

**MINISTERE DE L'ENSEIGNE MENT SUPERIEURE ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes

et des sciences de la nature et de la vie

Département de Chimie

N° d'ordre :.....

N° de Série :.....

THESE

Présentée par

NAILI NOURA

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Chimie théorique

INTITULE :

***Etude des propriétés structurales et électroniques
des composés métalliques à ligands polycycliques et
hétéro-polycycliques***

Soutenue le :18/12/2018 devant le jury composé de:

M. Omari	Prof	U. Biskra	Président
S. Belaidi	Prof	U. Biskra	Examineur
H. Merazig	Prof	U. Constantine 1	Examineur
JY. Saillard	Prof	U. Rennes 1	Examineur
B. Zouchoune	Prof	U. Oum el Bouaghi	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

*Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont
les charmantes jardinières par qui nos âmes sont fleuries.*

Marcel Proust

*C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais
remercier toutes les personnes ayant soutenu et apprécié mon travail.*

*En premier lieu, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Mr le
Professeur Bachir. ZOUCOUNE, qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et
disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa
clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail
de chercheur.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur M. OMARI,
professeur à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de
ce mémoire.*

*Je suis très honorée que Monsieur : Jean-Yves. Saillard professeur à l'université
de Rennes1, a accepté d'examiner mon travail et de faire le déplacement en l'Algérie
pour participer au jury. Merci du fond du cœur, merci encore une fois Mr Jean-Yves.
Saillard pour m'avoir accueillie dans votre laboratoire, aide pour l'accomplissement
de ce travail, pour votre humanité extrême, gentillesse et écoute.*

*Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur S. BELAIDI,
professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté de juger ce travail. C'est un grand
honneur de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury.*

*Je remercie Monsieur : H. MERAZIG, professeur à l'université des frères-
Mentouri de Constantine qui a été mon enseignant pendant la graduation, et qui a*

contribué à ma formation dont je récolte ses fruits maintenant, merci aussi pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Madame Samia KAHLAL, ses conseils, sa contribution très bénéfique durant mon stage à Rennes. Je remercie aussi Karima DERAMCHI pour son aide à l'étranger, son soutien moral et qui a montré un esprit de ténacité exceptionnel.

Je tiens tout particulièrement à remercier également, Madame DJAROUNE pour ses observations utiles, ses corrections et son aide précieuse.

Je remercie enfin toutes les personnes qui, d'une quelconque manière, m'ont apporté leur amitié, leur attention, leurs encouragements, leur appui et leur assistance pour que je puisse mener à terme ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références	3

CHAPITRE I

Théories et méthodes de calculs utilisées

Première partie : Méthodes de calculs quantiques utilisées

1. Introduction	4
2. L'équation de Schrödinger	4
3. Les principales approximations de la chimie quantique	5
3.1. Approximation Born-Oppenheimer	5
3.2. Approximation orbitélaire	6
4. La méthode Hartree-Fock	7
4.1. Le principe variationnel	7
4.2. Les équations de Roothaan-Hall	8
4.3. Bases de fonctions atomiques utilisées	9
4.3.1. Orbitales de Slater et orbitales gaussiennes	9
4.3.1.1. Fonctions de Slater	9
4.3.1.2. Fonctions gaussiennes	10
5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
5.1.1. Premier théorème	11
5.1.2. Deuxième théorème	13
5.2. L'approche Kohn-Sham (KS)	13
5.3. Différents types de fonctionnelles	15
5.3.1. LDA : Local Density Approximation	15
5.3.2. GGA : Generalized Gradient Approximation	15
5.3.3. Fonctionnelles hybrides	16
5.3.4. Fonctionnelles à séparation de portée et fonctionnelles meta-hybrides	17
6. Les outils d'analyse de liaisons	17
6.1. Les orbitales naturelles atomiques (NAO)	18

6.2. Les orbitales naturelles de liaison (NBO)	18
--	----

Deuxième partie : *Introduction aux relations structure nombre d'électrons en chimie organométallique*

1. Introduction	20
2. Conditions de stabilité d'un système chimique	20
3. La règle des 18 électrons	22
4. Références	24

CHAPITRE II

La chimie de coordination du ligand phénazine dans les complexes métalliques mononucléaires substitués et non substitués

1. Introduction	26
2. Structures moléculaires	27
3. Résultats et discussion	28
3.1. Structures géométriques de [Ti(Phn) ₂] et [Ni(Phn) ₂] (Ti = 3d ⁴ , Ni = 3d ¹⁰)	28
3.2. Structures géométriques de [Ti(CO) ₂ (Phn) ₂]	32
3.3. Structures géométriques de [Ti(PH ₃) ₂ (Phn) ₂]	35
3.4. Structures géométriques de [Cr(Phn) ₂] et [Fe(Phn) ₂]: Cr=3d ⁶ et Fe=3d ⁸	37
3.5. Les structures géométriques de [Cr(CO) ₂ (Phn) ₂] et [Fe(CO) ₂ (Phn) ₂]	41
3.6. Structures géométriques de [Cr(PH ₃) ₂ (Phn) ₂] et [Fe(PH ₃) ₂ (Phn) ₂]	44
4. Conclusion	48
Références	49

CHAPITRE III

Etude théorique de la diversité structurale des complexes homobinucléaires de métaux de transition du ligand phénazine

1. Introduction	50
2. Résultats et discussion	51
2.1. Complexes du Scandium	51
2.2. Complexes du Titane	55
2.3. Complexes du Vanadium	61
2.4. Complexes du Chrome	63

2.5. Complexes du Manganèse	67
2.6. Complexes du Fer	69
2.7. Complexes du Cobalt	72
2.8. Complexes du Nickel	74
3. Conclusion	76
Références	77

CHAPITRE IV

Structure électronique et analogie isolobale dans les cluster bimétallique de

formules : $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$

et $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]:M(Pd, Pt)$

1. Introduction	79
2. Structures moléculaires	80
3. Résultats et discussion	80
3.1. Structures géométriques de $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, M(Pd, Pt)	80
3.1.1. Analyse des longueurs de liaisons	83
3.1.2. Décomposition de l'énergie d'interaction	87
3.2. Structures géométriques de $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$, M(Pd, Pt)	91
3.2.1. Analyse des longueurs de liaisons	93
3.2.2. Décomposition de l'énergie d'interaction	95
3.3. Structures géométriques de $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]$, M(Pd, Pt)	96
3.3.1. Analyse des longueurs de liaisons	97
3.3.2. Décomposition de l'énergie d'interaction	100
4. Conclusion	102
Références	103
CONCLUSION GENERALE	105

ANNEXES GENERALES

DETAILS DES CALCULS

LISTE DES FIGURES, SCHEMAS ET TABLEAUX

PUBLICATION

RESUME

ABREVIATIONS

ADF	Amsterdam Density Functional
BDE	Banding Decomposition Energy
Cp	Cyclopentadienyle
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (<i>Density Functional Theory</i>)
EAN	Effective Atomic Number
EDA	Energy Decomposition Atomic
EVM	électrons de valence métallique
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KS	Kohn-Sham
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NAO	orbitales naturelles atomiques
NBO	orbitales naturelles de liaison
OA	Orbitale Atomique
OF	Orbitale Frontière
OM	Orbitale Moléculaire
Phn	Phénazine
WBI	Indices de liaison de Wiberg

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'isolement et la caractérisation cristallographique du premier cycle N-hétérocycle carbène (NHC) au début des années 1990, la chimie des carbènes est devenue très prolifique comme thème de recherche [1]. Par leurs propriétés électroniques et stériques uniques, les ligands NHC se sont révélés comme une classe puissante de ligands à base de carbone dans la catalyse homogène [2-6]. Il a été reconnu très tôt que l'expansion sur la diversité structurale des NHC peut étendre la capacité à définir avec précision leurs propriétés électroniques et stériques, qui est d'une importance primordiale pour la conception de catalyseurs avec des activités améliorées.

La chimie organométallique des ligands hétéro-polycycliques est moins étudiée, en particulier sur le plan théorique, afin de bien rationaliser les propriétés physico-chimiques de ce genre de composés, de mieux comprendre le mode de liaison et de coordination qui les régit et surtout de stimuler les chimistes expérimentateurs à s'y investir davantage pour synthétiser des composés originaux avec des propriétés électroniques et physico-chimiques, susceptibles d'avoir des intérêts dans différents domaines d'applications scientifiques et technologiques.

Notre travail porte sur l'exploration et la rationalisation à l'aide des outils de la chimie théorique appliqués à la chimie organométallique de ligands conjugués, en particulier le ligand phénazine qui est un motif structural rencontré dans de nombreuses substances possédant des activités pharmacologiques et des propriétés physiques et électroniques très intéressantes. Ce dernier présente souvent une chimie de coordination très variée dans la mesure où il peut se coordonner à un nombre variable de greffons métalliques et ceci avec des modes de coordination différents [1,7].

Aussi, notre étude porte une analyse des clusters bimétalliques comportant de différents ligands à savoir Cl^- , $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$ et $(\text{CO})_4\text{Co}^-$.

Dans ce manuscrite, nous nous sommes intéressés aux calculs des énergies de décomposition au moyen de la méthode DFT (la théorie de la fonctionnelle de densité) qui offre de nombreux avantages : absence d'hypothèses préalables au calcul, rapidité, bonne harmonie qualitative et quantitative avec l'expérience pour de nombreux composés. Les résultats décrits dans ce travail font appel principalement à cette méthode, dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a littéralement explosé ces dernières

années, où nous avons consacré la première partie du premier chapitre aux fondements de cette méthode, alors que la deuxième partie a été réservée au décompte électronique dans les complexes de métaux de transition.

Le deuxième chapitre est réservé à l'étude par la méthode DFT pour la prédiction de structures de basses énergies obtenues par des interactions entre deux ligands phénazine sous leurs différentes formes et des métaux de transition de la première rangée Ti, Cr, Fe et Ni dans leurs états de spin singulet et triplet. En supposant qu'une complexation mononucléaire se produit soit sur le cycle C6 ou sur le cycle C4N2 de chaque phénazine.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination de la structure électronique, du mode de coordination et de la liaison méta-métal dans les complexes de type $[(ML_3)_2(Phn)]$ ($M = Sc-Ni$, $L_3 = Cp^-$, $(CO)_3$, $(PH_3)_3$ et $Phn =$ phénazine) en fonction de la nature du métal, de l'état de spin et des ligands auxiliaires. Afin de mieux comprendre les communications intermétalliques dans les complexes binucléaires, nous avons également examiné l'influence mutuelle des centres métalliques dans les complexes binucléaires avec une phénazine qui ponté une entité $L_3M-M L_3$.

Le dernier chapitre porte sur la réalisation de calculs quantique à l'aide de la méthode DFT, basée sur l'analogie isolobale qui compare le chlore aux fragments métalliques $Co(CO)_4$ et $MoCp(CO)_3$. Les composés étudiés sont des clusters bimétalliques de formules générales $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]$ et $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$ ($M = Pd, Pt$). Ces composés ont été optimisés avec différentes symétries.

Références

- [1] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline. *J. Am. Chem. Soc.* 113:361, **1991**.
- [2] W.A. Herrmann. T. Weskamp. V.P.W. Bohm. *Adv. Organomet. Chem.* 48 :1, **2001**.
- [3] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L.H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* 33 :619, **2004**.
- [4] R.H. Crabtree, *Coord. Chem Rev.* 251:595, **2007**.
- [5] J.C. Garrison, W.J. Youngs, *Chem. Rev.* 105:3978, **2005**.
- [6] W. A.Herrmann, G. D. Frey, E.Herdtweck, &M. Steinbeck, *Advanced Synthesis & Catalysis* 349, 1677 (**2007**).
- [7] F.H. Herbstein, G.M.J. Schmidt, *Acta Cryst.* 8 :399, **1955**.

CHAPITRE I

Théories et méthodes de calculs utilisées

Première partie : Méthodes de calculs utilisées

1. Introduction

Les outils de chimie quantique permettent depuis quelques années d'étudier des propriétés électroniques; structurales; spectroscopiques et vibrationnelles des molécules organométalliques, organiques et de cluster, avec une excellente précision. Ce chapitre décrit quelques-uns des outils de base de la mécanique quantique. Ce sont essentiellement les méthodes utilisées dans ce travail de thèse qui sont présentées dans cette partie particulièrement, la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) qui est notre cadre d'étude.

