



République Algérienne Démocratique et populaire  
Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi  
Faculté des Sciences Exacte et Sciences de la Nature et de La vie  
Département Des Sciences de la Matière



N° d'ordre : ..... /2023

## **Thèse de doctorat**

Pour l'obtention du diplôme de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle LMD en chimie

Option : Chimie théorique

Coordination et structure électronique de composés  
organométalliques : Etude théorique

Présentée Par : Mecheri Sabri

Sous la direction du : Pr. B. Zouchoune

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury de soutenance suivant :

Mm. Sid Assia	Pr.	Université Oum El-Bouaghi	Présidente
Mr. Zaiter Abdallah	M.C.A.	Université Oum El-Bouaghi	Examinateur
Mr. Messaoudi Abdallatif	Pr.	Université Banta 1	Examinateur
Mr. Teyar Bilel	M.C.A.	Université Djelfa	Examinateur
M. Zouchoune Bachir	Pr.	Université Oum El-Bouaghi	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2022/2023

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents*

*A mon aimable épouse*

*A mes frères et sœurs*

## Remerciement

Là, c'est clair comme une goutte d'eau qu'une thèse, c'est une énergie fournie, un temps passé, des soucis d'être incapable, du plaisir de savoir et en fin il y a du soutien, des gens qui m'ont poussé à dépasser mes capacités. Ce sont les gens que je tiens à les remercier.

D'abord, je remercie amplement M. Pr. B. Zouchoune de m'avoir accepté en tant que doctorant, de tout le savoir qu'il m'a transmis, de la gentillesse que personne ne pourra l'égaliser, de la patience envers mes erreurs que je ne peux pas nier. Monsieur, vous êtes mon étoile qui illumine mon chemin vers la gloire d'un grand scientifique.

Deuxièmement, mes vifs remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail. Mes sincères gratitude pour le temps et l'attention que M. A. Zaiter et M. A. Messaoudi qui ont portés pour la lecture de ce manuscrit, pour l'acceptation de Mme. A. Sid spontanée d'être présidente de jury en faisant confiance à mes capacités et enfin M. B. Teyar de prendre volontiers de faire un long trajet afin d'assister à la soutenance de ce travail.

Ensuite, je tiens à remercier tous les gens du groupe de chimie théorique qui m'ont aidé à dépasser mes faiblesses avec les encouragements de Mme. F. Boukhil, le sourire et les conseils qui me chargent avec joie et gratitude à chaque fois quand je vois M. S. Zendaoui, l'amitié que je viens d'obtenir à mon cycle de doctorat avec A. Zrizer et H. Nemdeli, de la collaboration et les questions de Mme. Y. Hafsi qui m'ont poussé vers un nouveau moi.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à Mme. A. Abdellaoui de tout le soutien et les encouragements, en tant que grande sœur, je te suis redevable à vie.

J'adresse un très grand et sincère remerciement à tous mes amis qui ont cru en moi quand j'étais trop bas.

Finalement, je remercie la partenaire de ma vie, ce n'est ni d'autre que « mon épouse », pour les appuis et la motivation permanente, merci pour la compréhension du stress que je traverse.

# Sommaire :

<b>Introduction générale</b>	1
Références	
<b>Chapitre I A : Méthodes de la chimie quantique</b>	
I. Introduction	5
II. Approximation de la chimie quantique	5
1. Approximation de Born-Oppenheimer	5
2. Méthode des variations	6
3. Déterminant de Slater	7
4. Méthode de Hartree-Fock	8
5. Méthode de la fonctionnelle de densité (DFT)	9
a. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
b. Méthode de Kohn-Sham	10
c. Approximation de la densité local (LDA)	11
d. Approximation du gradient général (GGA)	12
e. Fonctionnelle hybride	12
f. Fonctionnelle meta-GGA	12
g. Fonctionnelle meta-hybride	13
Références	14
<b>Chapitre I B : Règles de stabilisations</b>	
I. Introduction	15
II. Le principe de la couche fermée	15
III. Le décompte des électrons	16
1. Le nombre d'électrons dans un métal de transition	16
2. Classification des ligands	17
3. Structure électronique - complexes des métaux de transition	18
4. Grandeurs pertinentes	18
IV. Ligands pontant	19
V. Approche orbitale de complexe $ML_n$	19
VI. Règle des 18 électrons	20
VII. Théories des liaisons de valence	21
1. Coordination numéro six	21
2. Coordination numéro cinq	23
3. Coordination numéro quatre	23
Références	25
<b>Chapitre II : Liaison et structures électronique dans les complexes dinucléaires <math>(X)[(Ind)M_2L_2]</math> (<math>M = Ni, Pd, L = CO, PEt_3, X = Cl, Allyl, Ind = Indenyl, Cp = Cyclopentadiényl</math>) : analogie entre</b>	

## ligands donneurs de quatre-électron

I.	Introduction	26
II.	Détails de calcul	27
III.	Résultats et discussions	28
IV.	Analyse de liaison entre (X) et [(Ind)M <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	30
V.	Conclusion	44
	Références	47
<b>Chapitre III : Effet des ligands terminaux et pontant sur la liaison multiple M(1)-M(2) : une investigation DFT sur la coordination dans les complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]L<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, L = CO, PEt<sub>3</sub>, X = Cl, Allyl, Cyclopentadiényl et Indényl)</b>		
I.	Introduction	49
II.	Détails de calcul	50
III.	Résultats et discussions	51
III. 1.	Complexes (X)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub> et (X)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp et Ind)	51
III. 2.	Complexes (X)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub> et (X)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp et Ind)	61
IV.	Analyse de liaison entre (X)[Cr <sub>2</sub> Cl] et L <sub>2</sub>	69
V.	Conclusion	73
	Références	75
<b>Chapitre IV : Effets structuraux et électroniques du cycle intermédiaire pontant Cp' ou P<sub>5</sub> sur les complexes [(Cp)Fe(X)]M(L) à triple couches (X = Cp', Cyclo-P<sub>5</sub>, M(L) = Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mn(Cp), Fe(Cb), Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz)): Investigation théorique</b>		
I.	Introduction	78
II.	Détails de calcul	79
	Résultats discussions	80
III. 1.	complexes [(CpFe)X(M(CO) <sub>3</sub> )] et [(CpFe)X(M(Bz)))] (M = Cr, Mo, X = Cp', P <sub>5</sub> )	80
III. 2.	Complexes [(CpFe)X(FeCb)] et [(CpFe)X(MnCp)] (X = Cp', P <sub>5</sub> )	86
III.	Analyse de liaison entre (CpFe)X et M(L)	89
IV.	Analyse des liaisons moléculaires	93
V.	Conclusion	99
	Références	100
	<b>Conclusion générale</b>	<b>103</b>

## **Abbréviation :**

<b>DFT</b>	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)
<b>BP86</b>	Beck et Perdew 86
<b>B3LYP*</b>	Beck-3 parameters Lee, Yang and Parr
<b>EVM</b>	Electron de Valence du Métal (Metal Valence Electron)
<b>NTE</b>	Nombre Total d'Electrons
<b>ADF</b>	Amsterdam de la Fonctionnelle de la Densité (Amsterdam Density Funcional)
<b>HOMO</b>	Orbital Moléculaire la plus Haute Occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
<b>LUMO</b>	Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<b>Cp</b>	Cyclopentadiényle
<b>Cb</b>	Cyclobutadiène

# **Introduction Générale**

### Introduction générale

Les complexes bimétalliques à base de métaux de transition sont des systèmes intéressants à étudier car ils engagent des orbitales « d » pour se lier aux ligands ou aux autres atomes métalliques. En plus, les complexes de métaux de transition ont des propriétés exceptionnelles, ils peuvent jouer le rôle d'un catalyseur ou précatalyseur dans une réaction chimique. [1-23] L'étude théorique cherche à expliquer la stabilité et la réactivité de ces molécules en adressant aux orbitales moléculaire HOMO et LUMO.

La modélisation de ces complexes peut nous donner des informations qui sont difficiles à déterminer expérimentalement. La détermination de la structure électronique et le mode de liaison dans les complexes étudiés se font avec le bon choix de la fonctionnelle et la base à imposer. Dans ce travail, on a rencontré des problèmes computationnels dans la description des systèmes à couche fermée. La fonctionnelle hybride B3LYP\* prend beaucoup de temps ce qui veut dire de l'énergie pour les systèmes à grand nombre de particules qui donnent de la complexité au programme pour simuler et nous donner la symétrie et la solution exacte des systèmes. La deuxième des choses, ce sont les paramètres à remplir pour lancer un calcul, ce sont ceux qui augmentent la vitesse de calcul et la convergence de SCF rapidement comme le 'Mixing mix' qui utilise le nouveau potentiel calculé à partir des orbitales moléculaires et le mélanger avec le potentiel qui a été utilisé dans le cycle précédent, pour définir le potentiel pour le cycle suivant. Le 'mix' paramètre doit être inférieur à 0.2 pour les métaux de transitions et cela ne peut pas confirmer que les cycles SCF convergent. [24]. La deuxième manipulation pour que SCF converge correctement est de changer la méthode de calcul (par default : A-Direct Inversion in the Iterative Subspace = A-DIIS à Linear-expansion shooting techniques = LISTi [25]). Les calculs du 3<sup>ème</sup> chapitre sont tous lancés en méthode LISTi. Finalement les résultats trouvés ont été calculés avec deux fonctionnelles tout au long de cette thèse (GGA : BP86 [26, 27] et hybride : B3LYP\* [28]). Les résultats de ces deux fonctionnelles sont comparables et peuvent reproduire les résultats expérimentaux.

Le but de la recherche présenté dans cette thèse est d'étudier le mode de liaison des ligands pontant avec des électrons délocalisés dans les complexes bimétalliques ayant une couche fermée (closed shell), molécules avec électrons appariés. L'interaction métal-métal peut être engendrée pour que le métal soit avec 16é de valence, tout en restants lié aux ligands pontant ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Allyl}^-$ ,  $\text{Cp}^-$  = Cyclopentadiényl et  $\text{Ind}^-$  = Indényl). [29-44] La multiplicité de la

liaison métal-métal dépend du choix du métal d'un côté et de l'autre côté du nombre d'électrons entourés autour l'entité métallique.

Les complexes sandwich à triple couches de ligands à électrons délocalisés [45-57] est notre dernière étude dans cette thèse. On compare les ligands pontant cyclopentadiényle et pentaphospholyle (Cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup>) dans ces complexes hétérobimétalliques [(Cp)Fe(Cp')][(CO)<sub>3</sub>M], [(Cp)Fe(P<sub>5</sub>)][(Bz)M] (M = Cr, Mo) en basant sur des résultats expérimentaux. En fin, pour mieux comprendre le comportement des ligands pontant dans ces complexes sandwich à triple couches, on a proposé deux autres structures [(Cp)Fe(X)][(Cb)Fe] et [(Cp)Fe(X)][(Cp)Mn] (X = Cp'<sup>-</sup>, Cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup>) avec le même nombre d'électrons total (NTE = 30). Toutes les structures étudiées dans ce chapitre ont un nombre d'électrons de valence du métal (EVM) égale à 18é ; donc ces complexes ont une certaine stabilité en basant sur la règle de 18é.

## Références :

- [1] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Edn.* **2009**, *48*, 7406.
- [2] C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, *35*, 4799.
- [3] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1294.
- [4] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics.* **2013**, *32*, 2944.
- [5] F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529.
- [6] A. Noor, R. Kempe, *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 413.
- [7] A. K. Nair, N. S. Harisomayajula, Y. C. Tsai, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5618.
- [8] A. Noor, R. Kempe, *Inorga. Chim. Acta.* **2015**, *424*, 75.
- [9] K. A. Kreisel, G. P. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162.
- [10] R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fetting, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorga. chem.* **2007**, *46*, 11277.
- [11] Y. C. Tsai, C. W. Hsu, J. S. K. Yu, G. H. Lee, Y. Wang, T. S. Kuo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 7250.
- [12] C. W. Hsu, J. S. K. Yu, C. H. Yen, G. H. Lee, Y. Wang, Y. C. Tsai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 9933.
- [13] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1149.
- [14] Y. C. Tsai, H. Z. Chen, C. C. Chang, J. S. K. Yu, G. H. Lee, Y. Wang, T. S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.
- [15] A. Noor, T. Bauer, T. K. Todorova, B. Weber, L. Gagliardi, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9825.
- [16] S. C. Liu, W. L. Ke, J. S. K. Yu, T. S. Kuo, Y. C. Tsai, *Angew. Chem., Int. Edn.* **2012**, *51*, 6394.
- [17] H. Z. Chen, S. C. Liu, C. H. Yen, J. S. K. Yu, Y. J. Shieh, T. S. Kuo, Y. C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Edn.* **2012**, *51*, 10342.
- [18] H. G. Chen, H. W. Hsueh, T. S. Kuo, Y. C. Tsai, *Angew. Chem., Int. Edn.* **2013**, *52*, 10256.
- [19] M. Carrasco, N. Curado, E. Álvarez, C. Maya, R. Peloso, M. L. Poveda, A. Rodríguez, E. Ruiz, S. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6092.
- [20] J. Shen, G. P. Yap, K. H. Theopold, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2579.
- [21] J. Shen, G. P. Yap, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3382.
- [22] A. Noor, E. S. Tamne, B. Oelkers, T. Bauer, S. Demeshko, F. Meyer, F. W. Heinemann, R. Kempe, *Inorga. chem.* **2014**, *53*, 12283.
- [23] N. S. Harisomayajula, A. K. Nair, Y. C. Tsai, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3391.
- [24] G. M. Sando, K. G. Spears, *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 5326.
- [25] Y. A. Wang, C. Y. Yam, Y. K. Chen, G. Chen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 241103.
- [26] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- [27] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800.
- [28] M. Reiher, O. Salomon, B. Artur Hess, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48.
- [29] H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 185.
- [30] H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1763.
- [31] A. Kühn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 421.
- [32] H. Werner, A. Kühn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 412.
- [33] H. Werner, H. J. Kraus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 948.
- [34] D. M. Norton, E. A. Mitchell, N. R. Botros, P. G. Jessop, M. C. Baird, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6674.
- [35] M. J. Chalkley, L. M. Guard, N. Hazari, P. Hofmann, D. P. Hruszkewycz, T. J. Schmeier, M. K. Takase, *Organometallics.* **2013**, *32*, 4223.

- [36] P. R. Melvin, A. Nova, D. Balcells, W. Dai, N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, M. T. Tudge, M. T. Tudge, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3680.
- [37] T. Tanase, T. Nomura, T. Fukushima, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *Inorga. chem.* **1993**, *32*, 4578.
- [38] T. Tanase, T. Nomura, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, C25.
- [39] W. Dai, M. J. Chalkley, G. W. Brudvig, N. Hazari, P. R. Melvin, R. Pokhrel, M. K. Takase, *Organometallics.* **2013**, *32*, 5114.
- [40] T. Tanase, T. Fukushima, T. Nomura, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *Inorga. chem.* **1994**, *33*, 32.
- [41] C. Sui-Seng, G. D. Enright, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6508.
- [42] R. Vilar, D. M. P. Mingos, C. J. Cardin, *Dalton Trans.* **1996**, *23*, 4313.
- [43] F. Proutiere, E. Lyngvi, M. Aufiero, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Organometallics.* **2014**, *33*, 6879.
- [44] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics.* **2013**, *32*, 2944.
- [45] E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, M. Seidl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Edn.* **2014**, *53*, 7643.
- [46] M. Piesch, C. Graßl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Edn.* **2020**, *59*, 7154.
- [47] M. Piesch, F. Dielmann, S. Reichl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1518.
- [48] J. J. McBride, T. J. Casad, E. E. Cheung, R. D. Pike, E. J. Watson, *Organometallics.* **2019**, *38*, 2573.
- [49] V. Beck, D. O'Hare, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3920.
- [50] M. E. Moussa, S. Welsch, L. Dütsch, M. Piesch, S. Reichl, M. Seidl, M. Scheer, *Molecules.* **2019**, *24*, 325.
- [51] A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1362.
- [52] A. R. Kudinov, D. A. Loginov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *11*, 3018.
- [53] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219.
- [54] T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Edn.* **2011**, *50*, 9491.
- [55] D. A. Loginov, M. M. Vinogradov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, J. Holub, A. R. Kudinov, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2010**, *75*, 981.
- [56] E. J. Padma Malar, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 213.
- [57] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 363.

# **Chapitre IA**

## I. Introduction

Depuis le développement de la physique quantique et son introduction à la chimie, l'interprétation des phénomènes chimiques observés expérimentalement tels que : la réactivité des molécules, l'instabilité et la stabilité des complexes organométalliques synthétisés et la liaison chimique ont trouvés refuges chez les chimistes théoriciens. Dans ce cadre d'étude on a besoin de méthodes de chimie quantique utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger [1] de systèmes poly-électroniques :

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

Où  $E$  est l'énergie du système,  $\Psi$  est la fonction d'onde qui peut être étendue à un système à plusieurs particules,  $H$  est l'opérateur hamiltonien qui contient l'énergie cinétique des noyaux et des électrons et l'interaction noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron car les particules chargées dépendent les unes aux autres simultanément. Alors on peut écrire l'hamiltonein  $H$  exact d'une molécule :

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

## II. Approximations de la chimie quantique :

### 1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'hamiltonien présenté dans l'équation (2) est très complexe pour le cas d'une molécule à  $N$  particules. De ce fait, il suffit de négliger la masse de l'électron devant celle du noyau (la masse du proton, noyau le plus léger, est 1836 fois celle de l'électron), et la vitesse de l'électron est très supérieur devant la vitesse des noyaux, donc on peut dire que leurs mouvements sont indépendants, ce qui conduit à écrire l'hamiltonien comme suit :

$$H = H_{el} + V_N \quad (3)$$

Où  $H_{el}$  est le terme cinétique des électrons,  $V_N$  le terme de répulsion noyau-noyau. L'interaction attractive  $H_{N-e}$  est éliminée. [2-3]

## 2. Méthode des variations :

L'écriture d'une fonction exacte d'un système étudié (atome ou molécule) est impossible. Alors, on met une fonction  $\psi$  qui dépend d'un paramètre ajustable  $\lambda$  et qui la fait approcher à l'état fondamentale  $E_0$ . L'énergie Moyenne  $E(\lambda)$  s'écrit comme suit :

$$E(\lambda) = \frac{\langle \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_n) | H | \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_n) \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4)$$

Il suffit de chercher les valeurs de  $\lambda$  pour que l'énergie  $E(\lambda)$  soit la plus proche possible de l'état fondamentale, la condition nécessaire de minimalisation est la suivante :

$$\frac{\delta E(\lambda)}{\delta \lambda} = 0 \quad (5)$$

Comme la fonction  $\psi$  est normalisée, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle - E_0 \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi | H | \psi \rangle - E_0 \langle \psi | \psi \rangle \\ \langle \psi | H | \psi \rangle - E_0 &= \langle \psi | H | \psi \rangle - \langle \psi | E_0 | \psi \rangle \\ \langle \psi | H | \psi \rangle - E_0 &= \langle \psi | H - E_0 | \psi \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

La fonction  $\psi$  peut être représentée sous forme d'une série de fonctions propres orthonormées d'un opérateur hermitien :

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i \quad (7)$$

D'où :

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1 \quad (8)$$

Ou :

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1 \quad (9)$$

On remplace  $\psi$  de l'équation (6) par le développement (7) :

$$\begin{aligned} \left( \sum_i^{\infty} c_i^* \langle i | \right) | H - E_0 | \left( \sum_j^{\infty} c_j | j \rangle \right) &= \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i (\langle i | H | i \rangle - \langle i | E_0 | i \rangle) \\ \left( \sum_i^{\infty} c_i^* \langle i | \right) | H - E_0 | \left( \sum_j^{\infty} c_j | j \rangle \right) &= \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i (\langle i | E_i - E_0 | i \rangle) \\ \left( \sum_i^{\infty} c_i^* \langle i | \right) | H - E_0 | \left( \sum_j^{\infty} c_j | j \rangle \right) &= \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i (E_i - E_0) \end{aligned} \quad (10)$$

La valeur de l'énergie moyenne  $E$  est toujours supérieur à l'énergie de l'état fondamentale  $E_0$  ( $E \geq E_0$ ) [2- 4,5].

### 3. Déterminant de Slater :

Slater proposait d'écrire l'équation électronique du système sous forme d'un déterminant pour tenir compte du spin et à l'exigence d'antisymétrie, de la façon suivante :

$$\Psi = N \begin{vmatrix} u_1(1) & \cdots & u_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix} \quad (11)$$

La permutation des coordonnées 1 et 2, permet de permuter deux lignes du déterminant et ça conduit à changer son signe. Autre part, si deux électrons sont dans le même état quantique (même spin-orbitale), par exemple  $u_1 = u_2$ , le déterminant s'annule. On retrouve ainsi le principe d'exclusion de Pauli. Le développement de ce déterminant est une somme de  $n!$  termes présentant toutes les permutations des coordonnées des électrons dans les fonctions  $u$ . On utilise souvent la notation condensée :

$$\Psi = N |u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n)| \quad (12)$$

Il reste à déterminer  $N$ , facteur de normalisation.

$$1 = \langle \emptyset | \emptyset \rangle = N^2 \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) | u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) \rangle \quad (13)$$

En développant ce bracket, il apparaît des intégrales comportant le produit de toutes les permutations prises deux à deux :

$$\langle u_1(i)u_2(j) \dots u_n(l) | u_1(p)u_2(q) \dots u_r(i) \dots u_n(s) \rangle \quad (14)$$

Si les deux permutations ne sont pas identiques dans le bra et le ket, ce terme est nul : en effet, on peut séparer les variables et faire apparaître un produit d'intégrales.

$$\langle u_1(i) | u_r(i) \rangle \langle \dots \rangle \dots \quad (15)$$

Les  $u$  formant une base orthonormée, la première intégrale est nulle. Comme le déterminant présente  $n!$  permutations différentes, il y a  $n!$  termes non nuls égaux à 1 [5,6], soit:

$$1 = N^2(n!) \quad \text{et} \quad N^2 = \frac{1}{(n!)^{1/2}} \quad (16)$$

#### 4. Méthode de Hartree-Fock :

Dans les années 1930, les physiciens Hartree, Fock et Slater ont développé la méthode de calcul qui gère les systèmes à plusieurs particules, nommée Hartree-Fock.

La résolution des équations de Hartree-Fock conduit à avoir l'énergie électronique la plus basse par un processus itératif auto-cohérent ou '*Self Consistent Field*' (SCF). Toutefois, la solution exacte de l'équation d'onde à plusieurs électrons nécessite une approche plus sophistiquée.

On définit l'opérateur ou hamiltonien de Hartree-Fock  $F$  par la relation :

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (17)$$

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

$J_i(1)$  est un opérateur coulombien défini par

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (18)$$

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

$$K_i(1)(\chi_t(1)) = \chi_i(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (19)$$

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

$$F_{\chi_k} = e_k \chi_k \quad (20)$$

C'est un ensemble de fonctions qui contient des spin-orbitales ( $\chi_k$ ) permettant de construire un déterminant de Slater.

L'opérateur  $F_{\chi_k}$  dont on cherche les fonctions propres  $e_k$  est défini à partir des fonctions  $\chi$  elles-mêmes. Donc on a besoin d'utiliser une méthode auto-cohérente. Un ensemble de

fonctions d'essai  $\chi_0$  fournit une valeur de l'énergie moyenne  $E_0$  et permet de calculer  $F_{\chi_0}$ , et ainsi de suite jusqu'à deux valeurs successives de l'énergie différentes de moins de  $10^{-5}$  à  $10^{-8}$  hartree.

$$E = \sum_{k=1}^n e_k - \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n [\langle \chi_k(1) | J_i(1) | \chi_k(1) \rangle - \langle \chi_k(1) | K_i(1) | \chi_k(1) \rangle] \quad (21)$$

On peut dire que chaque valeur propre de F représente l'énergie cinétique plus l'énergie potentielle de l'électron dans le champ des noyaux et dans le champ de tous les autres électrons [7-11].

## 5. Méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Cette méthode de calcul basée sur une nouvelle variable, la densité électronique  $\rho(r)$ , qui, en l'intégrant sur tout l'espace permet de donner le nombre total d'électrons. Le fondement de cette méthode se trouve dans les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn publiés en 1964.

### a. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn relie la densité électronique de l'état fondamental d'un système  $\rho_0$  à sa fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_0$  en représentant la densité électronique selon le potentiel externe  $v_{ext}$ , ce qui nous mène à écrire l'énergie en fonction de la densité électronique :

$$E_v(\rho) = \langle \psi(\rho) | H | \psi(\rho) \rangle = \int \rho(r) dr + F_{HK}(\rho) \quad (22)$$

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

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (23)$$

La stratégie pour résoudre cette équation est donnée dans le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.

Le deuxième théorème consiste à utiliser la méthode des variations, où on met une densité d'essai  $\rho'(r)$  qui nous donnera en retour une énergie  $E(\rho'(r)) \geq E_0$ . Il y a deux conditions à satisfaire pour cette densité d'essai :

$$(I): \int \rho'(r) dr = N \quad (24)$$

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

$$(II) : \quad \rho'(r) \geq 0 \quad (25)$$

Pour n'importe quelle valeur de 'r' [12].

### b. Méthode de Kohn-Sham :

Cette approche a pour but d'étudier l'ensemble des électrons d'une molécule qui interagissent entre eux dans un potentiel extérieur fixe et le simplifier à un problème plus simple à gérer, d'électrons sans interaction mobile dans un potentiel effectif qui inclue l'interaction d'échange et de corrélation Coulomb entre les électrons et le potentiel extérieur. Alors, l'énergie du système devient :

$$E(\rho(r)) = T(\rho(r)) + V_{ne}(\rho(r)) + J(\rho(r)) + E_{xc}(\rho(r)) + V_{nn}(\rho(r)) \quad (26)$$

Où  $T(\rho(r))$  est l'énergie cinétique du système référence,  $V_{ne}(\rho(r))$  est le potentiel d'attraction électron-noyau,  $V_{nn}(\rho(r))$  est le potentiel de répulsion noyau-noyau, et en fin,  $J(\rho(r))$  et  $E_{xc}(\rho(r))$  sont la répulsion électron-électron et la fonctionnelle d'échange-corrélation, respectivement.

Cependant, le terme d'échange-corrélation est inconnu. C'est un problème primordial, car la fonctionnelle  $E_{xc}$  est la clé pour résoudre la fonctionnelle de Kohn-Sham. Donc, la seule chose à faire est de réaliser une approximation qui fait résoudre ce problème.

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues pour obtenir :

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (27)$$

$\chi_i$  sont des orbitales Kohn-Sham à un électron.

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

$$F^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (28)$$

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

$$F^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k^M \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \quad (29)$$

Les trois premiers termes sont l'énergie cinétique, l'interaction noyau-électron et l'opérateur Coulomb qui représente la répulsion électronique.

Avec :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (30)$$

On peut écrire l'énergie du système :

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \chi_i^*(r) \nabla_i^2 \chi_i(r) dr - \sum_k^M \int \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (31)$$

Le premier terme présente l'énergie cinétique des électrons sans interaction, le deuxième terme définit l'interaction électron-noyau, le troisième terme représente la répulsion électron-électron.

Une fois  $E_{xc}(\rho)$  est définie la densité du système (équation 27) et l'énergie correspondante (équation 31) peuvent être trouvées [11-13].

### c. Approximation de la densité local (LDA) :

La plus simple des approximations pour pouvoir calculer l'énergie d'échange-corrélation est de traiter la densité comme étant locale comme un gaz d'électron homogène [14-15].

$$E[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (32)$$

Où  $\epsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange-corrélation comme une particule d'un gaz d'électron homogène. On peut décomposer cette énergie en deux termes d'échange  $\epsilon_x(\rho)$  et de corrélation  $\epsilon_c(\rho)$ . Où le terme d'échange est représenté dans la LDA pour un électron dans un gaz homogène à une densité particulière :

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (33)$$

L'énergie d'échange de l'approximation LDA s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (34)$$

Toutefois, la partie de corrélation  $\epsilon_c(\rho)$  n'a pas d'expression analytique. Il se trouve que dans cette thèse, la partie de corrélation est traitée par la méthode de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [16]. L'approximation de la densité locale surestime l'énergie d'échange d'environ 3 à 10% [17].

#### d. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer la précision de l'approximation de densité locale (LDA) et pallier les défauts de la méthode, la correction du gradient des dérivations successives de la densité pour avoir plus d'information sur l'inhomogénéité de la densité électronique dans les modèles d'échange-corrélation. Ces modèles dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. L'énergie  $E_{xc}$  prend une forme générale : [18]

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (35)$$

La partie d'échange est en général celle de Becke (B88) [19] ou celle de Perdew et Wang (PW91) [20] ; et pour la partie de corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) [21] et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [22], on a utilisé la fonctionnelle BP86 tout au long de ce manuscrit [19, 21, 23,24].

#### e. Fonctionnelle hybride :

On peut imaginer une méthode de calcul basée sur les deux approximations LDA et Hartree-Fock, car l'une surestime l'énergie d'atomisation et l'autre les sous-estime. Dans ce fait, l'imagination de mélanger ces deux approximations donnerait de meilleurs résultats. Cette nouvelle approximation (connue sous le nom de fonctionnelle hybride) est introduite par Beck en 1993 [25].

Enfin, Au cours de ce travail, on utilise la fonctionnelle hybride B3LYP\* à cause du mélange de l'échange de Hartree-Fock de 15% [26].

#### f. Fonctionnelle meta-GGA :

La multiplicité du GGA par le Laplacien de la densité  $\nabla^2\rho$ , et/ou l'énergie cinétique de la densité  $\tau$  :

$$E_{XC}^{meta-GGA}(\rho) = \int f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) \quad (36)$$

Cette approximation conduit à une nouvelle série de fonctionnelles appelées fonctionnelles non-empiriques ou meta-GGAs, les plus connues sont la fonctionnelle de Minnesota développée par Zhao and Truhlar dénoté M06-L [27-29] et la fonctionnelle TPSS [30,31]. Ces fonctionnelles de Minnesota (qui sont très connues dans la chimie computationnelle) ont été étudiées pour vérifier que la densité diatomique conduit à de

meilleurs résultats qu'utilise la densité atomique [32]. Elles ont également montré la reproduction des fonctions de Fukui qui sont chimiquement pertinentes [33].

### **g. Fonctionnelle meta-hybride :**

Inclure l'échange exact de Hartree-Fock aux fonctionnelles meta-GGA conduit aux fonctionnelles meta-hybride. Les deux grandes fonctionnelles meta-hybride sont M06 [27-29] et TPSSH [30,31], en plus de le Laplacien de la densité et/ou l'énergie cinétique, elles utilisent 27% et 10% de l'échange de Hartree-Fock, respectivement.

## Références :

- [1] E. Schrödinger, *Phys. rev.* **1926**, 28, 1049.
- [2] V. I. Minkin, B. I. A. Simkin, R. M. Miniáev, Eds. Mir, *Moscou*. **1982**.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [4] R. Lissillour, *Chimie théorique*. **2001**.
- [5] P. Chaquin, *L. C. T. Univ. Pierre et Marie Curie*. **2009**, P. 2. disponible sur : <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/Introduction.pdf>.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293.
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 35, 210.
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.
- [9] S. Housecroft, *de boeck*. **2010**, 136.
- [10] P. Chaquin, *L. C. T. Univ. Pierre et Marie Curie*. **2009**, P. 5. disponible sur : <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/HartreeFock.pdf>.
- [11] A. Szabo, N. S. Ostlund, *N. Y.* **1996**, 3, 39.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [14] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [15] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [17] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- [20] J. P. Perdew, Eds. P. Ziescher. H. Eschring, *Academic Verlag*. **1991**.
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, 33, 8822.
- [22] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524.
- [24] J. P. Perdew, *Erratum. Phys. Rev. B.* **1986**, 34, 7406.
- [25] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [26] M. Reiher, O. Salomon, B.A. Hess, *Theoretical Chemistry Accounts*. **2001**, 107, 48.
- [27] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 161103.
- [28] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 364.
- [29] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101.
- [30] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- [31] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129.
- [32] K. R. Brorsen, Y. Yang, M. V. Pakand, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 2076.
- [33] T. Gould, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 2373.

# **Chapitre IB**

## I. Introduction :

La stabilité et les propriétés chimiques d'une molécule quelle qu'elle soit sont étudiées à partir de sa configuration électronique. L'application de cette dernière est très utile pour prédire les propriétés chimiques que ce soit pour les molécules organiques (ligand) ou inorganiques (complexe) par les chimistes théoriciens.

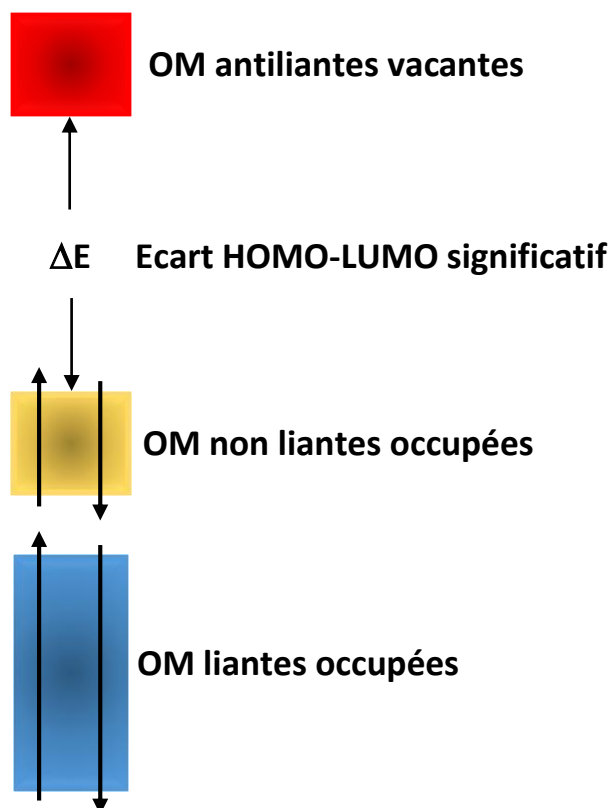
## II. Le principe de la couche fermée :

La majorité des composés chimiques stables ont des configurations électroniques à couche fermée. Dans ce type de structure électronique, tous les électrons sont appariés et les variétés d'orbitales qui ont la même énergie sont complètement remplies ou vides. [1]

Toutes les règles de décomptage électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM anti-liantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1, se comprend aisément dans la mesure où occuper des OM anti-liantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable.

Occuper ou non des OM non liantes peut paraître a priori thermodynamiquement neutre. Cependant une non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO, et donc à une instabilité de type Jahn-Teller. Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second ordre (ou pseudo Jahn-Teller) si cet écart est faible. Or l'instabilité Jahn-Teller n'est autre que de l'instabilité thermodynamique. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité thermodynamique de la molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM non liantes sont occupées.

La stabilité cinétique (réactivité minimale) est aussi généralement atteinte dans la situation décrite par la Figure 1. Ainsi l'occupation d'OM anti-liantes rend la molécule réductrice (les OM en question sont alors des orbitales frontières très donneuses). A l'inverse la non occupation d'OM non liantes rend la plupart du temps la molécule oxydante (les OM en question sont alors généralement des orbitales frontières très acceptrices).



**Figure 1** : Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe de la couche fermée.

Partant d'une molécule stable dans la situation décrite dans la Figure 1, toute modification de son nombre d'électrons entraîne une violation de la règle de stabilité et donc une instabilité qui contraint la molécule à modifier sa structure moléculaire afin d'ajuster son nombre d'OM liantes et non liantes à son nouveau nombre d'électrons. Il en résulte que, d'une façon générale, à un nombre d'électrons donné correspond une structure donnée et réciproquement.

Bien entendu, les choses ne sont pas aussi simples et il existe des exceptions à cette règle de stabilité. Elle n'en est pas moins très générale, et comme nous l'avons dit ci-dessus, elle est à la base de toutes les règles de décompte électronique qui relient la structure d'une molécule stable à son nombre d'électrons de valence. [2]

### III. Le décompte des électrons :

#### 1. Le nombre d'électrons dans un métal de transition :

Les métaux de transition, possèdent au moins une sous couche *d* incomplète. Leurs orbitales de valence sont alors celles des sous-couches *nd*,  $(n+1)s$  et  $(n+1)p$ . ainsi, l'atome de fer a

huit électrons de valence : cinq orbitales  $3d$ , une orbitale  $4s$  et trois orbitales  $4p$ . le tableau suivant présente les trois séries de métaux de transition [3].

