuze, J. F. Halet, J. Y. Saillard, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4936.
15. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, Inc.: New-York, 1990, 3^{ème} éd.
16. (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, J. Ziegler, *Chemistry with ADF. J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931. (b) ADF2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

Conclusion Générale

Conclusion

Dans la première partie de cette, nous avons exploré la structure électronique et moléculaire des complexes $L_3M(\text{Tphn})$ et $M(\text{Tphn})_2$ pour la première rangée de métaux de transition liés au ligand triphénylène. Les résultats rapportés soulignent la richesse de la coordination du ligand triphénylène et sa flexibilité pour s'adapter à la demande électronique des métaux suivant la nature du métal et de l'état de spin. Les résultats obtenus ont montré que la coordination du cycle central est fortement évitée pour les espèces étudiées, tandis que la coordination totale ou partielle du cycle terminal C_6 semble être possible. En effet, il devrait être possible d'observer l'existence de plusieurs isomères d'énergie similaire de différentes hapticités et leur interconversion en solution, notamment au moyen de déplacement haptotrope. Toutes les structures optimisées $L_3M(\text{Tphn})$ et $M(\text{Tphn})_2$ présentent de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO sauf pour celles du titane, donnant lieu à des isomères les plus stables avec les configurations à couches fermées favorisées de 16-EVM (titane, de vanadium et de nickel) et 18-EVM (chrome, manganèse, fer et cobalt).

Lors de la deuxième nous nous sommes intéressés à l'étude de complexes sandwichs encapsulant un cœur métallique triangulaire. Cette étude nous a permis de prévoir l'existence de composés sandwichs de formule $[M_3(\text{Tr})_2L_2]^{2+}$ pour les métaux Fe, Ni, Pd et Pt.. Les résultats rapportés soulignent la richesse de la coordination du ligand de tropylium et sa flexibilité de se comporter comme un ligand cationique. La discussion a assigné des ordres de liaisons formels M-M en fonction des distances de liaison et de la localisation des orbitales moléculaires. Afin de fournir un aperçu supplémentaire de la liaison métal-métal pour ces espèces, les indices de liaisons de Wiberg (ILW) ont été déterminés par les méthodes BP86 et M06L en utilisant une analyse des orbitales naturelles (NBO). Il est à noter que les distances de liaison métal-métal sont sensibles à la fonctionnelle utilisée. De toute évidence, la fonctionnelle M06L donne des distances de liaison courtes, mais de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO que ceux obtenus par BP86. Pour les résultats obtenus par la même fonctionnelle, on peut observer les différences qui proviennent des effets de la substitution par les ligands L.

Conclusion Générale

La dernière partie de la thèse porte sur l'interprétation de la structure et de la stabilité de clusters organométalliques du rhodium dont le coeur est constitué de 15 atomes décrivant un cube centré hexacoiffé. Les ligands sont des carbonyles ou des isonitriles. Ces composés présentent des nombres d'électrons de valence variant de 192 à 198 et n'apparaissent pas à priori respecter les règles de décompte électroniques usuelles provenant de la PSEP. Une analyse orbitale détaillée de leur structure électronique a été entreprise afin de tenter de rationaliser leur structure. Les résultats tendent à montrer que pour ces composés une fourchette de nombres d'électrons est permise et pour lesquels une structure quasi-identique est stabilisée. La variation du compte électronique modifie légèrement les structures, où généralement les distances métal-métal varient faiblement. Malgré que ces clusters présentent de faibles écarts HOMO-LUMO, l'état singulet est toujours obtenu plus stable que ceux à haut spin ($S = 1$ et $S = 2$).

Annexe

Annexe

I-Introduction

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerends et ses collaborateurs.¹ Un programme de calculs de bandes est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de (Density Functional Theory) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham.

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilket Nusair² alors que les corrections du gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de BeckeB88³ et de PerdewP86.⁴ Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite)⁵ sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds.

I- Bases d'orbitales utilisées

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation. L'ensemble de bases « tout électron » et « cœur gelé » peut être employé d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

- Acronymes des bases d'orbitales:

SZ : single zêta

DZ : double zêta

DZP : double zêta + 1 fonction de

polarisation TZP : triple zêta + 1 fonction de

polarisation TZ2P : triple zêta + 2 fonctions

de polarisation TZ2P+ : TZ2P + extra

d(métaux 3d) ou extra f

PVQZ, QZ3P : quadruple zêta + 3 fonctions de polarisation.

QZ3P-nD : QZ3P + n diffusement les fonctions s, p, d et

f. QZ4P: quadruple zêta + 4 fonctions de polarisation.

II- Utilisation du logiciel ADF

Ce programme est utilisé pour le calcul :

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitation, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplages spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoï ou par l'analyse de Mulliken.

III- Modèle

Plusieurs potentiels XC asymptotiquement correctes ont été mis en place dans ADF comme le potentiel LB94 (peu ou non utilisé car il donne des résultats très imprécis),⁶ le GRAC⁷ et la SAOP.⁸ Ils ne sont pas utilisés pour l'optimisation des géométries mais plutôt, donnent des réponses pour d'autres propriétés telles que les propriétés spectroscopiques notre choix DT/DFT(B3LYP/Cosmo). Ils conduisent généralement à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les potentiels LDA ou GGA.

LB94 : functional of Van Leeuwen and Baerends (la fonctionnelle de Van Leeuwen et Baerends)

GRAC : Gradient Regulated Asymptotic Correction (correction de gradient à régulation asymptotique)

SAOP : Statistical Average of Orbital Potentials (moyenne statistique des potentiels orbitales)

IV Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme ADF 2012.¹ La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair.³ Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Becke88 et Perdew86 (BP).^{3,4} Les éléments des matrices de Fock et de recouvrement sont calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll.⁹ Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler.¹⁰ La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes.¹¹ Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base TZP. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions Slateriennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL 4.1¹²

Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli¹³ ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).¹⁴ L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 4$

Tableau 1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT

Elément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	TZP	-	1s ²	3	2p
B	TZP	1s ²	2s ² 2p ¹	33	3d
C	TZP	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	TZP	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	TZP	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
Cl	TZP	...2p ⁶	3s ² 3p ⁵		-
Ag	TZP	...3p ⁶	4d ¹⁰ 5s ¹ 5p ⁰		-
Cu	TZP	...3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁰		-
Cr	TZP	...3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		-
Mn	TZP	...3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		-
Fe	TZP	...3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	-
Co	TZP	...3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	-
Ni	TZP	...3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	-
Pd	TZP	4p ⁶	4d ¹⁰ 5s ⁰ 5p ⁰	331	-
Pt	TZP (ZORA)	4d ¹⁰	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	331	-

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

Bibliographie

1. (a)G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931 ; (b)G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, Towards an order –NDFt method, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391.
2. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
3. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
4. (a)J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822; (b)J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7046.
5. (a)J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b)J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.* 38 (1979) 1909.
6. Van Leeuwen, R. and E. J. Baerends, *Physical Review*. 49 (1994) 2421.
7. Grüning, M., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*. 114 (2001) 652.
8. Schipper, P. R. T., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*. 112 (2000) 1344.
9. (a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* 33 (1988) 87. (b)G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
10. L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
11. M. Casida, D. P. Chong, Eds, *World Scientific: Singapour*, 1 (1995) 155.
12. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL4.1*, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000).
13. E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
14. S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* 118 (1999) 119.