2. L'équation de Schrödinger

Les fondements de la chimie quantique peuvent être datés de 1926 lorsque le physicien Erwin Schrödinger proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger, et dont la résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique [1]. Dans sa forme la plus courante (indépendante du temps), l'équation de Schrödinger s'écrit :

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

où \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien du système considéré (atome, molécule, solide) ; il est connu et contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau .

$$\hat{H} = - \sum_{K=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_{R_K} - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} - \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_K|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{K=1}^K \sum_{l=K+1}^K \frac{Z_K Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_K - R_l|} \quad (2)$$

$$\text{ou bien} \quad \hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3)$$

Où R_k désigne le vecteur donnant la position spatiale du noyau k de masse M_k et de numéro atomique Z_k , r_i désigne le vecteur donnant la position spatiale de l'électron i , m_e est la masse de l'électron, e est la charge élémentaire, \hbar la constante de Planck réduite, et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Le premier terme, l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux T_N , s'exprime avec l'opérateur différentiel laplacien qui s'écrit, par exemple, avec les dérivées secondes par rapport aux coordonnées cartésiennes $R_k = (X_k, Y_k, Z_k)$:

$$\Delta_{R_K} = \frac{\partial^2}{\partial X_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_K^2} \quad (4)$$

Le deuxième terme, l'opérateur d'énergie cinétique des électrons T_e , s'exprime aussi avec l'opérateur différentiel laplacien, par exemple en coordonnées cartésiennes $r_i = (x_i, y_i, z_i)$

$$\Delta_{r_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (5)$$

Le troisième terme est l'opérateur d'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux V_{NN} , qui dépend inversement des distances entre chaque paire de noyaux $|R_K - R_I|$.

Le quatrième terme est l'opérateur d'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons V_{ee} , qui dépend inversement des distances entre chaque paire d'électrons $|r_i - r_j|$.

Enfin, le dernier terme l'opérateur d'énergie d'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons V_{Ne} , dépend inversement des distances entre chaque électron et chaque noyau $|r_i - R_K|$.

Le problème rencontré avec cette équation est qu'elle ne peut être résolue exactement que dans le cas restreint d'un système à un électron tel que l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénéoides (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ...). Dans tous les autres cas, il sera nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations afin de réduire la complexité du problème mathématique.

3. Les principales approximations de la chimie quantique

3.1. Approximation Born-Oppenheimer

Une bonne approximation qui est devenue une des fondations de l'étude de systèmes moléculaires en chimie quantique est celle de Born-Oppenheimer [2]. Cette approximation (dite adiabatique) se base sur le fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. En effet, la masse du proton est 1835 fois plus élevée que celle des électrons, et donc on suppose que la fonction d'onde est susceptible de s'adapter quasi instantanément aux changements de position des noyaux. Ceci à comme conséquence directe, les distances internucléaires peuvent être traitées comme des paramètres et par conséquent, le terme d'interaction électrostatique des noyaux V_{NN} est maintenant une constante. On pourra alors séparer dans l'Hamiltonien le mouvement des électrons et celui des noyaux : $\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}$

Où \hat{H}_{el} est l'Hamiltonien électronique, avec $\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$. Par conséquent, résoudre l'équation de Schrödinger revient à chercher les fonctions d'ondes électroniques $\Psi(\{r\})$ qui ne dépendront que des positions des électrons et qui seront des solutions de l'équation de Schrödinger électronique $H_{el} \Psi(\{r\}) = E_{el} \Psi(\{r\})$. L'énergie totale E , du système considéré, sera donc la somme de l'énergie électronique E_{el} et du potentiel d'interaction électrostatique internucléaire V_{NN} .

3.2. Approximation orbitélaire

Puisqu'on ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à n électrons en interaction, une possibilité est de considérer une approximation avec un modèle de particules indépendantes. Pour ce faire, il faut supposer que chacun des électrons peut-être décrit par une fonction d'onde monoélectronique (ou spin-orbitale) $\chi_i(\vec{q}_i)$. Cette fonction d'onde monoélectronique se décompose comme le produit direct d'une fonction d'espace qui est une fonction de la position r de l'électron par une fonction de spin σ qui est l'une des deux fonctions orthonormées de spin, $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$, respectivement associés, aux spin up et down de l'électron. La fonction d'onde $\varphi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n)$ ainsi obtenue est appelée un produit de Hartree [3].

$$\varphi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) = \chi_1(\vec{q}_1) \chi_2(\vec{q}_2) \dots \chi_n(\vec{q}_n) \quad (6)$$

Mais pour que cette fonction soit acceptable physiquement, il faut qu'elle respecte le principe d'antisymétrie de Pauli, selon lequel, la fonction d'onde doit-être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons [4]:

$$\varphi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_n) = -\varphi(\vec{q}_2, \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) \quad (7)$$

Principe qui provient de la condition d'indiscernabilité des électrons. C'est en 1929 que Slater a proposé d'écrire la fonction d'onde comme un déterminant qui va respecter ces conditions-là. C'est ce qu'on appelle le déterminant de Slater [5].

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{q}_1) & \chi_2(\vec{q}_1) & \dots & \chi_n(\vec{q}_1) \\ \chi_1(\vec{q}_2) & \chi_2(\vec{q}_2) & \dots & \chi_n(\vec{q}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\vec{q}_n) & \chi_2(\vec{q}_n) & \dots & \chi_n(\vec{q}_n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont eux-mêmes normés. Le déterminant de Slater satisfait bien le principe d'antisymétrie, puisqu'il change de signe lorsque l'on permute deux lignes ou deux colonnes. Il faut savoir que le principe d'antisymétrie a permis de dépasser le simple modèle de particules indépendantes. En effet, les électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même espace physique, ce qui produit une interaction entre eux.

4. La méthode Hartree-Fock

On vient de voir que la fonction d'onde approchée la plus simple d'un système polyélectronique est un déterminant de Slater D construit sur des fonctions d'ondes monoélectroniques orthonormées. C'est cette écriture qui est adoptée pour la fonction d'onde dans le cadre de la méthode Hartree-Fock [6]. Maintenant qu'on connaît la forme de la fonction d'onde, il faut identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui vont minimiser l'énergie du système et qui vont donc donner la meilleure approximation de l'état fondamental. Pour cela nous appliquerons le principe variationnel.

4.1. Le principe variationnel

Ce principe [7], permet de trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger sans avoir à la résoudre directement. Ce principe établit que si nous utilisons une fonction d'onde quelconque pour calculer l'énergie d'un système E_i , la valeur ainsi obtenue sera toujours supérieure ou égale à l'énergie E_0 de l'état fondamental :

$$\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = E_i \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (9)$$

où ψ_0 est la solution exacte et ψ_i est une solution approchée de la solution exacte. On recherche toujours la valeur minimale de l'énergie ou, ce qui revient au même, la fonction d'onde pour laquelle la différentielle de l'énergie δE vaut zéro. Dans la pratique, il est impossible de tester toutes les fonctions d'ondes envisageables, l'étude sera donc limitée à un sous-espace de l'espace des fonctions d'ondes. Il faut donc savoir qu'utiliser ce principe est déjà une approximation, car la chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné est très petite.

En supposant, que la solution de l'équation de Schrödinger électronique, peut-être construite comme un déterminant de Slater, on peut montrer que pour tout électron $i = 1, \dots, n$, les spin-orbitales doivent vérifier :

$$\hat{f}_i \chi_i(\vec{q}_i) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{q}_i) \quad (10)$$

\hat{f}_i est appelé opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j + \hat{K}_j) \quad (11)$$

L'opérateur \hat{J} est appelé opérateur coulombien :

$$\hat{J}_j(\vec{q}_r) = \int \chi_j^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{q}_2) d\vec{q}_2 = \int |\chi_j(\vec{q}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{q}_2 \quad (12)$$

L'opérateur \widehat{K} vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, et se définit par son action sur la spin-orbitale $\chi_i(\vec{q}_1)$.

$$\widehat{K}_j(\vec{q}_1)\chi_i(\vec{q}_1) = \int \chi_j^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{q}_2) d\vec{q}_2 \chi_j(\vec{q}_1) \quad (13)$$

Il apparait clairement que \widehat{K} conduit à l'échange des deux spin-orbitales x_i et x_j , dont son nom d'opérateur d'échange.

La méthode Hartree-Fock permet donc de se ramener à un système d'équations monoélectroniques, dont la résolution fournit un ensemble de M spin-orbitales moléculaires $\chi_i(\vec{q}_i)$, associées chacune à une énergie orbitalaire ε_i . Afin de décrire le système à l'état fondamental, le remplissage des spin-orbitales par les électrons se fait par énergie orbitalaire croissante : les n premières spin-orbitales sont appelées occupées tandis que les $M-n$ suivantes sont appelées vacantes. La fonction d'onde du système dans l'état fondamental ϕ_{HF} peut-être construite comme le déterminant de Slater des n spin-orbitales moléculaires occupés. Dans le cas d'un système couches fermées, donc avec tous les électrons appariés, il est possible d'éliminer la variable de spin ; l'équation Hartree-Fock devient :

$$\widehat{f}_i \varphi_i \vec{r}_i = \varepsilon_i \varphi_i \vec{r}_i \quad (14)$$

avec φ_i étant des orbitales moléculaires ne dépendant plus que de la position des électrons.

4.2. Les équations de Roothaan-Hall

C. C. J. Roothaan [8] et G. G. Hall [9], ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations de Hartree-Fock basée sur la théorie des orbitales moléculaires. Cette théorie est de nos jours largement utilisée, car elle permet d'obtenir les équations d'Hartree-Fock sous forme matricielle ce qui va faciliter leur résolution. Elle est basée sur l'approximation CLOA [10]; qui consiste à exprimer chaque orbitale ϕ_a comme une combinaison linéaire de L orbitales atomiques :

$$\varphi_a(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (15)$$

De façon plus imagée, dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires les atomes gardent partiellement leur identité. Chaque fonction φ_{μ} correspond à une orbitale atomique, solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné, et centré sur cet atome. Il faut rappeler quand même qu'il s'agirait d'une approximation du fait que la base de fonction $\phi_{\mu}(\vec{r}_i)$ est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales $\varphi_a(\vec{r}_i)$ demanderait d'avoir $L \rightarrow \infty$.

L'équation (14) devient :

$$\widehat{f}_i(\vec{r}_i) \sum_{\mu=1}^L C_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L C_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (16)$$

On va multiplier, maintenant par $\phi_\mu^*(\vec{r}_1)$ et intégrer par rapport à $d\vec{r}_1$. Les différents éléments matriciels suivants peuvent alors être introduits :

- ✓ La matrice de recouvrement $S_{\mu\nu}$ représentant le recouvrement entre chaque orbitale :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \text{ avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, K$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\vec{r}_i) \phi_\nu(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (17)$$

- ✓ La matrice de Fock $F_{\mu\nu}$ représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \hat{f}_i \phi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \text{ avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, K \quad (18)$$

Nous obtenons finalement les équations de Roothaan-Hall :

$$\sum_\mu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\mu S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (19)$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = \varepsilon SC \quad (20)$$

C étant la matrice des coefficients $c_{\mu a}$ et ε la matrice diagonale des énergies orbitales.

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

4.3. Bases de fonctions atomiques utilisées

4.3.1. Orbitales de Slater et orbitales gaussiennes

Deux types de fonctions atomiques peuvent être utilisés pour exprimer les orbitales moléculaires : les fonctions de Slater, plus communément appelées STO (Slater Type Orbital) et les fonctions gaussiennes, appelées GTO (Gaussian Type Orbital).

4.3.1.1. Fonctions de Slater

L'expression générale d'une fonction de Slater [11,12] est donnée par la relation suivante :

$$\chi(r_A, \theta_A, \varphi_A, n, l, m, \zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r_A^{n-1} e^{-\zeta r_A} Y_l^m(\theta_A, \varphi_A) \quad (21)$$

dans laquelle ζ est l'exposant de Slater ; c est un nombre positif qui dépend du numéro atomique et qui peut être déterminé à l'aide des règles empiriques de Slater ou par optimisation. n, l, m sont respectivement les nombres quantiques principaux, secondaire et magnétique. r_A, θ_A, ϕ_A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la fonction de Slater et $Y_l^m(\theta_A, \phi_A)$ représente une harmonique sphérique. De telles fonctions, très appropriées pour des calculs atomiques, car elles ont un bon comportement à très courtes et très longues distances du noyau, restent peu utilisées dans l'étude de systèmes moléculaires, et ce, en raison de la complexité du calcul des intégrales biélectroniques qu'elles engendrent.