**Tableau 1 :** Métaux de transition et leurs électrons de valence

<b>Première série</b>	Sc	Ti	V	Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Cu
<b>Deuxième série</b>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
<b>Troisième série</b>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
<b>Nombre d'électron de valence</b>									
<b>Au d° d'oxydation 0</b>	3	4	5	6	7	8	9	10	(11)
<b>Au d° d'oxydation 1</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10

## 2. Classification des ligands :

On considère qu'il y a deux types de ligands, ligands chargés de type  $X^-$  et des ligands neutres L. [4]

**Tableau 2 :** la classification des ligands selon leurs électrons cédés

Ligand	Type	Nomenclature/conditions	Nombre d'électrons apportés
<b>F, Cl, Br, I, OH, OR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, AsR<sub>2</sub></b>	$X^-$	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le complexe est mononucléaire.	2
	Ou $LX^-$	LX lorsque le ligand est pontant entre deux métaux.	4
<b>H<sub>2</sub>O, ROH, R<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>... CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, <math>\leftarrow CR_2</math></b>	L	Carbène électrophile	2
<b><math>\eta^3</math>-allyle</b>	$LX^-$	$\pi$ -allyle	4
<b><math>(\eta^3</math>-cyclopropényle)<math>^-</math></b>	$LX^-$		4
<b><math>(\eta^5</math>-cyclopropényle)<math>^-</math></b>	$L_2X^-$		6
<b><math>(\eta^3</math>-Indényle)<math>^-</math></b>	$LX^-$		4
<b><math>(\eta^5</math>-Indényle)<math>^-</math></b>	$L_2X^-$	$\pi$ -ényle	6
<b><math>(\eta^9</math>-Indényle)<math>^-</math></b>	$L_4X^-$		10

### 3. Structure électronique - complexes des métaux de transition :

Un complexe est un édifice ou entité poly-atomique formé d'un ion ou d'un ou de plusieurs atomes métalliques centraux autour du quels sont coordonnés des atomes, des ions ou des molécules appelés ligands. Quelques complexes sont présentés ci-dessous. [3, 5]

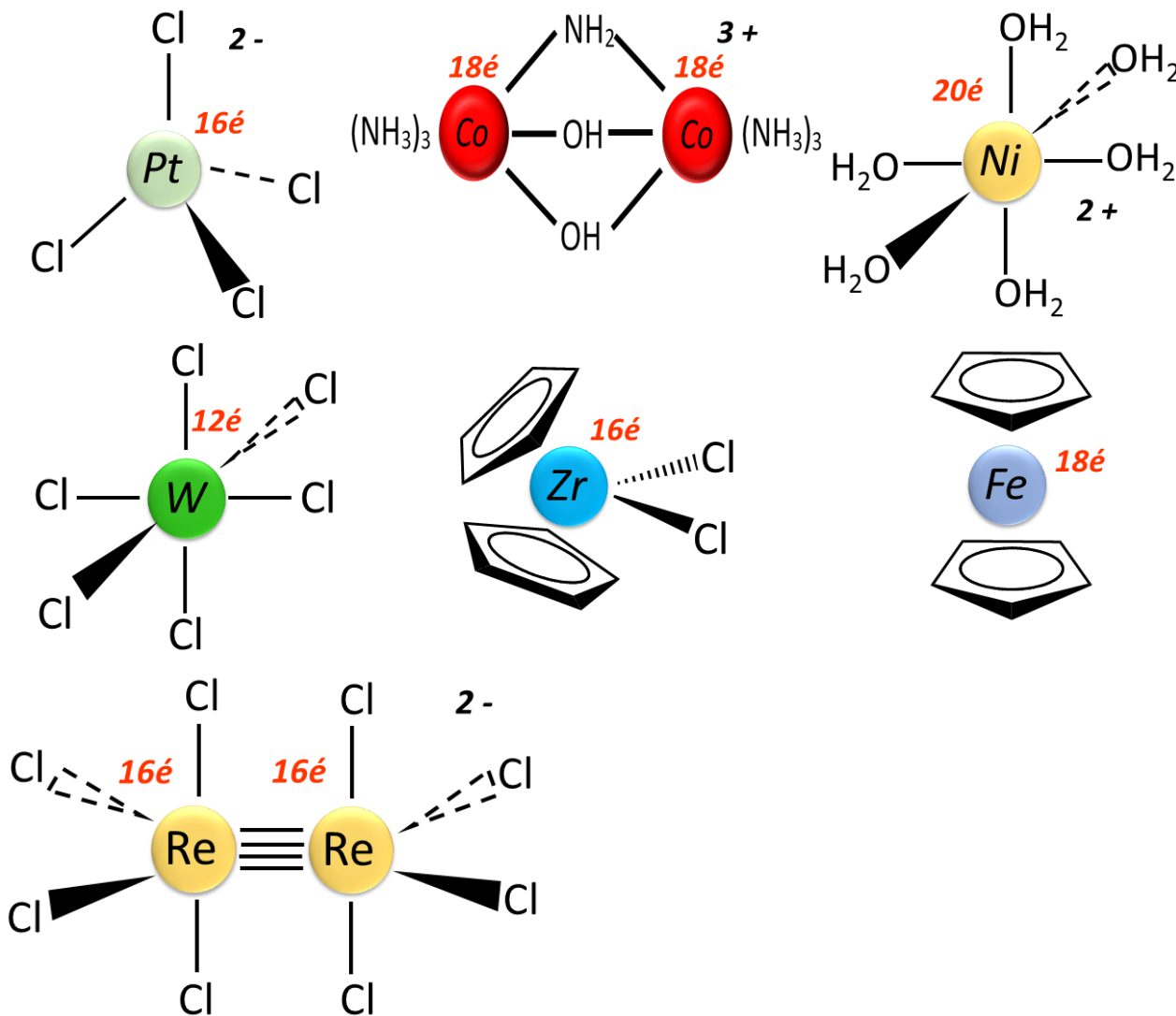


Figure 2 : Quelques complexes de coordination.

### 4. Grandeurs pertinentes :

Le formalisme de Green permet ensuite de caractériser facilement l'évolution de certains paramètres au cours d'un cycle catalytique.

- **Nombre d'électrons de valence du métal (EVM) :** nombre d'électrons responsables de la formation du complexe (et de sa chimie). On additionne les électrons apportés par le métal à ceux apportés par les ligands en corrigeant de la charge.

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

Où  $n_M$  est le nombre d'électrons apporté par le métal atomique,  $n_L$  est le nombre de ligands L,  $n_X$  est le nombre de ligands X,  $q$  est la charge totale du complexe.

- **Nombre total d'électrons :** C'est la somme de tous les électrons  $\pi$  du ligand et Les électrons de valence du métal.
- **Nombre d'oxydation (NO) :** [6]

$$NO = n_X + q$$

#### IV. Ligands pontant :

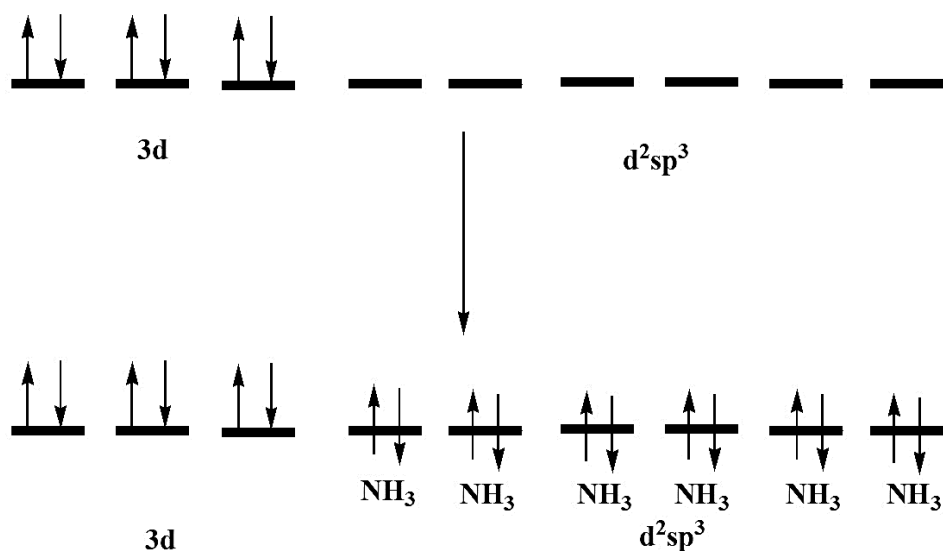
Les ligands pontant sont plusieurs et sont dénoté par le préfix  $\mu$ -, par exemple :  $\mu_2$ -CO (pontant entre deux centre métallique),  $\mu_3$ -CO (pontant entre trois centre métallique). Souvent connu les ligands pontant agissent généralement comme le ligand pontant  $\mu_2$ -. Les ligands pontant comme : -OH- (hydroxido), -O- (oxido), -O-O- (pyroxido), -NH<sub>2</sub>- (amido), -NH- (imido), -NO<sub>2</sub>- (nitrito), -O-SO<sub>2</sub>-O- (sulfato), -CN- (cyanide), -Cl- (chlorido), -Br- (bromido), -SCN- (thiocyanido), etc. ou les ligands allyliques comme celle utilisées dans cet modeste thèse : l'allyle, cyclopentadiényle et indényle, peuvent conduit à la formation de complexes dinucléaire et polynucléaire. Parfois, pour la formation de complexes polynucléaires, la formation de la liaison métal-métal peut être importante. [7]

#### V. Approche orbitale de complexe $ML_n$ :

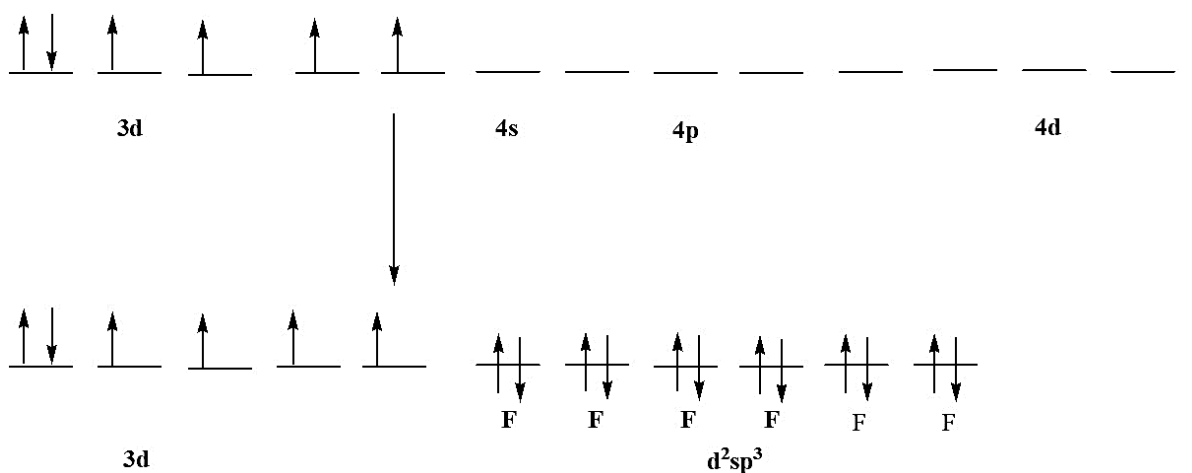
L'énergie et la forme des orbitales moléculaires d'un complexe dépend du nombre des ligands et leurs arrangements géométriques autour du métal. Il est possible d'obtenir des informations importantes sur le OM sans définir le complexe particulier étudié.





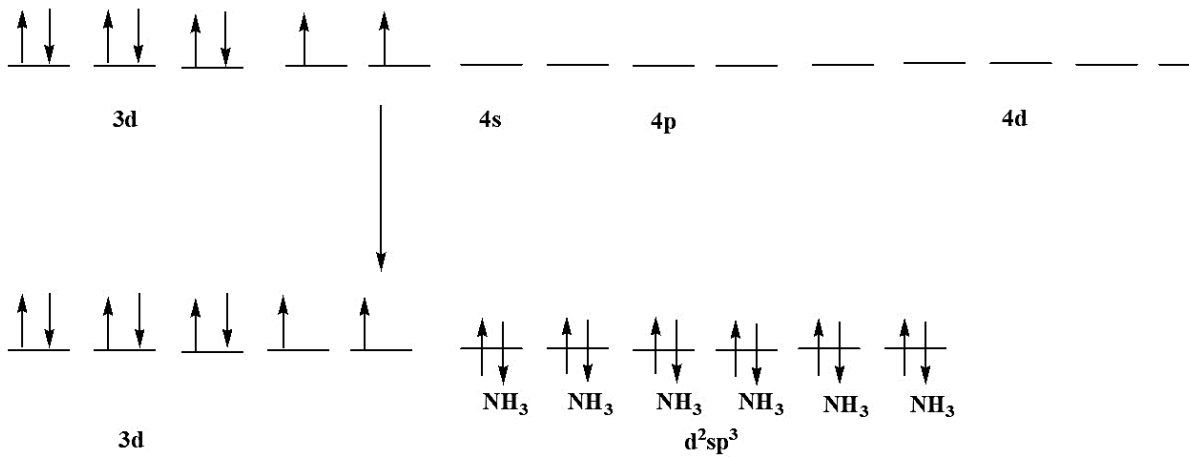


- Cet exemple est appelé un complexe a bas spin, spin apparié ou complexe d'orbitale interne.
- 2- L'ion libre  $Co^{3+}$  contient 6 électron de valence dans  $[CoF_6]^{3-}$  :



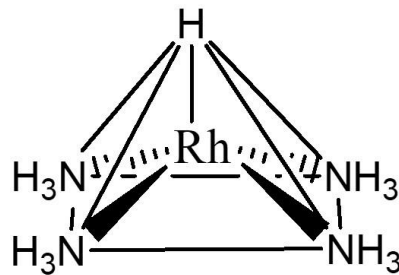
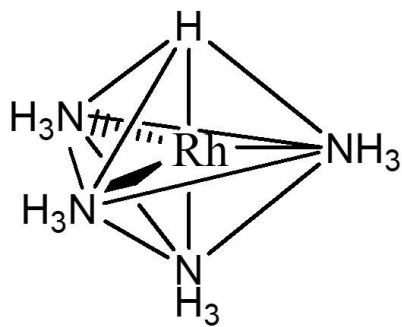
Ce complexe est appelé haut spin, spin libre ou orbitale externe.

- 1- Dans le hexamminenickel(II)  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  on peut considérer seulement l'orbitale externe :



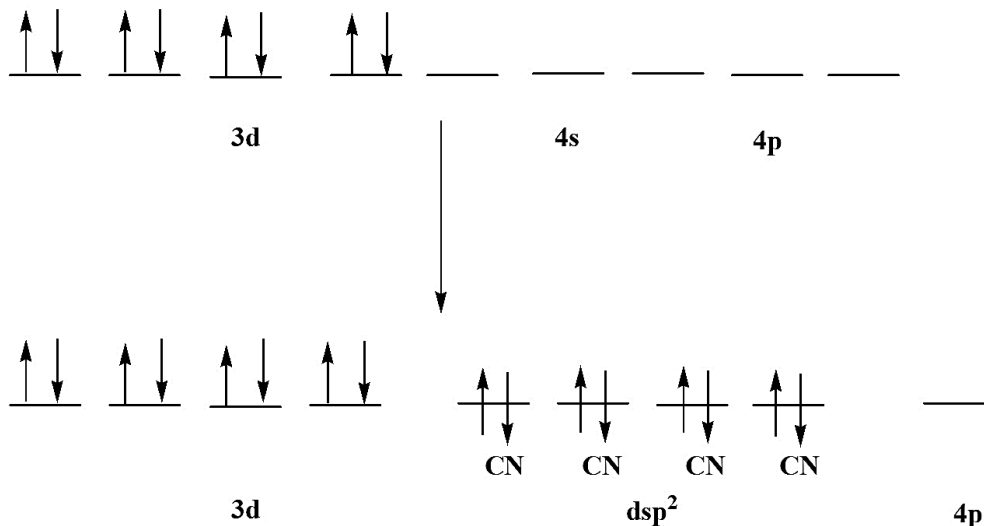
**2. Coordination numéro cinq :**

- Il y'a deux cas l'un pour la géométrie trigonale bipyramidal et la deuxième pour la géométrie pyramidale à base carrée, comme le cas du complexe  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{H}]$  :



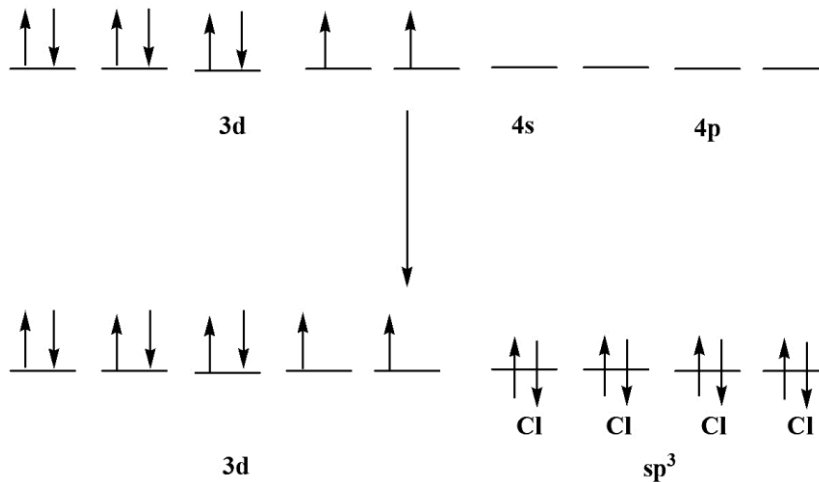
**3. Coordination numéro quatre :**

- La géométrie plan carré est commune pour le cas de la coordination numéro quatre, comme dans le complexe tetracyanonickelate(II)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , le couplage de spin conduit à :



En conséquence de cela, tous les géométries plan carré des complexes  $d^8$  sont diamagnétiques.

- La géométrie tétraédrique est observée pour le complexe tétrachloronickelat(II)  $[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$  :



Par conséquent, tous les géométries tétraédriques des complexes  $d^8$  sont paramagnétiques.  
[11]

**Références :**

- [1] A.I. Krylov, *Reviews in Computational Chemistry*. **2017**, 30, 151.
- [2] L. Fadel, *Université Mentouri-Constantine*. **2006**, 25.
- [3] P. Hiberty, N. T. Anh, *Editions de l'école polytechnique*. **Mai 2008**. 220.
- [4] P. Gouzerh, A. Proust, F. Averseng, S. Blanchard, X. Carrier, L. Delannoy, C. Desmarets, B. Hasenknopf, S. Gatard, F. Launay, C. Roux, C. Train, R. Villanneau. *Université Pierre & Marie Curie*. **2007-2008**. 4, 6.
- [5] Chimie bibliothèque publique (minéral)
- [6] R. B. Heslop, P. L. Robinson, *Flaremarion Sciences Paris*. **1973**, 592.
- [7] A. K. Das, M. Das, *CBS Publishers & Distributors*. **2017**, 86.
- [8] Y. Jean, *OUP Oxford*, **2005**, 263.
- [9] F. Mathey, A. Sevin, *Editions Ecole Polytechnique*. **2000**, 305.
- [10] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *De Boeck Supérieur*. **2010**.
- [11] N. S. Hosmane, *Northern Illinois University*. **2017**, 209.

# **Chapitre II**

## I. Introduction :

Un nombre considérable de dinucléaires Ni et Pd sous forme de complexes d<sup>9</sup>, en particulier ceux soutenus par un pont allyle ou des ligands proches tels que le cyclopentadiényle ou l'indényle et aussi des ligands chlorure, ont été rapportés pour démontrer une activité remarquablement plus élevée en tant que précatalyseurs par rapport aux complexes monométalliques typiques à l'état d'oxydation M(0) ou M(II) [1-11].

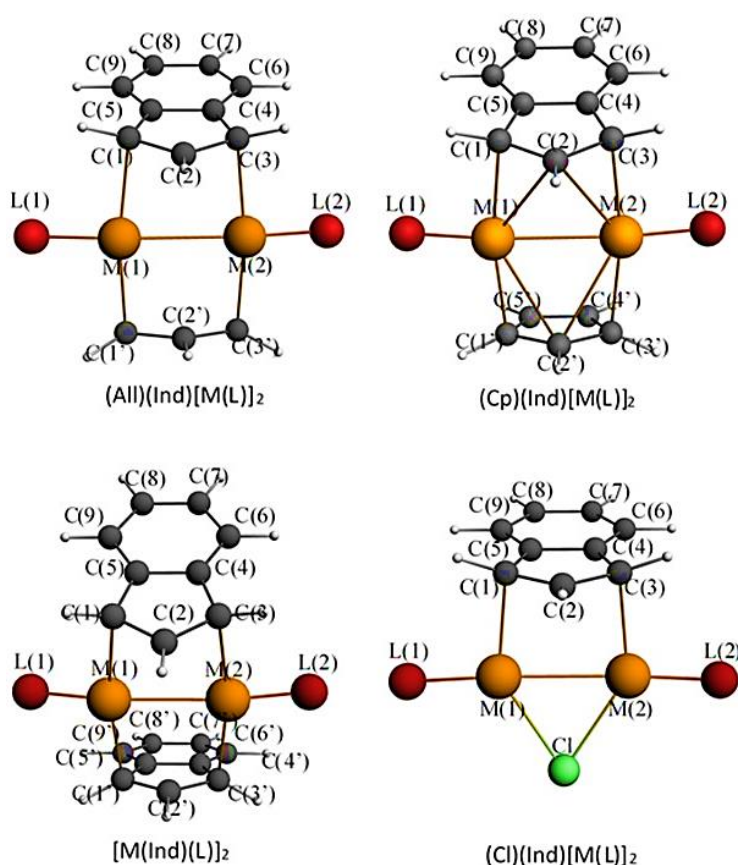
Les complexes dinucléaires Pd(I) avec des ligands allyl pontants ont été synthétisés et détectés dans des réactions catalytiques, où ces composés montrent des activités notables concernant les transformations catalytiques [10].

En effet, plusieurs travaux expérimentaux antérieurs ont décrit un compte rendu détaillé de la synthèse, caractérisation aux rayons X, structure électronique et réactivité stoechiométrique de complexes dinucléaires Pd(I) et Pt(I) présentant des similitudes de liaisons entre l'allyle pontant et les ligands Cp et indényle aussi et montrant l'existence d'une seule liaison métal-métal [12-26]. Malgré l'abondance des complexes Pd(I) avec allyl pontant, ligands Cp et indényle, leurs analogues Ni(I) sont à peine isolés et caractérisés où les premiers exemples avec des ligands pontant Cp et indényle sont récemment rapportés [27].

Comme on le sait, le ligand cyclopentadiényle se comporte formellement comme un donneur à quatre ou six électrons selon son mode de coordination. En effet, le mode de coordination partielle  $\eta^3$  du cyclopentadiényle le conduit à être complètement analogue à un groupe allyle  $\pi$ -lié et au ligand indényle partiellement coordonné de façon  $\eta^3$ . Le ligand pontant chlorure  $\mu^2$ -Cl en tant que donneur à quatre électrons sera comparé à ces trois ligands organiques en termes de liaison en tenant compte de la décomposition de l'énergie des différentes interactions entre le ligand considéré et à l'unité métallique auquel il est lié.

Bien que de nombreuses études expérimentales sur certains complexes Ni(I) et Pd(I) avec allyle et des ligands relatifs aient été publiées comme mentionné ci-dessus, aucune rationalisation théorique de la liaison et de la donation et la rétrodonation- $\pi$  dans ces types de complexes en ce qui concerne la nature des métaux n'a été fournie jusqu'à présent.

Dans cette réalisation, nous nous efforçons d'explorer au moyen de calculs DFT aux niveaux BP86 et B3LYP\* les liaisons, les structures électroniques pour les complexes dinucléaires de nickel et palladium  $(Allyl)[(Ind)M_2L_2]$ ,  $(Ind)[(Ind)M_2L_2]$ ,  $(Cp)[(Ind)M_2L_2]$  et  $(Cl)[(Ind)M_2L_2]$  ( $M = Ni, Pd, L = CO, PEt_3, Ind = indényle$  and  $Cp = cyclopentadiényle$ ) supporté par un ligand indénylique associé à un autre ligand indényle, allyle, Cp ou chlorure, qui seront comparés entre eux. Tous les composés calculés ont été caractérisés comme des minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle par des calculs de fréquence vibrationnelle (voir « Détails de calcul »). En effet, les investigations théoriques utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP\* se sont avérées être un outil efficace pour les complexes dinucléaires de métaux de transition dans la détermination de la liaison, structures électroniques et propriétés électroniques et reproduisant les données expérimentales disponibles [28-39]. La numérotation des atomes adoptée tout au long de l'article est indiquée dans le schéma 1.



**Schéma 1.** Numérotation des atomes pour  $(Allyl)(Ind)[(M(L))_2]$ ,  $(Cp)(Ind)[(M(L))_2]$ ,  $[M(Ind)(L)]_2$  et  $(Cl)(Ind)[(M(L))_2]$  ( $M = Ni, Pd, Ind = Indényle$  et  $L = CO, PEt_3$ ) complexes de symétrie  $C_s$  adoptés tout au long du chapitre

## **II. Détails de calcul :**

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués à l'aide de la version 2016.01 du programme Amsterdam Density Functional (ADF) [40] développé par Baerends et ses collègues [41–45]. La corrélation électronique a été traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) dans la paramétrisation Vosko-Wilk-Nusair [46]. L'approximation généralisée du gradient BP86 [47–50] et la fonctionnelle de type hybride B3LYP\* [51] qui contient moins de contribution Hartree-Fock (réduction du mélange d'échange exact à 15 %) que dans B3LYP (20 %) [52, 53] ont été utilisées pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par une base orbitale triple  $\zeta$  de type Slater (STO) pour H 1s, C 2s et 2p, O 2s et 2p augmentée d'une polarisation single- $\zeta$  3d pour les atomes C et O et d'une polarisation 2p polarisation single- $\zeta$  pour les atomes H. Un ensemble de bases orbitales triple- $\zeta$  de type Slater a été utilisé pour P 3s et 3p, Cl 3s et 3p augmenté d'une polarisation 3d single- $\zeta$  pour les atomes P et Cl. Un ensemble de base triple  $\zeta$  STO a été utilisé pour le Ni 3d et 4s augmenté d'une fonction de polarisation single- $\zeta$  4p pour Ni et pour le Pd 4d et 5s augmenté d'une fonction de polarisation simple  $\zeta$  5p pour Pd. Pour l'atome de Pd lourd, l'approximation régulière relativiste scalaire d'ordre zéro (ZORA) a été utilisée, avec l'ensemble de base de valence optimisé associé. Les calculs BP86 ont été effectués en supposant l'approximation du noyau gelé jusqu'à 1s pour C, 2p pour P et Cl, 3p pour les métaux de première rangée et 4p pour Pd [41–45]. Des optimisations géométriques complètes ont été réalisées à l'aide de la méthode du gradient analytique mise en œuvre par Versluis et Ziegler [54]. Des calculs de fréquence vibratoire ont été effectués sur toutes les géométries optimisées pour vérifier que ces structures sont de vrais minima sur la surface d'énergie potentielle [55, 56]. Toutes les valeurs d'énergie rapportées dans les informations supplémentaires incluent la correction d'énergie du point zéro. Les orbitales et les structures moléculaires ont été représentées en utilisant l'ADF-GUI [40]. Les indices obligatoires basés sur la population naturelle et de Wiberg (NPAI et WBI, respectivement) [57] ont été obtenus à partir de calculs mis en œuvre dans le programme NBO 6.0 [58, 59].

## **III. Résultats et discussions :**

Des optimisations de géométrie ont été effectuées sur les complexes (X)[(Ind)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, L = CO, PEt<sub>3</sub> et X = Allyl, Cp = cyclopentadiényl, Ind = indényl et Cl) dans

leur singulet ( $S = 0$ ) et triplet ( $S = 1$ ) états de spin. Les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP\* ont montré que toutes les structures préfèrent l'état de spin bas à celui de spin élevé, comme le montrent clairement les énergies relatives et les énergies libres de Gibbs qui sont données dans les Tableaux 1, 2 et 3 et affichées sur les Figures 1, 2, 3, 4, 5 et 6. L'écart HOMO – LUMO calculé plus élevé des complexes bimétalliques de nickel et de palladium étudiés est cohérent avec les grandes différences d'énergie entre les états singulet et triplet aux niveaux BP86 et B3LYP\*. Les caractéristiques communes de toutes les structures consistent en la stabilité relative de l'état singulet, de grands écarts HOMO – LUMO dans la plage de 1.49-2.41 eV (BP86) et une seule liaison métal-métal prise en sandwich entre deux ligands organiques ou entre indényle et chlorure. Pour les complexes de nickel, quel qu'il soit, le ligand pontant  $\eta^3$ -Allyl,  $\eta^3$ -Cp ou  $\eta^3$ -Ind, les distances de liaison Ni–Ni allant de 2.576-2.601 (BP86) ou de 2.555-2.587 Å (B3LYP\*) sont légèrement influencées par la ligand terminal CO ou PEt<sub>3</sub> et correspondent à une seule liaison correspondant bien aux valeurs de WBI dans la plage de 0.12-0.30 (Tableaux 1, 2) et les OMs tracés montrant un caractère liant du  $\sigma$  Ni–Ni occupé (24a' (gauche) et 42a' (droite)) et le caractère antiliant du  $\sigma^*$  Ni–Ni vacant (23a'' (gauche) et 36a'' (à droite)) métalliques, qui sont principalement composés de  $d_z$  2 OA combiné avec  $d_{zy}$  et  $d_{xz}$  pour les complexes (Allyl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] et (Cl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] comme indiqué dans la Fig. 4. Les mêmes tendances sont observées pour les complexes de palladium, où de grands écarts HOMO–LUMO dans la plage de 2.07-2.80 eV sont calculés. Les distances de liaison Pd–Pd dans la gamme 2.777-2.804 Å (BP86) ou 2.777-2.804 Å (B3LYP\*) sont compatibles avec une liaison simple [60–63] qui sont soutenues par les valeurs WBI dans la gamme 0.13-0.16 et les OMs tracés montrant un caractère liant du  $\sigma$  Pd–Pd occupé et le caractère antiliant du  $\sigma^*$  Pd–Pd vacant métallique. Cependant, les structures triplets subissent des modifications substantielles par rapport à celles des singulets. En effet, pour les complexes (Allyl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], les ligands allyle et indényle sont liés à l'unité Ni–Ni via un mode de coordination  $\eta^3$  avec des distances de liaison Ni–C comprises entre 1.980-2.268 Å (Tableau 1). Des tendances similaires sont observées pour les complexes en relation montrant que les ligands indényle et cyclopentadiényle adoptent un mode de coordination  $\eta^3$  équivalent impliquant les trois atomes de l'allyle, trois atomes sur cinq pour le Cp et trois atomes sur neuf pour l'indényle. Ce mode de coordination  $\eta^3$ - permet à chacun des allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> et Ind<sup>-</sup> partagent quatre électrons avec l'unité Ni<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Sur la base du comptage d'électrons, chacun des cations métalliques Ni (I) se trouve dans un environnement de configuration 16-EVM. En

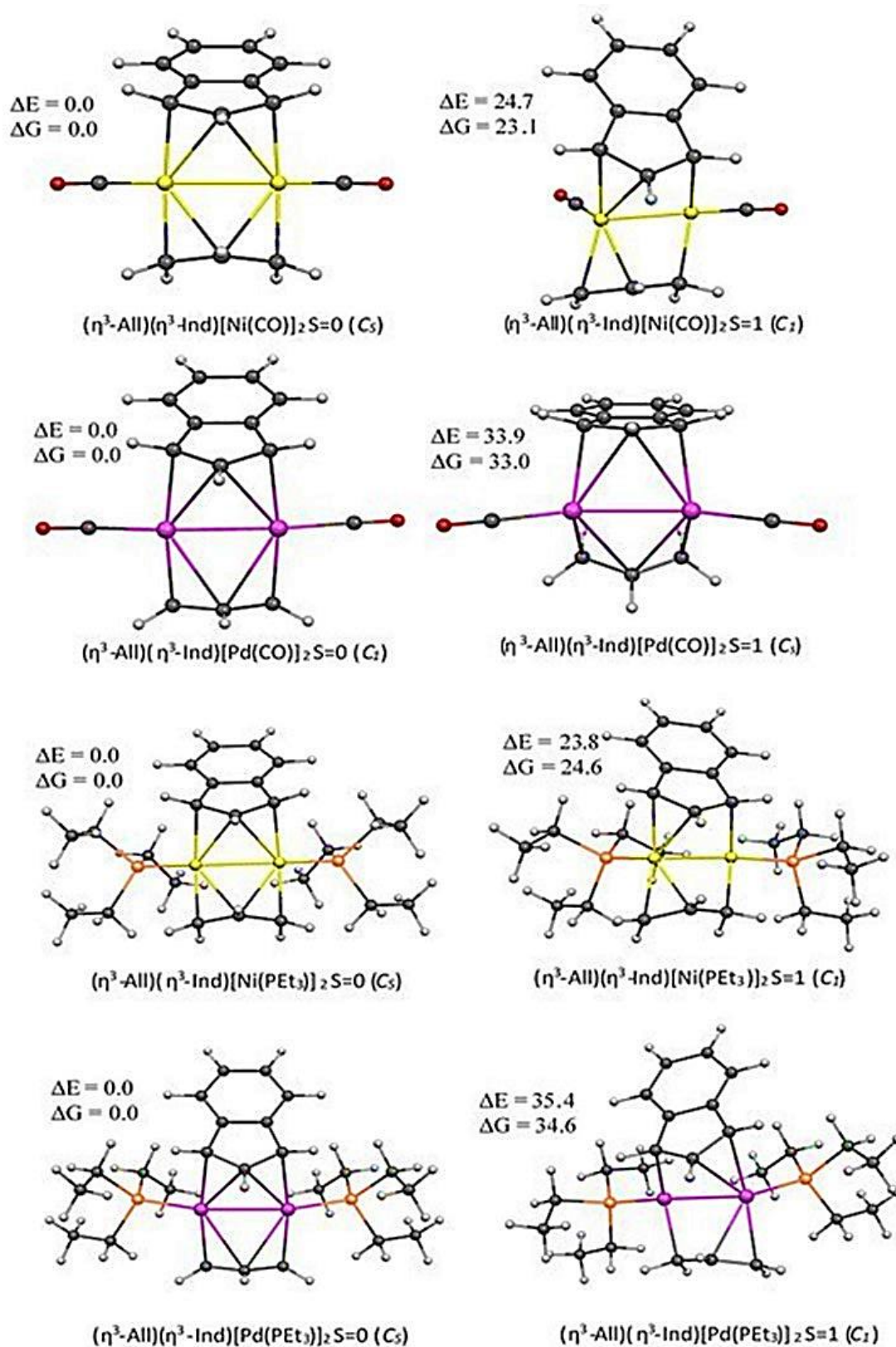
conséquence, changer les carbonyles avec PEt<sub>3</sub> n'affecte pas sensiblement les structures, où les variations de distance de liaison Ni–Ni et Ni–C ne dépassent pas 2% (Tableaux 1 et 2), en raison principalement des propriétés de donneur et d'accepteur de CO et les ligands PEt<sub>3</sub>. Cependant, les distances des liaisons Ni–Ni dans les complexes de chlorure ( $\mu^2$ -Cl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] dans la gamme 2.420-2.476 Å (Tableau 3) subissent un raccourcissement substantiel par rapport à celles rencontrées dans les analogues Allyle, Cp et indényle (Tableaux 1, 2), tandis que les distances des liaisons Ni–C restent dans la même plage par rapport à celles des complexes allyle, Cp et indényle (Tableaux 1-3). Les méthodes BP86 et B3LYP\* reproduisent bien la distance de liaison Ni–Ni observée expérimentalement de 2.442 Å pour ( $\mu^2$ -Cl)[(Ind)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = SIPr) [27]. De même, les distances de liaison Pd–Pd dans les complexes de chlorure dans la gamme 2.664-2.688 (BP86) 2.699-2.687 Å (B3LYP\*) sont comparables à celles observées pour ( $\mu^2$ -Cl)[(Ind)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>) de 2.62 Å et à celles trouvées dans un grand nombre de composés [24, 64–67].

En effet, les distances de liaison métal-métal sont calculées plus longues que celles des analogues de chlorure en raison de la rétrodonation  $\pi$  des orbitales métal-métal de liaison remplies vers les orbitales  $\pi^*$  vacantes du ligand allyle, indényle ou Cp, conduisant à leur dépopulation et en accord avec l'absence de rétrodonation  $\pi$  dans le cas de chlorure.

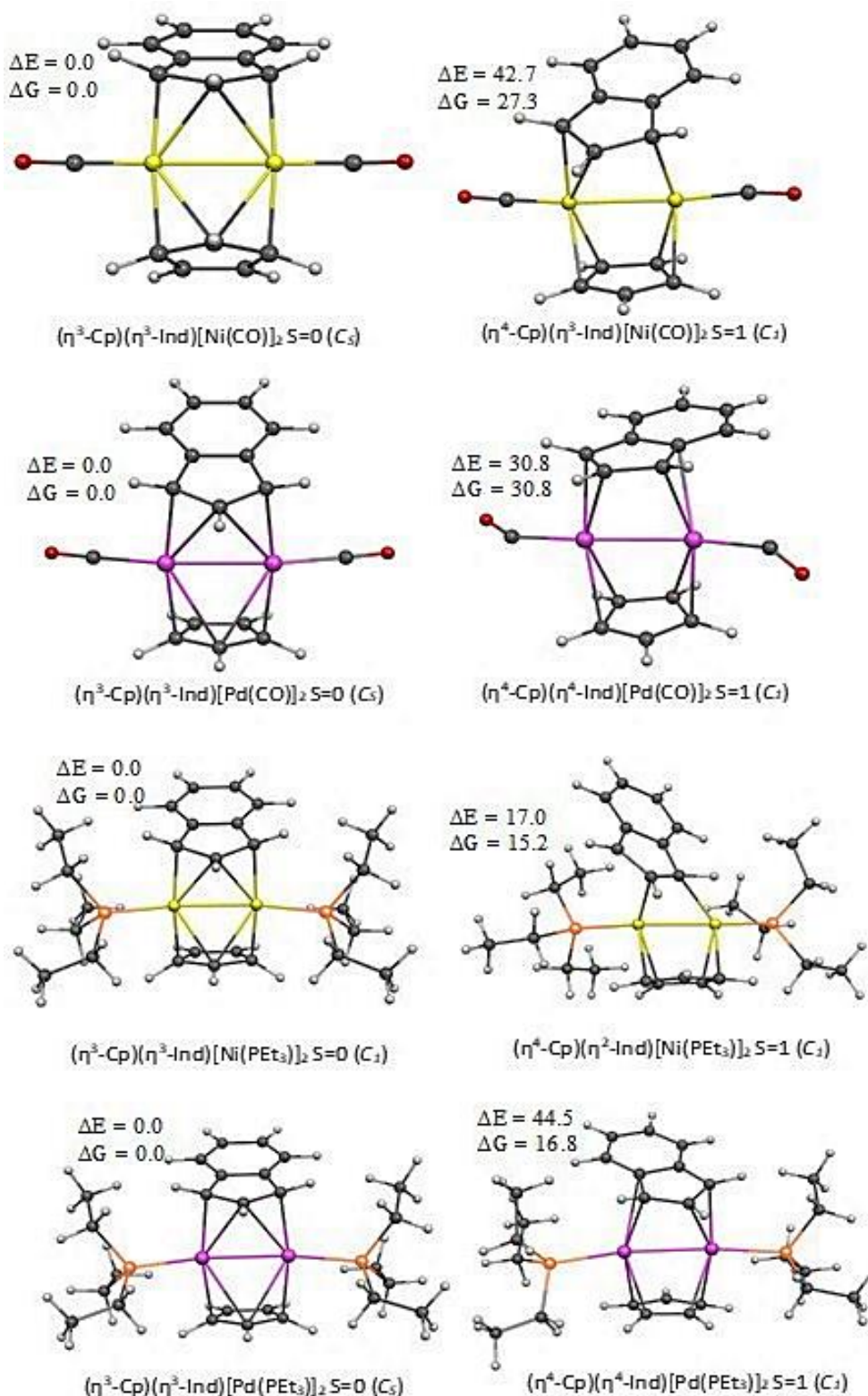
#### IV. Analyse de liaison entre (X) et [(Ind)Ni<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> :

L'analyse commence par l'étude de la liaison entre le ligand Cl<sup>-</sup> et le fragment organométallique [(Ind)Ni<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (L = CO, PEt<sub>3</sub>) dans le modèle dinucléaire ( $\mu^2$ -Cl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] qui a été trouvé être de symétrie C<sub>S</sub> (Fig. 4). Les données calculées pertinentes sont données dans le tableau 4 et les orbitales frontières sont esquissées dans la Fig. 6. Dans le formalisme de l'EDA [44, 68-70], les orbitales moléculaires de Kohn-Sham des complexes étudiés sont exprimées comme des combinaisons linéaires des orbitales des deux fragments considérés (supposés être dans des états singulets). Pour les deux complexes ( $\mu^2$ -Cl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] et ( $\mu^2$ -Cl)[(Ind)Ni<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], les populations naturelles des orbitales frontières chlorure, c'est-à-dire ses OA 3s et 3p (Tableau 3), indiquent que l'OA 3s reste entièrement occupée dans ces complexes et n'a donc pas de participation significative de cette orbitale dans la liaison. De même, l'occupation 3p <sub>$\pi$</sub> /(p<sub>x</sub>) de 1.81 indique une participation négligeable à la liaison. Ce n'est pas le cas des OAs 3p <sub>$\sigma$</sub> /(p<sub>z</sub>) et 3p <sub>$\pi$</sub> /(p<sub>y</sub>) avec les occupations suivantes : 1.65 et 1.73, qui ont une donation de 0.35 et 0.27 électron au

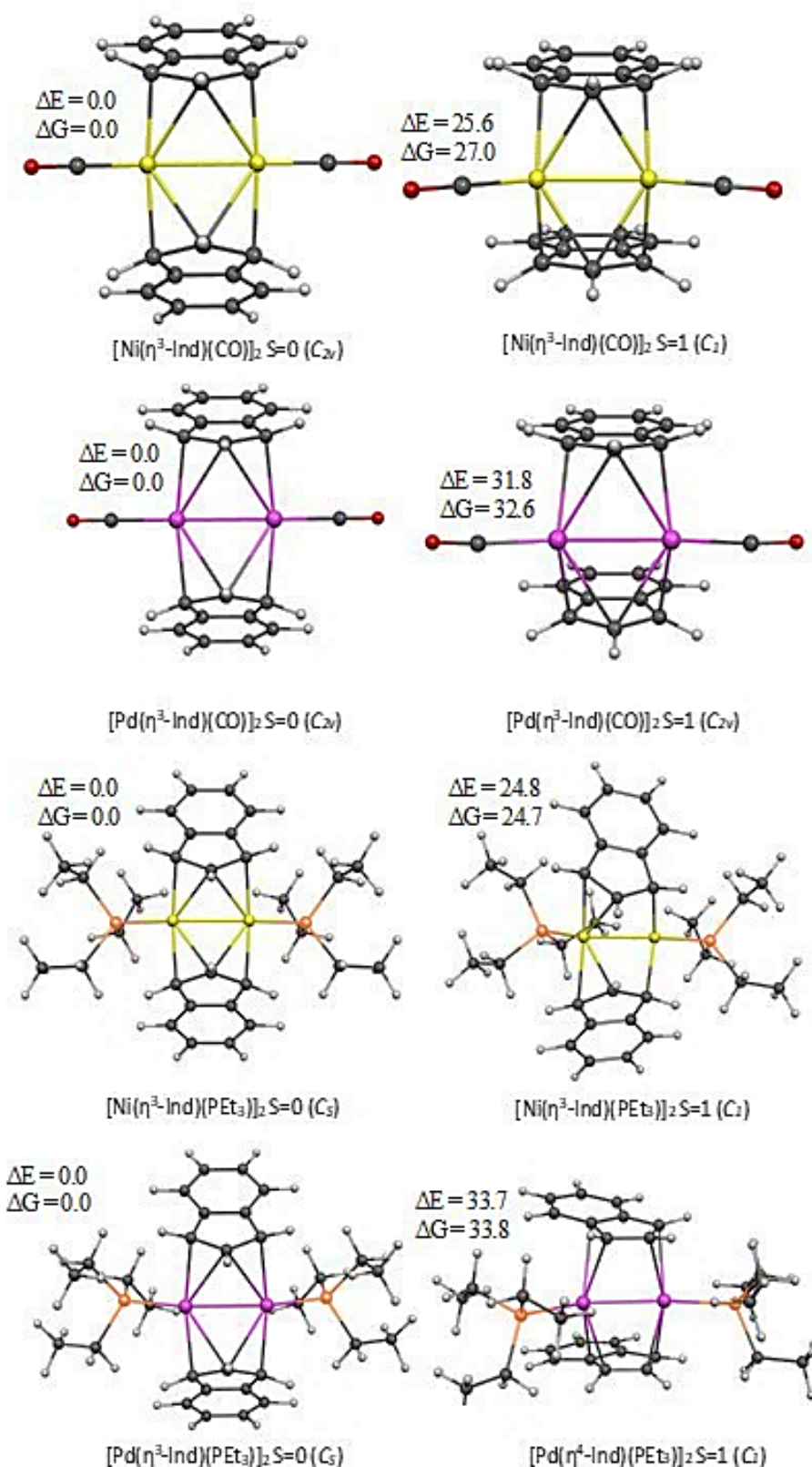
fragment métallique et contribuent à la liaison des orbitales 37a' et 28a'' (Fig. 5), respectivement. Comme prévu, ces deux OA sont responsables des deux liaisons à deux électrons Ni-(μ-Cl). Ceci est également soutenu par l'EDA (Tableau 5), qui indique que les interactions a' (3p<sub>σ</sub>) et a'' (3p<sub>π⊥</sub>) dominent la composante d'interaction orbitalaire de l'énergie de liaison totale. Cependant, ces interactions sont relativement moins fortes dans l'analogie du palladium, où les OAs 3p<sub>σ</sub>(p<sub>z</sub>) et 3p<sub>π⊥</sub>(p<sub>y</sub>) sont plus occupées : 1.68 et 1.80, qui cèdent 0.32 et 0.20 électron à l'unité métallique Pd<sub>2</sub><sup>2+</sup>, respectivement, en (μ<sup>2</sup>-Cl)[(Ind)Pd<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] et des occupations comparables de 1.72 et 1.81 en (μ<sup>2</sup>-Cl) [(Ind)Ni<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)].