4.3.1.2. Fonctions gaussiennes

En 1950 Boys [13], fut le premier à proposer l'utilisation de fonctions gaussiennes dans les calculs quantiques. Leur forme générale normalisée en coordonnées cartésiennes, est la suivante :

$$g(X_A, Y_A, Z_A, i, j, k, \alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i!j!k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} X_A^i Y_A^j Z_A^k e^{-\alpha(X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2)} \quad (22)$$

α étant un nombre positif qui représente l'exposant de la gaussienne, i, j, k des nombres entiers positifs ou nuls tels que leur somme $l = i + j + k$ définit la symétrie de la fonction de Slater.

Ces fonctions présentent une propriété essentielle: le produit de deux gaussiennes $g_A(\alpha_A)$ et $g_B(\alpha_B)$ centrées sur deux atomes différents A et B est aussi une gaussienne $g_C(\alpha_C)$, située entre les centres A et B, dont l'exposant est égal à : $\alpha_C = \alpha_A + \alpha_B$

De ce fait, les intégrales biélectroniques à quatre centres se ramènent à des intégrales biélectroniques à deux centres, ce qui rend le calcul plus simple et plus rapide.

Mais ces orbitales présentent un certain nombre de défauts. Dans un premier temps elles ont une dérivée nulle au voisinage du noyau. Dans un deuxième temps elles décroissent plus vite que les orbitales réelles et par conséquent ne sont pas adaptées pour représenter le comportement de l'électron dans la région de valence. La méthode utilisée pour pallier ces défauts, consiste à remplacer l'orbitale de Slater, non pas par une seule orbitale gaussienne mais par une combinaison linéaire de plusieurs orbitales gaussiennes appelées primitives. Cela permet, d'une part, de faciliter le calcul intégral et, d'autre part, de conserver un bon comportement de la fonction près du noyau. On écrit donc :

$$\chi(n, l, m, \zeta) = \sum_{i=1}^L c_i g_i(\alpha_i) \quad (23)$$

L étant le nombre de fonctions gaussiennes g_i d'exposant α_i entrant dans la combinaison linéaire. Lorsqu'une fonction de base est une combinaison linéaire de gaussiennes, elle est dite fonction de base contractée. Dans une base de fonctions gaussiennes contractées, chaque

fonction de base est caractérisée par les coefficients et les exposants de ses gaussiennes primitives.

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

L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique totale a été introduite par L.H. Thomas et E. Fermi [14,15]. Rappelons qu'une fonctionnelle est une application qui associe un nombre à une fonction. Mais ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn [16], proposèrent la formulation exacte de ce modèle appelé théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité conduit au minimum de l'énergie du système. L'énergie est une fonctionnelle de la densité.

5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

5.1.1. Premier théorème: Ce théorème montre tout simplement que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : pour tout système de particules en interaction avec un potentiel externe V_{ext} , le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité ρ_0 de la particule à son état fondamental (si celui-ci n'est pas dégénéré).

La densité électronique fixe le nombre d'électrons N du système via la condition de normalisation $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$

L'état fondamental est donc une fonctionnelle (une fonctionnelle est une fonction de fonction c'est-à-dire une fonction dont la variable est elle-même une fonction) unique de la densité électronique dont l'énergie est :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (24)$$

avec T , E_{ee} et E_{eN} représentant respectivement l'énergie cinétique, la répulsion électronique et l'interaction électron noyau. Il est alors possible de séparer ces termes en deux parties, avec une première composée par les termes dont les fonctionnelles sont inconnues, c'est-à-dire T et E_{ee} dont les expressions de ces termes ne dépendent pas de N (nombre d'électron), R (distance électron noyau) et Z (numéro atomique). Dans une deuxième partie, le terme d'interaction électron noyau dont l'expression est connue :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0]$$

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (25)$$

La fonctionnelle F_{HK} est appelée "fonctionnelle universelle", mais il faut remarquer que celle-ci ne repose sur aucune approximation si bien que l'énergie de l'état fondamental est sensée être accessible de manière exacte. Il faut remarquer qu'un potentiel externe donné et relié à une densité donnée, de même il est impossible que deux potentiels externes différentes conduisent à la même densité. Pour vérifier ceci nous pouvons raisonner par l'absurde. Pour cela commençons par regarder l'expression de l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \hat{V}_{ext}(r_i) \quad (26)$$

$$\hat{V}_{ext}(r_i) = -\sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (27)$$

Si maintenant nous supposons que :

$$\hat{V}_{ext_1}(r) \rightarrow \psi_1 \rightarrow \rho(r) \quad (28)$$

$$\hat{V}_{ext_2}(r) \rightarrow \psi_2 \rightarrow \rho(r) \quad (29)$$

D'après le principe variationnel nous aurons : $E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$

Avec

$$\langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_2 + V_{ext_1} - V_{ext_2} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | V_{ext_1} | \psi_2 \rangle - \langle \psi_2 | V_{ext_2} | \psi_2 \rangle$$

$$\langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int dr \rho(r) [V_{ext_1}(r) - V_{ext_2}(r)] \quad (30)$$

Donc
$$E_1 < E_2 + \int dr \rho(r) [V_{ext_1}(r) - V_{ext_2}(r)]$$

Si maintenant nous inversons 1 et 2 nous obtenons :

$$E_2 < E_1 + \int dr \rho(r) [V_{ext_2}(r) - V_{ext_1}(r)] \quad (31)$$

Finalement si nous faisons la somme des deux inégalités le résultat obtenu est absurde :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (32)$$

Ceci montre bien qu'à un seul potentiel externe V_{ext} correspond à une densité $\rho(r)$ donnée. Comme on a vu précédemment la densité de l'état fondamental déterminé de manière unique l'Hamiltonien du système qui lui caractérise tous les états fondamentaux et excités. Ainsi il est indispensable de pouvoir déterminer la fonctionnelle F_{HK} , ce qui fait l'objet du deuxième théorème.

5.1.2. Deuxième théorème : Il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe. Pour chaque potentiel externe particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette Fonctionnelle, la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental. Ceci veut dire dans notre cas que la fonctionnelle F_{HK} donne l'énergie de l'état fondamental, si et seulement si, la densité utilisée correspond à celle de l'état fondamental ρ_0 . Ce théorème est l'application du principe variationnel à la DFT, par exemple pour une densité ρ :

$$E_0 \leq E[\rho] = F_{HK}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (33)$$

5.2. L'approche Kohn-Sham (KS)

Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 sans déterminer avant la fonction d'onde. C'est Walter Kohn et Lu Sham [17], qui en 1965, ont élaboré une méthode pour trouver E_0 à partir de ρ_0 . L'idée est de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Pour cela il faut se placer dans une hypothèse de champ moyen avec les électrons qui évoluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif V_s . L'Hamiltonien de ce système fictif s'écrit :

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (34)$$

L'énergie cinétique de ce système sans interaction est connue de manière exacte en utilisant des spin-orbitales

$$\varphi_i : T_s[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (35)$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock les spin-orbitales φ_i sont déterminés par la résolution de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{f}_i^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (36)$$

Avec \hat{f}_i^{KS} opérateur monoélectronique de Kohn-Sham qui s'exprime de la façon suivante :

$$\hat{f}_i^{KS} = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}_i) \quad (37)$$

Les spin-orbitales φ_i sont appelés orbitales de Kohn-Sham. La connexion entre ce système fictif et le système réel se fait par le choix du potentiel effectif V_s pour lequel la densité électronique est égale à celle du système réel :

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) \quad (38)$$

L'originalité de cette méthode vient du fait que même si l'énergie cinétique de ce système sans interaction n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel, il est possible de s'en

approcher et pour cela il faut séparer les parties connues des parties inconnues ce qui nous donne une expression de la Fonctionnelle universelle qui sera la suivante :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (39)$$

avec deux termes connus de manière exacte, T_s l'énergie cinétique du système sans interaction et J le terme d'interaction coulombienne entre les électrons, et un terme qui regroupe tous les termes inconnus qui est appelé l'énergie d'échange-corrélation E_{XC}

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (40)$$

Ce terme E_{XC} regroupe tous les éléments de correction comme la correction par rapport à l'énergie cinétique réelle, mais aussi la correction de l'énergie de corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. À travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{XC} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système. À partir de là nous pouvons écrire l'énergie réelle du système de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= F_{HK}[\rho] + E_{eN}[\rho] \\ E[\rho] &= T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{eN}[\rho] \\ E[\rho] &= \sum_i^N \langle \phi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \\ &\quad \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (41)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante avec comme contrainte $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$

est de la forme :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d(\vec{r}_2) + V_{XC}(\vec{r}_1) + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (42)$$

avec $\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d(\vec{r}_2) + V_{XC}(\vec{r}_1) + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$ étant le potentiel effectif V_{effec} (ou V_s). Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} étant défini comme la dérivée d'échange corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique : $V_{xc} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$.

On peut réécrire l'équation aux valeurs propres de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{effec} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (43)$$

Cette équation est appelée équation de Kohn-Sham. Elle dépend principalement des spin-orbitales et la résolution doit se faire de façon itérative. Depuis une densité électronique de départ, on obtient une valeur du potentiel effectif qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (43). Cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (38) qui va nous donner un nouveau potentiel effectif et l'opération est ainsi répétée jusqu'à convergence.

5.3. Différents types de fonctionnelles

Dans la pratique la Fonctionnelle d'échange-corrélation, V_{xc} et son énergie associée E_{xc} , sont inconnues. Un des principaux travaux en DFT sera donc de développer des Fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec une référence qui dans ce cas seront les valeurs expérimentales.

5.3.1. Approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation)

La première de ces approximations fut introduite par Kohn et Sham parallèlement à leurs équations. Cette approximation repose sur la formulation d'un gaz uniforme d'électrons, ce qui revient considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . La somme de toutes les interactions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation par l'équation :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (44)$$

avec le terme $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ étant l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité $\rho(\vec{r})$. De plus, ce terme peut être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (45)$$

L'énergie d'échange est connue de manière exacte et dérive du modèle de Thomas Fermi. L'expression de cette contribution est donnée par la formule de l'échange de Dirac :

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (46)$$

Par contre, l'énergie de corrélation ϵ_c n'est pas connue de manière exacte. L'approximation qui est utilisée le plus couramment est celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18].

5.3.2. Fonctionnelle dépendant du gradient de la densité (GGA : Generalized Gradient Approximation)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Pour tenir compte de cette inhomogénéité de la densité, l'idée est d'introduire dans l'expression

de l'énergie d'échange-corrélation non seulement la densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi la dérivée première de la densité (ou gradient) $\nabla\rho(-\vec{r})$:

$$E_{XC}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (47)$$

La forme de ϵ_{XC} est extrêmement variable d'une Fonctionnelle à une autre, mais, dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées. La partie échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA corrigée, en utilisant, pour réaliser la correction, des données empiriques basées sur l'énergie d'échange exacte des gaz rares (Becke [19]) ou des considérations physiques (Perdew-Burke-Ernzerhof [20]). La partie corrélation comme pour l'énergie d'échange peut être basée sur des données expérimentales ou fondée sur des considérations physiques. Il est intéressant de noter, que n'importe quelle Fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode, peut-être combinée avec n'importe quelle Fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Dans la pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. Nous pouvons citer par exemple BP86 avec la partie échange de Becke dans sa forme de 1988 et la corrélation de Perdew dans sa forme de 1986 ou BLYP avec la partie échange de Becke de 1988 et la corrélation de Lee-Yang-Parr [20, 21].

5.3.3. Fonctionnelles hybrides

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par les méthodes GGA. Becke a ainsi proposé de combiner une partie de l'énergie d'échange de type Hartree-Fock et des Fonctionnelles de la densité. Son expression, qu'on désigne souvent par B3, est la suivante :

$$E_{XC}^{hybride} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + E_c^{LDA} + cE_c^{GGA} \quad (48)$$

avec E_x^{HF} est l'énergie d'échange Hartree-Fock. Les trois paramètres semi-empiriques (a, b et c) sont ajustés sur la base de données G2 (cette base est utilisée pour tester les approximations et elle contient à peu près 148 molécules). Parmi les nombreuses Fonctionnelles hybrides disponibles nous pouvons citer deux des plus utilisées comme B3LYP avec 20% d'échange Hartree-Fock ainsi que PBEO [22], avec 25% d'échange Hartree-Fock. Ce type de fonctionnelles est considéré, souvent à juste titre, comme le meilleur compromis entre précision et temps de calcul.

5.3.4. Fonctionnelles à séparation de portée et fonctionnelles méta-hybrides

L'opérateur de répulsion inter-électronique $1/r_{12}$ peut toujours être divisé en une somme de deux termes, un terme de répulsion pour une courte distance r_{12} et l'autre pour une grande distance [23]. Cette décomposition mathématique rigoureuse fait intervenir la fonction d'erreur (erf). Les fonctionnelles à séparation de portée utilisent un tel fractionnement. La Fonctionnelle de Hartree-Fock ayant le bon comportement asymptotique (pour une grande distance inter-électronique) les Fonctionnelles hybrides à séparation de portée, les plus connues, utilisent jusqu'à 100 % de la Fonctionnelle d'échange de Hartree-Fock dans la région grande distance, pour compenser l'erreur d'autorépulsion, et une valeur plus petite, comprise entre 0 et 50 %, pour la courte distance. Par exemple, la fonctionnelle CAM-B3LYP (CAM, Coulomb Attenuated Model) utilise 19 % de la Fonctionnelle d'échange de Hartree-Fock dans la région courte distance et 65 % pour la longue distance [24]. Ces Fonctionnelles sont particulièrement adaptées au traitement de systèmes présentant des transferts de charge à longue distance, comme suite à une excitation. Une autre approche pour corriger les défauts asymptotiques (à longue distance) de certaines Fonctionnelles est l'utilisation de Fonctionnelles hybrides à potentiel d'échange écranté (screened exchange), telle que HSE qui présente notamment un intérêt pour l'étude de systèmes périodiques [25].

De nouvelles fonctionnelles, dénommées meta-GGA, présentent une dépendance vis-à-vis du Laplacien de la densité électronique ou des densités de l'énergie cinétique ont été proposées [23]. Parmi les plus utilisées, la Fonctionnelle globale hybride meta-GGA M06-2X (M, pour Minnesota et Meta) qui dépend de la densité d'énergie cinétique, contient 54 % de la Fonctionnelle d'échange de Hartree-Fock. Elle est efficace dans tous les domaines de la chimie.

6. Les outils d'analyse de liaisons

Dans le modèle proposé par Lewis [26], une liaison covalente entre deux atomes A et B correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Selon ce modèle, dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons de valence, ceux-ci peuvent être répartis en paires libres localisées sur les atomes et en liaisons interatomiques : c'est le schéma de Lewis de la molécule. Cependant, l'interaction entre les atomes ne peut pas exclusivement être interprétée en termes de liaison covalente. Plusieurs types d'interactions, plus faibles en général que les liaisons covalentes et ne faisant pas intervenir la formation d'orbitales liantes jouent également un rôle important en chimie organométallique [27,28]. C'est le cas par exemple des

interactions électrostatiques (entre deux atomes chargés). Afin d'analyser les liaisons et les interactions entre les différents atomes formant les molécules et agrégats que nous allons considérer dans ce travail, nous utiliserons la méthode nommée NBO. L'objet de cette méthode est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant d'écrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple, proposé par Lewis.

6.1. Les orbitales naturelles atomiques (NAO)

La matrice densité P peut être fragmentée en plusieurs blocs, comme le schématise l'équation (49). Les blocs diagonaux de type P_I contiennent exclusivement des éléments P_{μ} construits à partir d'orbitales φ_{μ} et φ_{ν} du même atome I . Les blocs extra-diagonaux de type P_{IJ} contiennent des termes croisés $P_{\mu\nu}$ où les orbitales φ_{μ} appartiennent à l'atome I et les φ_{ν} à l'atome J .

$$P = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} & \cdots & P_{AL} \\ P_{BA} & P_B & \cdots & P_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{LA} & P_{LB} & \cdots & P_L \end{bmatrix} \quad (49)$$

Considérons le bloc P_A séparément. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu de vecteurs propres $\gamma_{\mu}^A(\vec{r})$, associés aux valeurs propres n_{μ}^A . Les vecteurs propres sont appelés "orbitales naturelles atomiques" (NAO), et les valeurs propres associées "occupations" [29]. Les NAO sont ensuite classées par occupation croissante, et divisées en deux catégories : les premiers, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé, sont les orbitales "minimales" ; les orbitales restantes sont dites orbitales "de Rydberg". La population de l'atome A est ensuite calculée comme la somme des occupations des orbitales minimales $n_{\mu}^{(NPA)} = \sum_{\mu \in \text{min}} n_{\mu}^A$. Cette analyse, connue sous le nom de NPA (Natural Population Analysis), permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes organiques et organométalliques [30].

6.2. Les orbitales naturelles de liaison (NBO)

Dans la plupart des cas, les orbitales naturelles atomiques sont associées à des occupations proches de deux, un ou zéro. À partir de cette observation, une analogie avec le schéma de Lewis des molécules a été proposée [31] :

Les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome A.

Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes.

Considérons maintenant un bloc quadruple formé des quatre blocs P_A , P_{AB} , P_{BA} et P_B , note $P^{(AB)}$ (équation (50)), associée aux seuls atomes A et B . En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu (AB) d'orbitales propres $\gamma_\mu^B(\vec{r})$ construites à partir des orbitales atomiques de A et de B et associées aux valeurs propres n_μ^A . Les orbitaux doublements occupés peuvent alors être, soit des paires libres de A ou de B , soit des liaisons $A - B$, soit un mélange des deux. Afin d'éviter le mélange entre les orbitales de liaison et les paires libres, on définit une nouvelle matrice densité $P^{(AB)}$ (équation (51)). Dans les systèmes ne présentant pas de délocalisation électronique, la diagonalisation de $P^{(AB)}$ suivie d'une orthogonalisation fournit alors un jeu d'orbitales, dont les doublements occupés sont associés aux liaisons covalentes $A - B$. Dans le cas de liaisons de type σ , on observe que ces dernières présentent un maximum de densité électronique sur l'axe $A - B$, ce qui apporte une justification physique à l'analogie avec le schéma de Lewis.

$$P = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B \end{bmatrix} \quad (50)$$

$$P = \begin{bmatrix} P_A - \sum n_\mu^A |\gamma_\mu^A(\vec{r})\rangle\langle\gamma_\mu^A(\vec{r})| & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B - \sum n_\mu^B |\gamma_\mu^B(\vec{r})\rangle\langle\gamma_\mu^B(\vec{r})| \end{bmatrix} \quad (51)$$

Cette procédure permet donc d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis. À partir de la fonction d'onde du système, on peut donc construire des "orbitales naturelles de liaison" (NBO) correspondant à des paires libres ou à des liaisons covalentes, construites à partir des orbitales atomiques.

La méthode d'analyse NBO définit également l'énergie de Lewis E_{Lewis} , correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence $E - E_{\text{Lewis}}$ permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions de type donneur-accepteur (interaction entre une liaison covalente $A - B$ et une orbitale vacants du métal) participant à la stabilisation énergétique du système [28].

Deuxième partie : *Introduction aux relations structure nombre d'électrons en chimie organométallique*

1. Introduction

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural.

La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est donc indispensable pour la compréhension de cette chimie. Les chercheurs s'intéressant à cette chimie font alors appel à des règles empiriques et des outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structure, voire de prédire la structure de nouveaux édifices. Cette simulation numérique s'avère incontournable lorsque les résultats expérimentaux sont difficilement accessibles.

Les composés chimiques décrits dans ce mémoire appartiennent à la chimie organométallique où l'aspect covalent est très important. Cette chimie des complexes des métaux de transition est largement dominée par la règle dite « des 18 électrons » [32,33].

2. Conditions de stabilité d'un système chimique:

(Le principe de la couche fermée) : «*closed-shell requirement principle* »

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes 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 antiliantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable [34].

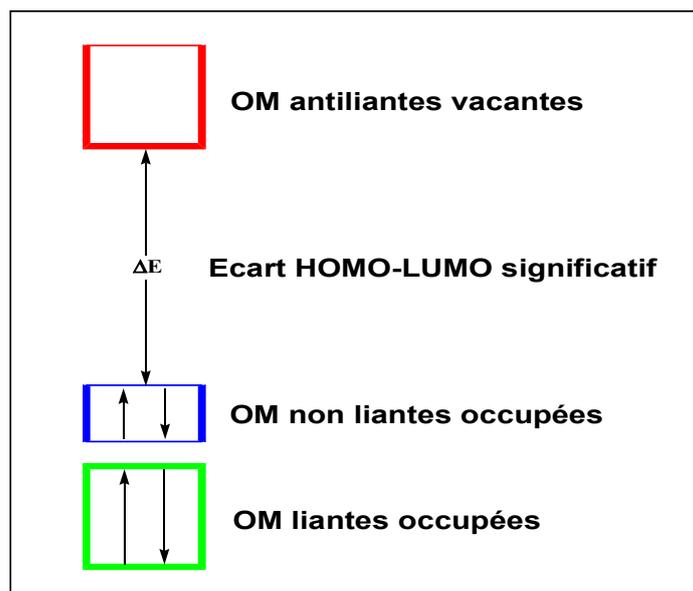


Figure 1: Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».

Occuper ou non des OM non liantes peut paraître à 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 [35]. 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 antiliantes 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).

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.

3. La règle des 18 électrons

La règle des 18 électrons, ou formalisme EAN (de l'anglais Effective Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [36] ; pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle s'énonce de la façon suivante: dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (règle de l'octet), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (règle des 18 électrons). Cette dernière règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'un complexe ML_n (L= ligand donneur d'un doublet électronique, $n \leq 9$) représenté sur la Figure 2 [37]. Les interactions orbitales des n combinaisons des orbitales frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (cinq OA d, une OA s et trois OA p) conduisent à la formation de n OM liantes et n OM antiliantes. Les $(9 - n)$ OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes. Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit $n + (9 - n) = 9$ orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons. Cette règle comporte néanmoins des exceptions comme nous le verrons par la suite. Par exemple les complexes plans carrés sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires sont souvent observés pour un compte de 14 électrons au lieu de 18. Dans ces complexes, une ou deux OM dérivant de la sous-couche p de valence du métal sont non liantes. Cependant, elles sont inaccessibles aux électrons du fait de leur haute énergie.

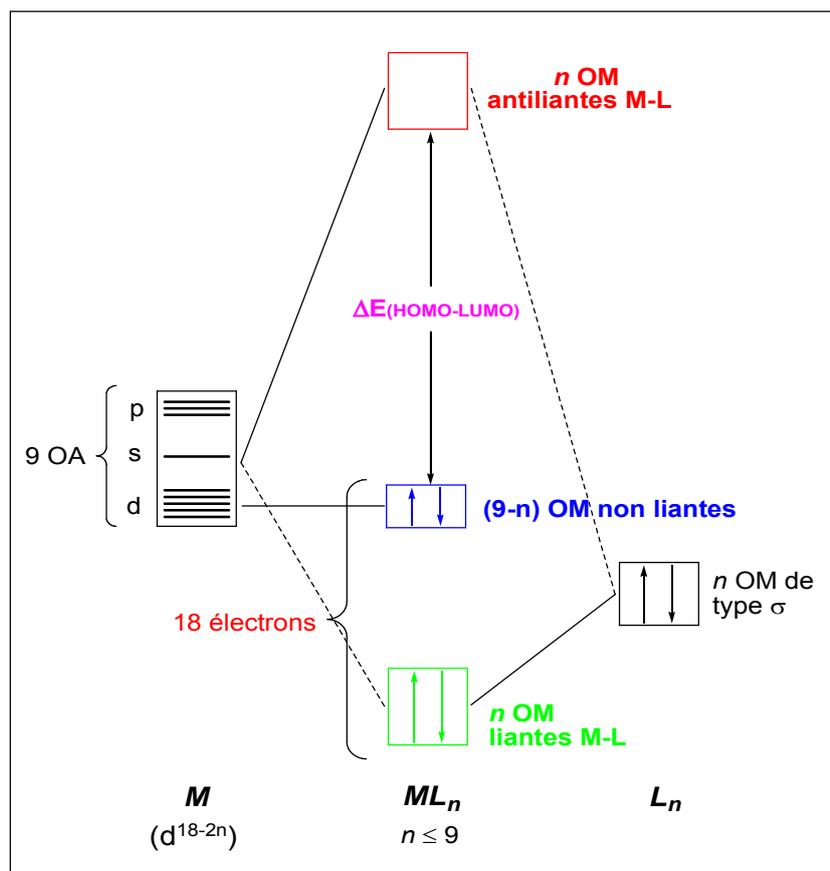


Figure 2 : Diagramme d'interaction orbitale simplifié pour un complexe ML_n à 18 électrons