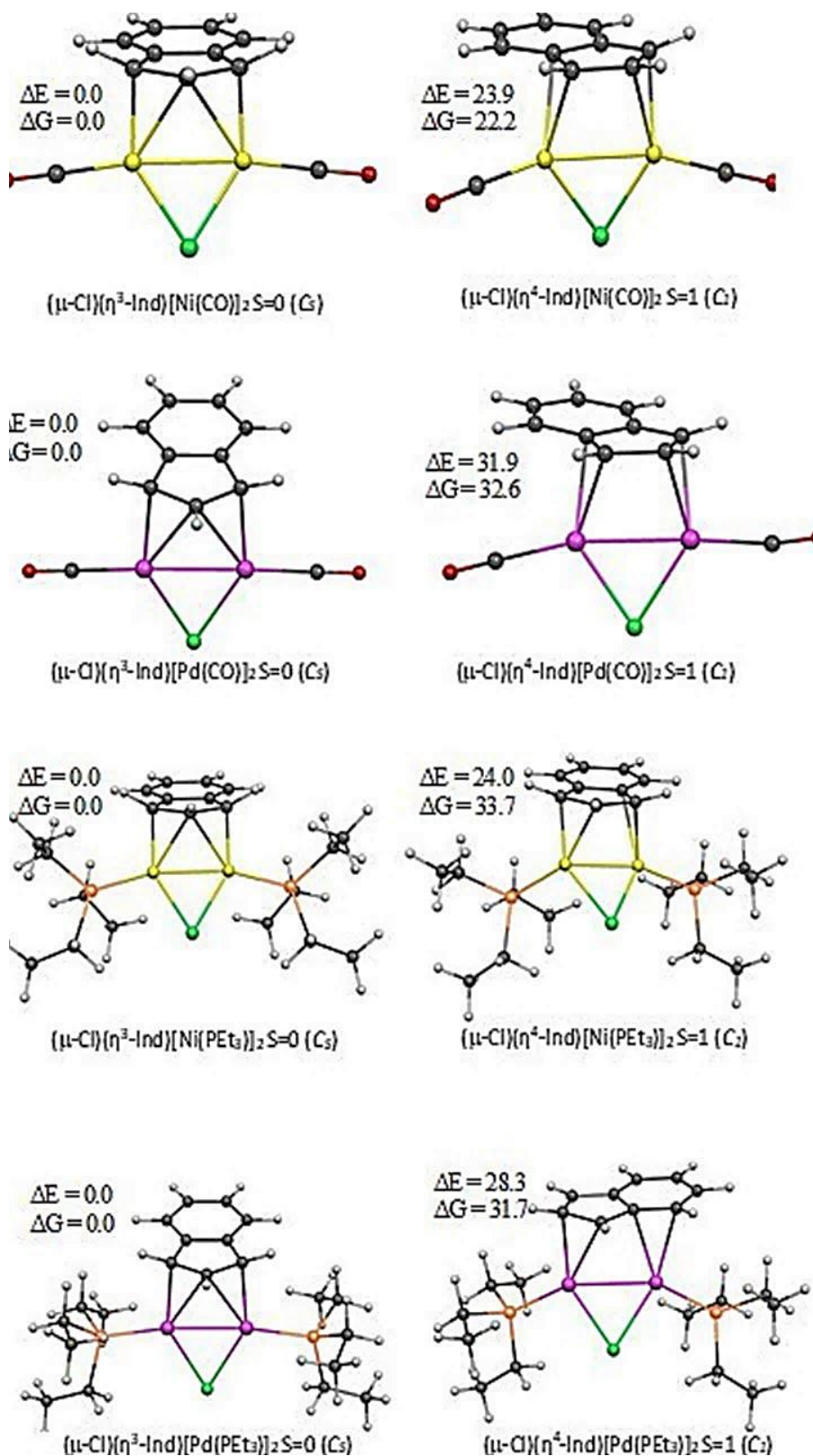
**Figure 1.** Structures optimisées des complexes (Allyl)[(Ind)M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, L = CO, PEt<sub>3</sub>). Les  $\Delta E$  et  $\Delta G$  en kcal/mol sont l'énergie relative et l'énergie libre de Gibbs entre les états singulet (S = 0) et triplet (S = 1), respectivement, de la méthode BP86.



**Figure 2.** Structures optimisées des complexes (Cp)[(Ind)M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, L = CO, PEt<sub>3</sub>). Les  $\Delta E$  et  $\Delta G$  en kcal/mol sont l'énergie relative et l'énergie libre de Gibbs entre les états singlet (S = 0) et triplet (S = 1), respectivement, de la méthode BP86.



**Figure 3.** Structures optimisées des complexes (Ind)[(Ind)M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, L = CO, PEt<sub>3</sub>). Les  $\Delta E$  et  $\Delta G$  en kcal/mol sont l'énergie relative et l'énergie libre de Gibbs entre les états singulet (S = 0) et triplet (S = 1), respectivement, de la méthode BP86.



**Figure 4.** Structures optimisées des complexes (Cl)[(Ind)M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, L = CO, PEt<sub>3</sub>). Les  $\Delta E$  et  $\Delta G$  en kcal/mol sont l'énergie relative et l'énergie libre de Gibbs entre les états singlet (S = 0) et triplet (S = 1), respectivement, de la méthode BP86.

**Tableau 1.** Données calculées pour les complexes (All)(Ind)[Ni(L)]<sub>2</sub>, (Cp)(Ind)[Ni(L)]<sub>2</sub> and [Ni(Ind)(L)]<sub>2</sub> (où L = PEt<sub>3</sub>, CO), en utilisant BP86, les valeurs entre parenthèses sont pour B3LYP\*

Complexes	(All)(Ind)Ni <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Cp)(Ind)Ni <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Ni <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(All)(Ind)Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		(Cp)(Ind)Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		Ni <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	
Symétrie (spin)	(C <sub>S</sub> ) S=0	(C <sub>I</sub> ) S=1	(C <sub>S</sub> ) S=0	(C <sub>S</sub> ) S=1	(C <sub>S</sub> ) S=0	(C <sub>I</sub> ) S=1	(C <sub>S</sub> ) S=0	(C <sub>S</sub> ) S=1	(C <sub>S</sub> ) S=0	(C <sub>I</sub> ) S=1	(C <sub>2v</sub> ) S=0	(C <sub>2v</sub> ) S=1
Ecart HO-LU (eV)	1.95	-	1.49	-	1.71	-	2.41	-	2.07	-	2.26	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol)	0.0(0.0)	23.8(29.5)	0.0(0.0)	17.0(16.6)	0.0(0.0)	24.8(30.6)	0.0(0.0)	24.7(25.8)	0.0(0.0)	42.7(24.2)	0.0(0.0)	25.6(25.5)
ΔG <sub>S/T</sub> (Kcal/mol)	0.0	24.6	0.0	15.2	0.0	24.7	0.0	23.1	0.0	27.3	0.0	27.0
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	12.62	13.27	-10.57	-19.264	22.52	19.29	34.83	20.90	25.24	5.19	20.83	-15.07
M(1)-M(2)	2.585 (2.587)	2.507 (2.450)	2.576 (2.578)	2.528 (2.462)	2.595 (2.566)	2.577 (2.505)	2.601 (2.596)	2.405 (2.416)	2.580 (2.555)	2.704 (2.655)	2.582 (2.571)	2.523 (2.525)
M(1)-C(1)	2.046	2.151	1.996	-	2.033	2.148	2.044	2.162	2.036	2.095	2.040	2.088
M(1)-C(2)	2.260	2.118	2.331	2.213	2.258	2.087	2.317	2.187	2.305	2.227	2.333	2.300
M(1)-C(5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M(2)-C(2)	2.260	-	2.268	-	2.258	-	2.317	-	2.305	-	2.333	2.300
M(2)-C(3)	2.046	2.064	2.006	2.129	2.033	2.053	2.044	2.083	2.036	2.033	2.040	2.088
M(2)-C(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.590	-	-
M(1)-C(1')	1.980	2.088	2.041	2.205	2.031	2.165	2.004	2.111	2.048	2.192	2.040	2.088
M(1)-C(2')	2.322	2.129	2.317	-	2.268	2.097	2.352	2.125	2.399	-	2.333	2.300
M(1)-C(5')	-	-	-	2.155	-	-	-	-	-	2.145	-	-
M(2)-C(2')	2.322	-	2.383	-	2.268	-	2.352	-	2.399	-	2.333	2.300
M(2)-C(3')	1.980	2.026	2.035	2.229	2.031	2.057	2.004	2.056	2.048	2.111	2.040	2.088
M(2)-C(4')	-	-	-	2.058	-	-	-	-	-	2.185	-	-
M(1)-L(1)	2.156	2.213	2.177	2.261	2.178	2.244	1.743	1.778	1.740	1.809	1.741	1.791
M(2)-L(2)	2.156	2.250	2.181	2.223	2.178	2.286	1.743	1.790	1.740	1.831	1.741	1.791
WBI M(1)-M(2)	0.1198	0.3017	0.1614	0.3303	0.1189	0.2757	0.2336	0.2692	0.128	0.2512	0.1175	0.2135
Charge moyenne M	0.3828	0.5518	0.4652	0.5690	0.4087	0.5592	0.5154	0.5397	0.5242	0.6290	0.5142	0.5382

**Tableau 2.** Données calculées pour les complexes (All)(Ind)[Pd(L)]<sub>2</sub>, (Cp)(Ind)[Pd(L)]<sub>2</sub> and [Pd(Ind)(L)]<sub>2</sub> (où L = PEt<sub>3</sub>, CO), en utilisant BP86, les valeurs entre parenthèses sont pour B3LYP\*

Complexes	(All)(Ind)Pd <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Cp)(Ind)Pd <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Pd <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(All)(Ind)Pd <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		(Cp)(Ind)Pd <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		Pd <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	
Symetry (spin)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>i</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>i</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>2v</sub> ) (S=0)	(C <sub>2v</sub> ) (S=1)
Gap HO-LU (eV)	2.54	-	2.07	-	2.24	-	2.40	-	2.09	-	2.80	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol)	0.0(0.0)	35.4(39.3)	0.0(0.0)	44.5(27.8)	0.0(0.0)	33.7(32.2)	0.0(0.0)	33.9(32.2)	0.0(0.0)	30.8(33.1)	0.0(0.0)	31.8(36.0)
ΔG <sub>S,T</sub> (Kcal/mol)	0.0	34.6	0.0	16.8	0.0	33.8	0.0	33.0	0.0	30.8	0.0	32.6
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	12.54	5.60	10.06	-13.83	16.19	-11.27	33.22	-48.28	23.58	10.03	15.96	-15.03
M(1)-M(2)	2.804 (2.804)	2.840 (2.855)	2.787 (2.792)	2.927 (2.944)	2.789 (2.783)	2.794 (2.824)	2.787 (2.815)	2.891 (2.808)	2.777 (2.776)	2.824 (2.828)	2.798 (2.789)	2.863 (2.906)
M(1)-C(1)	2.271	2.300	2.215	2.274	2.254	2.448	2.259	2.336	2.229	2.313	2.247	2.331
M(1)-C(2)	2.564	-	2.591	-	2.551	2.306	2.591	2.675	2.589	2.449	2.609	2.621
M(1)-C(5)	-	-	-	2.744	-	-	-	-	-	-	-	-
M(2)-C(2)	2.564	2.358	2.591	2.428	2.552	-	2.628	2.675	2.589	-	2.609	2.621
M(2)-C(3)	2.271	2.358	2.215	2.331	2.255	2.321	2.251	2.336	2.229	2.319	2.247	2.331
M(2)-C(4)	-	-	-	-	-	2.596	2.998	-	-	2.553	-	-
M(1)-C(1')	2.177	2.236	2.259	2.298	2.257	2.448	2.199	2.264	2.256	2.428	2.247	2.331
M(1)-C(2')	2.591	-	2.706	-	2.565	2.308	2.614	2.692	2.683	-	2.609	2.621
M(1)-C(5')	-	-	-	2.505	-	-	-	-	-	2.349	-	-
M(2)-C(2')	2.591	2.387	2.706	2.384	2.556	-	2.617	2.692	2.683	-	2.609	2.621
M(2)-C(3')	2.177	2.309	2.259	2.372	2.257	2.324	2.199	2.264	2.256	2.282	2.247	2.331
M(2)-C(4')	-	-	-	-	-	2.604	-	-	-	2.489	-	-
M(1)-L(1)	2.336	2.397	2.355	2.497	2.343	2.432	1.970	2.006	1.958	2.058	1.954	2.007
M(2)-L(2)	2.336	2.381	2.355	2.491	2.343	2.435	1.968	2.006	1.958	2.063	1.954	2.007
WBI M(1)-M(2)	0.1264	0.1463	0.1599	0.1861	0.1263	0.1801	0.1461	0.1547	0.1505	0.1807	0.1368	0.1530
Charge moyenne M	0.2749	0.3207	0.3289	0.3890	0.2848	0.3306	0.4139	0.3528	0.4426	0.4154	0.4334	0.3973

**Tableau 3.** Données calculées pour les complexes (Cl)(Ind)[Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (Cl)(Ind)[Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (Cl)(Ind)[Ni(CO)<sub>2</sub>], (Cl)(Ind)[Pd(CO)<sub>2</sub>], en utilisant BP86, les valeurs entre parenthèses sont pour B3LYP\*

Complexes	(Cl)(Ind)Ni <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Cl)(Ind)Pd <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Cl)(Ind)Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		(Cl)(Ind)Pd <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	
Symétrie (spin)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>1</sub> ) (S=1)	(C <sub>1</sub> ) (S=0)	(C <sub>1</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>1</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)
Ecart HO-LU (eV)	1.38	-	2.01	-	1.62	-	1.95	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol)	0.0(0.0)	24.0(25.2)	0.0(0.0)	28.3(29.2)	0.0(0.0)	23.9(25.5)	0.0(0.0)	31.9(36.0)
ΔG <sub>S/T</sub> (Kcal/mol)	0.0	33.7	0.0	31.7	0.0	22.2	0.0	32.6
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	20.99	8.11	8.41	-10.07	32.64	27.00	28.99	-12.55
M(1)-M(2)	2.420 (2.428)	2.474 (2.504)	2.688 (2.687)	2.880 (2.891)	2.476 (2.469)	2.664 (2.667)	2.702 (2.699)	2.813 (2.813)
M(1)-C(1)	1.960	2.036	2.171	-	1.987	2.150	2.190	2.376
M(1)-C(2)	2.204	2.096	2.537	2.267	2.282	-	2.561	-
M(1)-C(5)	-	-	2.966	-	-	2.186	-	2.462
M(1)-C(3)	-	-	-	2.403	-	-	-	-
M(2)-C(2)	2.204	2.677	2.535	-	2.282	2.161	2.561	2.320
M(2)-C(3)	1.960	2.045	2.174	-	1.987	2.119	2.190	2.422
M(2)-C(4)	-	2.465	-	2.379	-	-	-	-
M(2)-C(6)	-	-	-	2.402	-	-	-	-
M(1)-Cl	2.232	2.311	2.479	2.506	2.201	2.219	2.443	2.462
M(2)-Cl	2.232	2.270	2.479	2.519	2.201	2.211	2.443	2.463
M(1)-L(1)	2.148	2.211	2.324	2.353	1.747	1.802	1.950	2.002
M(2)-L(2)	2.148	2.230	2.325	2.366	1.747	1.796	1.950	2.006
WBI M(1)-M(2)	0.1798	0.3670	0.1857	0.1299	0.1721	0.3547	0.1823	0.2237
Charge moyenne M	0.4573	0.5629	0.2568	0.3344	0.3395	0.6144	0.3996	0.4223

La substitution formelle du ligand Cl<sup>-</sup> dans X<sup>-</sup> = Allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> ou Ind<sup>-</sup> conduit respectivement aux modèles (η<sup>3</sup>-X)[(Ind)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]. En effet, il y a trois atomes de carbone de chaque ligand X liés à l'unité métallique M<sub>2</sub><sup>2+</sup>. L'EDA (Tableau 4) montre un terme d'interaction orbitalaire plus fort que dans les dérivés chlorés. En supposant la répartition de la charge du fragment dans le Tableau 4, la liaison M–M est associée au don d'électrons des orbitales occupées du fragment X<sup>-</sup> dans les orbitales vacantes de la fraction [(Ind)Ni<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (L = CO, PEt<sub>3</sub>). Pour (η<sup>3</sup>-Allyl)[(Ind)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], les deux orbitales majeures d'Allyl<sup>-</sup> impliquées dans cette interaction sont ses orbitales HOMO (5a'') et HOMO-1 (5a') dont les populations (Tableau 4) sont d'un ordre de grandeur différent de celui de leurs homologues chlorures. Leurs transferts d'électrons de 0.83, 0.76 (5a'') et 0.36, 0.36 (5a') au fragment métallique Ni<sub>2</sub><sup>2+</sup> dans les complexes [(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] et [(Ind)Ni<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], respectivement, sont

cependant sensiblement plus élevés que ceux des orbitales 3p<sub>σ</sub> et 3p<sub>π⊥</sub> de chlorure comme mentionné ci-dessus et affiché dans la Figure 6. Inversement, une des plus basses orbitales vacantes (6a' de nature π\*(C–C)) d'Allyl<sup>-</sup> reçoit 0.14 et 0.13 électrons des [(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [(Ind)Ni<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> fragments métalliques, respectivement. Les ligands cyclopentadiényle et indényle se comportent de manière similaire à celui de l'allyle en ce qui concerne le don d'électrons et la rétrodonation π dans les complexes comme indiqué dans le Tableau 4, où les deux orbitales impliquées 11a' et 7a'' sont responsables du don de 0.22 et 0.62. Cependant, la rétrodonation π dans les orbitales vacantes des ligands indényle et cyclopentadiényle est de 0.16, 0.21 et de 0.15, 0.15 à partir de [(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [(Ind)Ni<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, respectivement. Des tendances similaires sont obtenues pour les complexes de palladium mais avec moins de donation et de rétrodonation π par rapport à celles des complexes de nickel, comme indiqué clairement dans le Tableau 4. Le don d'électron suit la séquence Cl<sup>-</sup> < Cp<sup>-</sup> ≈ Ind<sup>-</sup> < Allyl<sup>-</sup>, tandis que le rétrodon d'électron est comparable sauf pour l'anion chlorure qui n'est que donneur d'électron. Par conséquent, les populations d'orbitales montrent que la rétrodonation d'électrons π est moins importante que le don d'électrons pour tous les ligands utilisés comme indiqué dans le Tableau 4.

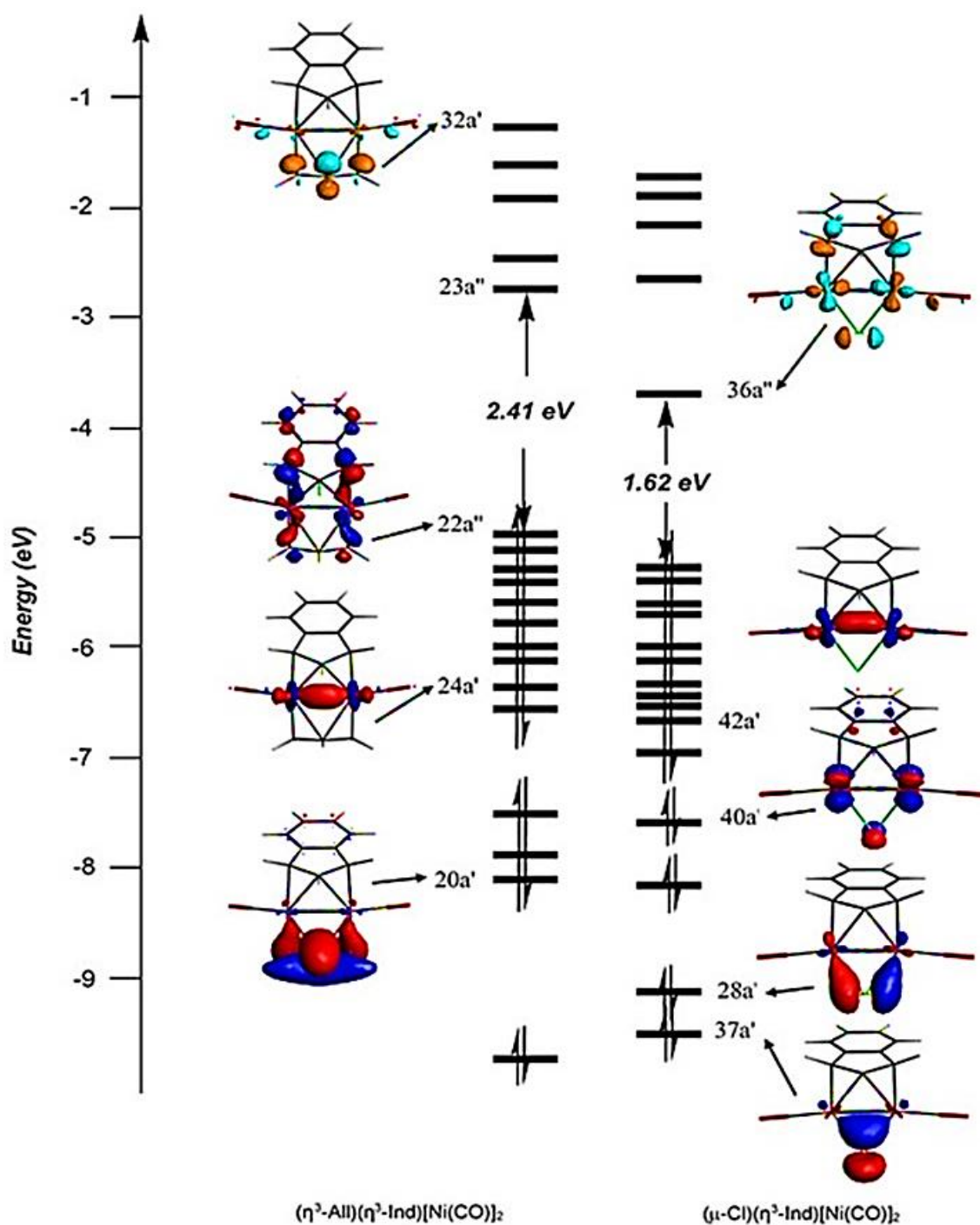
Afin de mieux comprendre la liaison des ligands chlorure, allyle, cyclopentadiényle et indényle, la décomposition énergétique de Morokuma–Ziegler [68–70] (EDA) a été réalisée en tenant compte de l'interaction entre le [M<sub>2</sub>(Ind)(L<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (M = Ni, Pd et L = CO, PEt<sub>3</sub>) et Cl<sup>-</sup>, Allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> ou Ind<sup>-</sup> fragments pour tous les complexes. À des fins de comparaison, une analyse similaire a été effectuée pour tous les complexes. Les fragments sont contraints d'être considérés dans un formalisme à spin restreint. Les résultats sont donnés dans le tableau 5, où l'énergie totale de liaison entre les fragments est exprimée comme la somme de trois composantes, la répulsion de Pauli (E<sub>Pauli</sub>), l'énergie d'interaction électrostatique (E<sub>Elstat</sub>) et l'énergie d'interaction orbitaire (E<sub>orb</sub>) pour la méthode BP86 :

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$$

**Tableau 4.** Occupations orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  calculées du ligand X<sup>-</sup> après interaction avec le fragment [(Ind)M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (X = Cl, Allyl, Cp, Ind, M = Ni, Pd et L = CO, PEt<sub>3</sub>)

Composé	$\pi$ -occupation						Configuration électronique	Population métallique moyenne
	$\sigma/\pi$	$\sigma/\pi$	$\sigma/\pi$	$\pi^*_1$	$\pi^*_2$	$\pi^*_3$		
(Cl)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.81	1.73	1.65	-	-	-	4s <sup>0.43</sup> 3d <sup>9.08</sup> 4p <sup>0.02</sup> 4d <sup>0.01</sup>	+0.3395
(All)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.17	1.64	-	0.14	-	-	4s <sup>0.43</sup> 3d <sup>9.015</sup> 4p <sup>0.035</sup>	+0.5154
(Cp)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.38	1.83	1.78	0.15	0.02	-	4s <sup>0.37</sup> 3d <sup>9.09</sup> 4p <sup>0.02</sup> 4d <sup>0.01</sup>	+0.5242
(Ind)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.29	1.79	1.99	0.07	0.04	0.16	4s <sup>0.37</sup> 3d <sup>9.10</sup> 4p <sup>0.01</sup> 4d <sup>0.01</sup>	+0.5142
(Cl)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.89	1.72	1.70	-	-	-	4s <sup>0.45</sup> 3d <sup>9.19</sup> 4p <sup>0.02</sup> 4d <sup>0.01</sup>	+0.4573
(All)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.24	1.64	-	0.13	-	-	4s <sup>0.40</sup> 3d <sup>9.20</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.3828
(Cp)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.78	1.88	1.98	0.24	0.02	-	4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>9.17</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.4652
(Ind)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.41	1.82	1.98	0.12	0.03	0.21	4s <sup>0.38</sup> 3d <sup>9.20</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.4087
(Cl)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.87	1.80	1.68	-	-	-	5s <sup>0.42</sup> 4d <sup>9.16</sup> 5p <sup>0.02</sup> 5d <sup>0.01</sup>	+0.3996
(All)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.24	1.78	-	0.27	-	-	5s <sup>0.385</sup> 4d <sup>9.18</sup> 5p <sup>0.015</sup> 5d <sup>0.01</sup>	+0.4139
(Cp)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.39	1.86	1.86	0.07	0.02	-	5s <sup>0.36</sup> 4d <sup>9.17</sup> 5p <sup>0.02</sup> 5d <sup>0.01</sup>	+0.4426
(Ind)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	1.34	1.86	1.92	0.04	0.04	0.09	5s <sup>0.37</sup> 4d <sup>9.18</sup> 5p <sup>0.01</sup> 5d <sup>0.01</sup>	+0.4334
(Cl)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.89	1.81	1.72	-	-	-	5s <sup>0.42</sup> 4d <sup>9.30</sup> 5p <sup>0.01</sup> 5d <sup>0.02</sup>	+0.2568
(All)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.26	1.81	-	0.13	-	-	5s <sup>0.40</sup> 4d <sup>9.31</sup> 5p <sup>0.01</sup> 5d <sup>0.01</sup>	+0.2749
(Cp)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.51	1.89	1.92	0.10	0.03	-	5s <sup>0.34</sup> 4d <sup>9.31</sup> 5p <sup>0.01</sup> 5d <sup>0.02</sup>	+0.3289
(Ind)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.45	1.90	1.99	0.06	0.03	0.13	5s <sup>0.38</sup> 4d <sup>9.31</sup> 5p <sup>0.01</sup> 5d <sup>0.02</sup>	+0.2848

Les énergies de liaison  $\Delta E_{\text{int}}$  entre les fragments en interaction se stabilisent pour tous les complexes étudiés. Pour les complexes d'un même métal, les interactions de liaison sont beaucoup plus importantes dans celles des ligands carbonyle que celles de PEt<sub>3</sub> en raison des interactions répulsives survenues dans ce dernier cas. L'interaction répulsive positive de Pauli est contrebalancée par l'interaction attractive par rapport aux composants électrostatiques et orbitaux, respectivement, comme indiqué dans le tableau 5. En effet, la contribution attractive est dominée par l'électrostatique, qui contient les deux tiers (~67%) de complexes d'allyle, de cyclopentadiényle et d'indényle, mais augmente pour les chlorures atteignant 72–74% montrant que les interactions les plus fortes sont obtenues pour le cas allyle suivi de ceux des cyclopentadiényle et indényle et enfin des chlorures.



**Figure 5.** Diagrammes OM pour  $(\text{Allyl})[\text{Ni}_2(\text{Ind})(\text{CO})_2]$  et  $(\text{Cl})[\text{Ni}_2(\text{Ind})(\text{CO})_2]$  de l'état singlet.

Les similitudes entre Cp<sup>-</sup> et Ind<sup>-</sup> sont étayées par des énergies d'interaction comparables et des quantités comparables de don d'électrons et de π-rétrodonation, comme indiqué précédemment et mentionné dans les tableaux 4 et 5.

Les interactions attractives sont dominées par les interactions électrostatiques par rapport à celles issues de la contribution orbitale. La contribution électrostatique constitue environ 72% (BP86) pour les complexes chlorures, qui diminue à 69%, 67–68% et 65–67% pour les complexes allyle, cyclopentadiényle et indényle, respectivement, dans l'énergie d'interaction totale  $\Delta E_{\text{int}}$ , donnant lieu à un caractère ionique prononcé plutôt que covalent.

**Tableau 5.** Décomposition énergétique en (kcal/mol) calculer par la fonctionnelle BP86 obtenue par interactions entre X<sup>-</sup> (X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Allyl<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>) et [(Ind)M(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M = Ni, Pd et L = CO, PEt<sub>3</sub>).

Complexe	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{elstat}}$	$\Delta E_{\text{orb}}$
(Cl)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-183.01	178.94	-261.58 (72.3)	-100.37 (27.7) a':-63.43, a'':-36.94
(All)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-219.13	287.28	-348.78 (68.9)	-157.62 (31.1) a':-70.38, a'':-87.25
(Cp)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-194.76	214.30	-273.71 (66.9)	-135.35 (33.1) a':-66.12, a'':-69.23
(Ind)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-190.97	226.08	-271.83 (65.2)	-145.22 (34.8) a':-70.32, a'':-74.90
(Cl)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-143.65	184.71	-234.89 (71.5)	-93.74 (28.5) a':-61.45, a'':-32.02
(All)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-182.97	316.74	-348.82 (69.8)	-150.89 (30.2) a':-78.23, a'':-72.66
(Cp)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-157.92	251.02	-278.68 (68.2)	-130.27 (31.8) a':-72.54, a'':-57.73
(Ind)[Ni <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-152.53	271.15	-284.09 (67.1)	-139.59 (31.9) a':-79.18, a'':-60.41
(Cl)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-157.93	137.95	-220.96 (74.7)	-74.92 (25.3) a':-42.28, a'':-32.63
(All)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-197.52	255.91	-324.76 (71.6)	-128.67 (28.4)
(Cp)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-172.51	180.12	-245.82 (69.7)	-106.80 (30.3) a':-42.47, a'':-64.33
(Ind)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(CO) <sub>2</sub> ]	-166.05	187.15	-240.36 (68.1)	-112.84 (31.9) a':-44.54, a'':-68.30
(Cl)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-127.09	132.62	-192.36 (74.1)	-67.35 (25.9) a':-39.61, a'':-27.74
(All)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-167.75	280.78	-323.76 (72.2)	-124.78 (27.88) a':-50.80, a'':-73.97
(Cp)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-136.64	193.28	-235.48 (71.4)	-94.44 (28.6) a':-41.73, a'':-52.71
(Ind)[Pd <sub>2</sub> (Ind)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-133.75	203.59	-236.37 (70.1)	-100.96 (29.9) a':-46.40, a'':-54.56

<sup>a</sup> $\Delta E_{\text{elstat}}$  La contribution électrostatique à l'interaction attractive totale ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ )

<sup>b</sup> $\Delta E_{\text{orb}}$  La contribution orbitale à l'interaction attractive totale ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ )

<sup>c</sup>a' La contribution orbitale à la composante  $\Delta E_{\text{orb}}$

<sup>d</sup>a'' La contribution orbitale à la composante  $\Delta E_{\text{orb}}$

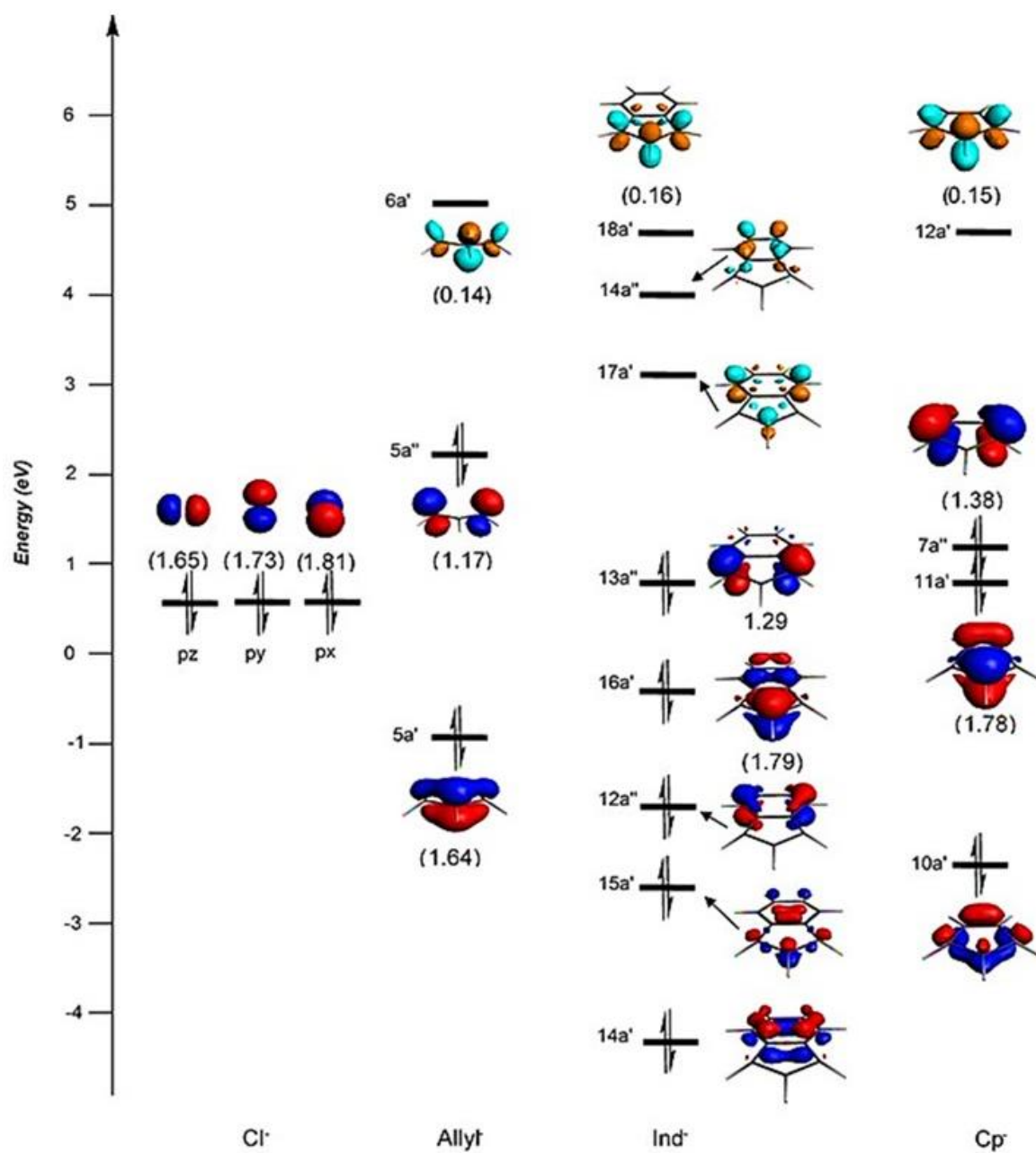
Le Tableau 5 montre que les valeurs de  $\Delta E_{\text{elstat}}$  sont plus importantes que celles de  $\Delta E_{\text{orb}}$  dans tous les complexes, où le  $\Delta E_{\text{elstat}}$  correspond aux deux tiers des contributions de stabilisation à l'énergie d'interaction attractive ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ). Il apparaît que les trois

fragments organiques sont légèrement plus liés de manière covalente au fragment M<sub>2</sub><sup>2+</sup> (M = Ni ou Pd) qu'au chlorure.