Références

- [1] E. Schrodinger. *Ann. Physik*, 384 :361, **1926**.
- [2] M. Born et R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 389: 457, **1927**
- [3] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, **1928**.
- [4] W. Pauli. *Phys. Rev.*, 58 :716, **1940**.
- [5] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 35 :210, **1930**.
- [6] V. Fock.. *Z. Phys.*, 31 :126, **1930**.
- [7] A. Szabo et N. S. Ostlund. *Dover Publications, Inc.*, **1996**
- [8] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69 **1951**
- [9] G. G. Hall. *Proc. Roy. Soc.*, A 205 :541, **1951**.
- [10] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, 32 :186, **1928**.
- [11] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 36: 57, **1930**.
- [12] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 42: 33, **1932**.
- [13] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc.*, A 200 :542, **1950**.
- [14] L.H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23 :542, **1927**.
- [15] E. Wigner. *Phys. Rev.*, 46 :1002-1011, 1934.
- [16] P. Hohenberg et W.Kohn. *Phys. Rev.*, 136: B864, **1964**.
- [17] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138, **1965**.
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58 :1200, **1980**.
- [19] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098, **1988**.
- [20] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 33 :8822, **1986**.
- [21] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, **1988**.
- [22] C. Adamo et V. Barone. *J. Chem. Phys*, 110 :6158, **1999**.
- [23] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 140 :18A301, **2014**.
- [24] T. Yanai, D. Tew et Handy N. *Chem. Phys. Lett.*, 393 :51, **2004**.
- [25] J. Heyd et G.E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, 120 :7274: **2004**.
- [26] G. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 :762-785, **1916**.
- [27] P. A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, 99 :4875, **1977**.
- [28] A. E. Reed, L. A. Curtiss, et F. Weinhold. *Chem. Rev.*, 88:899, **1988**.
- [29] J. P. Foster et Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 :7211, **1980**.
- [30] A. E. Reed, R. B. Weinstock, et F. Weinhold. *J. Chem. Phys*, 83 :735, **1985**.
- [31] A. E. Reed et F. Weinhold. *J. Chem. Phys*, 78 :4066, **1983**.

- [32] N. Sidgwick et V. Trans. *Faraday Soc*, 19:469, **1923**.
- [33] C. A.; Tolman. *Chem. Soc. Rev.* 1: 337, **1972**.
- [34] Y. Jean. F. Volatron. Les orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés , McGraw-Hill: Paris, **1991**.
- [35] H. A. Jahn Teller. E. Proc. Roy. Soc. A161:220 ,1937.
- [36] N. V. Sidgwick. H. E. Powell. Proc. Roy. Soc. A176 1:53, **1940**.
- [37] T. A. Albright. J. K Burdett et M. H Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1985**.

CHAPITRE II

***La chimie de coordination du ligand
phénazine dans les complexes métalliques
mononucléaires substitués et non
substitués***

1. Introduction

Les complexes sandwichs de métaux de transition jouent un rôle majeur dans la chimie organométallique moderne, et connaissent un essor remarquable depuis avec la découverte du ferrocène [1]. Ils disposent d'un atome de métal pris en sandwich entre deux ligands aromatiques, qui sont liés au métal central par des liaisons covalentes. Structuralement sont des espèces similaires au ferrocène, avec différents métaux ou de coordination des ligands, sont généralement appelés métallocènes. Fischer a synthétisé des composés sandwichs avec du Cr lié deux benzènes, cette réalisation s'est distinguée à l'époque comme une grande surprise pour les chimistes [2].

Les complexes organométalliques de métaux de transition des polyarènes prennent de l'importance, où la diversité de leur structure résulte principalement de la flexibilité des ligands PAH (hydrocarbures aromatiques polycycliques ou hétéro-polycycliques) comme la phénazine, une molécule fournit divers sites de coordination isoélectronique avec l'acridine et l'antracène présentant un système délocalisé en fonction d'un ordre de liaison formelle de 1,5 [3]. Elle a 14 électrons (π), et a trois cycles à six membres fusionnés, est un dérivé bisannulé de la pyrazine, en tant que ligand N-hétérocyclique aromatique plan a été largement étudié en chimie et en biologie [4-9].

De plus, la variation des ligands auxiliaires tels que les carbonyles, les cyclopentadiényles ou les phosphines reliées aux métaux pourrait conduire à des modifications significatives des paramètres géométriques, des propriétés chimiques et physiques de ces complexes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés par un atome métallique pris en sandwich par deux ligands phénazine. En supposant qu'une complexation mononucléaire se produise soit sur le cycle C6 soit sur le cycle C4N2 de chaque phénazine, il apparaît sur Schéma 1 [10], que la phénazine peut fournir seulement un maximum de 6 électrons π parmi les 14 électrons au centre métallique.

Le but principal de ce travail est l'étude par la méthode DFT, les structures basses en énergie prédites obtenues par les interactions entre les deux ligands de phénazine sous leurs différentes formes et les métaux de transition de la première rangée Ti, Cr, Fe et Ni dans leur état de spin singulet et triplet.

2. Structures moléculaires

La structure moléculaire de $[M(\text{Phn})_2]$ composés par deux ligands phénazine et un métal de transition. Selon la disposition des deux ligands phénazine et le placement du métal, quatre structures sont possibles pour les complexes $[M(\text{Phn})_2]$, comme le montre le Schéma 1 lorsque les deux ligands sont éclipsés, deux conformations (a) et (b). Pour la conformation (a), le métal est coordonné au cycle C6 de chaque phénazine correspondant à la symétrie C_{2v} , tandis que pour la conformation (b) le métal est lié au cycle C4N2 de chaque phénazine correspondant à la symétrie D_{2h} . La conformation (a) en dérivant deux conformations de complexes $[M(L)_2(\text{Phn})_2]$ substitués où $L = \text{CO}$ et PH_3 , où le ligand auxiliaire situé entre les deux ligands phénazine et l'autre sont à l'extérieurs donnant la symétrie C_s , il en est de même pour la conformation (b), mais avec symétrie C_1 . La conformation (c) correspond aux phénazines décalées ; avec la symétrie C_{2h} dans laquelle le métal est coordonné avec deux cycles C6. Pour la dernière conformation (d) où les deux ligands phénazine sont perpendiculaires l'un sur l'autre par un angle de 90° avec une symétrie C_2 .

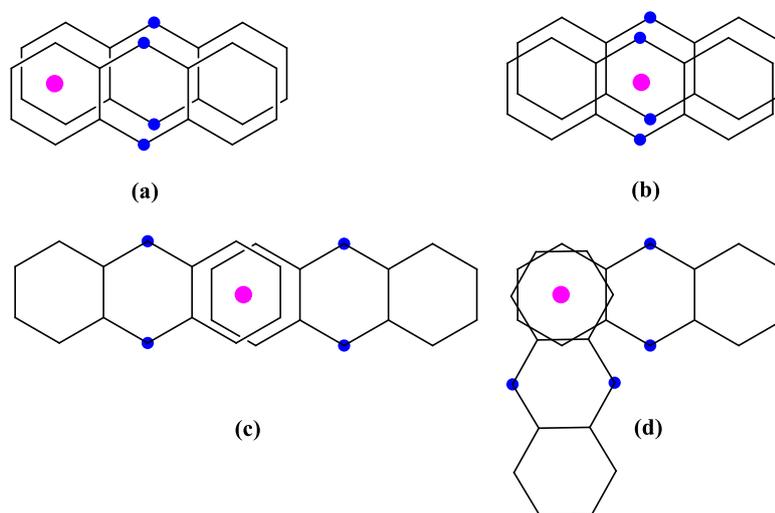


Figure 1 : Configurations C_{2v} , D_{2h} , C_{2h} et C_2 obtenues pour les complexe $[M(\text{Phn})_2]$,

$M = \text{Ti, Cr, Fe et Ni}$

Les géométries des complexes $[M(\text{Phn})_2]$ ont été optimisées dans leurs structures énergétiques la plus basses. Les paramètres sélectionnés sont regroupés dans les Tableaux 1, 2, 3 et 4, et tous les détails des données calculées sont rassemblés dans les annexes. Les structures moléculaires pour $M = \text{Ti, Cr, Fe et Ni}$ sont présentées sur les Figures 1-12.

3. Résultats et discussion

3.1. Structures géométriques de [Ti(Phn)₂] et [Ni(Phn)₂] (Ti = 3d⁴, Ni = 3d¹⁰)

Nous commençons notre analyse par des complexes hypothétiques [Ti(Phn)₂] et [Ni(Phn)₂]. L'optimisation géométrique de ces complexes a été réalisée au moyen de la fonctionnelle BP86 avec la base TZP (voir méthodes de calculs). Les calculs DFT ont donné quatre conformations pour le complexe [Ti(Phn)₂]; C_{2v}, C_{2h}, C₂ et D_{2h} et cinq pour le complexe [Ni(Phn)₂] C_{2v}, C_{2h}, C₂, D_{2h} et C_s dérivés de C_{2v} et C_{2h} (deux états de spin pour chaque conformation). Toutes les structures sont schématisées sur les Figures 2 et 3 et les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 1, le Tableau S1 et le Tableau S4.

Ces modélisations ont montré que les complexes Titane et Nickel favorisent la structure à symétrie C₂, dans laquelle deux phénazines sont partiellement éclipsées par un angle de 90°. Dans ces deux structures, le métal Ti est hexacoordonné à un cycle C₆ de chaque phénazine, tandis que l'atome de Ni est tétracoordiné avec ceux-ci.

La structure triplet [Ti(η⁶-Phn)₂] est calculée la plus basse en énergie, donnant lieu faible à de faibles longueurs de liaisons Ti-C comprises entre 2.360 et 2.477 Å, soit une moyenne de 2.403 Å, cette moyenne est similaire à celles trouvés dans les complexes Ti₂(phn)₂ [10] et Ti₂(ant)₂ [11], signifiant de fortes interactions entre le métal et les atomes de carbone. Dans cette structure, chaque phénazine donne 6 électrons π à l'atome métallique coordonné par un mode η⁶ parfait conformément à un faible glissement de δ = 3,5 % mis en évidence par l'angle de distorsion θ=3°. Pour ce minimum la contamination de spin <S²> calculée de 2.02 est comparable à la valeur attendue <S²> de 2.00. L'isomère singlet [Ni(η⁴-Phn)₂] est calculé comme un minimum énergétique affichant un écart de 1.48 eV important entre la HOMO de symétrie (35b) et la LUMO de symétrie (36b). Ce minimum énergétique présentent des distances de liaison Ni-C relativement longue, allant de 2,096 à 2,364 Å, dans laquelle l'atome métallique Ni présente un mode de coordination symétrique η⁴ pleinement compatible avec le glissement relativement important δ=17,5% du centre métallique Ni vers liaisons C(2)-C(3) et C'(2) -C'(3) externes. Dans ce cas, l'atome métallique Ni est considéré comme un centre à 18-EVM.