Les composantes de symétrie montrent des contributions comparables des interactions a' et a'' dans les complexes étudiés sauf celles pour le chlorure, où les interactions a' représentent le double de celles de a'' comme indiqué dans le Tableau 5.

Il est à noter que les énergies de liaison sont plus importantes dans les composés du nickel que dans ceux du palladium du fait essentiellement de la différence d'électronégativité entre les éléments nickel et palladium. Cependant, la contribution électrostatique est légèrement plus élevée dans les composés du palladium que dans ceux du nickel.

Les calculs de l'orbite de liaison naturelle (NBO) [58, 59] calculent une plage d'occupations 4s (0,35–0,45) et 3d (9,08–9,20) des OAs de nickel qui dépendent du ligand conformément à un don acceptable d'orbitales moléculaires occupées de ligands et forte  $\pi$ -rétrodonation des orbitales 3d dans les  $\pi^*$  vacants des ligands. Les occupations comparables pour 5s (0,34–0,42) de palladium et les occupations 4d (9,16–9,31) sont plus importantes que celles des orbitales 3d de nickel affichant moins de  $\pi$ -rétrodonation.



**Figure 6.** Orbitales frontières (FO) de X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> et indényle. Les populations FO sont données entre parenthèses pour les complexes (X)[(Ind)Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>].

## V. Conclusion :

Cette étude rapporte la structure électronique et l'analyse des liaisons de (X)[(Ind)M<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)] (X = (μ<sup>2</sup>-Cl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Allyl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Cp)<sup>-</sup> et (η<sup>3</sup>-Ind)<sup>-</sup>, M = Ni, Pd et L = CO, PEt<sub>3</sub>). Les différents ligands X adoptent un mode de coordination η<sup>3</sup> avec le fragment M<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Il a été montré que les distances de liaison métal-métal sont faiblement affectées par l'introduction des différents L ou par les X<sup>-</sup>. Considérant les ligands comme formellement monoanioniques, (μ-Cl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Allyl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Cp)<sup>-</sup> et (η<sup>3</sup>-Ind)<sup>-</sup> sont donneurs à quatre électrons. Ainsi, dans tous ces composés, chaque atome M(I) reçoit deux électrons de chacun des ponts (μ-Cl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Allyl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Cp)<sup>-</sup> et (η<sup>3</sup>-Ind)<sup>-</sup> c'est lié à. Ces complexes peuvent être liés à la famille bimétallique dans laquelle les atomes Ni(I) et Pd(I) atteignent le nombre de 16 électrons en créant une seule liaison M(I)-M(I) entre eux corroborée par les indices de liaison de Wiberg.

L'analyse de la structure électronique de tous les complexes étudiés a montré que l'orbitale de liaison métal-métal σ est totalement remplie, tandis que sa contrepartie σ\* est une orbitale vacante anti-liante donnant lieu à une simple liaison.

L'énergie d'interaction a montré que les interactions les plus fortes sont obtenues pour l'allyle suivi par celles du cyclopentadiényle et de l'indényle et enfin par celles du chlorure. L'analyse de la décomposition énergétique montre que les ligands (μ<sup>2</sup>-Cl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Allyl)<sup>-</sup>, (η<sup>3</sup>-Cp)<sup>-</sup> et (η<sup>3</sup>-Ind)<sup>-</sup> sont plus électrostatiquement que covalentement liés au M<sub>2</sub><sup>2+</sup> correspondant aux deux tiers et au tiers de la contribution attractive totale.

Pour les Allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> et Ind<sup>-</sup>, le caractère de donation est plus prononcé que celui de rétrodonation π. L'Allyl<sup>-</sup> correspond au donneur le plus fort, tandis que ces ligands présentent une rétrodonation π similaire dans leurs orbitales π\* vacantes. Cependant, le Cl<sup>-</sup> est le donneur le plus faible sans rétrodonation π.

Cette étude établit qu'il existe une relation isolobale entre l'anion Cl et les anions Allyl, Cp et indényle en fonction des caractéristiques de liaison de l'anion donneur ou accepteur d'électrons.

L'énergie de stabilisation est essentiellement due aux interactions électrostatiques, qui sont plus importantes que celles issues des orbitales du fait de la polarité entre le ligand X<sup>-</sup> chargé négativement et son fragment [(Ind)M<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> chargé positivement.

Référence :

- [1] S. Lin, T. Agapie, *Synlett*. **2011**, 01, 1.
- [2] N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2871.
- [3] R. S. Paton, J. M. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10448.
- [4] P. Zimmermann, C. Limberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4233.
- [5] K. J. Bonney, F. Schoenebeck, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6609.
- [6] Q. Liu, X. Dong, J. Li, J. Xiao, Y. Dong, H. Liu, *ACS Catal.* **2015**, 5, 6111.
- [7] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 155.
- [8] T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 207.
- [9] N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, J. Wu, *Synlett*. **2011**, 13, 1793.
- [10] T. Inatomi, Y. Koga, K. Matsubara, *Molecules*. **2018**, 23, 140.
- [11] N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2871.
- [12] H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 185.
- [13] H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1763.
- [14] A. Kühn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 421.
- [15] H. Werner, A. Kühn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 412.
- [16] H. Werner, H. J. Kraus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 948.
- [17] D. M. Norton, E. A. Mitchell, N. R. Botros, P. G. Jessop, M. C. Baird, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6674.
- [18] M. J. Chalkley, L. M. Guard, N. Hazari, P. Hofmann, D. P. Hruszkewycz, T. J. Schmeier, M. K. Takase, *Organometallics*. **2013**, 32, 4223.
- [19] P. R. Melvin, A. Nova, D. Balcels, W. Dai, N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, H. P. Shah, M. T. Tudge, *ACS Catal.* **2015**, 5, 3680.
- [20] T. Tanase, T. Nomura, T. Fukushima, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4578.
- [21] T. Tanase, T. Nomura, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, C25.
- [22] W. Dai, M. J. Chalkley, G. W. Brudvig, N. Hazari, P. R. Melvin, R. Pokhrel, M. K. Takase, *Organometallics*. **2013**, 32, 5114.
- [23] T. Tanase, T. Fukushima, T. Nomura, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 32.
- [24] C. Sui-Seng, G. D. Enright, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6508.
- [25] R. Vilar, D. M. P. Mingos, C. J. Cardin, *Dalton Trans.* **1996**, 23, 4313.
- [26] F. Proutiere, E. Lyngvi, M. Aufiero, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Organometallics*. **2014**, 33, 6879.
- [27] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics*. **2013**, 32, 2944.
- [28] H. Wang, S. Sun, H. Wang, R. B. King, *New J. Chem.* **2016**, 40, 1521.
- [29] R. Jin, X. Chen, Q. Du, H. Feng, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *RSC Adv.* **2016**, 6, 82661.
- [30] H. Wang, Z. Sun, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Organometallics*. **2010**, 29, 630.
- [31] S. M. Zendaoui, B. Zouchoune, *Polyhedron*. **2013**, 51, 123.
- [32] S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, B. Zouchoune, *ChemistrySelect*. **2016**, 1, 940.
- [33] B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **2018**, 858, 47.
- [34] S. Drideh, B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, *Theor. Chem. Acc.* **2018**, 137, 99.
- [35] H. Nemdili, B. Zouchoune, M. S. Zendaoui, A. Ferhati, *Polyhedron*. **2019**, 160, 219.
- [36] H. Korichi, F. Zouchoune, S. M. Zendaoui, B. Zouchoune, J. Y. Saillard, *Organometallics*. **2010**, 29, 1693.
- [37] M. Merzoug, B. Zouchoune, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 770, 69.
- [38] N. Bensalem, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2016**, 27, 1781.
- [39] N. Naili, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2018**, 29, 725.
- [40] ADF2016, SCM, Theoretical chemistry. *Vrije Universiteit, Amsterdam*. **2016**.
- [41] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. J. C. P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
- [42] G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.

- [43] C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. T. Te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.  
[44] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1.  
[45] G. T. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.  
[46] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.  
[47] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524.  
[48] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.  
[49] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.  
[50] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406.  
[51] O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729.  
[52] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.  
[53] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.  
[54] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.  
[55] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9005.  
[56] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6937.  
[57] K. B. Wiberg, *Tetrahedron.* **1968**, *24*, 1083.  
[58] F. Weinhold, C. R. Landis, Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. *Cambridge University Press.* **2005**.  
[59] F. Weinhold, E. D. Glendening, NBO 5.0 program manual: natural bond orbital analysis programs. *Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison.* **2001**, WI 53706.  
[60] B. Zouchoune, A. Saiad, *Inorganica Chim. Acta.* **2018**, *473*, 204.  
[61] B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2018**, *29*, 937.  
[62] S. Fadli, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2017**, *28*, 985.  
[63] A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2019**, *30*, 1.  
[64] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1843.  
[65] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3327.  
[66] R. G. Holloway, B. R. Penfold, R. Colton, M. J. McCormick, *J. Chem. Soc., Chem. comm.* **1976**, *12*, 485.  
[67] M. L. Kullberg, F. R. Lemke, D. R. Powell, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3589.  
[68] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.  
[69] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755.  
[70] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558.

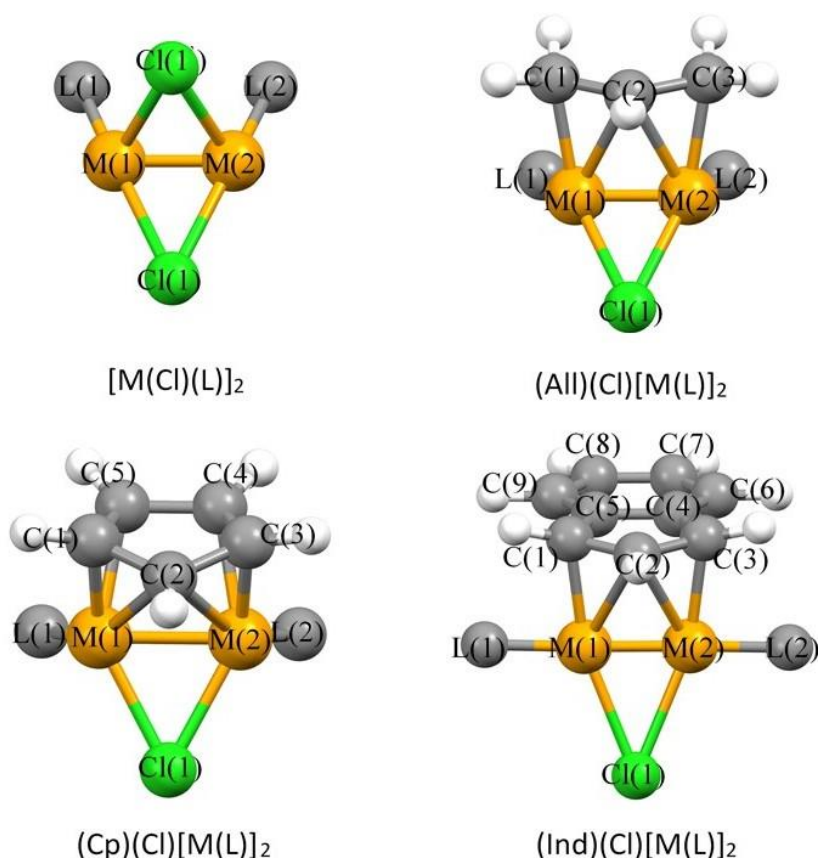
# Chapitre III

## I. Introduction :

La découverte d'une quadruple liaison entre deux cations rhénium [1-3] a ouvert de nouvelles voies et de nombreuses opportunités aux chercheurs pour développer la chimie organométallique des complexes polynucléaires. Jusqu'à présent, une myriade de ces types de complexes contenant des liaisons multiples métal-métal ont été synthétisés et caractérisés, y compris le premier exemple isolé de complexe de liaison quintuple Cr-Cr par Power et ses collaborateurs [4]. De plus, la première rangée de métaux de transition a été utilisée récemment comme complexes centraux bimétalliques dans divers catalyseurs et précatalyseurs, comme pour les systèmes riches en électrons Co<sub>2</sub> [5,6] et Ni<sub>2</sub> [7,8] affichant un faible ordre de liaison pour le cation métallique M (I), cependant, une liaison multiple pour le fragment Cr<sub>2</sub> existe avec dix électrons stockés entre les deux Cr en tant qu'élément d<sub>4</sub> présentant une réactivité élevée [9-27].

Cependant, de nombreux complexes homo- et hétéro-bimétalliques ont été isolés et caractérisés par diffraction des rayons X qui sont stabilisés par des ligands pontants contenant des paires non liantes de l'atome d'azote (bis-diisopropylphénylformamidinate, 2,2'-dipyridylamide, 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène, pyranopterindithiolène, 1,3-P,N-ligands, 1,3-dimesitylimidazolium-2-dithiocarboxylate, 1,3-P,N-ligands, et bien d'autres) [28 -42]. De plus, peu de composés impliquent des ligands contenant des électrons  $\pi$  non localisés (allyle, cyclopentadiényle ou indényle) comme ligands de pontage, entre les métaux de transition de 1<sup>ère</sup> rangée [30, 43-46]. Nous avons rapporté récemment que ces ligands pontants peuvent avoir des propriétés d'interaction similaires en mode de coordination  $\eta^3$ - et peuvent être considérés comme isolobal [47]. L'objectif principal de cette recherche concerne une étude de la coordination des métaux de chrome et de fer dans les complexes homo-bimétalliques des types (X)[M<sub>2</sub>Cl](L)<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Ind = Indényle, Cp = Cyclopentadiényle, All = allyle et L= CO, PEt<sub>3</sub>) et un établissement de la corrélation entre la distance de liaison et l'ordre de liaison en utilisant les indices de liaison de Wiberg (WBI) [48], et l'ordre de liaison de Mayer (MBO) [49] et la localisation des orbitales metal-metal. Comme on le sait, la liaison métal-métal dépend du nombre d'électrons de valence métalliques (EVM) autour des métaux. Ce nombre est corrélé au mode de coordination des ligands pontants, que nous avons tenté d'explorer dans le cadre de cette étude théorique. Afin d'explorer et de comprendre la structure électronique, les propriétés de liaison et la stabilité chimique des complexes binucléaires susmentionnés (schéma 1), nous

fournissons une rationalisation complète de leur liaison au moyen d'une analyse théorique DFT utilisant l'approximation du gradient généralisé (BP86) et les niveaux hybrides B3LYP\* et supporté par la décomposition de l'énergie (EDA) [50-52] exploitant les capacités de donation- $\sigma$  (L→M) et de rétrodonation- $\pi$  (L←M) des ligand en interaction [53, 54]. Il a été prouvé que ces fonctionnelles reproduisent les données expérimentales disponibles et étudient les propriétés électroniques des complexes de métaux de transition mono- et dinucléaires apparentés [55-70].



**Schéma 1.** Numérotation atomique utilisée sur l'ensemble du manuscrit pour les complexes [M(Cl)(L)]<sub>2</sub>, (All)(Cl)[M(L)]<sub>2</sub>, (Cp)(Cl)[M(L)]<sub>2</sub> et (Ind)(Cl)[M(L)]<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Ind = Indényle et L= CO, PEt<sub>3</sub>) adoptés tout au long du chapitre

## II. Détails de calcul :

Le programme ADF 2021 [71] développé par Baerends et ses collègues a été utilisé pour les calculs allyliques. [72-76]. Basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de densité locale (LDA) appliquée pour traiter la corrélation électronique en utilisant la fonctionnelle de Vosko-Wilk-Nusair (WVN) [77]. L'approximation généralisée

du gradient BP86[78-81] et la fonctionnelle de type hybride B3LYP\* [82] qui contient moins de contribution Hartree-Fock (réduction du mélange d'échange exact à 15%) que dans B3LYP (20%) [83,84] ont été utilisées pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par une base orbitale triple- $\zeta$  de type Slater (STO) pour H 1s, C 2s et 2p, O 2s et 2p augmentée d'une polarisation single- $\zeta$  3d pour les atomes C et O et d'une polarisation 2p polarisation single- $\zeta$  pour les atomes H. Une base orbitale triple- $\zeta$  de type Slater pour P 3s et 3p et pour Cl 3s et 3p augmentée d'une polarisation 3d single- $\zeta$  pour les atomes P et Cl. Un ensemble de base triple- $\zeta$  STO a été utilisé pour les Cr et Fe 3d et 4s augmenté d'une fonction de polarisation single- $\zeta$  4p pour les métaux de transition Cr et Fe. Des optimisations géométriques complètes ont été réalisées à l'aide de la méthode du gradient analytique mise en œuvre par Versluis et Ziegler. [85] Des calculs de fréquence vibratoire ont été effectués sur toutes les géométries optimisées pour vérifier que ces structures sont de véritables minima sur la surface d'énergie potentielle (PES). [86,87] Les représentations des orbitales et des structures moléculaires ont été faites en utilisant l'ADF-GUI. [71] Les indices obligataires basés sur la population naturelle et de Wiberg (NPA et WBI, respectivement) [48] ont été obtenus à partir de calculs mis en œuvre dans le programme NBO 6.0 [88,89].

### **III. Résultats et discussion :**

#### **III. 1. Complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp et Ind) :**

Des optimisations de géométrie ont été effectuées sur les complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl](L)<sub>2</sub> (L = CO, PEt<sub>3</sub>) de C<sub>s</sub> symétrie donnant lieu à de structures vraies minimas à l'exception de celle de l'état singulier de (Cl)[M<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui est caractérisé par une grande fréquence imaginaire de -115 cm<sup>-1</sup>, ainsi ce abaissement de symétrie donne une structure vraie minima. Les structures obtenues sont représentées dans les Figures 1 et 2 et leurs données de calculs sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. Pour chaque cas des complexes de CO, les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP\* ont donné l'état triplet des structures élevé en énergie que les singulets tel qu'élucide l'énergie relative totale de liaison ( $\Delta E$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) représentant les mêmes tendances d'ordre de stabilité entre les isomères. Les petites séparations d'énergies  $\Delta E_{S/T}$  et  $\Delta G_{S/T}$  sont en accord avec le petit écart HOMO-LUMO BP86 (Tableau 1) variant de 0.40 à 0.84 eV. En effet, les structures singulets ont été trouvé 4.8 et

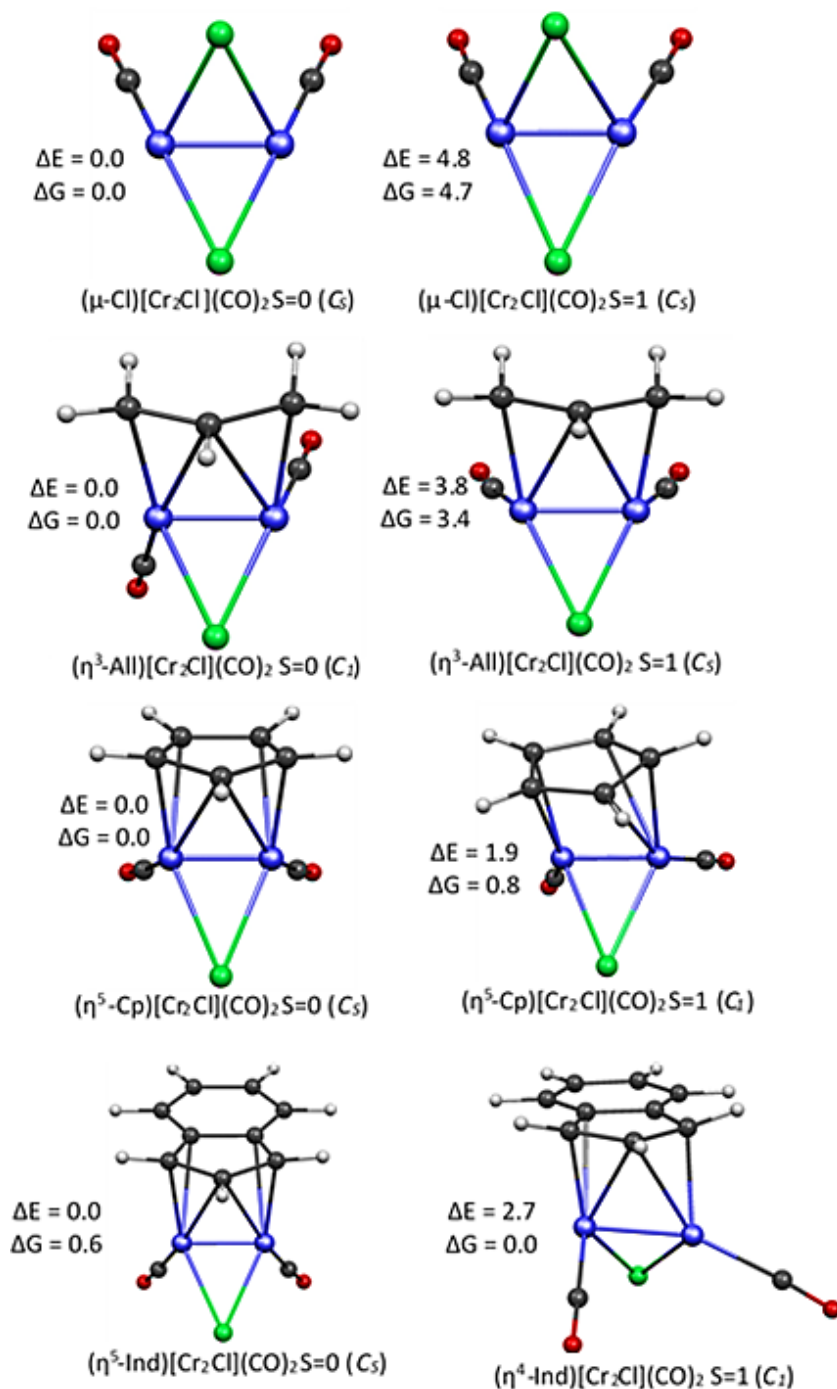
3.8 kcal/mol (BP86) ou 4.7 et 3.4 kcal/mol (B3LYP\*) en dessous des structure triplets pour (All)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub>, respectivement. Semblablement, les structures singulets (Cp)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (Ind)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> correspondent aux minimums globaux sont légèrement plus stable que les uns de triplet. Les distances de liaison Cr-Cr pour les complexes carbonyle se trouvent dans un intervalle étroit de 1.844-1.879 Å, qui ne sont pas radicalement influencés par le changement des ligands pontants X. Ces distances de liaison sont bien comparables à celles caractérisées expérimentalement [90-95].

En ce qui concerne les complexes carbonylés, la courte distance de liaison Cr-Cr calculée allant de 1.844 Å dans (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl(CO)<sub>2</sub>] à 1.879 Å dans (Ind)[Cr<sub>2</sub>Cl(CO)<sub>2</sub>] ce qui prédit des multiples liaisons à l'égard de WIB et MBO d'environ 3 comme présenté dans le Tableau 1. Ce relativement bas ordre de liaison pourrait s'expliquer par les OMs dessinées dans la Figure 3, montrant l'existence d'une  $\sigma$  et deux  $\pi$  orbitales liantes occupées de type-d et leurs homologues vacantes anti liantes, tandis que les orbitales de type-d restantes sont fortement combinées en phase avec celles des carbonyles. Le mode de coordination  $\eta^5$  de tous les deux Cp<sup>-</sup> et Ind<sup>-</sup> envers la moitié Cr<sub>2</sub><sup>2+</sup> au lieu de  $\eta^3$  tel qu'obtenu pour les complexes apparentés [47] empêche une haute Cr-Cr liaison ce qui favorise le recouvrement metal-X et metal-L donnant lieux aux espèces 24-EVM isoélectroniques à celles rapportées dans la littérature. [96, 97] Il convient de mentionner l'importance des électrons de valence métalliques (EVM) pour comprendre la réactivité des complexes organométalliques basée sur l'approximation des orbitales fragments. [98]

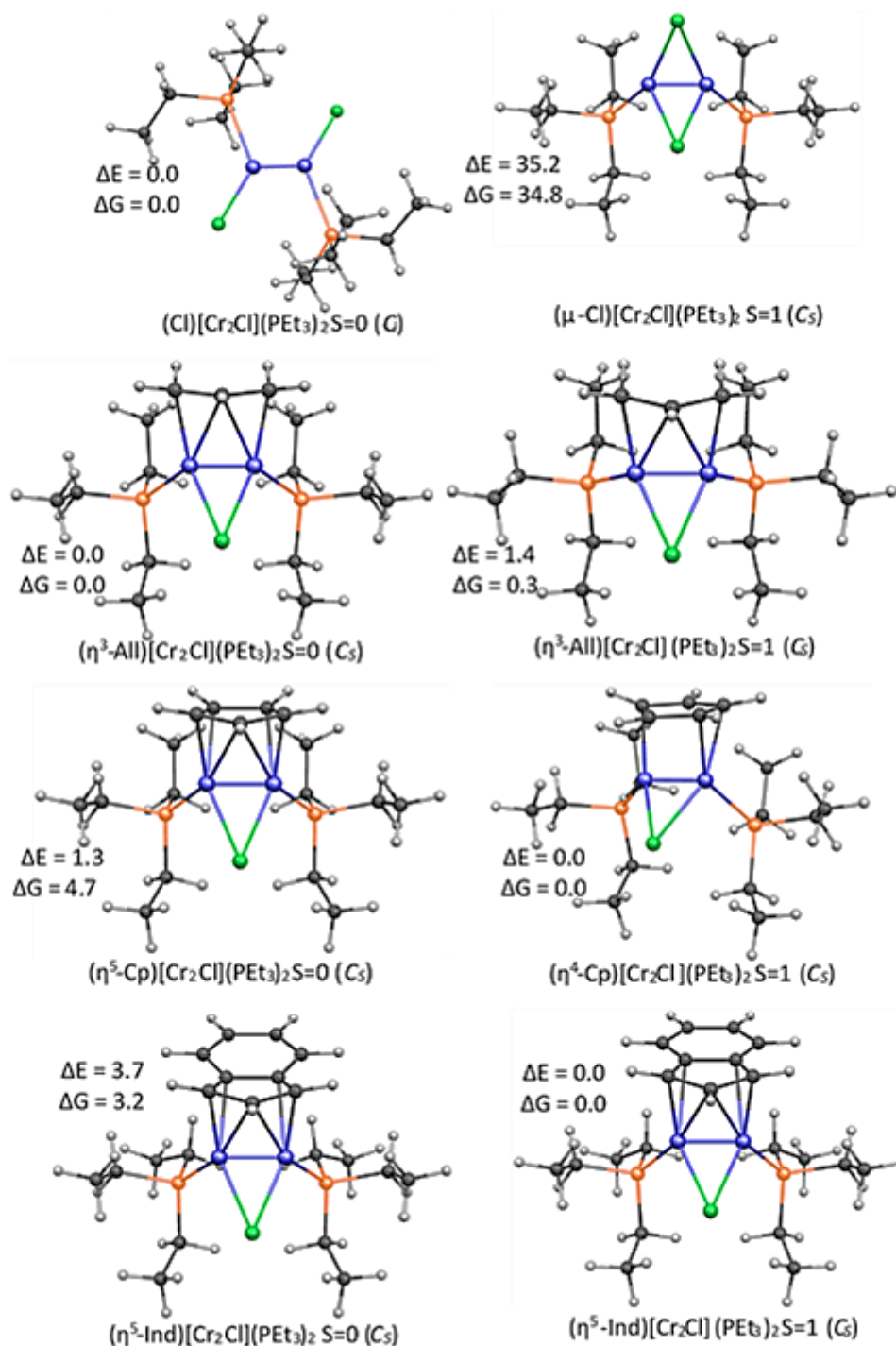
Toutefois, les complexes de triéthylphosphine (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> donne la structure singulet comme minimum global situé largement bas en énergie que son homologue de l'état triplet séparé par une énergie relative ( $\Delta E$ ) de 35.2 (BP86) ou 32.4 kcal/mol (B3LYP\*). Cette large séparation  $\Delta E_{S/T}$  est en accord avec le large gap HOMO-LUMO de 1.43 (BP86) ou 2.62 eV (B3LYP\*). Une courte distance de liaison Cr-Cr de 1,678 (BP86) ou 1,662 Å (B3LYP\*) comparée à celle de (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> de 1,844 (BP86) ou 1,829 Å (B3LYP\*) prédit un multiple métal- liaison métallique et comparables à celles trouvées dans les complexes de dimères de chrome [99-102] et celles calculées précédemment pour les complexes apparentés [14]. La structure singulet (Allyl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est obtenue comme minimum global malgré les différences d'énergie  $\Delta E$  et  $\Delta G$  par rapport à la structure triplet, comme indiqué dans le tableau 2 et la figure 2. Pour cette structure, la distance de liaison Cr-Cr de 1,732 (BP86) ou 1,700 Å (B3LYP\*) reste courte et correspond bien aux WBI et MBO de

3,89 et 4,22, respectivement, et les cinq liaisons métal-métal occupées en plus des cinq liaisons antiliantes. Les MO esquissés dans le diagramme de la figure 2 indiquent la présence d'une quintuple liaison Cr-Cr. À l'inverse de (Allyl)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub>, les structures triplet (Cp)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Ind)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont prédites être les minimums globaux situés respectivement à 1,3 et 3,7 (BP) ou 1,1 et 2,4 (B3LYP\*) légèrement en dessous de leurs homologues singulets. Les structures singulets (Cp)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Ind)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> présentent des gaps HOMO-LUMO plus ou moins modérés de 0,76 et 0,45 eV (BP86) ou grands de 2,07 et 1,69 eV (B3LYP\*), respectivement.

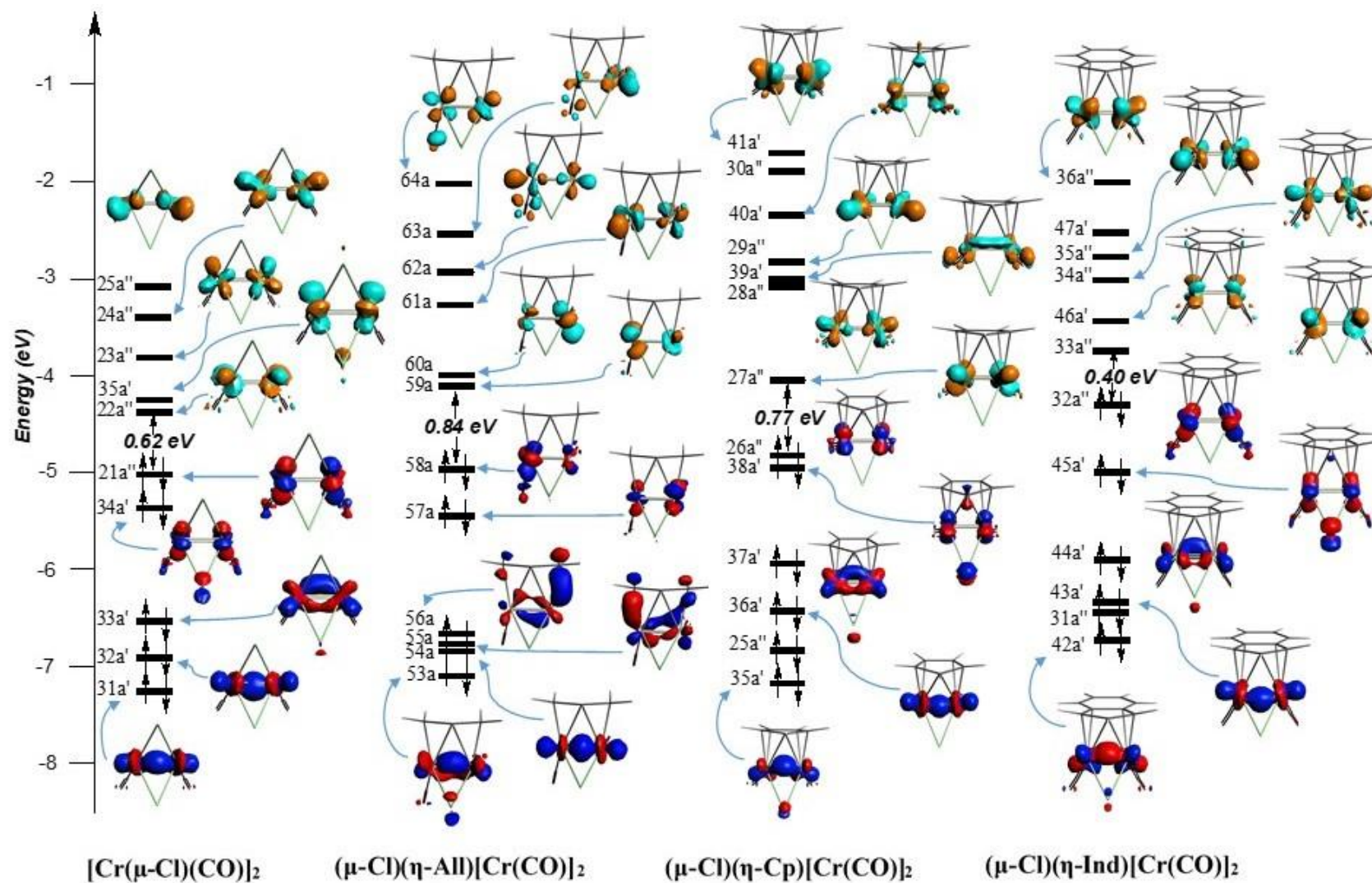
Le diagramme des OMs de Kohn-Sham présenté dans les Figure 3 et 4, indique la présence d'une liaison quintuple entre les deux centres de chrome(I) dans (Allyl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> caractérisés par la configuration électronique  $\sigma^2\pi_1^2\pi_2^2\delta_1^2\delta_2^2\delta^*0\delta^*0\pi^*0\sigma^*0$  donnant lieu à un comptage de 16-EVM des deux cations Cr(I). Cette configuration électronique correspond à l'occupation des orbitales métal-métal liante (HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 et HOMO-4) et leurs homologues antiliantes vacantes comme montré dans la Figure 4, donnant lieu aux liaisons  $\sigma + 2\pi + 2\delta$ . la distance de liaison assume une élongation de 1.678 à 1.770 Å et de 1.732 à 1.853 Å dans les structures triplets de (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Allyl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> cohérent avec une quadruple liaison caractérisé par une configuration électronique de  $\sigma^2\pi_1^2\pi_2^2\delta_1^2\delta_2^1\delta_1^*1\delta_2^*0\pi^*0\sigma^*0$  correspond à une  $\sigma$ , deux  $\pi$  et deux demi liaison  $\delta$  conduisant à un comptage de 15-EVM de chaque cation de chrome. Les deux électrons célibataires sont localisés sur les deux cation Cr en accord avec la densité de spin de 0.96 Tableau 2 et illustrer dans la Figure 5. Pour les complexes (Cp)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Ind)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, on peut remarquer une nette augmentation des distances de liaison Cr-Cr conduisant à une diminution des WBI et MBO comme rassemblé dans le tableau 2, correspondant bien à la baisse de l'ordre formel des liens de 5 à 3 corrélé à une compétition entre les liens métal-métal et métal-X. De plus, le fort mélange des MO carbonyles dans les orbitales métalliques réduit l'ordre des liaisons métal-métal et favorise les interactions M-CO et M-X.



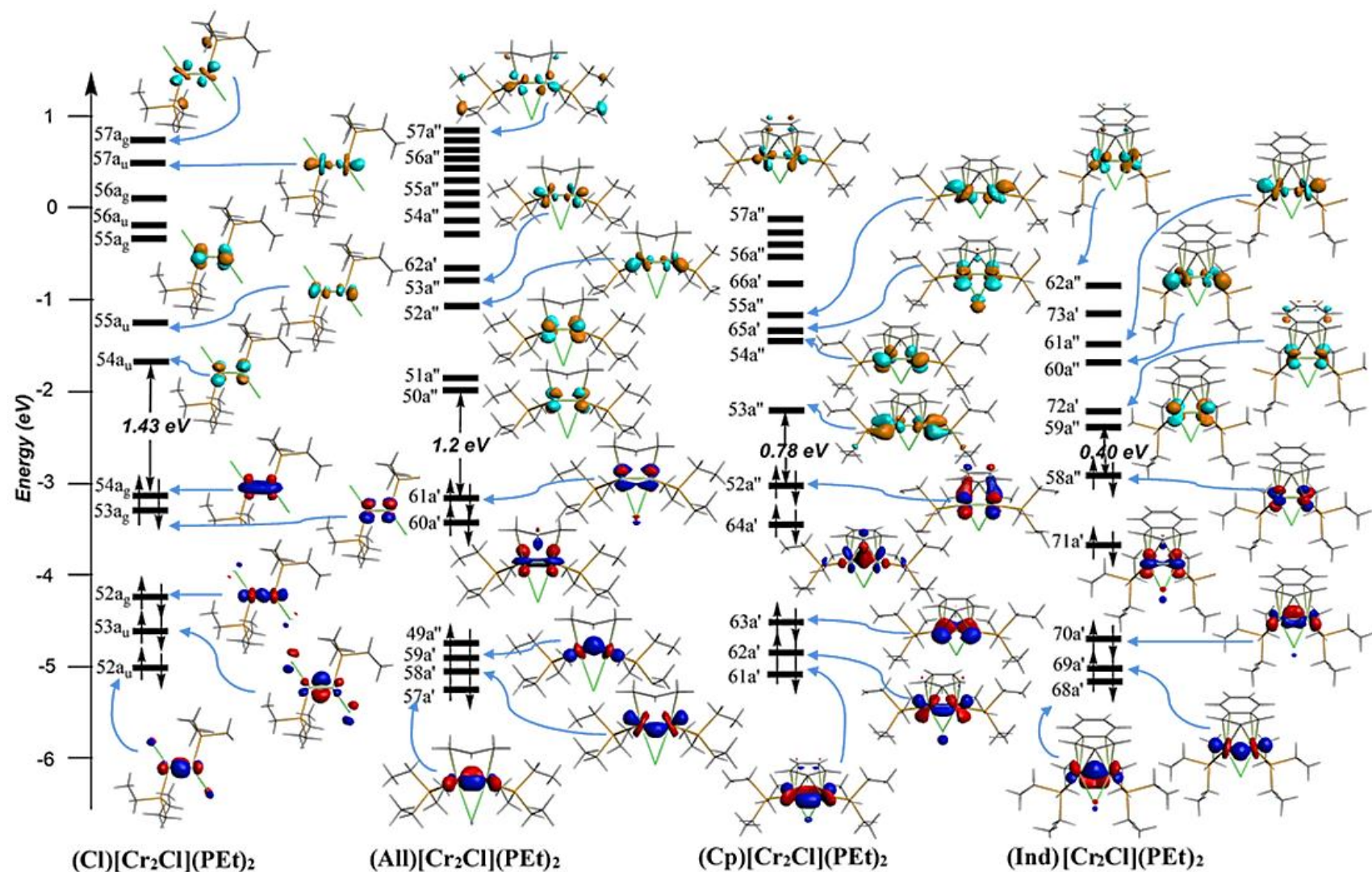
**Figure 1.** Structures optimisées des complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp, Ind) dans des symétries C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub>. L'énergie relative  $\Delta E$  et l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



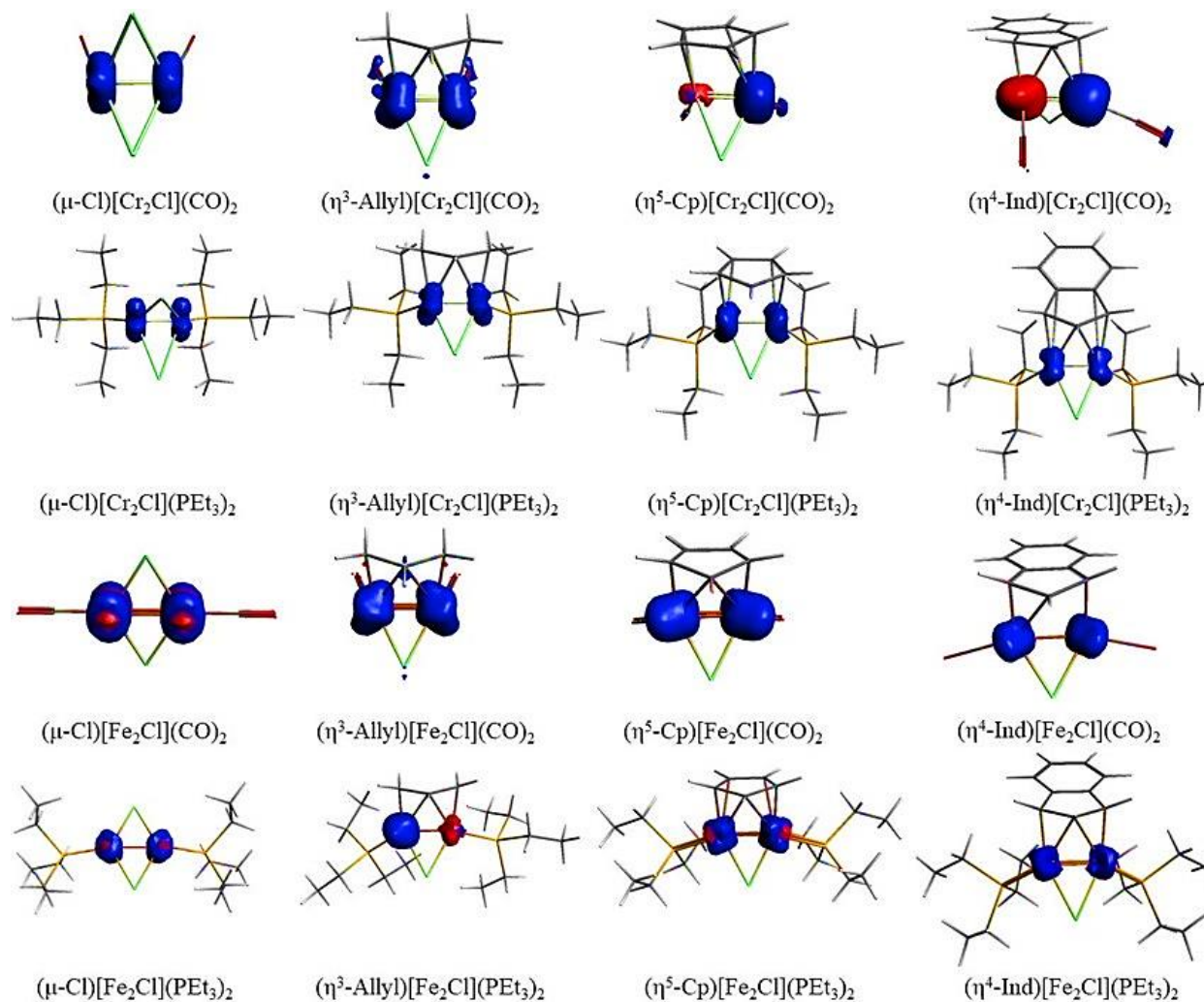
**Figure 2.** Structures optimisées des complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp, Ind) dans des symétries C<sub>s</sub>, C<sub>i</sub> et C<sub>i</sub>. L'énergie relative ΔE et l'énergie libre de Gibbs ΔG sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



**Figure 3.** Diagramme d'OM de Kohn-Sham BP86 pour les complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>) de l'état singlet de symétries C<sub>s</sub> ou C<sub>1</sub>. Les valeurs de contour des OMs sont de ±0,06 (e/bohr<sup>3</sup>).



**Figure 4.** Diagramme d'OM de Kohn-Sham BP86 pour les complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>) de l'état singlet de symétries C<sub>s</sub>, C<sub>i</sub> ou C<sub>1</sub>. Les valeurs de contour des OM sont de ±0,06 (e/bohr<sup>3</sup>).



**Figure 5.** Densité de spin des complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (X)[M<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, X = Cl<sup>-</sup>, allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>) dans les symétries C<sub>s</sub> and C<sub>1</sub>.

**Tableau 1.** Données calculées sélectionnées pour les complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>), utilisant BP86. Valeurs en parenthèses sont de B3LYP\*.

Complexes	(Cl)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>		(All)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>		(Cp)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>		(Ind)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	
	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>i</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)
Gap HO-LU (eV)	0.64 (2.25)	-	0.84 (2.29)	-	0.74 (2.03)	-	0.84 (1.89)	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol) (BP)	0.0 (0.0)	4.8 (8.3)	0.0 (0.0)	3.8 (6.4)	0.0 (0.0)	1.9 (4.1)	0.0 (0.0)	2.7 (3.7)
ΔG <sub>S/T</sub> (Kcal/mol)	0.0	4.7	0.0	3.4	0.0	0.8	0.6	0.0
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	52.78	58.47	63.03	44.08	47.27	46.34	42.18	23.98
M(1)-M(2)	1.844 (1.829)	1.869 (1.862)	1.845 (1.853)	1.861 (1.834)	1.846 (1.846)	1.875 (1.830)	1.879 (1.860)	2.207 (1.906)
M(1)-C(1)	-	-	2.107	2.083	2.091	2.254	2.113	2.069
M(1)-C(2)	-	-	2.374	2.306	2.470	2.612	2.456	2.368
M(1)-C(5)	-	-	-	-	2.270	2.165	2.457	2.462
M(2)-C(2)	-	-	2.340	2.306	2.470	2.525	2.456	2.429
M(2)-C(3)	-	-	2.099	2.083	2.091	2.153	2.113	2.174
M(2)-C(4)	-	-	-	-	2.270	2.534	2.457	2.915
M(1)-Cl(1)	2.344	2.369	2.454	2.392	2.437	2.429	2.403	2.314
M(2)-Cl(1)	2.344	2.369	2.374	2.392	2.437	2.421	2.403	2.473
M(1)-Cl(1')	2.372	2.361	-	-	-	-	-	-
M(2)-Cl(1')	2.372	2.361	-	-	-	-	-	-
M(1)-L(1)	1.866	1.887	1.895	1.923	1.895	1.866	1.884	1.858
M(2)-L(2)	1.866	1.887	1.876	1.923	1.895	1.945	1.884	2.037
Densité de spin M(1)	-	0.9460	-	0.8481	-	0.8926	-	-0.5584
Densité de spin M(2)	-	0.9460	-	0.8481	-	0.8926	-	2.2124
Mayer BO M(1)-M(2)	2.822	3.064	3.012	3.176	3.033	2.971	2.763	2.628
WBI M(1)-M(2)	2.7357	2.9344	2.6984	2.8197	2.6797	2.4650	2.3565	1.1016
Charge moyenne M	0.4508	0.4278	0.3804	0.6018	0.3051	0.3240	0.2955	0.4921

**Tableau 2.** Données calculées sélectionnées pour les complexes (X)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>), utilisant BP86. Valeurs en parenthèses sont de B3LYP\*.

Complexes	(Cl)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(All)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Cp)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Ind)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	(C <sub>i</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)
Gap HO-LU (eV)	1.43 (2.62)	-	1.02 (2.21)	-	0.76 (2.07)	-	0.45 (1.69)	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol) (BP)	0.0 (0.0)	35.2 (32.4)	0.0 (6.8)	1.4 (0.0)	1.3 (1.1)	0.0 (0.0)	3.7 (2.4)	0.0 (0.0)
ΔG <sub>S,T</sub> (Kcal/mol)	0.0	34.8	0.0	0.3	4.7	0.0	3.2	0.0
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	19.01	-11.24	-30.87	2.26	-18.63	23.25	-7.91	-23.99
M(1)-M(2)	1.678 (1.662)	1.770 (1.739)	1.732 (1.700)	1.853 (1.828)	1.829 (1.823)	1.846 (1.835)	1.862 (1.886)	1.874 (1.873)
M(1)-C(1)	-	-	2.082	2.056	2.035	2.104	2.020	2.074
M(1)-C(2)	-	-	2.305	2.253	2.417	2.433	2.373	2.408
M(1)-C(5)	-	-	-	-	2.192	2.337	2.322	2.381
M(2)-C(2)	-	-	2.305	2.253	2.417	2.433	2.373	2.408
M(2)-C(3)	-	-	2.082	2.056	2.035	2.104	2.020	2.074
M(2)-C(4)	-	-	-	-	2.192	2.337	2.322	2.408
M(1)-Cl(1)	3.550	2.400	2.530	2.418	2.474	2.489	2.436	2.466
M(2)-Cl(1)	2.260	2.400	2.530	2.418	2.474	2.489	2.436	2.466
M(1)-Cl(1')	2.264	2.527	-	-	-	-	-	-
M(2)-Cl(1')	3.559	2.527	-	-	-	-	-	-
M(1)-L(1)	2.407	2.400	2.461	2.417	2.389	2.377	2.380	2.387
M(2)-L(2)	2.414	2.400	2.461	2.417	2.389	2.377	2.380	2.387
Densité de spin M(1)	-	0.96	-	0.96	-	0.9213	-	0.9298
Densité de spin M(2)	-	0.96	-	0.96	-	0.9394	-	0.9303
Mayer BO M(1)-M(2)	4.512	3.748	4.225	3.212	3.390	3.144	2.961	3.282
WBI M(1)-M(2)	4.3795	3.5549	3.8885	2.9653	3.0425	2.5367	2.9202	2.8112
Charge moyenne M	0.26823	0.37869	0.41205	0.3649	0.25328	0.2536	0.25321	0.25898

### III. 2. Complexes (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp et Ind) :

Pour les complexes Fe(I), les optimisations de géométrie ont données les structures triplet minimum globale quel que soit les ligands L ou X suggérant des espèces paramagnétiques, comme le montre les Tableaux 3 et 4 et les Figures 6 et 7 et comparables aux complexes apparentés, comme indiqué dans la littérature. [103,104] En effet, les complexes (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> de l'état triplet ont été trouvés en dessous de ceux du singulets de 14.8, 10.3, 22.8 et 25.3 (BP86) ou 17.2, 22.6, 47.1 et 43.2 kcal/mol (B3LYP\*) pour les ligands X = Cl, All, Cp et Ind, respectivement. Le remplacement du ligand CO auxiliaire par PEt<sub>3</sub> conserve le même ordre de stabilité, c'est-à-dire, l'état fondamental triplet reste interchangeable dont les structures correspondantes sont plus stables que leurs homologues de l'état singulet de 15.4, 9.9, 31.5 et 36.6 (BP86) ou 34.5, 27.2, 13.1 et 30.4 kcal/mol (B3LYP\*) pour les ligands X = Cl, All, Cp et Ind, respectivement. Notamment, les distances de liaison Fe-Fe sont dans la rangée 1.99-2.24 Å pour les complexes de carbonyle, mais en remplaçant CO par PEt<sub>3</sub>, les distances de liaison sont légèrement allongées se trouvant dans la rangée 2.06-2.37 Å, qui sont comparables à ceux observés dans Fe<sub>2</sub>Cl(py<sub>3</sub>tren) de 2.286 Å [105] et ceux synthétisés et cristallisé par Purdum et ces collaborateurs. [106]

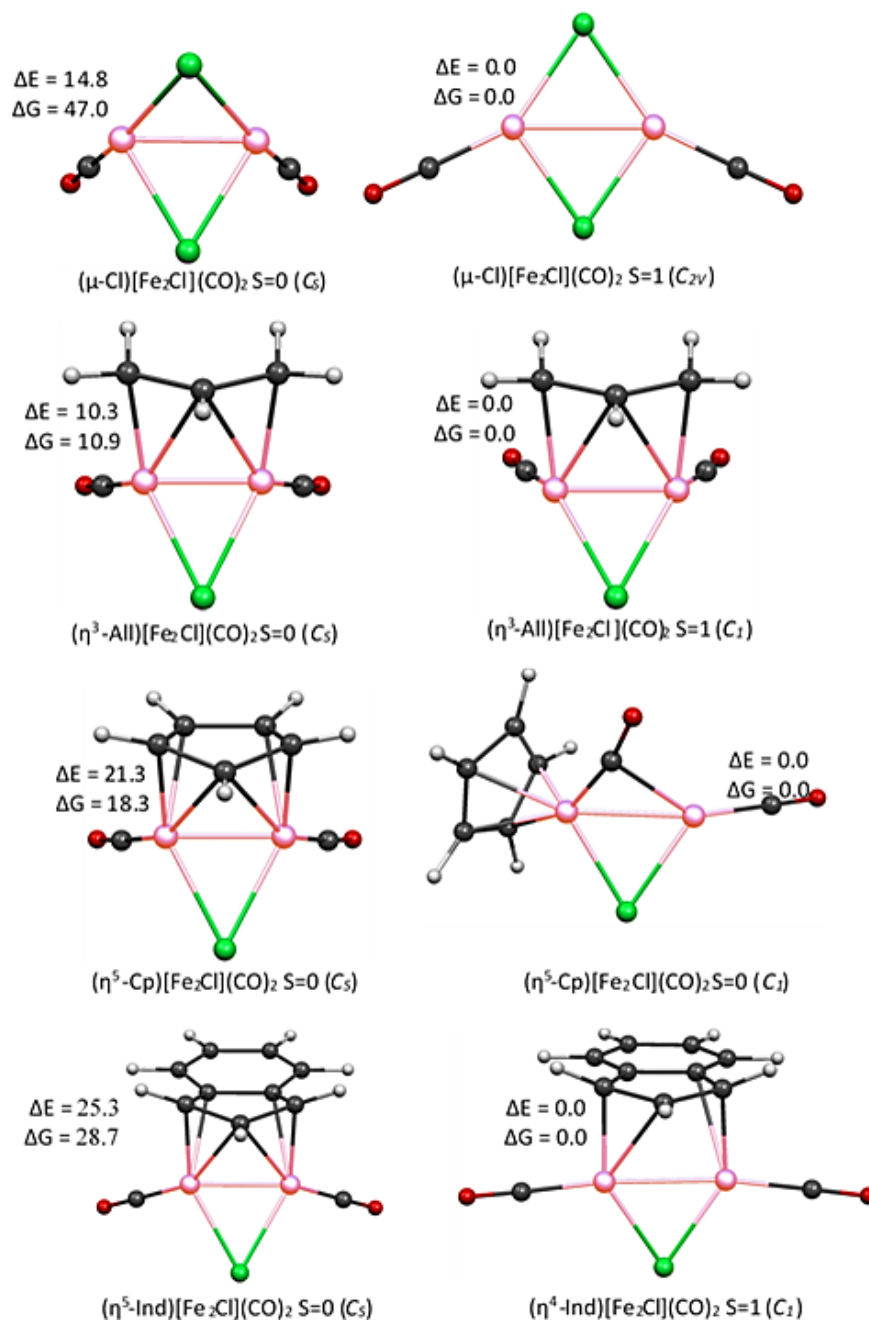
Avant d'analyser la structure électronique et les liaisons pour les espèces triplet des carbonyles et triéthylphosphines, nous avons d'abord traité les structures moléculaires et électroniques de celles des singulets. Effectivement, les structures singulets présentant des petits écarts HOMO-LUMO se trouvent moins stables que les triplets comme discuté ci-dessus.

Concernant les complexes de CO et PEt<sub>3</sub>, les plus courtes distances Fe-Fe de 1.989 et 2.066 Å se rencontrent dans les structures singulets (All)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> et (All)[Fe<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivement ; pour ces deux structures, les valeurs de WIB et MBO d'environ 2, peuvent prédire un ordre de liaison formel supérieur à 2 (Tableaux 3 et 4). Donc, afin d'avoir un aperçu plus approfondi de la liaison Fe-Fe, les orbitales moléculaires présentées dans les Figures 8 et 9 sont exploitées, qui montre trois orbitales liantes occupées du type-d et leurs homologues antiliantes vacantes ; proposant un ordre de liaison de 3. En effet, pour (All)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> and (All)[Fe<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec comptage d'électrons 26-EVM, le diagramme des OMs de Kohn-Sham de structure singulet révélé clairement la présence d'un orbitale  $\sigma$  et deux orbitales  $\pi$  métal-métal de type-d donnant lieu au liaison triple entre les deux cations fer(I) correspondant à la configuration électronique

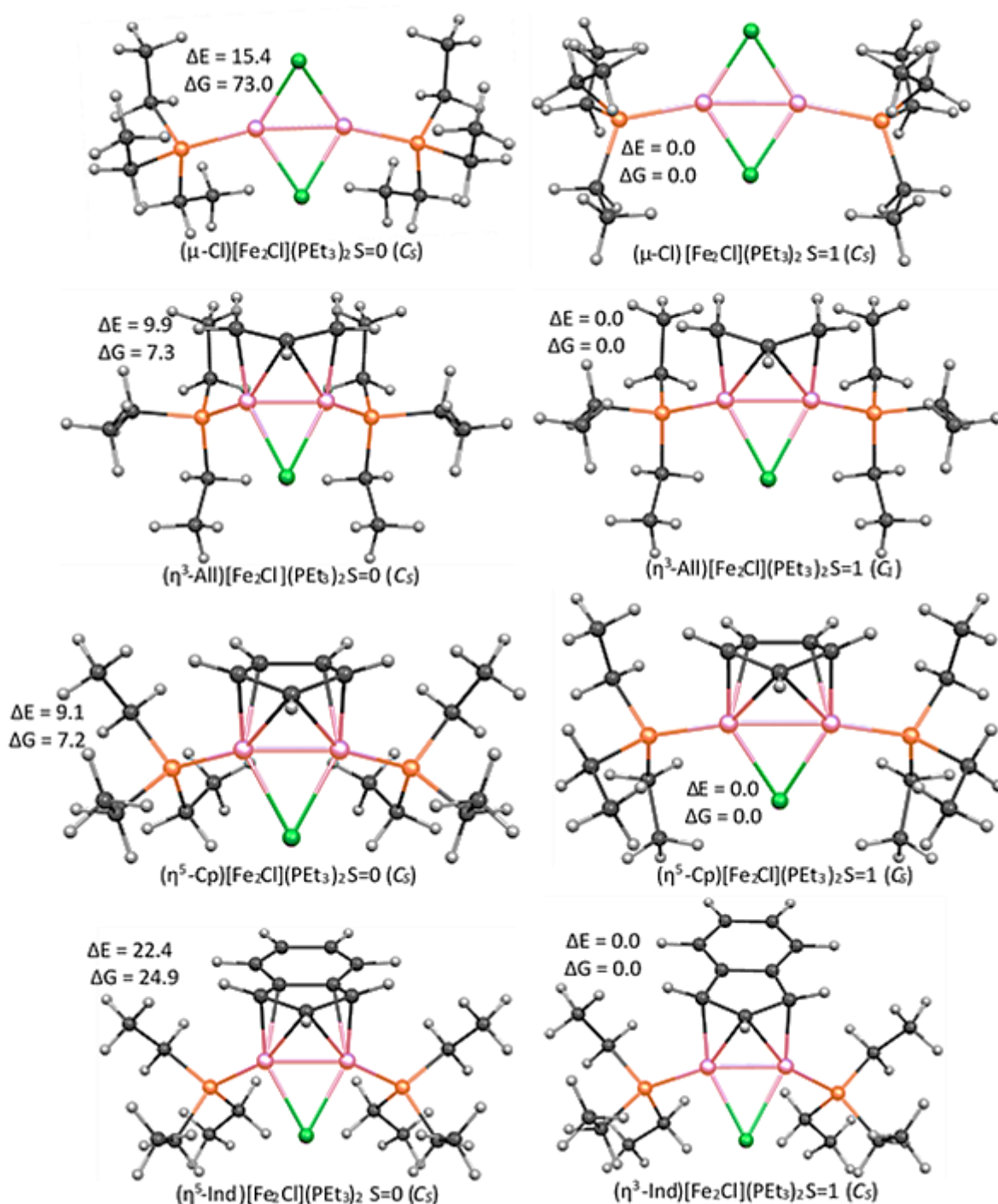
$\sigma^2\pi_1^2\pi_2^2\delta_1^2\delta_1^*2\pi_1^*0\pi_2^*\delta_2^0\sigma^*0$ , où chaque cation Fe(I) acquiert le comptage 16-EVM. Cet ordre de liaison formel de 3 est comparable à celle trouvée pour les complexes de dimères de fer [44] et à celle obtenue par calculs DFT pour les complexes fer-carbonyle. [107] D'une manière différente, les complexes de Cp et Ind l'ordre formel de liaison baisse à 2 en ce qui concerne les valeurs de WIB et MBO dans la rangée 1.15-1.30 correspond bien à la configuration électronique de  $\sigma^2\pi_1^2\delta_1^2\delta_1^*2\pi^*0\delta_2^*0\sigma^*0$ . Cet ordre de liaison relativement faible est compatible avec le mode de coordination  $\eta^5$ - élevé entre chaque cation Fe(I) et le ligand Cp ou Ind. Cela, pour les complexes (Cp)[Fe<sub>2</sub>Cl](L<sub>2</sub>) et (Ind)[Fe<sub>2</sub>Cl](L)<sub>2</sub>; la coordination élevée de  $\eta^5$ - est préférée à la haute liaison Fe-Fe au sein de ces complexes de configuration 28-EVM. Ainsi, pour les complexes de cyclopentadiényl et d'indényl chaque cation Fe(I) pourrait être considéré comme ayant un comptage de 16-EVM.

Pour tous les complexes de carbonyle, le passage de l'état singulet au triplet consiste en le dépeuplement de l'HOMO de type  $\delta$  et le peuplement de la LUMO de type  $\sigma$  chacun par un électron. Cette transition électronique provoque des modifications de paramètres géométriques consistant en des allongements Fe-Fe considérables de 2.242, 1.989, 2.174, et 2.251 (BP86) ou 2.293, 1.967, 2.161, et 2.173 Å (B3LYP\*) à 2.714, 2.139, 2.450 et 2.551 (BP86) ou 2.639, 2.146, 2.529, et 2.753 Å (B3LYP\*). Les grandes distances Fe-Fe dans les structures triplet sont en accord avec les WIB et MBO calculés dans la rangée 0.4-1.1 proposant une seule liaison métal-métal. Toutefois, pour les complexes de PEt<sub>3</sub>, le passage de l'état singulet à l'état triplet a un impact relativement faible sur la distance de liaison Fe-Fe, en relation avec le dépeuplement des HOMO de type  $\pi$  et de la population des LUMO de type  $\delta$  chacun par un électron.

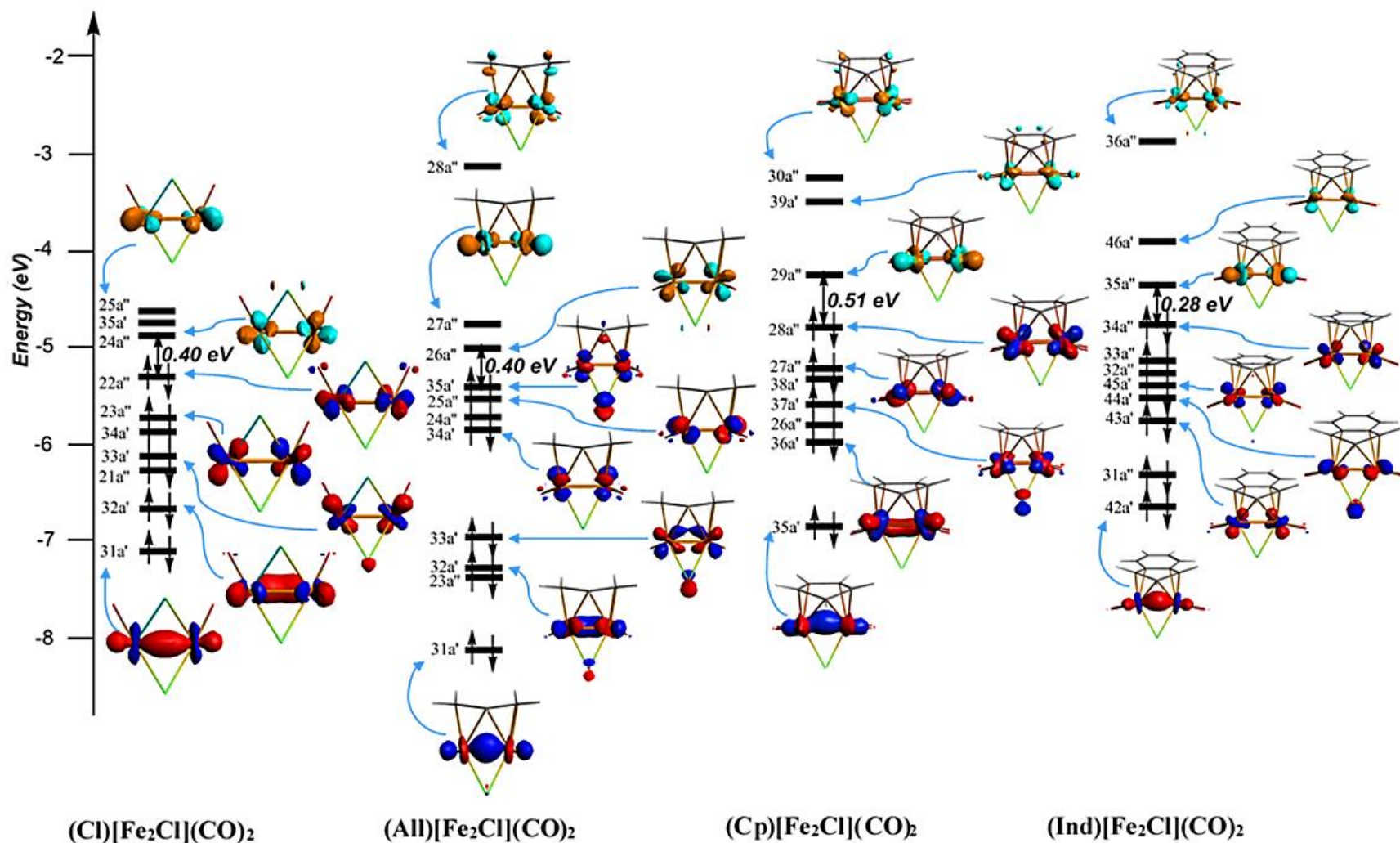
Ce passage précité génère un faible allongement des distances de liaison Fe-Fe n'excédant pas 0,2 Å, une valeur largement inférieure à celle calculée pour les complexes carbonylés de 0,57 Å. Ça vaut la peine de mentionner que les électrons non appariés dans tous les structures triplets sont en grande partie localisés sur les deux centres Fe(I) de manière équitable en accord avec les valeurs de densité de spin d'environ 1,0 rassemblées dans les Tableaux 3 et 4 et dessiner dans la Figure 5.



**Figure 6.** Structures optimisés des complexes (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> (X = Cl, All, Cp, Ind) dans des symétries C<sub>2v</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub>. L'énergie relative  $\Delta E$  et l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



**Figure 7.** Structures optimisées des complexes  $(X)[Fe_2Cl](PEt_3)_2$  ( $X = Cl, All, Cp, Ind$ ) dans des symétries  $C_s$  et  $C_1$ . L'énergie relative  $\Delta E$  et l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



**Figure 8.** Diagramme d'OM de Kohn-Sham BP86 pour les complexes (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>) de l'état singlet de symétries C<sub>2v</sub>, C<sub>s</sub> ou C<sub>1</sub>. Les valeurs de contour des OMs sont de ±0,06 (e/bohr<sup>3</sup>).



**Tableau 3.** Données calculées sélectionnées pour les complexes (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>), utilisant BP86. Valeurs en parenthèses sont de B3LYP\*.

Complexes	(Cl)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>		(All)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>		(Cp)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>		(Ind)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	
	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>2v</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)
HOMO-LUMO (eV)	0.41 (2.49)	-	0.44 (1.87)	-	0.51 (2.40)	-	0.28 (2.18)	-
ΔE <sub>rel</sub> (kcal/mol)	14.8 (17.2)	0.0 (0.0)	10.3 (22.6)	0.0 (0.0)	21.3 (47.1)	0.0 (0.0)	25.3 (43.2)	0.0 (0.0)
ΔG <sub>S,T</sub> (kcal/mol)	47.0	0.0	10.9	0.0	18.3	0.0	28.7	0.0
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	65.71	37.18	61.05	40.73	41.61	26.60	34.28	25.04
M(1)-M(2)	2.242 (2.293)	2.714 (2.639)	1.989 (1.967)	2.139 (2.146)	2.169 (2.161)	2.450 (2.529)	2.238 (2.173)	2.515 (2.753)
M(1)-C(1)	-	-	1.966	2.005	1.950	2.110	1.928	1.990
M(1)-C(2)	-	-	2.254	2.286	2.342	2.071	2.283	2.347
M(1)-C(3)	-	-	-	-	-	2.143	-	-
M(1)-C(4)	-	-	-	-	-	2.167	-	-
M(1)-C(5)	-	-	-	-	2.072	2.157	2.182	2.466
M(2)-C(2)	-	-	2.254	2.005	2.342	-	2.283	2.550
M(2)-C(3)	-	-	1.966	2.333	1.950	-	1.928	2.015
M(2)-C(4)	-	-	-	-	2.072	-	2.182	2.377
M(1)-Cl(1)	2.310	2.230	2.323	2.333	2.335	2.273	2.276	2.232
M(2)-Cl(1)	2.310	2.230	2.323	2.333	2.335	2.294	2.276	2.237
M(1)-Cl(1')	2.206	2.257	-	-	-	-	-	-
M(2)-Cl(2')	2.206	2.257	-	-	-	-	-	-
M(1)-L(1)	1.741	1.775	1.754	1.742	1.752	1.745	1.772	1.770
M(2)-L(1)	-	-	-	-	-	2.349	-	-
M(2)-L(2)	1.741	1.775	1.754	1.742	1.752	1.789	1.772	1.784
Densité de spin M(1)	-	1.2197	-	1.0193	-	-0.7961	-	1.2538
Densité de spin M(2)	-	1.2197	-	1.0602	-	2.9137	-	1.1962
Mayer BO M(1)-M(2)	1.7465	1.1075	2.061	1.567	1.359	0.595	1.464	0.4347
WBI M(1)-M(2)	1.522	0.8174	1.7461	1.3131	1.1156	1.0891	1.2092	0.3820
Charge moyenne M	0.34523	0.48905	0.3708	0.3890	0.26368	0.27568	0.19665	0.5008

**Chapitre III : Effet des ligands terminaux et pontant sur la liaison multiple M(1)-M(2) : une investigation DFT sur la coordination dans les complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]L<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, L = CO, PEt<sub>3</sub>, X = Cl, Allyl, Cyclopentadiényl et Indényl)**

**Tableau 4.** Données calculées sélectionnées pour les complexes (X)[Fe<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>), utilisant BP86. Valeurs en parenthèses sont de B3LYP\*.

Complexes	(Cl)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(All)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Cp)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(Ind)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>1</sub> ) (S=1)
HOMO-LUMO (eV)	0.19 (2.12)	-	0.25 (2.03)	-	0.23 (2.05)	-	0.17 (2.0)	-
ΔE <sub>rel</sub> (kcal/mol)	15.4 (34.5)	0.0 (0.0)	9.9 (27.2)	0.0 (0.0)	31.5 (13.1)	0.0 (0.0)	36.6 (30.4)	0.0 (0.0)
ΔG <sub>S/T</sub> (kal/mol)	73.0	0.0	7.3	0.0	32.6	0.0	37.6	0.0
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	17.51	9.20	14.98	13.48	-23.85	12.97	12.44	-1.97
M(1)-M(2)	2.374 (2.291)	2.438 (2.336)	2.066 (1.973)	2.210 (2.194)	2.223 (2.173)	2.452 (2.192)	2.234 (2.187)	2.222 (2.187)
M(1)-C(1)	-	-	1.988	1.957	1.953	1.931	1.914	2.008
M(1)-C(2)	-	-	2.264	2.205	2.361	2.327	2.272	2.220
M(1)-C(5)	-	-	-	-	2.106	2.076	2.248	2.853
M(2)-C(2)	-	-	2.264	2.205	2.361	2.327	2.272	2.220
M(2)-C(3)	-	-	1.988	1.957	1.953	1.931	1.914	2.008
M(2)-C(4)	-	-	-	-	2.106	2.076	2.248	2.853
M(1)-Cl(1)	2.223	2.232	2.367	2.337	2.368	2.267	2.280	2.374
M(2)-Cl(1)	2.223	2.232	2.367	2.337	2.368	2.267	2.280	2.374
M(1)-Cl(1')	2.228	2.242	-	-	-	-	-	-
M(2)-Cl(1')	2.228	2.242	-	-	-	-	-	-
M(1)-L(1)	2.235	2.223	2.240	2.240	2.235	2.200	2.233	2.288
M(2)-L(2)	2.235	2.223	2.240	2.240	2.235	2.200	2.233	2.288
Densité de Spin M(1)	-	1.1569	-	2.5029	-	1.1601	-	1.0148
Densité de Spin M(2)	-	1.1809	-	-0.4361	-	1.1601	-	1.0148
Mayer BO M(1)-M(2)	2.0468	1.2962	2.1236	1.2817	1.359	1.3097	1.569	1.2811
WBI M(1)-M(2)	1.9358	1.2335	1.8601	1.1995	1.3064	1.1679	1.3795	1.1899
Charge moyenne M	0.1857	0.2788	0.27177	0.32953	0.18853	0.2467	0.2166	0.3728

#### **IV. Analyse de liaison entre (X)[M<sub>2</sub>Cl] et L•••L :**

Afin de souligner le rôle joué par les carbonyles et les triéthylphosphines comme ligands terminaux dans les interactions avec le noyau M<sub>2</sub>, l'analyse de la décomposition de l'énergie de Morokuma et Ziegler-Rauk a été employée pour les complexes étudiés des structures de spin singulets [50-52]. Par conséquent, l'EDA résultante des interactions entre OC•••CO ou Et<sub>3</sub>P•••PEt<sub>3</sub> et les fragments neutres (X)[M<sub>2</sub>Cl] (X = Cl, All, Cp, Ind et M= Cr, Fe). Dans le cadre de cette investigation, l'énergie d'interaction ΔE<sub>in</sub> est décomposée en trois termes d'énergie comme indiqué ci-dessous : l'interaction électrostatique ΔE<sub>elstat</sub> qui est une interaction attractive, l'interaction de Pauli ΔE<sub>Pauli</sub> qui présente une interaction répulsive et une interaction orbitale ΔE<sub>orb</sub> comme un terme attractif fait référence au transfert de charge entre les orbitales occupées et les orbitales inoccupées des deux fragments.

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

Tous les interactions de liaison ΔE<sub>int</sub> rassemblées dans le Tableau 5 sont négatives indiquant l'effet de stabilisation de ces interactions. L'analyse de ces résultats a mis l'accent sur le fait que l'énergie d'interaction des composés de carbonyle rangé de -83.6 à -100.2 kcal/mol sont plus important que ceux de PEt<sub>3</sub> rangé de -58.0 à -89.7 kcal/mol pour les espèces de chrome et de -109.9 à -178.2 kcal/mol et de -75.8 à -113.0 kcal/mol pour les espèces de fer. Pour les complexes de chrome incluant les carbonyles ou les triéthylphosphines, on voit que les interactions sont renforcées dans la présence de chlorure, mais elles sont affaiblies dans la présence d'All<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> et Ind<sup>-</sup> avec des quantités comparables. L'écart remarquable provient des contributions à l'énergie d'interaction totale. Effectivement, les contributions ΔE<sub>elstat</sub> (≈50%) et ΔE<sub>orb</sub> (≈50%) dans l'énergie totale d'attraction (ΔE<sub>elstat</sub> + ΔE<sub>orb</sub>) sont comparable dans les cas de carbonyles, mais dans les triéthylphosphines, ΔE<sub>orb</sub> baisse à 35% en faveur de l'électrostatique atteindre 65% comme obtenu dans les travaux précédents [47,108-111]. Ainsi, un caractère ionique est dominant dans les complexes de PEt<sub>3</sub> contre équilibre entre caractère ionique et covalent dans les espèces de carbonyle. L'augmentation des énergies d'interactions dans les espèces de fer par rapport à ceux en chrome sont essentiellement à cause de l'augmentation énorme des termes d'interactions orbitale provenant essentiellement des différences entre les énergies des orbitales atomiques des éléments de chrome et de fer.

L'énergie ΔE<sub>Pauli</sub> identifie la repulsion stérique entre fragments. Toutefois, dans le Tableau 5, les énergies ΔE<sub>Pauli</sub> dans le cas des complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl](CO)<sub>2</sub> rangée de 305.31 à 462.21 kcal/mol pour le dichrome et sont plus petites que ceux des fer rangé de 322.39 to

440.36 kcal/mol pour les complexes de difer, qui sont compensées par la somme des termes de stabilisation électrostatique et orbitaire. Dans la contrepartie, les complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> montre une forte répulsion Pauli mais pas aussi forte que dans ces derniers complexes ce trouvent dans la rangée 151.39-195.55 kcal/mol pour les espèces de dichrome et 240.49-345.96 kcal/mol dans les espèces de difer, cependant, cette déstabilisation est compensée par les interactions attractives.

Pour plus d'informations sur les interactions entre les fragments L et métallique, les transferts d'électron sont analysés dans les termes de donation- $\sigma$  et rétrodonation- $\pi$ .

La donation- $\sigma$  de CO $\rightarrow$ M (Tableau 6) conduit à des dépopulations orbitales rangée de 0.38 à 0.41 et de 0.37 à 0.44 pour les complexes de chrome et fer, respectivement, et consiste en des effets de stabilisation en relation avec les énergies d'interaction comme rassembler dans le Tableau 5.