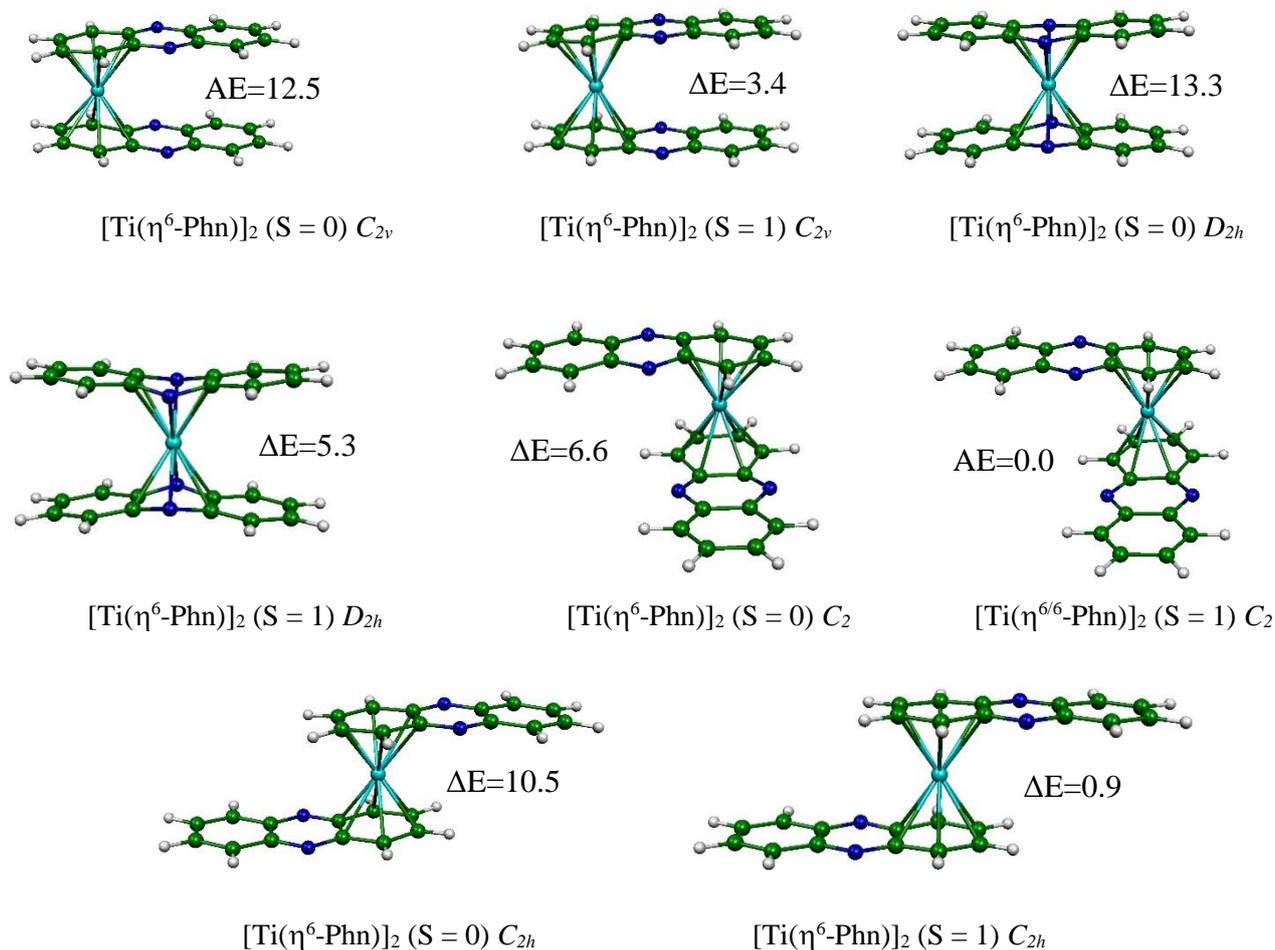


Figure 2 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Ti}(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Les isomères des complexes de titane sont favorisés dans l'état triplet que dans l'état singulet. L'homologue du minimum énergétique $[\text{Ti}(\eta^6\text{-Phn})_2]$ est plus élevé en énergie de 6,6 kcal/mol. Cet isomère présente un écart significatif de 0,91 eV entre la HOMO (34a) et la LUMO (35a). Le passage de la structure la plus basse en énergie vers la structure singulet de symétrie C_{2v} conduit à une modification structurale cohérente sur le raccourcissement des liaisons Ti-C, cette dernière dans l'intervalle 2.283-2.380 Å et la diminution de l'écart énergétique de 0.14 eV. En effet, cet isomère est modélisé moins stable qu'un minimum énergétique de 12,5 kcal/mol. Le calcul des fréquences de vibration n'a donné aucune valeur imaginaire, à l'exception de l'isomère singulet de symétrie D_{2h} qui a une fréquence imaginaire

de 80.87i. La stabilité de ces complexes augmente selon l'ordre suivant (selon l'état de spin et la symétrie): $D_{2h} (S = 0) < C_{2v} (S = 0) < C_{2h} (S = 0) < C_2 (S = 0) < D_{2h} (S = 1) < C_{2v} (S = 1) < C_{2h}(S = 1) < C_2 (S = 0)$.

Le reste des isomères $[Ni(Phn)_2]$ est représenté sur la Figure 3 et dans le Tableau S4. Inversement à la structure $[Ni(Phn)_2]$ de la symétrie C_{2h} , les isomères singulets sont plus stables que ceux des triplets. En réalité, l'isomère $[Ni(\eta^4-Phn)_2]$ avec la symétrie C_2 est calculé comme un minimum énergétique. Les structures singulets $[Ni(\eta^2-Phn)_2]$ et triplets $[Ni(\eta^4-Phn)_2]$ correspondant à l'arrangement totalement éclipsé sont calculées en énergie supérieure au minimum énergétique de 8,4 et 17,1 kcal/mol, respectivement. Cette instabilité faible est due à des répulsions $\pi-\pi$ survenues entre les deux cycles C6 non coordonnés des deux phénazines mis en évidence par la longue distance $d=4.563$ et 4.267 \AA , respectivement. Le distance Ni-C moyen (2.241 \AA) calculé pour l'isomère $[Ni(\eta^4-Phn)_2]$ ($S=1$) de symétrie C_{2v} est plus long que ceux obtenus pour son homologue Ni-C (2.080 \AA), est plus grand à la rupture de quatre liaisons Ni-C, cet isomère singulet présentent une faible haptacité η^2 donnant lieu à une configuration 14-EVM déficiente en électrons, pour le centre de Ni. L'abaissement de la symétrie de C_{2v} à C_s conduit à de légères modifications géométriques cohérentes avec un raccourcissement de Ni-C mais le mode de coordination ne change pas, donc la longueur Ni-C allant de 2.078 à 2.080 \AA pour la structure singulet et de 2.135 à 2.350 \AA pour son correspondant. La deuxième modification qui est constituée par les répulsions $\pi-\pi$ est plus importante que celles dans la structure de symétrie C_{2v} , ces répulsions sont montrant par la distance entre les cycles C6 non coordonnés de $d = 4.709$ et 4.304 \AA .

Tableau 1 : Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , en kcal/mol), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[Ti(Phn)_2]$

Etats de spin	[Ti(Phn) ₂]							
	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symétrie	C_{2v}		D_{2h}		C_{2h}		C_2	
ΔE	12.5	3.4	13.3	5.3	10.51	0.9	6.6	0.0
$\langle S^2 \rangle$	0.00	2.04	0.00	2.00	0.00	2.04	0.00	2.02
Fréquences			80.8i					

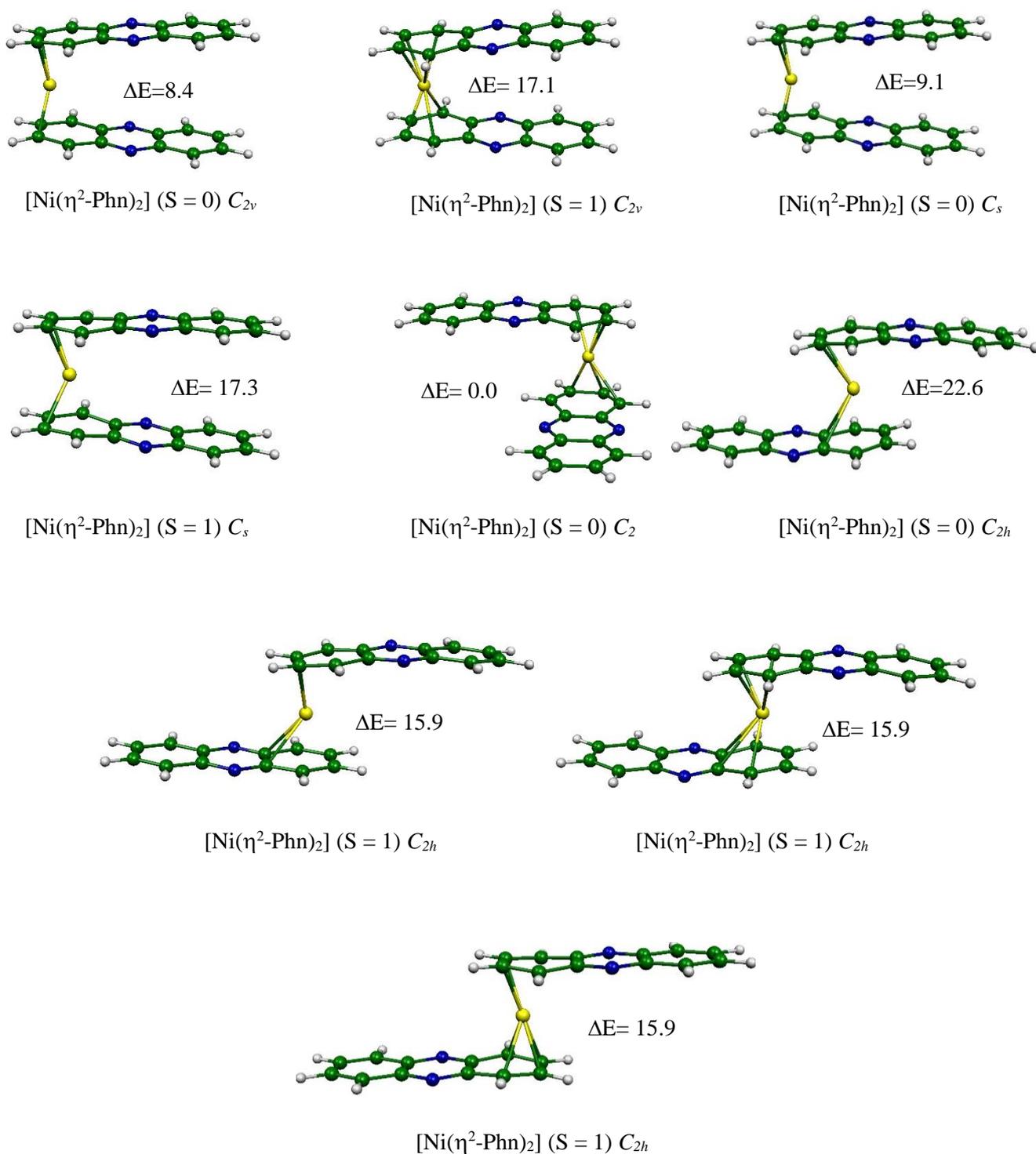


Figure 3 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Ni}(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Ces modifications géométriques conduisent à l'instabilité de ces isomères ce qui les rends moins stable que le minimum énergétique de 9.1 et 17.3 kcal/mol. Les structures $[\text{Ni}(\eta^2\text{-Phn})_2]$ singulets et $[\text{Ni}(\eta^4\text{-Phn})_2]$ triplets correspondantes à l'arrangement partiellement éclipsé de symétrie C_{2h} et C_s dérivée de C_{2h} , sont plus haute en énergie de 22.6, 15.9, 10.0 et 12,4 kcal/mol par rapport au minimum global. Le mode de coordination de η^2 , η^4 , $\eta^{2/4}$ et $\eta^{4/2}$, respectivement, conformément à la longueur de la liaison Ni-C (voir Tableau S4), donnant lieu à des configurations métalliques 14, 18, 16, 16-EVM, respectivement. Ces structures sont marquées par un glissement de 4, 15, 29 et 20%, respectivement.

3.2. Structures géométriques de $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$

De nombreux exemples de complexes monométalliques substitués de formule $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ ont été calculés avec les symétries C_s et C_1 , dans lesquels un cycle C6 de chaque phénazine est complexé par Ti. Dans ces complexes, le métal est lié à deux monoxyde de carbone CO. Ce ligand auxiliaire étant un donneur de deux électrons ; il peut être placé soit à l'extérieur donnant la structure du type (a) ou à l'intérieur du type (a') entre les deux ligands de phénazine. Toutes les structures optimisées sont représentées schématiquement sur la Figure 4 et les paramètres sélectionnés sont regroupés dans le Tableau 2. Les calculs DFT ont montré que les structures de l'état singulet sont plus favorables que celles de l'état triplet, inversement à celles obtenues pour les complexes $[\text{Ti}(\text{Phn})_2]$ non substitués. À cet égard, la structure de l'état de spin singulet $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\eta^{6/4}\text{-Phn})_2]$, dont l'optimisation de la géométrie a été effectuée en symétrie C_1 (a), alors que le mode de coordination est $\eta^{6/4}$, dans laquelle le Titane est hexacoordonné à un cycle C6 d'un phénazine et tétracoordonné à un cycle C6 de la seconde phénazine, en accord avec de fortes interactions Ti-C, correspondant à des distances de liaisons comprises entre 2.378 et 2.644 Å, ce qui donne lieu à une configuration métallique de 18-EVM. Dans ce cas, l'isomère correspond à un écart HOMO-LUMO relativement faible de 0,54 eV. Cet isomère est calculé plus stable que son homologue de l'état triplet de 7,6 kcal/mol.

Le passage du minimum global à son homologue conduit à la rupture de deux liaisons Ti-C conduit à nouveau mode de coordination η^4 ; cela permet de le considérer comme une espèce à 16 EVM. Pour les deux structures singulets et triplets sans symétrie (a') telle que montre la Figure 4, sont modélisées, moins stable que le minimum global par 2,92 et 5,81 kcal/mol, respectivement. Mais, l'isomère singulet a une fréquence imaginaire de 729.2 i.

Toutes les structures substituées sont marquées par un glissement important qui est accompagné d'angle de distorsion (voir Tableau supplémentaire S1). Cet arrangement déformé est dû à une forte répulsion π - π entre les cycles non coordonnés, indiquées par une longue distance $d=4,515, 3,979, 7,511$ et $7,410$ Å, respectivement. Ces répulsions sont très importantes dans les structures de type (a') que celles de type (a).

Tableau 2 : Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , en kcal/mol), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$

	$[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$							
Etats de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symétrie	C_s		C_s		C_1		C_1	
ΔE	0.13	12,33	2.03	10.0	0.00	7,60	3.00	5,81
$\langle S^2 \rangle$	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00
Fréquence							749.2i	

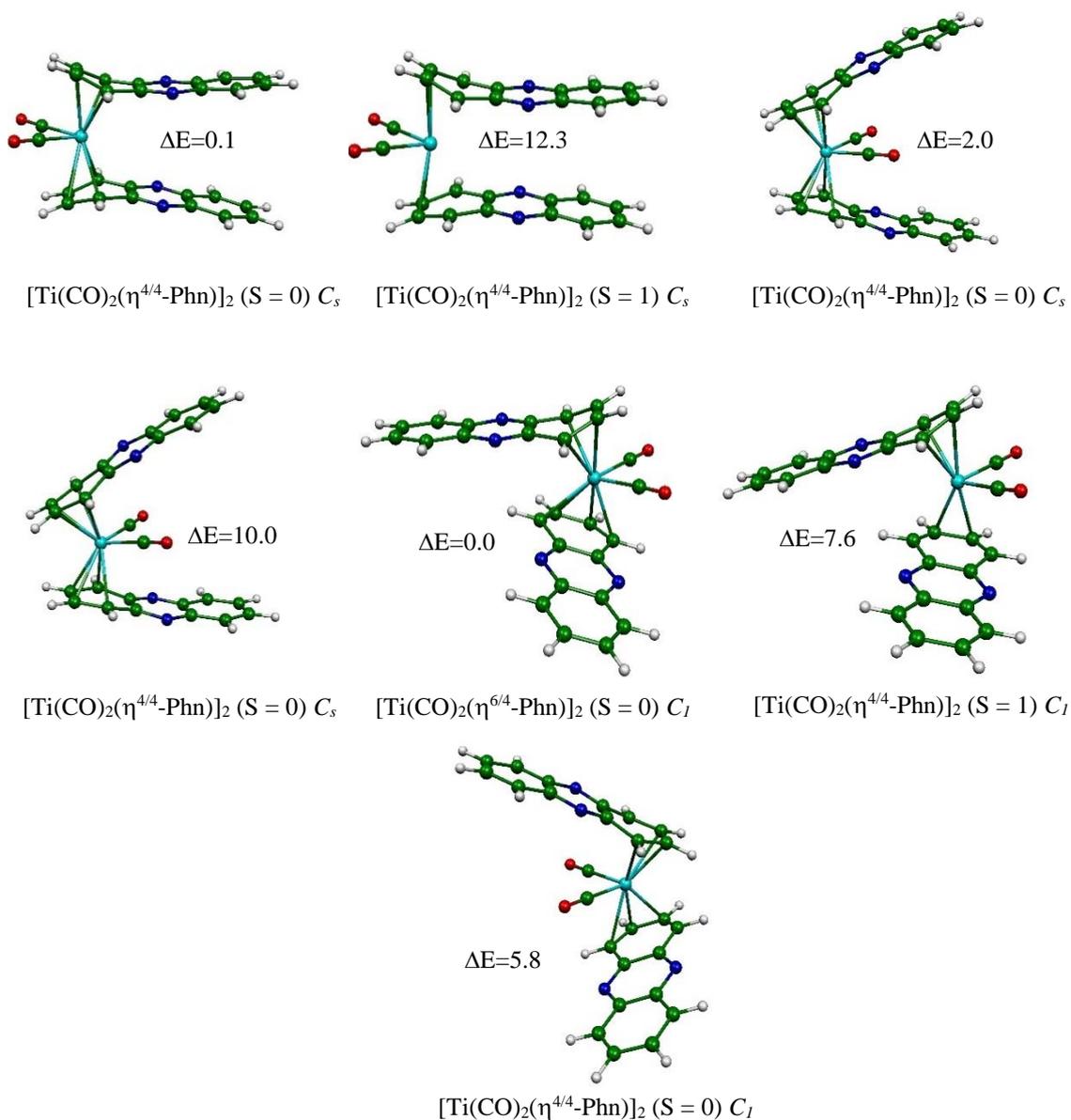


Figure 4 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

3.3. Structures géométriques de $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$

Les phosphines PH_3 sont considérées principalement comme des bases de Lewis, interagissant avec les métaux en tant que ligands donneurs σ . La liaison dans les ligands phosphine, comme celle des carbonyles peut être considérée comme ayant deux composantes essentielles. Le composant principal est le don sigma de la paire de phosphine isolée à une orbitale vide sur le métal. Le second composant est la rétro-donation d'une orbitale métallique

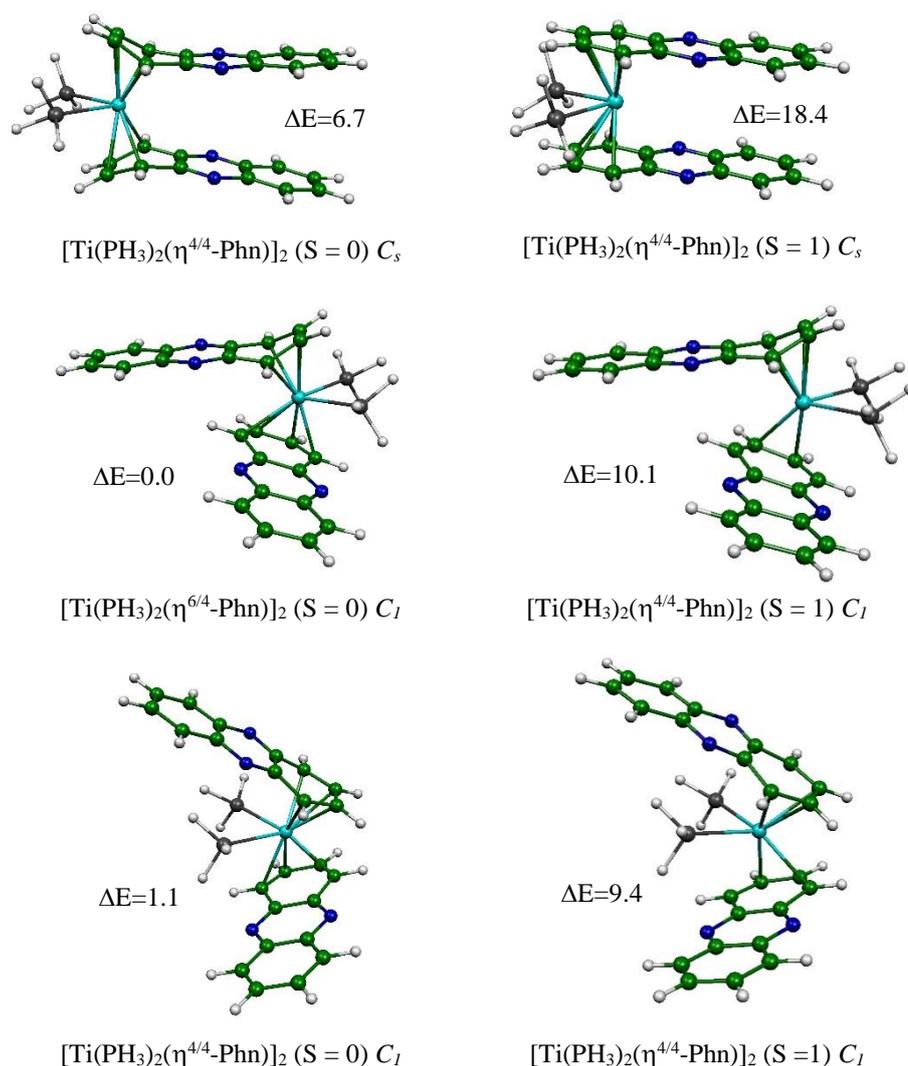


Figure 5: Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

remplie à une orbitale vide sur le ligand phosphine. Les calculs DFT montrent que les paramètres géométriques sont légèrement modifiés lorsque les ligands (CO) sont remplacés par (PH₃) dans les structures de symétries C₁ et C_s. Les structures optimisées obtenues pour les complexes [Ti(PH₃)₂(Phn)₂], sont données sur la Figure 5 et les données calculées sont regroupées dans le Tableau 3 et le Tableau S1.

Les répulsions stériques de ces complexes sont plus importantes que celles obtenues pour le complexe [Ti(CO)₂(Phn)₂], car le ligand CO est linéaire, tandis que le PH₃ est pyramidale. Contrairement aux répulsions électroniques π - π qui sont plus importantes dans les complexes [Ti(CO)₂(Phn)₂].

L'isomère [Ti(PH₃)₂($\eta^{6/4}$ -Phn)]₂ qui n'a pas de symétrie (C₁) (a) est calculé le plus stable, alors que l'état fondamental est un singulet. Ce minimum global présente une distorsion structurale présentée par un important angle de pliage $\theta=30^\circ$ du cycle C₆. Le mode de coordination $\eta^{6/4}$, Est en accord avec les distances de liaison Ti-C, qui sont dans l'intervalle 2.354-2.673 Å (toutes les distances sont rapportées dans le Tableau S1 de l'annexe).

Les électrons sont délocalisés sur l'atome métallique Ti considéré comme un centre de 18-EVM, en accord avec le glissement calculé ($\delta = 21\%$) des atomes de Ti vers la liaison C(2) -C(3). En effet, cet isomère affiche un écart énergétique HOMO-LUMO de 0.77eV. L'homologue triplet du minimum global est moins stable de 10.1 kcal/mol. Dans ce cas, les liaisons Ti-C sont plus longues allant de 2.445 à 2.459 Å (2.366-2.871 Å).

Le passage de cet isomère au minimum global montre un glissement de $\eta^{6/4}$ à $\eta^{4/4}$ pour l'atome Ti. Ce nouveau mode de coordination $\eta^{4/4}$ est obtenu par la rupture des liaisons Ti-C, donnant lieu à une structure déficiente en électrons de 16-EVM. Les isomères singulets et triplets de symétrie C₁ (a') sont moins stables de 1.15 et 9.45 kcal/mol que le minimum global, respectivement. Les structures singulets et triplets (a) de symétrie C_s où une phénazine est dianionique et l'autre est neutre sont calculées moins stables que le minimum global de 6,7 et de 18,4 kcal/mole, respectivement, ce qui donne lieu à des atomes de Ti de 16-EVM. Mais, pour la structure singlet (a), une configuration de 18-EVM, nous avons noté que les répulsions électroniques π - π sont moins importantes que celles dans [Ti(CO)₂(Phn)]₂, présentées par la distance entre le cycle non coordonnée C₆ d=6,069 Å, alors que dans la structure [Ti(CO)₂(Phn)]₂ est d=7,511 Å. Cette instabilité est confirmée par des calculs de fréquence de 99.9i.