Tandis dis que ceux du fer exhibent 0.37 à 0.44 donation d'électron de la HOMO-1 représenté par la même orbitale (6a<sub>1</sub>) dans tous les complexes, il est claire que les fragments CO suivent la même tendance pour la donation- $\sigma$  dans les espèces de chrome et de fer. Également, les rétrodonations- $\pi$  sont considérables soulignées par de fortes populations de  $\pi_1^*$  et  $\pi_2^*$ , qui acquièrent des occupations dans les rangées 0.21-0.50 et 0.19-0.23 des espèces de chrome et de fer, respectivement. Entre-temps, la donation- $\sigma$  Et<sub>3</sub>P $\rightarrow$ M est plus forte que celles des fragments CO, ça implique 0.47 transferts d'électrons des deux orbitales 22a<sub>u</sub> et 33a' à (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl] et (All)[Cr<sub>2</sub>Cl], respectivement, et 0.54 électron aux unités métalliques (Cp)[Cr<sub>2</sub>Cl] et (Ind)[Cr<sub>2</sub>(Cl)]. L'orbitale impliquée dans cette interaction est la HOMO-1 (33a'). tandis que la donation- $\sigma$  des fragments de PEt<sub>3</sub> à la moitié de fer est forte. Les transferts d'électrons de 0.49 à 0.57 sont grâce à la même HOMO-1 (33a') dans tous les composés de fer. Le tableau 6 montre que les donation- $\sigma$  augmentent lorsque la moitié de métal est des ligands Cp<sup>-</sup> ou Ind<sup>-</sup>. L'augmentation de ces types d'interactions diminues la liaison métal-métal, particulièrement dans les complexes de fer.

Le PEt<sub>3</sub> s'est révélé plus donneur- $\sigma$  que le carbonyle. Le carbonyle montre des capacités comparables de la donation dans les complexes de chrome et de fer, tandis que la rétrodonation- $\pi$  est plus significative dans les complexes de chrome que dans ceux du fer.

Le faible ordre de liaison dans les complexes de carbonyle est lié à la forte rétrodonation- $\pi$  des orbitales métal-métal occupées de type-d dans les orbitales  $\pi^*$ -CO

vacante. Cette dépopulation des orbitales métal-métal de type-d augmente la distance de liaison métal-métal et ainsi, diminue l'ordre de liaison.

**Tableau 5.** Analyse de décomposition d'énergie (EDA) entre les fragments L-----L et [M<sub>2</sub>X(Cl)] pour les structures d'état singlet (M = Cr, Fe, L = CO, PEt<sub>3</sub> et X = Cl, All, Cp et Ind) obtenu par la fonctionnelle BP86. Les valeurs des énergies sont données en kcal/mol.

Complexe	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{elstat}}$	$\Delta E_{\text{orb}}$
(Cl)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-100.20	361.90	-229.79(49.7) <sup>a</sup>	-232.31(50.3) <sup>b</sup> a':-116.98 <sup>c</sup> , b':-119.03 <sup>c</sup>
(All)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-90.08	335.64	-216.71(50.9)	-209.01(49.1) a':-209.01
(Cp)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-89.01	305.31	-201.79 (51.2)	-192.52(48.8) a':-120.74, a'':-71.78
(Ind)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-83.60	462.21	-272.05(49.8)	-273.76(50.2) a':-65.02, a'':-208.74
(Cl)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-89.71	152.30	-158.27(65.4)	-83.74(34.6) a <sub>g</sub> :-50.15, a <sub>u</sub> :-33.59
(All)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-58.07	151.38	-138.32(66.0)	-71.13(34.0) a':-45.81, a'':-25.32
(Cp)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-62.58	183.49	-157.07(63.8)	-89.00(36.2) a':-51.73, a'':-37.28
(Ind)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-65.86	195.55	-168.93(64.6)	-92.48 (35.4) a':-49.52, a'':-42.96
(Cl)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-178.18	440.36	-287.57(46.5)	-330.97(53.5) a':-130.79, a'':-200.19
(All)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-115.67	340.55	-241.39(52.9)	-214.82(47.1) a':-105.84, a'':-108.98
(Cp)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-176.13	396.10	-263.81(46.1)	-308.42(53.9) a':-103.28, a'':-205.14
(Ind)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	-109.90	322.39	-233.35(54.0)	-198.94(46.0) a':-91.99, a'':-106.94
(Cl)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-86.44	240.49	-218.25(66.8)	-108.68(33.2) a':-45.70, a'':-62.98
(All)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-112.98	329.40	-265.77(60.1)	-176.62 (39.9) a':-60.07, a'':-116.55
(Cp)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-98.53	345.96	-273.13(61.5)	-171.36(38.5) a':-50.64, a'':-120.72
(Ind)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-75.79	260.57	-223.80(66.5)	-112.56(33.5) a':-46.51, a'':-66.06

<sup>a</sup>  $\Delta E_{\text{elstat}}$  la contribution électrostatique dans l'interaction attractive totale ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ )

<sup>b</sup>  $\Delta E_{\text{orb}}$  la contribution orbitalaire dans l'interaction attractive totale ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ )

<sup>c</sup> La contribution de chaque orbitale dans la totale  $\Delta E_{\text{orb}}$

**Tableau 6.** Analyse de population basée sur l'interaction de fragment des fragments L-----L et [M<sub>2</sub>X(Cl)] pour les structures d'état singlet (M = Cr, Fe) (X = Cl, All, Cp et Ind).

Composé	occupation OMF			configuration électronique	Charge métallique moyenne
	$\sigma_1$	$\pi^*_1$	$\pi^*_2$		
(Cl)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.59 (7b)	0.41(8b)	0.31(8a)	4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>5.17</sup>	+0.45
(All)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.62 (13a)	0.32(15a)	0.48(16a)	4s <sup>0.36</sup> 3d <sup>5.28</sup>	+0.38
(Cp)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.62 (6b <sub>2</sub> )	0.21(7a <sub>1</sub> )	0.33(2b <sub>1</sub> )	4s <sup>0.32</sup> 3d <sup>5.36</sup>	+0.31
(Ind)[Cr <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.59 (6b <sub>2</sub> )	0.50(7b <sub>2</sub> )	0.21(7a <sub>1</sub> )	4s <sup>0.32</sup> 3d <sup>5.37</sup>	+0.30
(Cl)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.53 (22a <sub>u</sub> )	0.03(23a <sub>g</sub> )	0.02(25a <sub>g</sub> )	4s <sup>0.51</sup> 3d <sup>5.21</sup>	+0.27
(All)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.53(33a')	0.01(35a'')	0.07(34a')	4s <sup>0.38</sup> 3d <sup>5.19</sup>	+0.41
(Cp)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.46 (33a')	0.06(34a')	0.02(36a'')	4s <sup>0.34</sup> 3d <sup>5.39</sup>	+0.25
(Ind)[Cr <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.46 (33a')	0.04(36a')	0.07(36a'')	4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>5.38</sup>	+0.25
(Cl)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.56 (6a <sub>1</sub> )	0.23(7a <sub>1</sub> )	0.29(7b <sub>1</sub> )	4s <sup>0.40</sup> 3d <sup>7.21</sup>	+0.35
(All)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.62 (6a <sub>1</sub> )	0.19(7a <sub>1</sub> )	0.23(7b <sub>1</sub> )	4s <sup>0.41</sup> 3d <sup>7.1</sup>	+0.37
(Cp)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.58 (6a <sub>1</sub> )	0.20(7a <sub>1</sub> )	0.30(7b <sub>1</sub> )	4s <sup>0.37</sup> 3d <sup>7.34</sup>	+0.26
(Ind)[Fe <sub>2</sub> Cl](CO) <sub>2</sub>	1.63 (6a <sub>1</sub> )	0.24(7a <sub>1</sub> )	0.29(7b <sub>1</sub> )	4s <sup>0.36</sup> 3d <sup>7.41</sup>	+0.20
(Cl)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.51 (33a')	0.04(34a')	0.06(34a'')	4s <sup>0.49</sup> 3d <sup>7.28</sup>	+0.19
(All)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.45 (33a')	0.08(34a')	0.11(35a'')	4s <sup>0.43</sup> 3d <sup>7.27</sup>	+0.27
(Cp)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.46 (33a')	0.04(34a')	0.05(34a'')	4s <sup>0.39</sup> 3d <sup>7.39</sup>	+0.19
(Ind)[Fe <sub>2</sub> Cl](PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.43 (33a')	0.03(35a')	0.04(34a'')	4s <sup>0.40</sup> 3d <sup>7.36</sup>	+0.22

## V. Conclusion

Cette investigation théorique rend compte des résultats obtenus des optimisations de géométrie des complexes (X)[M<sub>2</sub>Cl](L)<sub>2</sub> (X = Cl, allyl, Cp et Ind, M = Cr, Fe et L = CO, PEt<sub>3</sub>) des états de spin singulet et triplet. Les informations résultantes nous a permis de comprendre la liaison métal-métal et la nature des interactions gouvernant de tell complexes. Considérant les ligands X comme formellement monoanionique à savoir ;  $\mu\text{-Cl}^-$ ,  $\eta^3\text{-Allyl}^-$ ,  $\eta^5\text{-Cp}^-$  and  $\eta^5\text{-Ind}^-$ , les deux premiers ligands se comportent comme donneurs de 4-électrons, tandis que les deux derniers se comportent comme donneurs de 6-électrons donnant lieu à 22- et 24-EVM pour les complexes de chrome et 26- et 28-EVM pour ceux de fer. Il a été démontré que les distances de liaison métal-métal sont faiblement affectées par l'introduction des divers ligands X<sup>-</sup>, mais ils sont considérablement influés par les ligands L. Ces complexes peuvent être reliés au complexes bimétalliques dans lesquels les cations Cr(I) et Fe(I) atteignent le comptage de 16-électrons par la formation de liaisons multiples M(I)-M(I) entre eux corrélées aux indices de liaison de Wiberg et les ordres de liaison de Mayer.

Un ordre de liaison formel élevé est obtenu dans les systèmes singulet de (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Allyl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> montrant la présence de cinq orbitales métal-métal occupées liantes et les inoccupations de ces orbitales homologues antiliantes donnant lieu à une liaison quintuple ( $2\sigma + 2\pi + 2\delta$ ). Le remplacement de PEt<sub>3</sub> par CO conduit à la diminution de l'ordre formel de liaison de 5 à 3 à cause des différences de donations  $-\sigma$  et rétrodonation- $\pi$  de ces deux ligands. Cependant, les systèmes (Cl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (Allyl)[Cr<sub>2</sub>Cl](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, les quatre électrons supplémentaires devraient occuper les orbitales Fe-Fe antiliante de type-*d*. En effet, c'est ce qui s'est passé menant à la réduction de l'ordre de liaison formel de 5 à 3. De plus, pour les complexes contenant les ligands Cp et Ind, on a observé la diminution de l'ordre de liaison formel de 5 à 3 et de 3 à 2 pour les complexes de chrome et de fer, respectivement.

L'énergie d'interaction a montré que les plus fortes interactions sont obtenues pour les complexes de carbonyle à ceux de triéthylphosphine. Par ailleurs, les meilleures interactions sont atteintes dans la présence de l'anion chlorure, quoique Allyl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup> et Ind<sup>-</sup> sont comparables. L'analyse de décomposition d'énergie indique que pour les complexes de triéthylphosphine, les interactions sont plus électrostatiques que covalentes liés à M<sub>2</sub> correspondant à deux tiers et un tiers de l'énergie attractive totale, tandis que pour ceux de carbonyle ils sont comparables suggérant un équilibre entre le caractère ionique et covalent peu importe le ligand X et le métal.

Malgré que le caractère de donation est important pour le carbonyle, il reste moins prononcé que la rétrodonation- $\pi$ . L'importance du rétrodonation- $\pi$  dans les orbitales vacantes  $\pi^*$ -CO dépeuple fortement les orbitales liantes métal-métal occupées conduisant à l'élongation de leurs distances de liaison en accord avec la diminution de leurs ordres de liaison.

## References :

- [1] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson and J. S. Wood, *Sci.* **1964**, *145*, 1305.
- [2] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334.
- [3] F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330.
- [4] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Sci.* **2005**, *310*, 844.
- [5] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. L. Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7406.
- [6] C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, *35*, 4799.
- [7] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Eur. J. Chem.* **2011**, *17*, 1294.
- [8] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics.* **2013**, *32*, 2944.
- [9] F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. chem.* **2009**, *1*, 529.
- [10] A. Noor, R. Kempe, *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 413.
- [11] A. K. Nair, N. S. Harisomayajula, Y. C. Tsai, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5618.
- [12] A. Noor, R. Kempe, *Inorg. Chim. Acta.* **2015**, *424*, 75.
- [13] K. A. Kreisel, G. P. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162.
- [14] R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. chem.* **2007**, *46*, 11277.
- [15] Y. C. Tsai, C. W. Hsu, J. S. K. Yu, G. H. Lee, Y. Wang, T. S. Kuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250.
- [16] C. W. Hsu, J. S. K. Yu, C. H. Yen, G. H. Lee, Y. Wang, Y. C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933.
- [17] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1149.
- [18] Y. C. Tsai, H. Z. Chen, C. C. Chang, J. S. K. Yu, G. H. Lee, Y. Wang, T. S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.
- [19] A. Noor, T. Bauer, T. K. Todorova, B. Weber, L. Gagliardi, R. Kempe, *Eur. J. Chem.* **2013**, *19*, 9825.
- [20] S. C. Liu, W. L. Ke, J. S. K. Yu, T. S. Kuo, Y. C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6394.
- [21] H. Z. Chen, S. C. Liu, C. H. Yen, J. S. K. Yu, Y. J. Shieh, T. S. Kuo, Y. C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10342.
- [22] H. G. Chen, H. W. Hsueh, T. S. Kuo, Y. C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10256.
- [23] M. Carrasco, N. Curado, E. Álvarez, C. Maya, R. Peloso, M. L. Poveda, A. Rodríguez, E. Ruiz, S. Álvarez, E. Carmona, *Eur. J. Chem.* **2014**, *20*, 6092.
- [24] J. Shen, G. P. Yap, K. H. Theopold, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 2579.
- [25] J. Shen, G. P. Yap, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3382.
- [26] A. Noor, E. S. Tamne, B. Oelkers, T. Bauer, S. Demeshko, F. Meyer, F. W. Heinemann, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12283.
- [27] N. S. Harisomayajula, A. K. Nair, Y. C. Tsai, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 3391.
- [28] B. Wu, M. J. T. Wilding, S. Kuppaswamy, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12137.
- [29] B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *858*, 47.
- [30] A. C. Tsipis, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 229.
- [31] T. F. Beltrán, G. Zaragoza, L. Delaude, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1779.
- [32] F. Shafiq, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3287.
- [33] H. Ishii, M. Goyal, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1999**, *148*, 289.
- [34] H. Ishii, M. Goyal, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 376.
- [35] V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8430.

- [36] D. Drommi, F. Nicolò, C. G. Arena, G. Bruno, F. Faraone, R. Gobetto, *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, *221*, 109.
- [37] Q. M. Wang, Y. A. Lee, O. Crespo, J. Deaton, C. Tang, H. J. Gysling, M. C. Gimeno, C. Larraz, M. D. Villacampa, A. Laguna, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9488.
- [38] Z. Z. Zhang, H. P. Xi, W. J. Zhao, K. Y. Jiang, R. J. Wang, H. G. Wang, *J. Organomet. chem.* **1993**, *454*, 221.
- [39] G. Franciò, R. Scopelliti, C. G. Arena, G. Bruno, D. Drommi, F. Faraone, *Organometallics.* **1998**, *17*, 338.
- [40] Y. Chen, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4011.
- [41] L. Kang, Z. Sun, L. Meng, X. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *731*, 136600.
- [42] C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerweg, M. L. Kahn, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 150.
- [43] A. Noor, S. Schwarz, R. Kempe, *Organometallics.* **2015**, *34*, 2122.
- [44] L. Fohlmeister, S. Liu, C. Schulten, B. Moubaraki, A. Stasch, J. D. Cashion, K. S. Murray, L. Gagliardi, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8294.
- [45] H. Tsurugi, P. Laskar, K. Yamamoto, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *869*, 251.
- [46] Q. Wang, S. Zhang, P. Cui, A. B. Weberg, L. M. Thierer, B. C. Manor, M. R. Gau, P. J. Carroll, N. C. Tomson, *Inorg. Chem.* **2019**, *59*, 4200.
- [47] S. Mecheri, B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, *Theor. Chem. Acc.* **2020**, *139*, 1.
- [48] K. B. Wiberg, *Tetrahedron.* **1968**, *24*, 1083.
- [49] (a) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270. (b) I. Mayer, *Int. J. Quantum. Chem.* **1984**, *26*, 151.
- [50] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- [51] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755.
- [52] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558.
- [53] M. Khireche, B. Zouchoune, A. Ferhati, H. Nemdili, *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*, 1.
- [54] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [55] S. M. Zendaoui, B. Zouchoune, *Polyhedron.* **2013**, *51*, 123.
- [56] S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, B. Zouchoune, *Chem. Select.* **2016**, *1*, 940.
- [57] B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *858*, 47.
- [58] S. Drideh, B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, J. Y. Saillard, *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 99.
- [59] H. Nemdili, B. Zouchoune, S. M. Zendaoui, A. Ferhati, *Polyhedron.* **2019**, *160*, 219.
- [60] H. Korichi, F. Zouchoune, S. M. Zendaoui, B. Zouchoune, J. Y. Saillard, *Organometallics.* **2010**, *9*, 1693.
- [61] M. Merzoug, B. Zouchoune, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *770*, 69.
- [62] N. Bensalem, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2016**, *27*, 1781.
- [63] N. Naili, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2018**, *29*, 725.
- [64] L. Tabrizi, B. Zouchoune, A. Zaiter, *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, *499*, 119211.
- [65] L. Tabrizi, B. Zouchoune, A. Zaiter, *R. S. C. Adv.* **2018**, *9*, 287.
- [66] B. Zouchoune, L. Mansouri, *Struct. Chem.* **2017**, *30*, 691.
- [67] S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune, *Polyhedron.* **2010**, *29*, 2722.
- [68] A. Saiad, B. Zouchoune, *Can. J. Chem.* **2015**, *93*, 1096.
- [69] M. Merzoug, B. Zouchoune, *J. New. Tech. Mat.* **2018**, *8*, 44.
- [70] Z. Mokrane, B. Zouchoune, A. Zaiter, *Theor. Chem. Acc.* **2020**, *139*, 114.
- [71] ADF2022, SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam. The Netherlands.
- [72] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- [73] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Compt. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [74] C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [75] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1.
- [76] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [77] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [78] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524.
- [79] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- [80] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.

- [81] J. P. Perdew, *Erratum. Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406.
- [82] O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729.
- [83] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [84] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- [85] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.
- [86] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9005.
- [87] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6937.
- [88] F. Weinhold, C. R. Landis, *Cambridge University Press.* **2005**.
- [89] F. Weinhold, E. D. Glendening, NBO 6.0 program manual: natural bond orbital analysis programs. Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, *University of Wisconsin, Madison, WI.* **2001**, 53706.
- [90] O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. Verhovnik, *Organometallics.* **1996**, *15*, 5462.
- [91] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Springer Science & Business Media.* **2005**.
- [92] P. Betz, A. Döhring, R. Emrich, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krüger, C. C. Romão, K. U. Schönfelder, Y. H. Tsay, *Polyhedron.* **1993**, *12*, 2651.
- [93] R. Benn, *Angew. Chem. Int.* **1982**, *94*, 633.
- [94] T. Aoki, A. Furusaki, Y. Tomiie, K. Ono, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 545.
- [95] J. Nieman, J. W. Pattiasina, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 157.
- [96] X. Zhang, Q. S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Dalton. Trans.* **2008**, 4805.
- [97] H. Wang, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3201.
- [98] E. D. Jimms, B. V. Prasad, *Proc. Indian. Acad. Sci.* **1987**, *99*, 105.
- [99] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 443
- [100] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
- [101] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 690.
- [102] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 545.
- [103] H. Wang, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Organometallics.* **2008**, *27*, 3113.
- [104] R. Jin, X. Chen, Q. Du, H. Feng, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Organometallics.* **2012**, *31*, 2746.
- [105] S. J. Tereniak, R. K. Carlson, L. J. Clouston, V. G. Young Jr., E. Bill, R. Maurice, Y. S. Chen, H. J. Kim, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1842.
- [106] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, T. Morrison, *Phys. Rev. B.* **1982**, *25*, 4412.
- [107] Y. Xie, H. F. Schaeffer, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8746.
- [108] G. Frenking, K. Wichmann, N. Frochlich, J. Grobe, W. Golla, D. Le Van, B. Krebs, M. Lage, *Organometallics.* **2002**, *21*, 2921.
- [109] A. Benmachiche, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2019**, *30*, 2339.
- [110] A. Zaiter, B. Zouchoune, *Struct. Chem.* **2018**, *29*, 1307.
- [111] M. A. Zerizer, H. Nemdili, B. Zouchoune, *Polyhedron.* **2022**, *223*, 115960.

# **Chapitre IV**

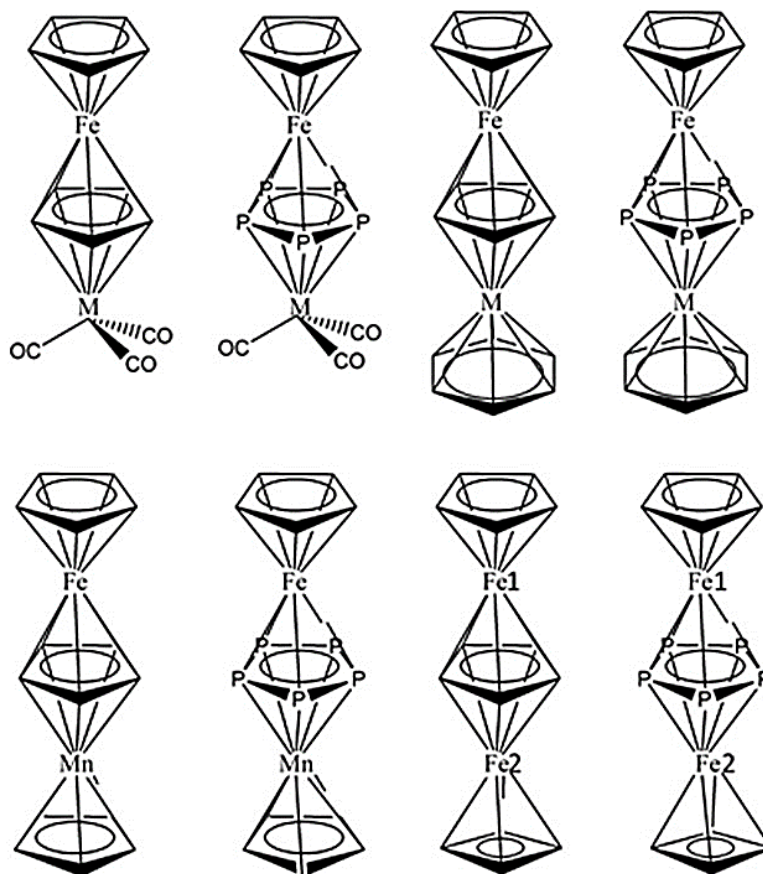
## I. Introduction :

Les triples-deckers étaient connus depuis les années 1972 où le premier cation triple-decker sandwich [(CpNi)Cp(NiCp)]<sup>+</sup> été synthétisé par Werner et Salzer [1]. Cependant, depuis lors, l'utilisation des ligands du milieu dans des complexes à triple-decker a été étudiée [2]. Malgré que, le ligand cyclo-P<sub>5</sub> s'est distingué au fil des ans pour avoir des similitudes électroniques avec le ligand cyclopentadiényle [3]. La synthèse de l'hétéroferrocène en utilisant le cyclo-P<sub>5</sub> comme ligand à 6 électrons a d'abord été ciblée par Scherer [4] après avoir stabiliser le premier triple-decker contenant du cyclo-P<sub>5</sub> comme ligand pontant dans [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Cr)P<sub>5</sub>(CrC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] [5]. Toutefois, le domaine des complexes à triple decker montre une grande extension depuis la détection de leurs propriétés électriques et magnétiques [6-7]. Cependant, de nombreuses recherches récentes rapportent la synthèse de complexes triple decker en utilisant un pont intermédiaire hétérocycle, avec leur chimie de coordination et leur étude de réactivité vis-à-vis d'autres complexes sandwich [8-23].

Nous rapportons ici une étude théorique du mode de liaison des fragments pentaphosphaferrocène [(CpFe)P<sub>5</sub>] et ferrocène [(CpFe)Cp] avec plusieurs fragments (ML), (FeCb) et (MnCp) dans les complexes triple decker neutres 30-EVM [(CpFe)P<sub>5</sub>(ML)], [(CpFe)Cp(ML)], [(CpFe)P<sub>5</sub>(MnCp)], [(CpFe)Cp(MnCp)], [(CpFe)P<sub>5</sub>(FeCb)] et [(CpFe)Cp(FeCb)] (M = Cr, Mo; L = (CO)<sub>3</sub>, Bz = Benzène; Cb = Cyclobutadiène) par la théorie fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant les fonctionnelles GGA BP86 et hybrides B3LYP\*, ainsi, pour comprendre la structure électronique, la stabilité chimique et les propriétés de liaison des structures mentionnées ci-dessus (schéma 1). Bien que, la capacité de liaison des fragments métalliques de 12-EVM (ML), (FeCb) and (MnCp) (M = Cr, Mo ; L = (CO)<sub>3</sub>, Bz, Cb = cyclobutadiène) au pentaphosphaferrocène ou ferrocène se traduits par la forme d'orbitales frontières et leurs énergies. En fait, l'analyse de décomposition énergétique (EDA) sera utilisée pour étudier la capacité de liaison et le caractère donneur-accepteur des (ML), (FeCb) and (MnCp) (M = Cr, Mo ; L = (CO)<sub>3</sub>, Bz, Cb = cyclobutadiène) fragments. Le schéma EDA-NOCV [24-26, 29-33] a été utilisé pour prédire le type de recouvrement orbitale ( $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $\delta$ ) entre les fragments mentionnés ci-dessous.

Essentiellement, la fonctionnelle BP86 a montré une meilleure des études structurales et structures électroniques des complexes organométalliques et donne des résultats comparables aux résultats expérimentaux. Néanmoins, les hybrides B3LYP et B3LYP\*

surestiment la stabilité de l'état de spin élevé par rapport à celui de bas spin, et surestiment le gap HOMO-LUMO de l'état de spin singulet, d'autre part elles peuvent également reproduire les structures expérimentales existantes. [27, 34-50]



**Schéma 1.** Présentations des complexes triple-decker étudiés dans ce chapitre (M = Cr, Mo)

## II. Détails de calcul :

Les calculs de la théorie de densité fonctionnelle (DFT) ont été réalisés par le programme Amsterdam Modeling Suite (AMS) version 2021.106 [51-55]. La géométrie de tous les structures ont été optimisé en utilisant les contraintes de symétrie et sont confirmés être des caractère vrais minimums par le calcul des fréquences de modes normaux de vibration, cela nous a obligé à supprimer la contrainte de symétrie pour certains composés, les fréquences négatives obtenues après l'absence des contraintes de symétrie pour certains complexes montrent un mouvement de rotation des cycles aromatiques (Cp<sup>-</sup> et cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup>) [56-57]. La

corrélation électronique a été traitée par l'approximation de densité local en utilisant la fonctionnelle de Vosko-Wilik-Nusair [58]. Les calculs sont performés en utilisant la combinaison de l'échange de Beck [59-60] et la fonctionnelle de corrélation de Perdew [61-62] BP86. La fonctionnelle habituelle B3LYP utilise 20% du mélange de l'échange exacte de Hartree-Fock ce qui lui permet de supporter le haut spin [56-58]. Cependant, il est préférable d'appliquer la fonction hybride B3LYP\* parce qu'elle utilise moins le mélange de l'échange exact de Hartree-Fock, seulement 15% [59-60]. En outre, les électrons de valences sont définis par la base d'orbitale triple- $\zeta$  de type Slater 1s pour H, 2s et 2p pour C et O, augmentée par une polarisation single- $\zeta$  de 2p pour H, 3d pour C et O. Tandis que la couche de valence du phosphore a été traitée par la base d'orbitale triple- $\zeta$  de type Slater (3s et 3p) augmentée par une polarisation single- $\zeta$  de 3d pour P. Pour les atomes lourds (Cr, Mn, Fe et Mo) une base d'orbitale triple- $\zeta$  de type Slater a été ajoutée pour tenir compte des orbitales 3d et 4s pour Cr, Mn et Fe, la couche de valence 4d et 5s pour Mo sont augmentées à 4p par la polarisation single- $\zeta$  pour Cr, Mn et Fe et à 5p pour Mo. L'approximation régulière scalaire d'ordre zéro a été utilisé avec la base de valence optimisée associée pour traiter l'atome Mo. La méthode du gradient analytique développée par Versluis et Ziegler [61] a été utilisée pour tous les calculs. Une approximation à cœur gelé a été utilisé pour traiter les électrons du cœur [62-66] jusqu'à 1s pour C et O, 2p pour P et 3p pour Cr, Mn et Fe, 4p pour Mo. Les orbitales moléculaires et les structures moléculaires ont toutes deux été générées par ADF-GUI [44]. La population naturelle a été calculée via le programme NBO 5.0 [67-68].

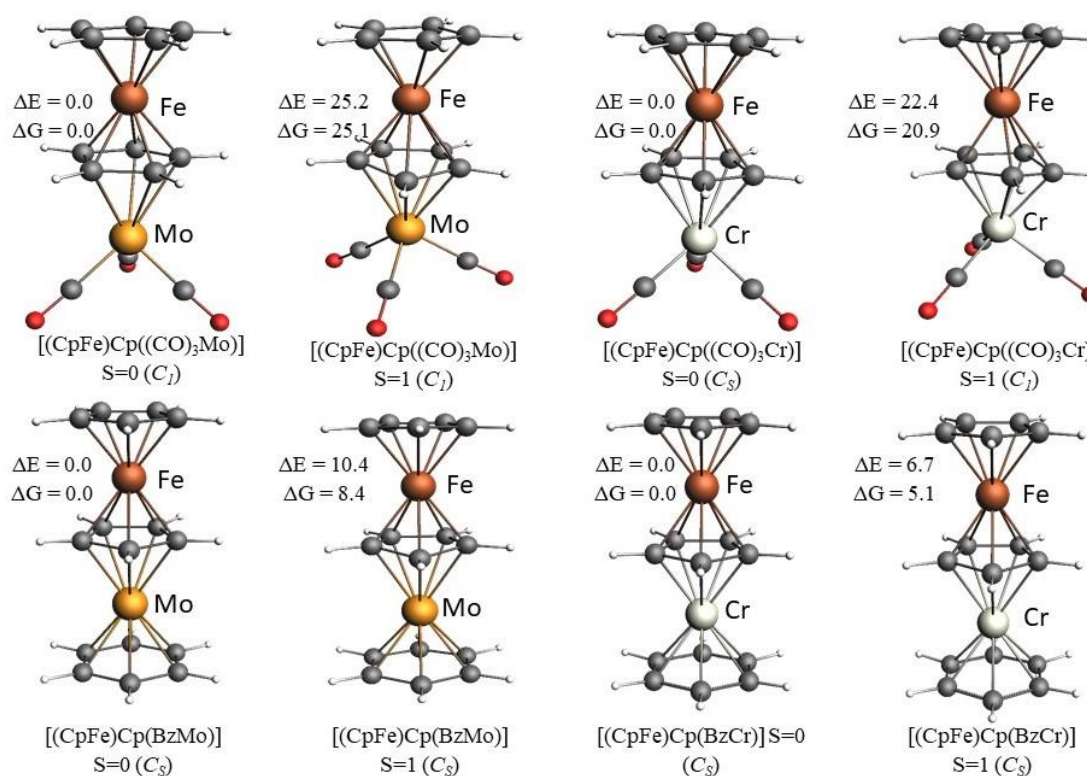
### **III. Résultats et discussions :**

#### **III. 1. complexes [(CpFe)X(M(CO)<sub>3</sub>)] et [(CpFe)X(M(Bz))] (M = Cr, Mo, X = Cp', P<sub>5</sub>) :**

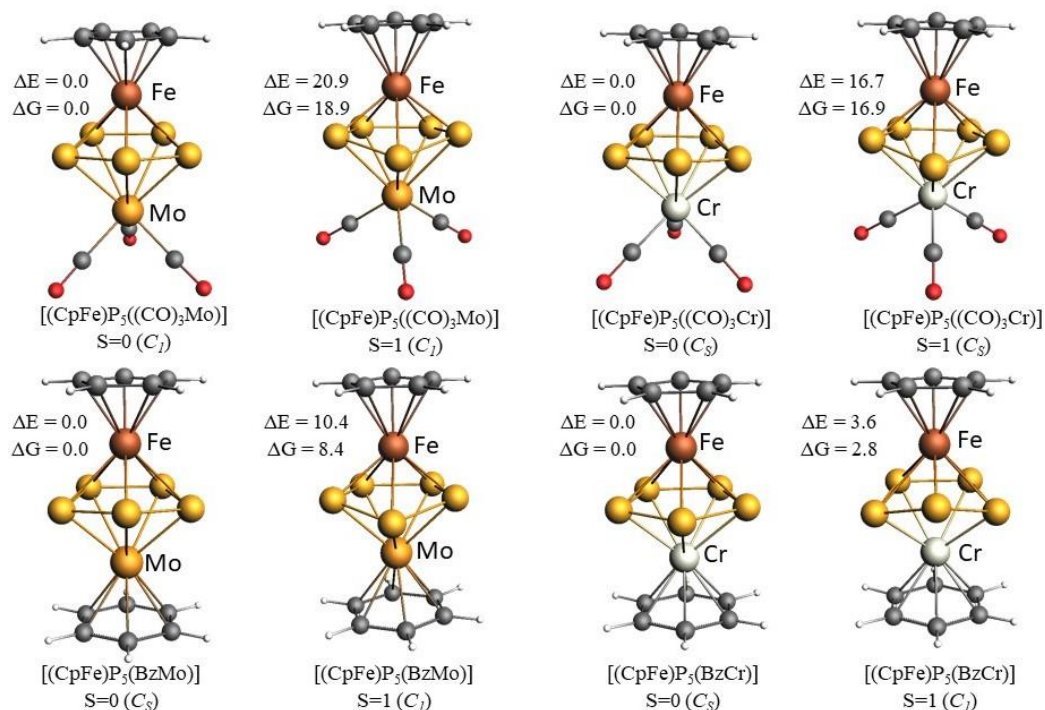
Les complexes [(CpFe)X(M(CO)<sub>3</sub>)] et [(CpFe)X(MBz)] ont été optimisés dans leurs états de spin singulet et triplet (M = Cr, Mo, X = Cp', P<sub>5</sub>). Les véritables structures minimales sont obtenues par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP\* pour les structures de l'état de spin singulet par rapport à ceux de l'état triplet élucidés par les énergies relatives ( $\Delta E_{S/T}$ ) et les énergies libres de Gibbs ( $\Delta G_{S/T}$ ) dans les Tableaux 1 et 2 et leurs structures sont présentées dans les Figures 1 et 2. Les écarts HOMO-LUMO calculés pour les structures de carbonyle sont large et en accord avec les séparations des énergies relatives  $\Delta E_{S/T}$  et  $\Delta G_{S/T}$

dans la gamme de 1.44-1.29 eV (BP) et 2.61-2.57 eV (B3LYP\*) et 1.51-1.32 eV (BP) et 2.68 (B3LYP\*), pour le Cp' et cyclo-P<sub>5</sub> ponts intermédiaires respectivement. Alors que, la commutation des trois carbonyles par un benzène donne un écart HOMO-LUMO petit dans la gamme de 0.26-0.29 eV (BP) et 1.57- 2.00 eV (B3LYP\*) et 0.35-0.27 eV (BP) et 1.81-2.13 eV (B3LYP\*) pour le Cp' et cyclo-P<sub>5</sub> ponts intermédiaire respectivement. Pour le triple decker de Cr le ponts intermédiaire est lié au deux métaux à un mode de coordination bifaciale de  $\eta^5$ - $\eta^5$ -. La liaison moyenne avec l'atome Cr varie de 2.066-2.072 Å pour le ligand Cp' et de 2.472-2.567 Å pour le ligand cyclo-P<sub>5</sub>. D'ailleurs, les triple decker du Mo montre une liaison moyenne Mo-C(Cp') variant de 2.480-2.314 Å et une liaison moyenne Mo-P 2.686-2.593 Å qui sont comparable avec les valeurs expérimentales de 2.634 Å (P<sub>5</sub> pont intermédiaire). On peut voir dans les Tableaux 1 et 2 que le changement du ligand L (L = (CO)<sub>3</sub>, Bz = Benzène) n'affecte pas les longueurs de liaison Cr-C ou Cr-P, par contre la différence des liaisons Mo-C est de 0.15 Å et pour les liaisons Mo-P est de 0.1 Å. Les longueurs de liaison de M avec les ligands L (L = (CO)<sub>3</sub>, Bz = Benzène) sont dans la gamme 1.820-1.995 Å avec les carbonyles et 2.132- 2.317 Å avec le benzène. Cependant, l'un peut voir que les liaisons Fe-C(Cp) ne sont pas affecté par le changement des fragments, la différence ne dépasse pas 0.013 Å pour les espèces de P<sub>5</sub> et 0.014 Å pour les espèces de Cp'.

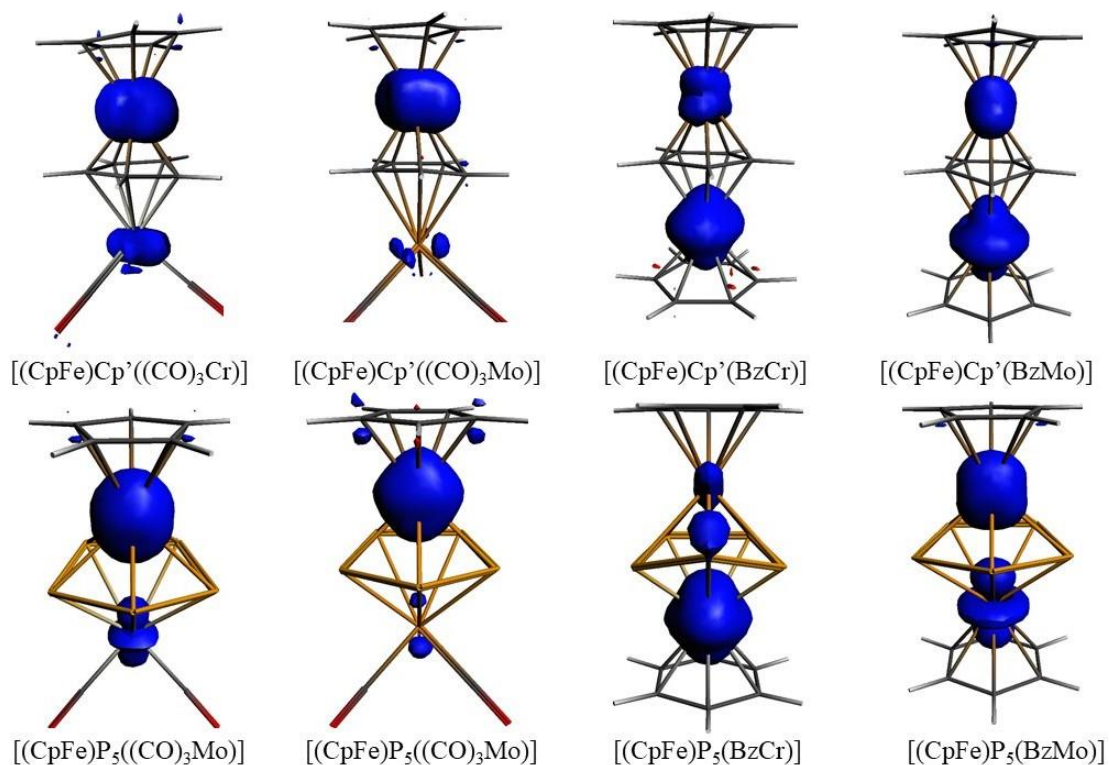
Toutefois, pour les structures de l'état triplet les longueurs de liaisons moyennes avec les ponts intermédiaire (Cp' ou P<sub>5</sub>) sont faiblement affectées par le changement des métaux ou des ligands L et ne dépasse pas les 5% pour Fe-C(Cp') et Fe-P(P<sub>5</sub>) et pour M-C(Cp') la différence ne dépasse pas les 1% tandis que les liaisons M-P(P<sub>5</sub>) ne dépasse pas les 0.5% (M = Cr, Mo, L = (CO)<sub>3</sub>, Bz). En plus, la densité de spin dans les Tableaux 1 et 2 et les dessins de la densité de spin présentés dans la Figure 3 montre que les deux électrons impairs sont ceux de l'atome du fer dans tous les structures du carbonyle à l'exception du complexe [(CpFe)P<sub>5</sub>(Cr(CO)<sub>3</sub>)] dans lequel les deux électrons célibataires sont localisés sur l'atome du chrome. Changeant les trois carbonyles par le ligand benzène montre que la densité de spin est plus localisée sur l'atome du chrome ce qui amène à conclure que les deux électrons impairs sont ceux de l'atome du chrome. Le triple decker de (MoBz) présente une répartition équitable des électrons célibataires chacun localisé sur l'un des métaux dans le triple decker (Fe et Mo).



**Figure 1.** Structures optimisées de complexes  $[(\text{CpFe})\text{Cp}(\text{ML})]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ ,  $L = (\text{CO})_3$ ,  $\text{Bz} = \text{benzène}$ ) triple-decker dans les symétries  $C_s$  et  $C_1$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  les énergies relatives libre de Gibbs  $\Delta G$  sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



**Figure 2.** Structures optimisées de complexes  $[(\text{CpFe})\text{P}_5(\text{ML})]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ ,  $L = (\text{CO})_3$ ,  $\text{Bz} = \text{benzène}$ ) triple-decker dans les symétries  $C_s$  et  $C_1$ . Les énergies relatives  $\Delta E$  les énergies relatives libre de Gibbs  $\Delta G$  sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



**Figure 3.** Densité de spin des structures de l'état triplet de [(CpFe)Cp(ML)] et [(CpFe)P<sub>5</sub>(ML)] (M = Cr, Mo, L = (CO)<sub>3</sub>, Bz = benzène) dans les symétries C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub>.

**Tableau 1.** Données sélectionnées pour les complexes [(CpFe)Cp(M(CO)<sub>3</sub>)], [(CpFe)Cp(MBz)], (M = Cr, Mo) de la méthode BP86. Les valeurs entre parenthèses sont de B3LYP\*. Les valeurs en italique correspondent aux données expérimentales.

Complexes	[(CpFe)Cp(Cr(CO) <sub>3</sub> )]		[(CpFe)Cp(Mo(CO) <sub>3</sub> )]		[(CpFe)Cp(CrBz)]		[(CpFe)Cp(MoBz)]	
	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>i</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>i</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)
écart HO-LU (eV)	1.29 (2.57)	-	1.44 (2.61)	-	0.29 (2.00)	-	0.26 (1.57)	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol) (BP)	0.0 (0.0)	22.4 (14.6)	0.0 (0.0)	25.2 (14.6)	0.0 (0.0)	6.7 (7.0)	0.0 (0.0)	10.4 (12.3)
ΔG <sub>s/T</sub> (Kcal/mol)	0.0	20.9	0.0	25.1	0.0	5.1	0.0	8.4
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	-48.81	-39.50	19.12	27.14	12.79	-10.24	3.93	15.90
Fe-C(Cp) moyenne	2.0556	2.1554	2.0558	2.1662	2.0418	2.0862	2.0434	2.110
Fe-C(Cp') moyenne	2.066	2.157	<i>2.056</i> <i>2.079</i>	2.165	2.072	2.088	2.067	2.098
M-C(Cp') moyenne	2.265	2.228	2.480	2.419	2.142	2.243	2.314	2.371
M-C(Bz) moyenne	-	-	-	-	2.132	2.128	2.270	2.255
M-C(CO) moyenne	1.820	1.836	1.947	1.967	-	-	-	-
DS (Fe)	-	1.601	-	1.695	-	0.599	-	0.905
DS (M)	-	0.366	-	0.234	-	1.736	-	1.213
S <sup>2</sup>	-	2.040	-	2.041	-	2.069	-	2.032
Charge Fe	+0.21	+0.59	+0.20	+0.62	+0.22	+0.23	+0.20	+0.28
Charge M	-0.74	-0.68	-0.29	-0.23	-0.25	+0.18	+0.12	+0.53

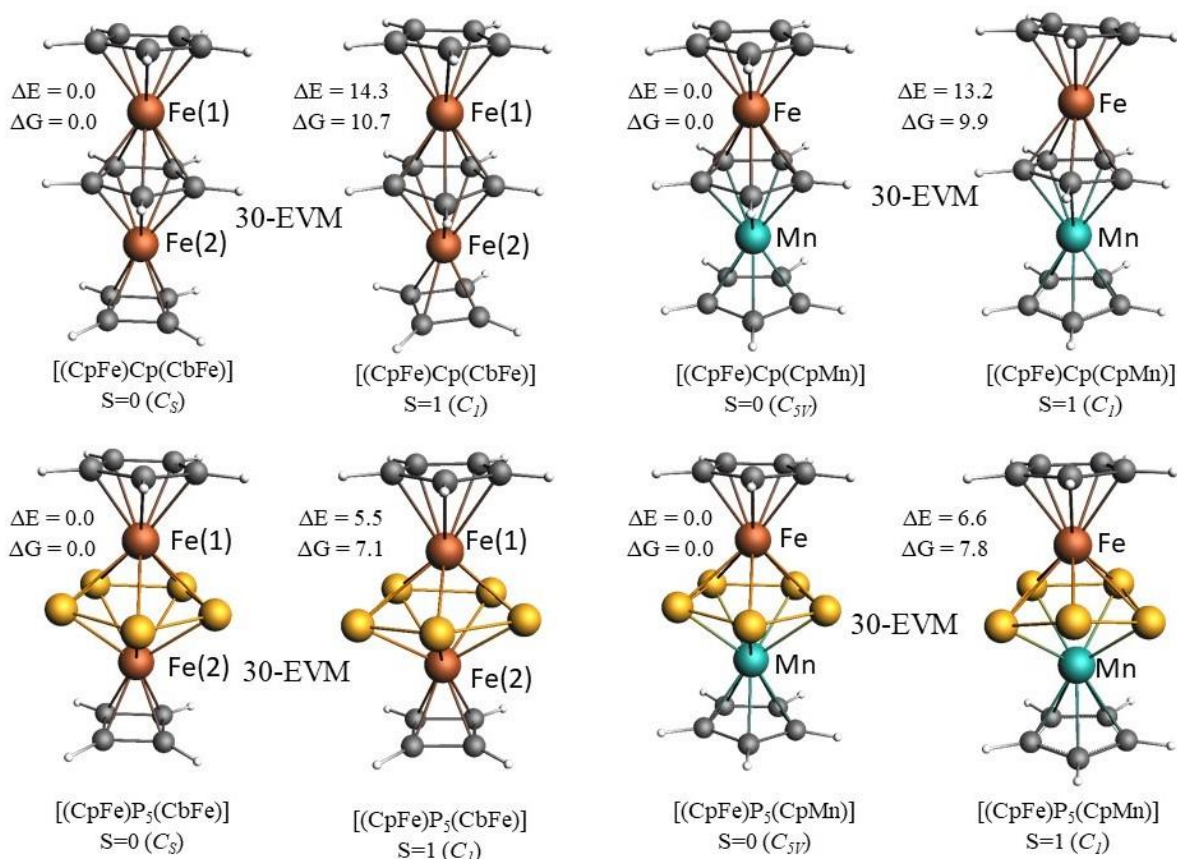
**Tableau 2.** Données sélectionnées pour les complexes [(CpFe)P<sub>5</sub>(M(CO)<sub>3</sub>)], [(CpFe)P<sub>5</sub>(MBz)], (M = Cr, Mo) de la méthode BP86. Les valeurs entre parenthèses sont de B3LYP\*. Les valeurs en italique correspondent aux données expérimentales.

Complexes	[(CpFe)P <sub>5</sub> (Cr(CO) <sub>3</sub> )]		[(CpFe)P <sub>5</sub> (Mo(CO) <sub>3</sub> )]		[(CpFe)P <sub>5</sub> (CrBz)]		[(CpFe)P <sub>5</sub> (MoBz)]	
Symetry (spin)	(C <sub>1</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>s</sub> ) (S=1)
Gap HO-LU (eV)	1.32 (2.68)	-	1.51 (2.68)	-	0.27 (2.13)	-	0.35 (1.81)	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol) (BP)	0.0 (0.0)	16.7 (10.6)	0.0 (0.0)	20.9 (12.8)	0.0 (0.0)	3.57 (4.7)	0.0 (0.0)	1.76 (5.7)
ΔG <sub>s/T</sub> (Kcal/mol)	0.0	16.9	0.0	18.9	0.0	2.865	0.0	0.24
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	-45.64	-54.08	4.52	-40.50	-44.67	-45.27	-42.74	-42.75
Fe-C(Cp) moyenne	2.095	2.216	2.084	2.220	2.082	2.089	2.083	2.190
Fe-P moyenne	2.423 (2.403)	2.392	2.418 2.388	2.350	2.429	2.421	2.447	2.339
M-P moyenne	2.567	2.525	2.686 2.634	2.652	2.472	2.431	2.593	2.556
M-C(Bz) moyenne	-	-	-	-	2.177	2.218	2.317	2.329
M-C(CO) moyenne	1.852	1.862	1.995	2.010	-	-	-	-
DS (Fe)	-	0.315	-	1.662	-	0.116	-	0.648
DS (M)	-	1.529	-	0.145	-	1.890	-	1.177
S <sup>2</sup>	-	2.065	-	2.070	-	2.079	-	2.046
Fe Charge	-0.13	+ 0.06	-0.14	-0.63	-0.13	-0.14	-0.11	-0.04
M Charge	-1.10	-1.11	-0.64	+0.10	-0.67	-0.30	-0.22	-0.07

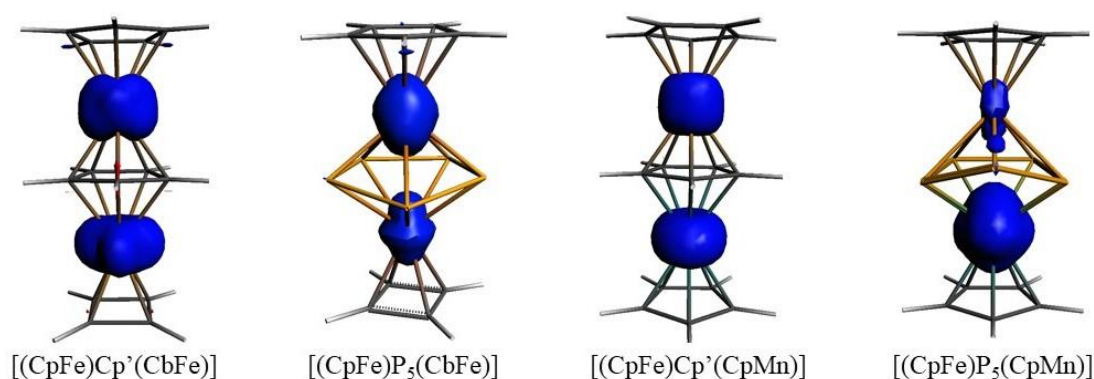
### III. 2. Complexes [(CpFe)X(FeCb)] et [(CpFe)X(MnCp)] (X = Cp', P<sub>5</sub>) :

Pareillement, l'optimisation de [(CpFe)X(CbFe)] and [(CpFe)X(CpMn)] (X = Cp', P<sub>5</sub>) a donnée l'état de spin singulet comme minimum globale comme indiqué les données appropriées calculées recueillies dans le Tableau 3. Il existe un comportement similaire de l'écart HOMO-LUMO où les espèces de Cp' présente 0.99 eV (BP) et 2.44-2.39 eV (B3LYP\*), pour le Fe et Mn respectivement. Changeant le pont intermédiaire Cp' par P<sub>5</sub>, l'écart HOMO-LUMO diminue de 0.99 à 0.89 eV pour Fe et de 0.99 à 0.70 eV pour Mn, toutefois, les énergies relatives  $\Delta E$  et les énergies libres de Gibbs  $\Delta G$  suivent la même tendance. Comme présenté dans la Figure 4 et le Tableau 3, Fe et M (M = Fe, Mn) tous les deux sont dans un mode coordonné  $\eta^5$  au pont intermédiaire où la liaison moyenne Fe-C(Cp') est dans la gamme 2.052-2.088 Å et Mn-C(Cp') est 2.057 Å. Le changement du pont intermédiaire par P<sub>5</sub> donne une liaison moyenne dans la gamme 2.369-2.422 Å pour [(CpFe)P<sub>5</sub>(FeCb)] et une liaison moyenne Fe-P de 2.427 Å pour [(CpFe)P<sub>5</sub>(MnCp)] où la distance moyenne de la liaison Mn-P est 2.401 Å. Notamment, le cyclobutadiène est coordonné en mode  $\eta^4$  à l'atome du fer comme dans les structures calculées de [(CoCb)<sub>2</sub>Ind]<sup>+</sup> and [(CoCb)(RuCp)Ind]<sup>+</sup> [32]. La distance moyenne de la liaison Fe-C(Cb) est dans la gamme 2.004-2.034 Å pour que les structures des ponts intermédiaire Cp' et P<sub>5</sub>, respectivement, lesquels sont comparable aux distances de liaison observé 2.040 Å dans la structure cristalline de ( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> [69]. D'autre part, le Cp est coordonné en mode  $\eta^5$  à l'atome central Mn présentant une distance moyenne de 2.087-2.122 Å pour les structures de Cp' et P<sub>5</sub>, respectivement.

Les structures de l'état triplet des complexes de Fe et Mn sont optimisées sans contrainte de symétrie qui donne un mouvement libre du cycle intermédiaire menant à une déformation des structures de Mn qui conduit à une diminution de l'haptacité du pont P<sub>5</sub> de  $\eta^5$  à  $\eta^4$ . Il vaut la peine de mentionner que les deux électrons impairs dans les structures triplet de Cp' sont réparties équitablement et localisés sur les deux métaux en ce qui concerne la densité de spin présenté dans la Figure 5 et leurs valeurs d'environ 1.0 (Tableau 3), mais remplaçant le Cp' par le cycle P<sub>5</sub> la répartition des deux électrons impairs est presque équitablement répartie entre les deux métaux dans le complexe [(CpFe)P<sub>5</sub>(FeCb)], tandis que le complexe [(CpFe)P<sub>5</sub>(MnCp)] montre que les deux électrons impairs sont seulement localisés sur l'atome Mn en ce qui concerne la valeur de la densité de spin d'environ 2.0.



**Figure 4.** Structures optimisées des complexes  $[(\text{CpFe})\text{X}(\text{FeCb})]$  and  $[(\text{CpFe})\text{X}(\text{MnCp})]$  de 30-EVM (X = Cp', Cyclo-P<sub>5</sub>) triple-decker dans les symétries  $C_{5v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$ . Les énergies relative  $\Delta E$  et les énergies libres de Gibbs relative  $\Delta G$  sont en kcal/mol entre l'état singulet et triplet de la méthode BP86.



**Figure 5.** Densité de spin des structures triplet de  $[(\text{CpFe})\text{X}(\text{FeCb})]$  and  $[(\text{CpFe})\text{X}(\text{MnCp})]$  (X = Cp', Cyclo-P<sub>5</sub>) dans la symétrie  $C_1$ .

**Tableau 3.** Données sélectionnées pour les complexes [(CpFe)X(FeCb)], [(CpFe)X(MnCp)], (X = Cp', Cyclo-P<sub>5</sub>) de la méthode BP86. Les valeurs entre parenthèses sont de B3LYP\*. Les valeurs en italique correspondent aux données expérimentales.

Complexes	[(CpFe)Cp(FeCb)]		[(CpFe)P <sub>5</sub> (FeCb)]		[(CpFe)Cp(MnCp)]		[(CpFe)P <sub>5</sub> (MnCp)]	
	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>s</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>5v</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)	(C <sub>5v</sub> ) (S=0)	(C <sub>i</sub> ) (S=1)
Gap HO-LU (eV)	0.99 (2.44)	-	0.85 (2.76)	-	0.99 (2.39)	-	0.70 (2.67)	-
ΔE <sub>rel</sub> (Kcal/mol) (BP)	0.0 (0.0)	14.3 (9.1)	0.0 (0.0)	7.5 (13.9)	0.0 (0.0)	13.2 (8.4)	0.0 (0.0)	6.6 (6.1)
ΔG <sub>S/T</sub> (Kcal/mol)	0.0	10.7	0.0	7.1	0.0	9.9	0.0	7.8
$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	-52.17	72.14	-58.84	-42.53	44.24	32.66	45.09	31.18
Average Fe-C(Cp)	2,040	2.123	2.084	2.199	2.040	2.109	2.079	2.092
Average Fe-L	2.082	2.102	2.422	2.385	2.088	2.107	2.427	2.399
Average M-L	2.052	2.120	2.369	2.332	2.057	2.130	2.401	2.339
Average Fe(2)-C(Cb)	2.004	2.007	2.034	2.046	-	-	-	-
Average Mn-C(Cp)	-	-	-	-	2.087	2.132	2.122	2.219
SD (Fe)	-	1.065	-	1.265	-	0.930	-	0.111
SD (M)	-	1.110	-	0.543	-	1.163	-	2.010
S <sup>2</sup>	-	2.059	-	2.055	-	2.041	-	2.101
Fe Charge	+0.23	+0.41	-0.12	-0.24	+0.25	+0.32	-0.11	-0.17
M Charge	+0.08	+0.35	-0.25	-0.025	-0.11	+0.25	-0.46	-0.08

#### IV. Analyse de liaison entre (Cp)Fe(X) et M(L) :

Pour explorer encore plus la nature de l'interaction entre les deux fragments métalliques neutres [(Cp)Fe(X)] et M(L) (M = Cr, Mn, Fe et Mo, X = Cp', P<sub>5</sub>, L = (CO)<sub>3</sub>, Bz, Cb et Cp) l'analyse de décomposition de l'énergie (ADE) de Morokuma-Ziegler [22-24] a été appliquée. Les fragments sont considérés comme étant dans un état de spin singulet. L'ADE décompose l'énergie d'interaction de la liaison  $\Delta E_{int}$  en trois énergies de sens physique : le terme de répulsion de Pauli ( $\Delta E_{pauli}$ ), le terme d'interaction électrostatique ( $\Delta E_{elstat}$ ) et finalement le terme de l'interaction orbitaire ( $\Delta E_{orb}$ ).

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$$

Dans le tableau 4 on peut constater que l'interaction total de liaison  $\Delta E_{int}$  entre les fragments est négative dans tous les complexes étudiés ce qui mènent à une stabilité thermodynamique des interactions des fragments.

**Tableau 4.** Analyse de décomposition de l'énergie (ADE) entre les fragments [(CpFe)Cp'] ou [(CpFe)P<sub>5</sub>] et (ML) pour les structures de l'état singulet ((ML) = (Cr(CO)<sub>3</sub>), (CrBz), (MnCp), (FeCb), (Mo(CO)<sub>3</sub>) et (MoBz)) obtenues par la fonctionnelle BP86. Les valeurs des énergies sont données en kcal/mol.

Complexe	$\Delta E_{int}$	$\Delta E_{pauli}$	$\Delta E_{elstat}$	$\Delta E_{orb}$
[(CpFe)Cp'(Cr(CO) <sub>3</sub> )]	-45.68	108.66	-72.42 (46.9) <sup>a</sup>	-81.93 (53.1) <sup>b</sup>
[(CpFe)Cp'(Mo(CO) <sub>3</sub> )]	-36.22	102.32	-71.32 (51.5)	-67.23(48.5)
[(CpFe)Cp'(CrBz)]	-54.13	212.18	-145.35 (54.6)	-120.96 (45.4)
[(CpFe)Cp'(MoBz)]	50.00	217.15	-153.29 (57.4)	-113.87 (42.6)
[(CpFe)P <sub>5</sub> (Cr(CO) <sub>3</sub> )]	-69.83	179.54	-114.30 (45.8)	-135.07 (54.2)
[(CpFe)P <sub>5</sub> (Mo(CO) <sub>3</sub> )]	-69.23	201.29	-131.75 (48.7)	-138.77 (51.3)
[(CpFe)P <sub>5</sub> (CrBz)]	-96.45	213.08	-145.56 (47)	-163.96 (53)
[(CpFe)P <sub>5</sub> (MoBz)]	-101.82	248.11	-172.37 (49.3)	-177.56 (50.7)
[(CpFe)Cp'(FeCb)]	-71.52	236.26	-162.98 (53)	-144.80 (47)
[(CpFe)P <sub>5</sub> (FeCb)]	-114.72	290.36	-211.10 (52.1)	-193.98 (47.9)
[(CpFe)Cp'(MnCp)]	-75.75	197.53	-127.32 (46.5)	-145.91(53.5)
[(CpFe)P <sub>5</sub> (MnCp)]	-121.16	217.84	-149.81(44.2)	-189.24 (55.8)

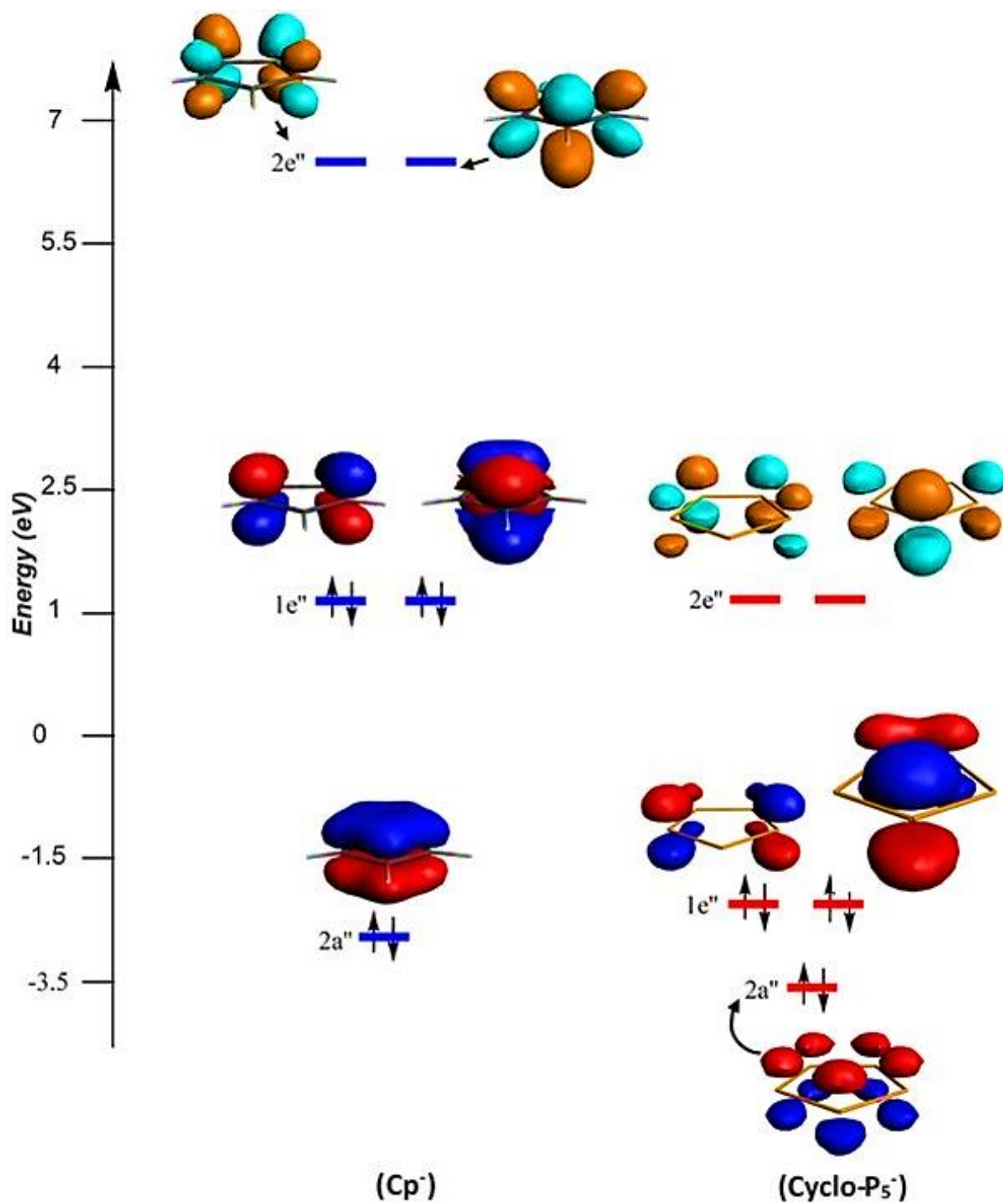
<sup>a</sup> $\Delta E_{elstat}$  la contribution électrostatique dans l'interaction totale attractive ( $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$ )

<sup>b</sup> $\Delta E_{orb}$  la contribution orbitale dans l'interaction totale attractive ( $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$ )

Pour tous les triples deckers les interactions de liaison sont plus importantes dans ceux du pont intermédiaire P<sub>5</sub> que ceux du Cp' dû aux énergies des OMs du cyclopentadiényle comme présenté dans la Figure 6. Pour le même cycle intermédiaire, l'énergie  $\Delta E_{int}$  est plus importante pour les fragments du benzène que pour les carbonyles en raison de l'effet de rétrodonation du dernier mentionné. Ainsi qu'il est présenté dans le Tableau 4,  $\Delta E_{int}$  augmente par 10 et 14 kcal/mol pour le ligand intermédiaire Cp' et de 26 et 32 kcal/mol pour le ligand intermédiaire P<sub>5</sub> si nous changeons les trois carbonyles par un ligand benzène, pour les atomes de chrome et molybdène respectivement. Changeant le fragment métallique par (FeCb) ou (MnCp), les interactions de liaison augmentent à -71 et -75 kcal/mol et à -114 et -121 kcal/mol, pour les fragments (FeCb) et (MnCp) respectivement. L'interaction de Pauli  $\Delta E_{Pauli}$  présente des valeurs positive qui fait référence à un terme déstabilisant (répulsion stérique) qui est surcompensé par la somme de l'interaction électrostatique  $\Delta E_{elstat}$  et l'interaction orbitale  $\Delta E_{orb}$  ( $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$ ).

L'énergie attractive totale a des valeurs de contributions de  $\Delta E_{elstat}$  ( $\approx 50\%$ ) et  $\Delta E_{orb}$  ( $\approx 50\%$ ) dans tous les triple decker étudiés conduisant à des similitudes des propriétés de liaison des fragments métalliques au fragments [(Cp)Fe(Cp')] ou [(Cp)Fe(P<sub>5</sub>)].

Pour des informations supplémentaires à propos du type d'interaction orbitale ( $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $\delta$ ), l'analyse ADE-ONVC (Analyse de Décomposition d'Energie-Orbitales Naturelles pour la Valence Chimique) [29,30] a été utilisée pour décomposer la partie covalente de l'énergie totale de liaison  $\Delta E_{orb}$  aux interactions  $\Delta E_{\sigma}$ ,  $\Delta E_{\pi}$  ou  $\Delta E_{\delta}$  pour montrer la force de l'interaction orbitale (voir le Tableau 5). L'ADE-ONCV combine les deux analyse ADE [24-26] et ONCV [31-33], ce qui permet de prédire la nature de la liaison entre les fragments si l'orbitale moléculaire montre un mélange de recouvrement des orbitales atomiques ce qui nous empêchent de savoir la nature exacte des interactions orbitales.



**Figure 6.** Orbitales Frontier (OFs) de X (X = Cp' et Cyclo-P<sub>5</sub>). Valeurs des contour FMO sont  $\pm 0.06$  (e/bohr<sup>3</sup>).

**Tableau 5.** Analyse de décomposition de l'énergie – orbitales naturelles pour la valence chimique (EDA-NOCV) entre les fragments [(CpFe)Cp'] ou [(CpFe)P<sub>5</sub>] et M(L) pour les structures de l'état singulet (M(L) = Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mn(Cp''), Fe(Cb), Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz)) obtenue par la fonctionnelle BP86. Les valeurs de l'énergie sont en kcal/mol.

Complexe	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{\sigma}$	$\Delta E_{\pi}$	$\Delta E_{rest}$
[(CpFe)Cp'(Cr(CO) <sub>3</sub> )]	-81.93	-13.24 (16.2) <sup>a</sup>	-61.71 (75.3) <sup>b</sup>	-6.98 <sup>c</sup>
[(CpFe)Cp'(Mo(CO) <sub>3</sub> )]	-67.23	-12.92 (19.2)	-49.03 (72.9)	-5.28
[(CpFe)Cp'(CrBz)]	-120.96	-27.11 (22.4)	-88.19 (72.9)	-5.66
[(CpFe)Cp'(MoBz)]	-113.87	-25.04 (22.0)	-84.11 (73.9)	-4.72
[(CpFe)P <sub>5</sub> (Cr(CO) <sub>3</sub> )]	-135.07	-15.63 (11.6)	-112.72 (83.5)	-6.72
[(CpFe)P <sub>5</sub> (Mo(CO) <sub>3</sub> )]	-138.77	-19.45 (14)	-115.92 (83.5)	-3.40
[(CpFe)P <sub>5</sub> (CrBz)]	-163.96	-20.82 (12.7)	-140.06 (85.4)	-3.08
[(CpFe)P <sub>5</sub> (MoBz)]	-177.56	-23.19 (13.1)	-151.38 (85.3)	-2.99
[(CpFe)Cp'(FeCb)]	-144.80	-17.23 (11.9)	-120.83 (83.4)	-6.74
[(CpFe)P <sub>5</sub> (FeCb)]	-193.98	-21.66 (11.2)	-167.64 (86.4)	-4.68
[(CpFe)Cp'(MnCp)]	-145.91	-19.77 (13.5)	-121.77 (83.5)	4.37
[(CpFe)P <sub>5</sub> (MnCp)]	-189.24	-20.70 (10.9)	-165.27 (87.3)	-3.27

<sup>a</sup>  $\Delta E_{\sigma}$  contribution dans  $\Delta E_{orb}$  composante.

<sup>b</sup>  $\Delta E_{\pi}$  contribution dans  $\Delta E_{orb}$  composante.

<sup>c</sup>  $\Delta E_{rest}$  la contribution non identifiée comme  $\sigma$  ou  $\pi$  (quantités très faibles).

Les résultats de l'analyse ADE-ONVC montrent que les interactions orbitales sont régies par la liaison  $\pi$  représentant un montant de 72.9% à 87.3% pour la contribution à l'interaction orbitale totale. Ces quantités vérifient que les interactions  $\pi$  sont plus fortes chez les composés cyclo-P<sub>5</sub>, qui présentent des interactions dans la gamme -112.72 - -151.38 kcal/mol que ceux des composés du Cp' (-49.03 – -88.19 kcal/mol), pour les fragments métalliques du chrome et molybdène. Changeant les fragments métalliques de Cr(L) ou Mo(L) par Fe(Cb) ou Mn(Cp), l'interaction orbitale augmente significativement pour les

deux ligands intermédiaires Cp' (-67.23 kcal/mol → -145.91 kcal/mol) et cyclo-P<sub>5</sub> (-135.07 kcal/mol → -193.98 kcal/mol). Néanmoins, la plus forte contribution  $\pi$  dans les triple deckers mentionnées ci-dessus révélées être pour [(CpFe)P<sub>5</sub>](FeCb) déployer une quantité de -167.64 kcal/mol. Une de plus, ce résultat montre que l'interaction du ligand cyclo-P<sub>5</sub> avec les fragments métalliques est mieux que l'interaction du ligand Cp'.

## V. Analyse des liaisons moléculaires :

Ainsi que, la capacité de transfert de charge des fragments fournit un aperçu sur la donation et la rétrodonation entre les orbitales occupées et vacantes des fragments [(CpFe)Cp'] ou [(CpFe)P<sub>5</sub>] et M(L) (M(L) = Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mn(Cp), Fe(Cb), Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz)) comme indiqué dans le Tableau 6 et présentés dans les Figures 7-10.

La donation  $\pi$  dans tous les complexes de Cp' présente une petite participation dans la liaison allant de 1.82 à 1.95 ce qui indique que le fragment du ferrocène donne 0.18 – 0.05 électrons aux fragments métalliques M(L) (M(L) = Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mn(Cp), Fe(Cb), Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz)). Le changement des fragments métalliques présente un fort effet sur la donation et la rétrodonation de fragment, ça se voit pour les fragments Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz) qui déploie une donation de 1.95 et qui est augmentée à une occupation de 1.82 et une rétrodonation de 0.09 augmentée à 0.15, respectivement, conduit à un changement de la charge PAN (Population Atomique Naturelle) de l'atome Mo de -0.29 à +0.12 en accord avec la dépopulation de l'orbitale atomique 4d (4d<sup>5.94</sup> → 4d<sup>5.62</sup>). À partir de la figure 7 et du tableau 6, on peut voir que le ligand intermédiaire Cp' est un ligand faible en mode de coordination bifaciale, qui implique une faible participation de ses orbitales à la liaison quel que soit le fragment métallique, par conséquent nous allons analyser les diagrammes OMs de l'espèce cyclo-P<sub>5</sub>.

Les fragments métalliques Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mo(CO)<sub>3</sub>, Mo(Bz) et Mn(Cp) sont des complexes métalliques M(L)<sub>3</sub> qui engagent quatre OMs dans notre cas, tandis que le fragment métallique Fe(Cb) déploie cinq MOs et est similaire au fragment métallique M(L)<sub>2</sub>. Ces fragments qui ont 12-EVM diffèrent dans la façon dont ils impliquent leurs orbitales dans les interactions. Les diagrammes des orbitales moléculaires analysés des triple-deckers

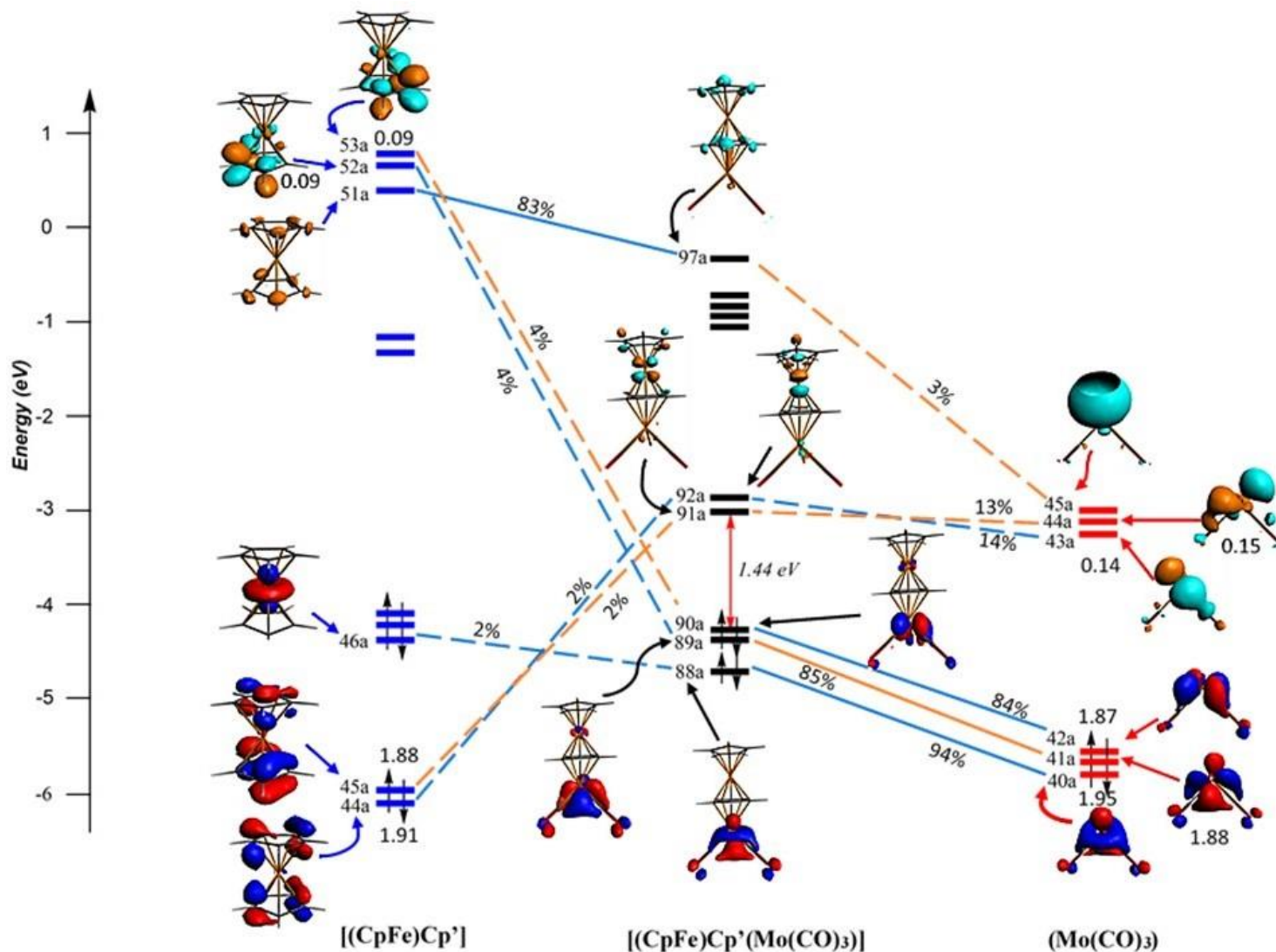
**Chapitre IV** : Effets structurels et électroniques de cycle intermédiaire pontant Cp' ou P<sub>5</sub> sur les complexes [(Cp)Fe(X)]M(L) à triple couches (X = Cp', Cyclo-P<sub>5</sub>, M(L) = Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mn(Cp''), Fe(Cb), Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz)): Investigation théorique

---

[(CpFe)P<sub>5</sub>(Mo(CO)<sub>3</sub>)], [(CpFe)P<sub>5</sub>(FeCb)] et [(CpFe)P<sub>5</sub>(MnCp)] sont présentés dans les symétries C<sub>1</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>5v</sub>, respectivement.

**Tableau 6.** Occupations  $\sigma$  et  $\pi$  des orbitales calculées des fragments [M(CO)<sub>3</sub>], [M(Bz)], [Mn(Cp)] et [Fe(Cb)] après interaction avec le fragment [(CpFe)Ligand] (M = Cr, Mo, Ligand = P<sub>5</sub>, Cp').

Composé	Occupation- $\pi$				Configuration électronique	Charge métallique
	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi^*_1$	$\pi^*_2$		
[(CpFe)Cp'(Cr(CO) <sub>3</sub> )]	1.92	1.95	0.09	0.10	(Fe):4s <sup>0.17</sup> 3d <sup>7.58</sup> 4p <sup>0.01</sup> (Cr):4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>6.38</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.21 -0.74
[(CpFe)Cp'(Mo(CO) <sub>3</sub> )]	1.95	1.96	0.09	0.09	(Fe):4s <sup>0.17</sup> 3d <sup>7.59</sup> 4p <sup>0.01</sup> (Mo):5s <sup>0.36</sup> 4d <sup>5.94</sup> 5p <sup>0.01</sup>	+0.21 -0.29
[(CpFe)Cp'(CrBz)]	1.91	1.91	0.26	0.26	(Fe):4s <sup>0.17</sup> 3d <sup>7.56</sup> 4p <sup>0.01</sup> (Cr):4s <sup>0.16</sup> 3d <sup>6.05</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.22 -0.25
[(CpFe)Cp'(MoBz)]	1.87	1.87	0.15	0.24	(Fe):4s <sup>0.18</sup> 3d <sup>7.58</sup> 4p <sup>0.01</sup> (Mo):5s <sup>0.22</sup> 4d <sup>5.62</sup> 5p <sup>0.01</sup>	+0.20 +0.12
[(CpFe)P <sub>5</sub> (Cr(CO) <sub>3</sub> )]	1.89	1.89	0.27	0.28	(Fe):4s <sup>0.36</sup> 3d <sup>7.71</sup> 4p <sup>0.03</sup> (Cr):4s <sup>0.42</sup> 3d <sup>6.63</sup> 4p <sup>0.02</sup>	-0.13 -1.10
[(CpFe)P <sub>5</sub> (Mo(CO) <sub>3</sub> )]	1.87	1.75	0.27	0.26	(Fe):4s <sup>0.36</sup> 3d <sup>7.71</sup> 4p <sup>0.03</sup> (Mo):5s <sup>0.42</sup> 4d <sup>6.19</sup> 5p <sup>0.01</sup>	-0.14 -0.64
[(CpFe)P <sub>5</sub> (CrBz)]	1.90	1.91	0.45	0.45	(Fe):4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>7.71</sup> 4p <sup>0.03</sup> (Cr):4s <sup>0.28</sup> 3d <sup>6.30</sup> 4p <sup>0.02</sup>	-0.13 -0.67
[(CpFe)P <sub>5</sub> (MoBz)]	1.86	1.86	0.34	0.36	(Fe):4s <sup>0.37</sup> 3d <sup>7.68</sup> 4p <sup>0.03</sup> (Mo):5s <sup>0.29</sup> 4d <sup>5.86</sup> 5p <sup>0.01</sup>	-0.11 -0.22
[(CpFe)Cp'(FeCb)]	1.82	1.82	0.33	0.23	(Fe1):4s <sup>0.19</sup> 3d <sup>7.69</sup> 4p <sup>0.01</sup> (Fe2):4s <sup>0.17</sup> 3d <sup>7.55</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.24 +0.09
[(CpFe)P <sub>5</sub> (FeCb)]	1.69	1.69	0.40	0.33	(Fe1):4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>7.70</sup> 4p <sup>0.03</sup> (Fe2):4s <sup>0.34</sup> 3d <sup>7.85</sup> 4p <sup>0.02</sup>	-0.12 -0.25
[(CpFe)Cp'(MnCp)]	1.93	1.91	0.32	0.06	(Fe):4s <sup>0.17</sup> 3d <sup>7.54</sup> 4p <sup>0.01</sup> (Mn):4s <sup>0.17</sup> 3d <sup>6.90</sup> 4p <sup>0.01</sup>	+0.25 -0.11
[(CpFe)P <sub>5</sub> (MnCp)]	1.75	1.65	0.44	0.05	(Fe):4s <sup>0.35</sup> 3d <sup>7.70</sup> 4p <sup>0.03</sup> (Mn):4s <sup>0.31</sup> 3d <sup>7.07</sup> 4p <sup>0.02</sup>	-0.11 -0.46



**Figure 7.** Diagramme des orbitales moléculaires de [(CpFe)Cp'](Mo(CO)<sub>3</sub>) obtenu par les interactions entre les fragments [(CpFe)Cp'] (fragment du gauche) et (Mo(CO)<sub>3</sub>) (fragment du droite). Valeurs des contours FMO utilisé ± 0.08 e/Bohr<sup>3</sup>.

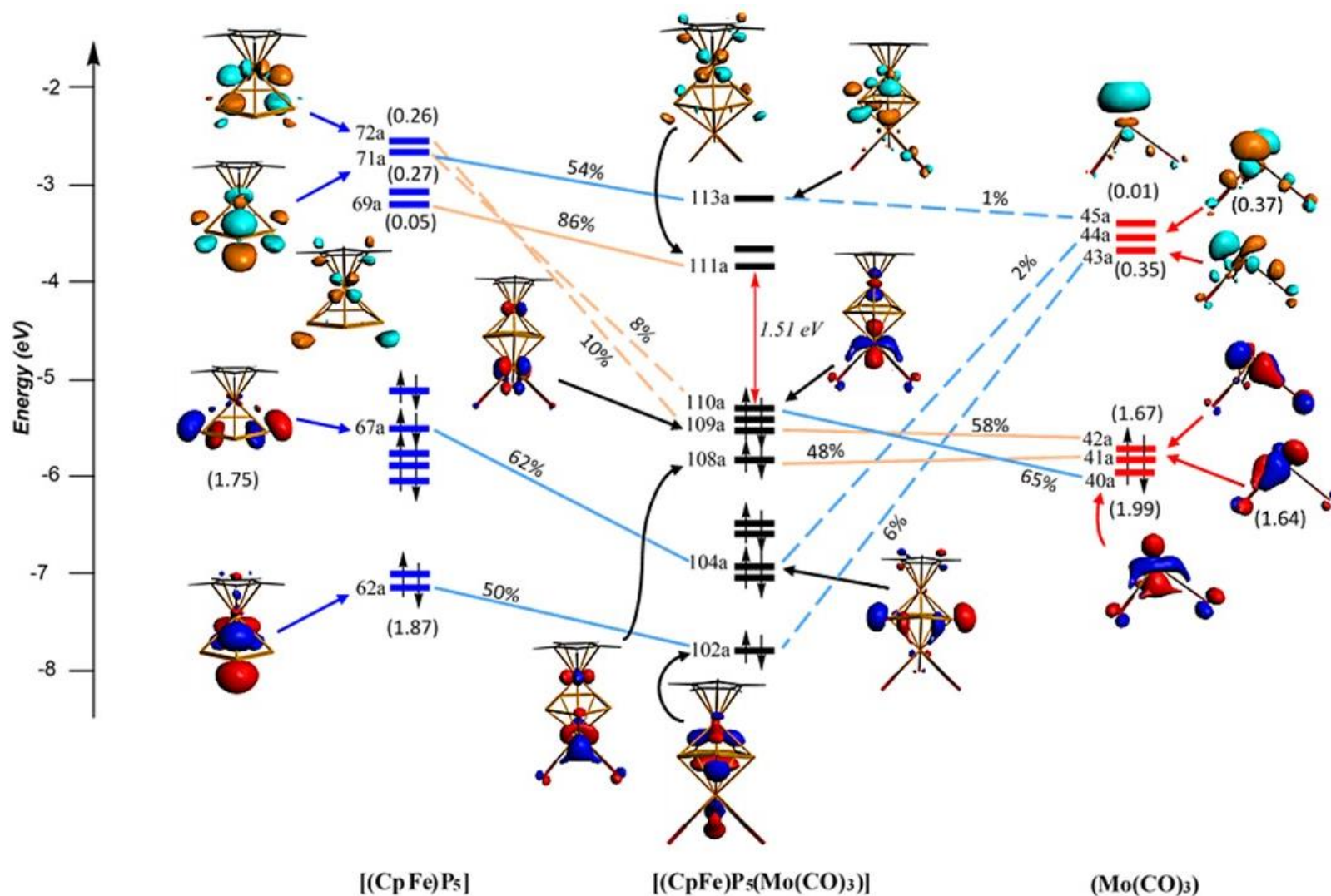
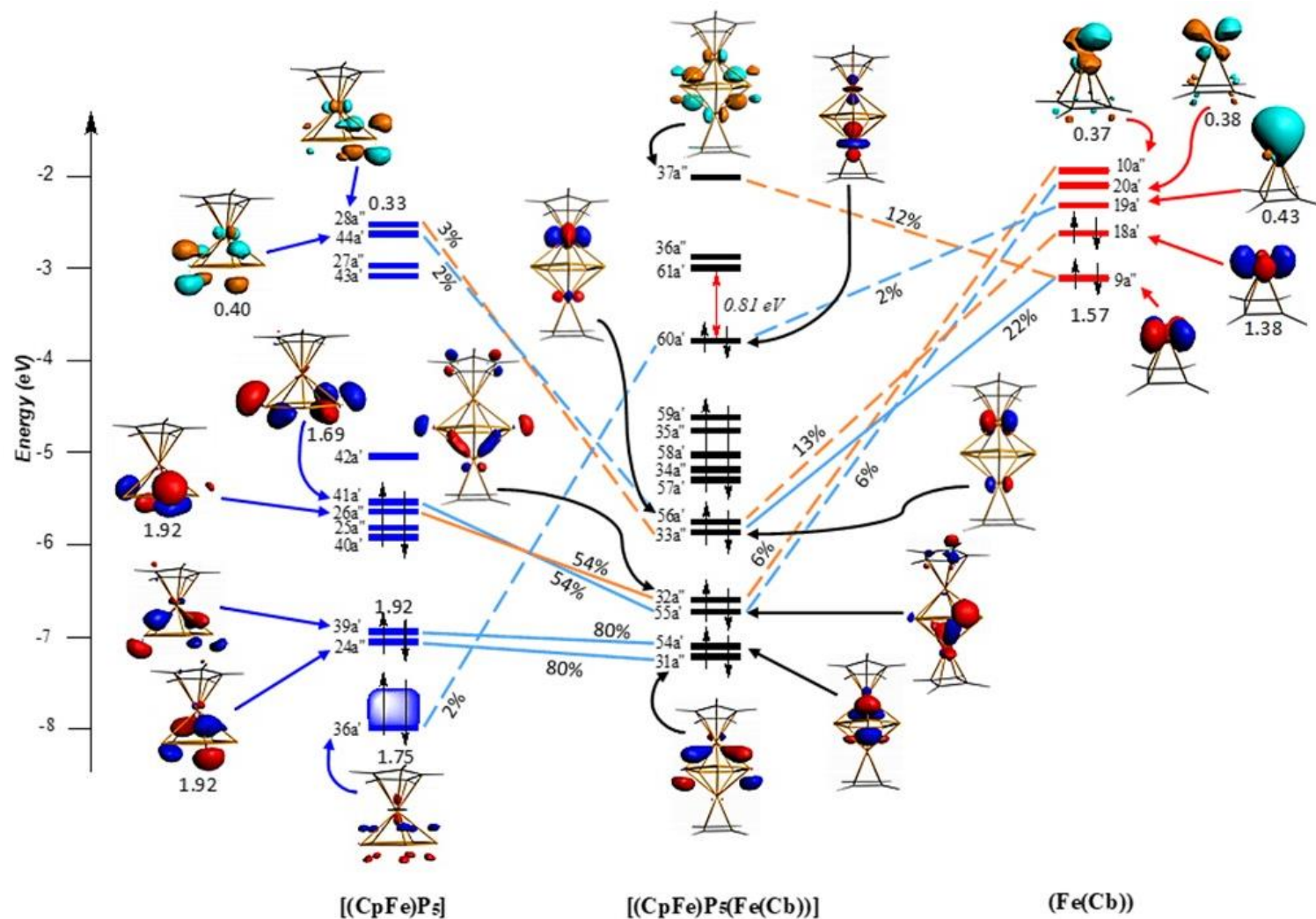
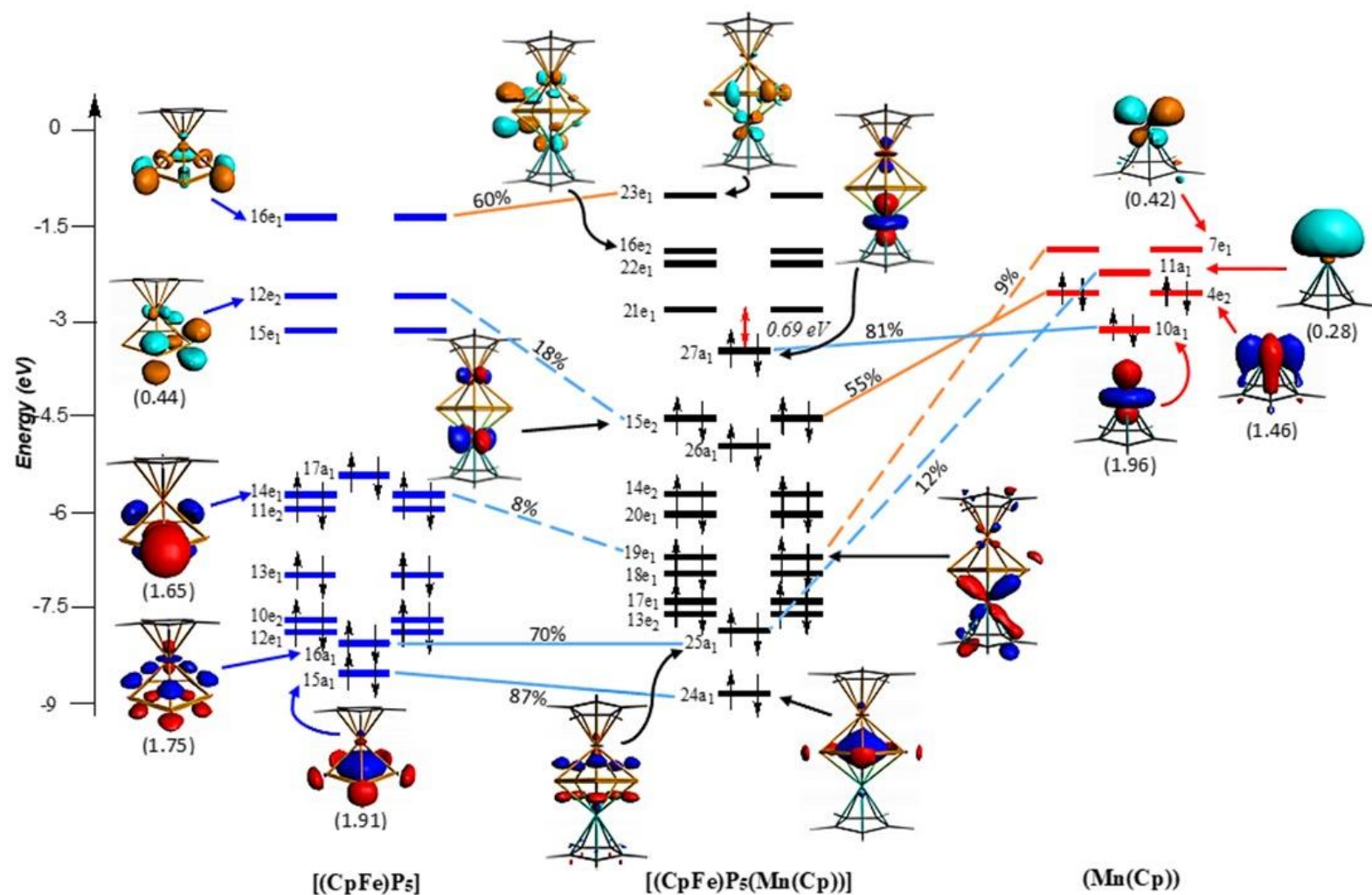


Figure 8. Diagramme des orbitales moléculaires de  $[(CpFe)P_5](Mo(CO)_3)$  obtenu par les interactions entre les fragments  $[(CpFe)P_5]$  (fragment du gauche) et  $(Mo(CO)_3)$  (fragment du droite). Valeurs des contours FMO utilisé  $\pm 0.08 \text{ e/Bohr}^3$ .



**Figure 9.** Diagramme des orbitales moléculaires de  $[(CpFe)P_5](Fe(Cb))$  obtenu par les interactions entre les fragments  $[(CpFe)P_5]$  (fragment du gauche) et  $(Fe(Cb))$  (fragment du droite). Valeurs des contours FMO utilisé  $\pm 0.08 e/Bohr^3$ .



**Figure 10.** Diagramme des orbitales moléculaires de [(CpFe)P<sub>5</sub>](Mn(Cp)) obtenu par les interactions entre les fragments [(CpFe)P<sub>5</sub>] (fragment du gauche) et (Mn(Cp)) (fragment du droite). Valeurs des contours FMO utilisé  $\pm 0.08$  e/Bohr<sup>3</sup>.

## **VI. Conclusion :**

L'objectif principal de cette étude théorique consiste en une comparaison du comportement de coordination de [cyclo-P<sub>5</sub>]<sup>-</sup> et Cp'<sup>-</sup> dans les complexes rencontrés [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] et [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)] sont isoélectroniques et isolobales leurs capacités de liaison ont montré une différence significative en ce qui concerne leur implication orbitale moléculaire frontière. En effet, l'analyse de la décomposition énergétique met l'accent sur une interaction forte pour cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup> que Cp'<sup>-</sup>. Des interactions comparables, cependant, la rétrodonation-π des orbitales d du fragment métallique remplies dans les orbitales π\* vacantes de la moitié engageant cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup> et Cp'<sup>-</sup> dans les interactions affichent un énorme écart. Les structures optimisées présentent un mode de coordination bifacial similaire η<sup>5</sup>-η<sup>5</sup> pour cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup> et Cp'<sup>-</sup> dans tous les complexes. Dans tous les complexes, quel que soit le fragment métallique, ils ont révélé que les énergies totales de liaison sont plus importantes en présence de cyclo-P<sub>5</sub><sup>-</sup> qu'en Cp'<sup>-</sup>. Ces interactions suivent l'ordre croissant : M(CO)<sub>3</sub> < MBz < FeCb < MnCp (M = Cr, Mo and L<sub>3</sub> = Bz, (CO)<sub>3</sub>, Cp<sup>-</sup>). La contribution de l'énergie orbitale est liée aux performances de σ-donation et rétrodonation-π. Dans tous les cas, les interactions π sont plus importantes que celles de σ avec les énergies et les populations π\*. Par la suite, la liaison décrite dans tous les complexes est de caractère moitié ionique et moitié covalent. Il est à noter que parmi trois OMF vacantes de chaque fragment métallique ML<sub>3</sub> ou ML<sub>2</sub> ; seuls deux sont fortement impliqués dans les interactions avec les orbitales donneuses σ de (CpFeCp') ou (CpFeP<sub>5</sub>) et acquièrent des occupations substantielles.

## Références :

- [1] (a) H. Werner and A. Saker, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2, 239 (1972); (b) A. Saker and H. Werner, *Angew. Chem.*, 84, 949 (1972)
- [2] (a) D. C. Beer, V. R. Miller, L. O. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, and G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3046 (1973); R. N. Wmes, O. C. Beer, L. G. Sneddon, V. R. Miller, and R. Weiss, *Inorg. Chem.*, 13, 1138 (1974). (b) The crystal structure of the methyl-substituted 1,5-isomer has also been determined: W. T. Robinson and R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 14, 3056 (1975). (c) Several other metallocarboranes of the tripledecker class have been prepared, including (C~B~H~)CO(C~B~HS)CR~N(C. G~Hrim~e)s; private communication.
- [3] Baudler M., Duster D., Ouzounis D. (1987). *Z. anorg. allg. Chem.*, 544(1), 87-94.
- [4] Scherer O. J., Brück T. (1987). *Angewandte Chemie*, 99(1), 59-59.
- [5] Scherer O. J., Schwalb J., Wolmershäuser G., Kaim W., Gross R. (1986). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(4), 363-364.
- [6] Astruc D. (1997). *Accounts of chemical research*, 30(9), 383-391.
- [7] Nguyen P., Gómez-Elipé P., Manners I. (1999). *Chemical reviews*, 99(6), 1515-1548.
- [8] Loginov D. A., Vinogradov M. M., Starikova Z. A., Petrovskii P. V., Holub J., Kudinov A. R. (2010). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 75(9), 981-993.
- [9] Mädl E., Peresyphkina E., Timoshkin A. Y., Scheer M. (2016). *Chemical Communications*, 52(83), 12298-12301.
- [10] Elsayed Moussa M., Welsch S., Dütsch L., Piesch M., Reichl S., Seidl M., Scheer M. (2019). *Molecules*, 24(2), 325.
- [11] Lin Y., Wang H., Wang X., Wang H., King R. B. (2022). *Organometallics*.
- [12] DeSimone M. A., Ilagan M. R. Q., Pike R. D., Herber R. H., Watson E. J. (2020). *Journal of Organometallic Chemistry*, 920, 121339.
- [13] McBride J. J., Casad T. J., Cheung E. E., Pike R. D., Watson E. J. (2019). *Organometallics*, 38(12), 2573-2581.
- [14] Piesch M., Dielmann F., Reichl S., Scheer M. (2020). *Chemistry—A European Journal*, 26(7), 1518-1524.
- [15] Peresyphkina E., Virovets A., Scheer M. (2021). *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 213995.
- [16] Kraus F., Hanauer T., Korber N. (2006). *Inorganic chemistry*, 45(3), 1117-1123.
- [17] Loginov D. A., Muratov D. V., Nelyubina Y. V., Laskova J., Kudinov A. R. (2017). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 393-397.
- [18] Giusti, L., Landaeta, V. R., Vanni, M., Kelly, J. A., Wolf, R., & Caporali, M. (2021). *Coordination Chemistry Reviews*, 441, 213927.
- [19] Loginov, D. A., Nelyubina, Y. V., & Kudinov, A. R. (2018). *Journal of Organometallic Chemistry*, 870, 130-135.
- [20] Seidl, M., Balazs, G., Scheer, M. (2019). *Chemical reviews*, 119(14), 8406-8434.
- [21] Joseph, B., Prakash, R., Bag, R., & Ghosh, S. (2020). *Inorganic Chemistry*, 59(22), 16272-16280.
- [22] Sun X., Singh A. K., Yadav R., Jin D., Haimerl M., Scheer M., Roesky P. W. (2022). *Chemical Communications*, 58(5), 673-676.
- [23] Garbagnati A., Piesch M., Seidl M., Balázs G., Scheer M. (2022). *Chemistry—A European Journal*.
- [24] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236
- [25] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1755
- [26] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1558
- [27] M Khireche, B. Zouchoune, A. Ferhati, H. Nemdili, *Theor. Chem. Acc.* **2021**, 140, 1
- [28] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717

- [29] M. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory. Comput.* 5 (2009) 962–975.
- [30] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 1933–1939.
- [31] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.* 13 (2007) 347–355.
- [32] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.* 14 (2008) 681–687.
- [33] M. Mitoraj, A. Michalak, *Organometallics*. 26 (2007) 6576–6580.
- [34] Mecheri, S., Zouchoune, B. (2020).
- [35] Zendaoui S. M., Zouchoune B. (2013). *Polyhedron* 51:123–131.
- [36] Zendaoui S. M., Saillard J. Y., Zouchoune B. (2016). *Chem Select* 1(5):940–948.
- [37] Zouchoune B, Zendaoui SM, Saillard J. Y. (2018). *J Organomet Chem* 858:47–52.
- [38] Drideh S, Zouchoune B, Zendaoui SM, Saillard J. Y. (2018). *Theor Chem Acc* 137(7):99.
- [39] Nemdili H, Zouchoune B, Zendaoui SM, Ferhati A (2019). *Polyhedron* 160:219–228.
- [40] Korichi H, Zouchoune F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2010). *Organometallics* 29:1693–1706.
- [41] Merzoug M, Zouchoune B (2014). *J Organomet Chem* 770:69–78.
- [42] Bensalem N, Zouchoune B (2016). *Struct Chem* 27(6):1781–1792.
- [43] Naili N, Zouchoune B (2018). *Struct Chem* 29(3):725–739.
- [44] Tabrizi L, Zouchoune B, Zaiter A (2019). *Inorg Chim Acta* 499:119211.
- [45] Tabrizi L, Zouchoune B, Zaiter A (2018). *RSC Adv* 9:287–300.
- [46] Zouchoune B, Mansouri L (2017). *Struct Chem* 30(3):691–701.
- [47] Farah S, Ababsa S, Benhamada N, Zouchoune B (2010). *Polyhedron* 29:2722–2730.
- [48] Saiad A, Zouchoune B (2015). *Can J Chem* 93:1096–1108.
- [49] Merzoug M, Zouchoune B (2018). *J New Tech Mat* 8:44–54.
- [50] Zerizer M. A., Nemdili H., Zouchoune B. (2022). *Polyhedron*, 223, 115960.
- [51] ADF2022, SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- [52] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros. *Chem Phys* 2 (1973) 41-51.
- [53] G. te Velde, E.J. Baerends. *J Compt Phys* 99 (1992) 84-98.
- [54] C. Fonceca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends. *Theor Chem Acc* 99 (1998) 391-403.
- [55] F. M Bickelhaupt, E.J. Baerends. *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1-86.
- [56] Fan L., Ziegler T. (1992). *The Journal of chemical physics*, 96(12), 9005-9012.
- [57] Fan L., Ziegler T. (1992). *The Journal of Physical Chemistry*, 96(17), 6937-6941.
- [58] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1990) 1200–1211.
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524–4529.
- [60] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [61] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822–8824.
- [62] J. P. Perdew, Erratum for ref 32c, *Phys. Rev. B*, 34 (1986) 7406.
- [63] Reiher M., Salomon O., Sellmann D., Hess B. A. (2001). *Chemistry—A European Journal*, 7(23), 5195-5202.
- [64] A. D. Becke (1993). *J. Chem. Phys.* 98(492), 5648-5652.
- [65] M. Reiher, O. Salomon, B. A. Hess (2001). *Theoretical Chemistry Accounts*, 107(1), 48-55.
- [66] Salomon O., M. Reiher, B. A. Hess (2002). *The Journal of chemical physics*, 117(10), 4729-4737.
- [67] C. Lee, W. Yang, Parr R. G. (1988). *Physical review B*, 37(2), 785.
- [68] L. Versluis, T. Ziegler (1988). *The Journal of chemical physics*, 88(1), 322-328.
- [69] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. J. C. P. Ros (1973). *Chemical Physics*, 2(1), 41-51.
- [70] G. Te Velde, E. J. Baerends (1992). *Journal of Computational Physics*, 99(1), 84-98.
- [71] C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. T. te Velde, E. J. Baerends (1998). *Theoretical Chemistry Accounts*, 99(6), 391-403.
- [72] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends (2000). *Reviews in computational chemistry*, 15, 1-86.
- [73] G. T. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler. (2001). *Journal of Computational Chemistry*, 22(9), 931-967.
- [74] F. Weinhold, C. R. Landis. (2005). England, UK.

**Chapitre IV : Effets structurels et électroniques de cycle intermédiaire pontant Cp' ou P<sub>5</sub> sur les complexes [(Cp)Fe(X)]M(L) à triple couches (X = Cp', Cyclo-P<sub>5</sub>, M(L) = Cr(CO)<sub>3</sub>, Cr(Bz), Mn(Cp''), Fe(Cb), Mo(CO)<sub>3</sub> et Mo(Bz)): Investigation théorique**

---

[75] F. Weinhold, E. D. Glendening. (2001). NBO 5.0 program manual: natural bond orbital analysis programs. Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI, 53706.

[76] P. D. Harvey, W. P. Schaefer, H. B. Gray, D. F. R. Gilson, I. S. Butler. *Inorg. Chem.*, 27, (1988), 57-59.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale :

Les conclusions les plus remarquables qui peuvent être tirées de nos études théoriques réalisées sur des systèmes chimiques contenant des métaux de transitions dans des complexes homobimétallique contenant les métaux Ni, Pd, Cr et Fe d'une part et des complexes hétéro- et homobimétalliques contenant les métaux Cr, Mn, Fe et Mo de l'autre part sont présentées comme ceci :

**Le chapitre relatif** aux complexes de formule  $(X)[(Ind)M_2L_2]$  ( $L = CO, PEt_3$ ) élucide le comportement des ligands  $X$  ( $X = Cl^-, All^-, Cp^-, Ind^-$ ) pontant envers les métaux de transition  $M = Ni$  et  $Pd$ . Dans cette étude nous avons démontré, au moyen de la méthode DFT que les ligands pontant jouent le rôle de donneurs de quatre électrons avec une certaine similitude dans leurs comportements. Pour la stabilité électronique le nickel et le palladium adopte une liaison métallique par un recouvrement axial, partagent entre eux deux électrons et en adoptant ainsi un EVM de 16. La liaison métal-métal a été trouvée plus courte dans le cas où on utilise le chlorure comme un ligand pontant.

**Basé sur le succès du chapitre précédent**, on a étendu notre étude aux complexes bimétalliques du fer(I) et chrome(I) comportant de ligands pontant ( $X = Cl^-, All^-, Cp^-, Ind^-$ ) connus par leur déficience en électron. L'étude nous a mené à considérer l'effet des ligands terminaux sur la liaison multiple métal-métal, chrome(I)-chrome(I) ou fer(I)-fer(I), dans la présence de plusieurs ligands pontant et ceci en mode sandwich  $(X)[M_2Cl]L_2$ . Les résultats de calculs DFT montrent que le plus grand ordre de liaison formel a été remarqué pour le  $(Cl)[Cr_2Cl](PEt_3)_2$  et  $(All)[Cr_2Cl](PEt_3)_2$  menant à une liaison quintuple. Le remplacement du triéthylephosphine par des carbonyles conduit aux dépeuplements des OMs décrivant l'interaction métal-métal provoquant l'allongement de la liaison M-M, c'est-à-dire, la diminution de l'ordre de la liaison formel M-M de 5 à 3 pour le Cr-Cr et de 3 à 2 pour le Fe-Fe. Cela a été aussi observé pour les deux ligands cyclopentadiényle et indényle, vu que l'hapticité augmente de  $\eta^3$ - dans le cas de l'allyl à  $\eta^5$ - ce qui provoque une diminution de l'ordre de liaison formel.

Selon les résultats obtenus de la décomposition de l'énergie (EDA), l'interaction des carbonyles terminaux a été observé en équilibre entre les parties covalente et ionique dans tous les complexes du carbonyle. Par contre pour le  $PEt_3$  la partie ionique augmente à deux tiers contre un tiers covalente, cette observation est confirmée quel que soit le ligand  $X$  et le métal.

Un autre système bimétallique intéressant a été envisagé pour finir le dernier chapitre, ce système n'est d'autre que les triple-deckers aux nombre EVM égale à 30 électrons :  $(\text{CpFeX})\text{ML}_3$ ,  $(\text{CpFeX})\text{ML}_2$ , ( $\text{X} = \text{C}_5\text{H}_5 = \text{Cp}'$ , cyclo- $\text{P}_5$  ;  $\text{ML}_3 = \text{Cr}(\text{CO})_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ,  $\text{CrBz}$ ,  $\text{MoBz}$  et  $\text{MnCp}$  et en fin  $\text{FeCb}$ ). L'étude s'est concentrée sur le mode de coordination et le type d'interaction des deux ligands intermédiaires  $\text{Cp}'$  et cyclo- $\text{P}_5$  dans les triple-deckers mentionnés ci-dessus. Grâce au calcul DFT, la décomposition d'énergie et la donation et la rétrodonation du  $(\text{CpFeCp}')$  et  $(\text{CpFeP}_5)$  vers les fragments  $\text{ML}_3$  et  $\text{ML}_2$ , nous avons pu décrire en détail que les interactions du cyclo- $\text{P}_5$  se sont révélées plus fortes en mode de coordination bifaciale que dans le cas du  $\text{Cp}'$ . Ceci est en accord avec la population et la dépopulation des OMs des fragments  $(\text{CpFeX})$  et leurs énergies.

Enfin, nos études montrent les avantages des méthodes DFT concernant les analyses structurales des complexes sandwich à différents modes de coordination et aussi de reproduire les résultats expérimentaux.

Pour perspective, nous envisagerons d'étendre nos études théoriques aux méthodes spectrales (IR, RAMAN, UV-visible, RMN, phosphorescence et luminescence), la réactivité des composés organiques et organométalliques, en prévision de leur réactivité ou leurs applications pharmaceutiques, en utilisant les méthodes : TD-DFT et la DFT conceptuelle, respectivement. Cependant, la chimie verte a été le centre de recherche des chimistes, pour cela nous pourrions dans un futur proche, d'élaborer des modèles d'élimination de gaz toxique par adsorption chimique sur des surfaces solides (de structure cristalline ou amorphe).

## Résumé :

Dans ce travail, on s'est intéressé à exploiter le mode de coordination et la structure électronique des métaux de transition dans les complexes organométalliques en mode sandwich. Pour une fine description des systèmes étudiés, les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP\* ont été utilisées. Dans un premier temps, le mode de coordination des ligands : chlorure, allyle, cyclopentadiényle et indényle pontant dans les complexes sandwich  $X[(\text{ind})M_2L_2]$  ( $L = \text{CO}, \text{PEt}_3$ ) a été investie en méthode DFT, EDA et en donation et rétrodonation pour une meilleure explication du comportement de ces ligands. Les résultats ont montré que les quatre ligands se lient aux fragments métalliques par une certaine ressemblance.

Dans une deuxième partie, l'ordre formel de liaison métallique entre deux cations de chrome(I) ou fer(I) a été investi par l'indice de Wiberg, l'ordre de liaison de Mayer et l'orbitals moléculaire présentant le recouvrement M-M. les calculs montrent l'influence du pouvoir donneur- $\sigma$  et accepteur- $\pi$  des ligands terminaux ( $\text{CO}, \text{PEt}_3$ ) sur la diminution ou l'augmentation de l'ordre de liaison formel. Vu le manque d'électrons de valences des métaux ( $\text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ), l'haptacité des ligands pontant a changé en fonction du besoin métallique, c'est-à-dire, influence directe sur l'ordre de liaison.

En plus de l'influence des ligands pontant et terminaux sur les liaisons M-M étudiées, le pouvoir de coordination du Cp et cyclo- $\text{P}_5$  a été investi au sein des méthodes EDA, EDA-NOCV et le transfert de charge de ces ligands intermédiaires dans les complexes triple deckers. Les calculs DFT ont montré que le ligand cyclo- $\text{P}_5$  est meilleur en coordination bifacial que le Cp, et cela a été interprété par les énergies des orbitales moléculaires des deux ligands.

**Mots clés :** DFT, ligand de pontage, transfert de charge, ordre de liaison formel, haptacité, triple decker.

**Abstract:**

In this work we are interested in understanding the coordination mode and the electronic structure of the transition metals in organometallic complexes in sandwich mode. For a detailed description of the studied systems, the two functionals BP86 and B3LYP\* were used. At first, the mode of coordination of the bridging ligands: chloride, allyl, cyclopentadienyl and indenyl in the sandwich complexes  $X[(ind)M_2L_2]$  ( $L = CO, PEt_3$ ) has been investigated with the DFT, EDA scheme and in donation and backdonation for a better explanation of the behavior of these ligands. The results showed that the four ligands bind to the metal moieties by some similitude.

In a second part, the formal bond order of metallic bond between two chromium(I) ions or two iron(I) ions has been investigated by the Wiberg indices, Mayer bond order and the molecular orbitals showing the M-M overlap. Calculations show the influence of the  $\sigma$ -donor and  $\pi$ -acceptor power of terminal ligands ( $CO, PEt_3$ ) on the decrease or increase of the formal bond order. Given the lack of valence electrons of metals (Cr and Fe), the hapticity of the bridging ligands changed according to the metallic need, which means, direct influence on the bond order.

In addition to the influence of bridging and terminal ligands on M-M binding studied, the power of coordination of Cp or cyclo-P<sub>5</sub> has been investigated within the methods EDA, EDA-NOCV and charge transfer of these intermediate ligands in triple decker complexes. DFT calculations showed that the cyclo-P<sub>5</sub> ligand is better in bifacial coordination than Cp, and this was interpreted by the energies of the molecular orbitals of the two ligands.

**Key words:** DFT, bridging ligand, charge transfer, formal bond order, hapticity, triple decker.

## ملخص:

قمنا في هذا العمل بالقاء الضوء على طريقة التنسيق والبنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية في معقدات عضوية معدنية في وضع الساندويتش. للحصول على وصف دقيق للأنظمة التي تمت دراستها، تم استخدام الوظيفتين BP86 و B3LYP \* في البداية، طريقة تنسيق الروابط الجسرية: كلوريد، أليل، سيكلوبنتادينيل وأندينيل في معقدات الساندويتش X[(ind)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = CO, PEt<sub>3</sub>) تم التحقيق بال DFT، EDA وفي خصائص منح وعودة المنح للحصول على شرح أفضل لسلوك هذه الروابط. أظهرت النتائج أن الأربطة الأربعة ترتبط بالأجزاء المعدنية ببعض التشابه.

في الجزء الثاني، تم التحقق من رتبة الرابطة الرسمية للرابطة المعدنية بين أيوني كروم (I) أو أيوني حديد (I) باستعمال مؤشر Wiberg، رتبة الرابطة Mayer والمدارات الجزيئية التي تظهر التداخل M-M. تظهر الحسابات تأثير قوة المنح-σ وعودة المنح-π للرابطة الطرفية (CO, PEt<sub>3</sub>) على تخفيض أو زيادة رتبة الرابطة الرسمية. نظرا لنقص إلكترونات التكافؤ للمعادن (Fe و Cr)، تغيرت قابلية روابط الجسر وفقاً للحاجة المعدنية، مما يعني، التأثير المباشر على رتبة الرابطة.

بالإضافة إلى تأثير التجسير والروابط الطرفية على الرابطة M-M المدروسة، تم استثمار قوة التنسيق بين Cp أو cyclo-P<sub>5</sub> ضمن طرق EDA، EDA-NOCV ونقل شحن هذه الروابط الوسيطة في معقدات ثلاثية الطوابق. أظهرت حسابات DFT أن cyclo-P<sub>5</sub> أفضل في التنسيق ثنائي الوجه من Cp، وقد تم تفسير ذلك من خلال طاقات المدارات الجزيئية للرابطين الوسيطة.

**الكلمات الدالة:** DFT، رابطة جسر، نقل شحن، رتبة الرابطة الرسمية، تنسيق، ثلاثي الطوابق.