Tableau 3 : Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , en kcal/mol), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$

	$[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$					
Etats de spin	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
Symétrie	C_s		C_1		C_1	
ΔE	6.70	18.44	0.00	10.14	1.15	9.45
$\langle S^2 \rangle$	0.00	2.00	0.00	2.01	0.00	2.01

3.4. Structures géométriques de $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$ $\text{Cr}=3d^6$ et $\text{Fe}=3d^8$

Les calculs DFT ont montré que les complexes de chrome et du fer favorisaient les structures avec la symétrie C_{2v} ; dans ce cas, les configurations électroniques sont respectivement 18-EVM et 16-EVM. Le complexe $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$ non substitué a été modélisé en quatre configurations (4 états singulets et 4 triplets) voir Figure 6. À cet égard, la conformation la plus stable est un triplet de symétrie C_{2v} , ce dernier est calculé plus haut en énergie que son homologue (état singulet) de 4,0 kcal/mol. Pour ce minimum global, l'atome du chrome est lié au cycle C6 de chaque ligand phénazine par η^6 , ce mode de coordination obtenu est en accord avec les distances de liaison Cr-C dans la gamme 2.156-2.390 Å, soit une moyenne de 2.225 Å, ces distances sont comparables au complexe $\text{Cr}_2(\text{Phn})_2$ avec une symétrie C_s dérivée de C_{2v} [10]. Tous les autres isomères sont moins stables que le minimum global de 1.5, 1.15, 3,6, 4,88, 28,54 et 23.1 kcal/mol pour le C_2 ($S = 0$), C_2 ($S = 1$), C_{2h} ($S = 0$), C_{2h} ($S = 1$), D_{2h} ($S = 0$) et triplet de l'état de symétrie D_{2h} respectivement. Les structures optimisées de tous les isomères sont schématisées sur la Figure 5 et tous les paramètres sélectionnés sont reportés dans le Tableau 4 et toutes les distances dans la Tableau S2 de l'annexe.

Le passage de $M = \text{Cr}$ à $M = \text{Fe}$ revient à ajouter deux électrons de plus dans la LUMO. Le minimum global du complexe du fer $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$ affiche un écart relativement important de 0,95 eV entre la HOMO (19b₁) et la LUMO (21a₁) (voir Figure 7) [10]. Dans cette structure, l'atome du fer est hexacoordonné au cycle C6 de chaque ligand phénazine selon le mode de coordination η^6 , (voir Figure 7) [10], dans lequel la longueur de la liaison Fe-C est comprise entre 2.080 à 2.143 Å, ce qui donne une moyenne de 2.111 Å.

Cette stabilité est compatible avec un glissement $\delta = 16\%$ de l'atome du fer en direction des liaisons C2-C3 et C'2-C'3.

Cette structure représente une distorsion du cycle C6 du ligand phénazine mis en évidence par un faible angle de pliage $\theta = 9^\circ$.

Toutes les structures optimisées pour ces complexes sont dessinées sur la Figure 8 et les paramètres géométriques sont reportés dans le Tableau 4 et le Tableau S3 dans l'annexe. Le passage du minimum global à son homologue triplet montre un allongement des liaisons de distances Fe-C (1), Fe-C (2), Fe-C (3) et Fe-C (4) à 2.301, 2.187, 2.187 et 2.301 Å, respectivement et un raccourcissement de Fe-C (5) et Fe-C (6) 2.506 à 2.415 Å, qui conduit à l'augmentation du mode de coordination de η^4 à η^6 . Ce correspondant est modélisé moins stable que le minimum global de 18,7 kcal/mol. Les isomères de symétrie $C_2 (S = 0)$, $C_2 (S = 1)$, $C_{2h} (S = 0)$ et $C_{2h} (S = 1)$ sont modélisés moins stables que le minimum énergétique de 11.32, 5.95, 4.56 et 8.60 kcal/mol, respectivement.

Les isomères singulets et triplets de la symétrie D_{2h} sont moins stables que le minimum global de 59.01 et 39.38 kcal/mol, respectivement. Cette structure singulet n'a pas été caractérisée comme un minimum d'énergie montrant une grande fréquence imaginaire de 553.68i.

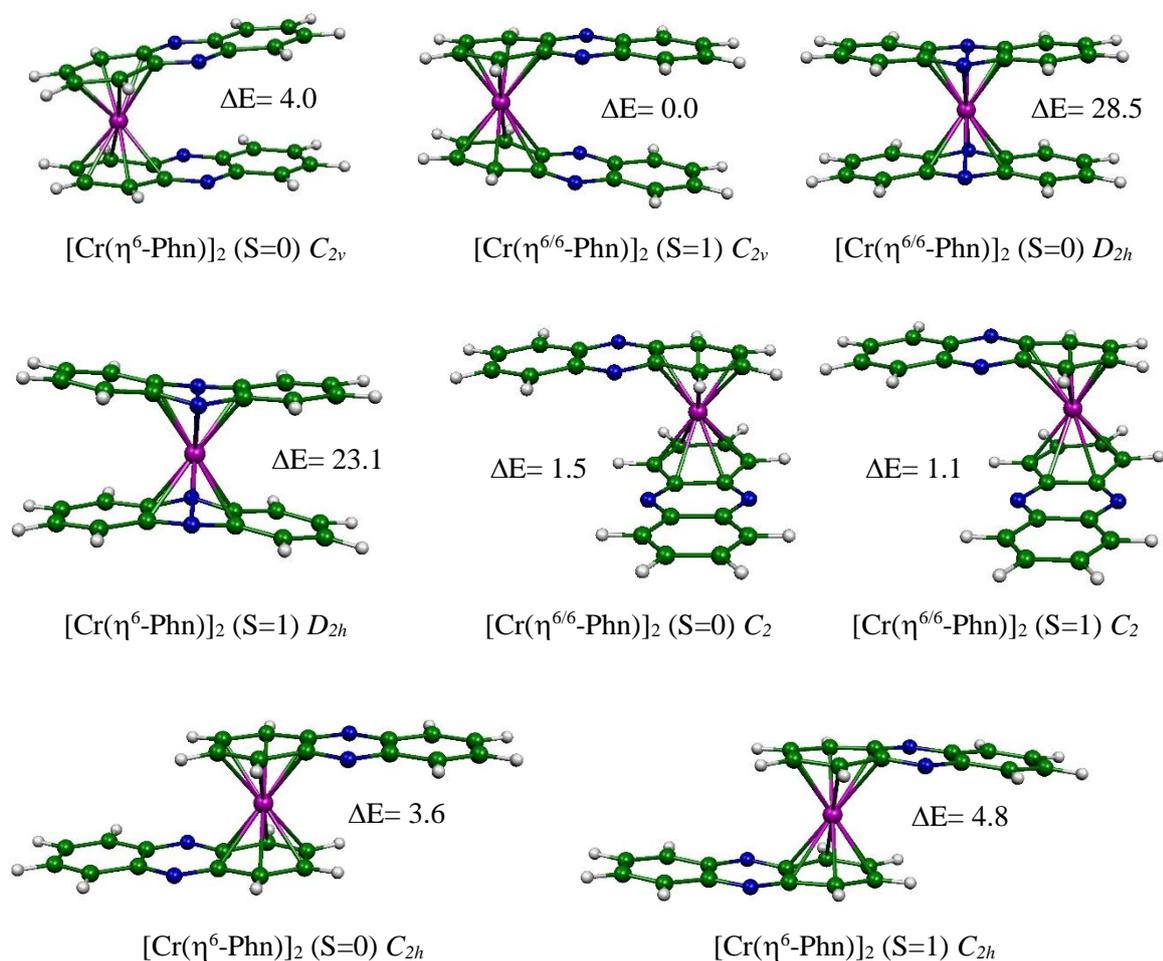


Figure 6 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 4 : Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , en kcal/mol), les distances moyennes M-C (Å), les distances moyennes M-N (Å), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$

	[Cr(Phn) ₂]								[Fe(Phn) ₂]						
Etats de spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=1
Symétrie	C _{2v}	C _{2v}	C ₂	C ₂	C _{2h}	C _{2h}	D _{2h}	D _{2h}	C _{2v}	C _{2v}	C ₂	C ₂	C _{2h}	C _{2h}	D _{2h}
ΔE	4.00	0.00	1.5	1.1	3.6	4.8	28.5	23.1	0.00	18.7	11.3	6.0	4.5	8.6	39.4
Distances moyennes M-C	2.217	2.255	2.222	2.258	2.213	2.282	2.213	2.243	2.111	2.301	2.209	2.171	2.216	2.133	2.323
Distances moyennes M-N	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	2.350
$\langle S^2 \rangle$	0.00	2.08	0.00	2.10	0.00	2.03	0.00	2.01	0.00	2.17	0.00	2.04	0.00	2.01	2.27
Fréquences										196.9i			143.8i		97.2i

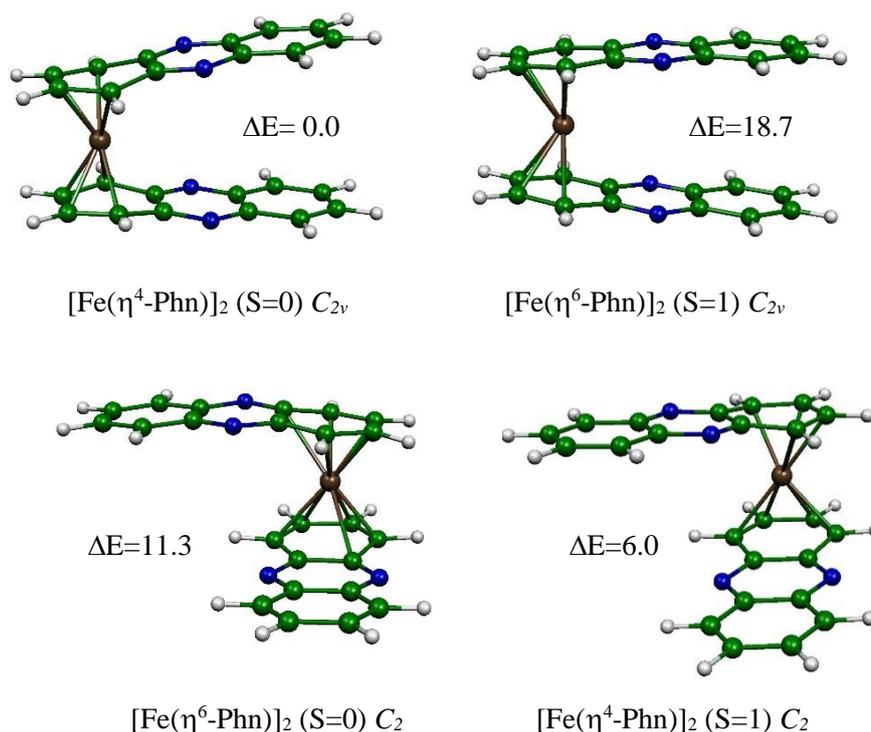


Figure 8 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

3.5. Les structures géométriques de $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$

L'addition du monoxyde de carbone aux complexes $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$ conduit à une structure substituée avec symétrie C_s et C_1 (toutes les structures sont schématisées sur la Figure 9 et la Figure 10 et tous les paramètres sélectionnés sont rassemblés dans les Tableaux (S2 et S3). Toutes les structures optimisées ont montré la rupture de la liaison M-C mise en évidence par l'abaissement du mode de coordination.

A partir de là, les complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ où le fragment $\text{M}(\text{CO})_2$ situé à l'intérieur des ligands phénazines perpendiculaires, ont une structure de symétrie C_1 . Ils sont calculés plus haut en énergie pour toutes les conformations correspondent à un mode de coordination similaire $\eta^{4/2}$ ou $\eta^{2/4}$. Les distances de liaisons Cr-C et Fe-C sont dans l'intervalle 2.139 - 2.693 Å et 2.134 - 2.373 Å, respectivement. Ces distances de liaison donnent naissance à une configuration électronique de 16 et 18-EVM, dans laquelle la phénazine donne six électrons π au centre métallique. Dans ces cas, les deux phénazines sont considérées comme neutres.

Pour les structures minimales globales de chaque complexe du chrome et du fer, nous remarquons que les deux phénazines sont dissymétriques due aux répulsions des électrons π entre le cycle non coordonné de chaque ligand phénazine, provoquant un glissement important de 34 et 32% vers les atomes de carbone externes. Cette stabilité est en accord avec l'écart énergétique important HOMO-LUMO de 1.09 et 1.35 eV, respectivement. Sept structures optimisées (quatre états singulets et trois triplet) ont été trouvées comme minimum énergétiques pour le complexe $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ et trois pour le complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ (deux états singulets et un triplet). L'instabilité des isomères $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ de symétrie C_s est due aux répulsions électroniques, se manifestant par une dissymétrie entre les cycles non coordonnés séparés par une distance $d=3,631$, $d=8,546$ et $d=7,880$ Å pour $S=0$ (a), $S=0$ (a') et $S=1$ (a') respectivement. Ces isomères sont calculés moins stables que le minimum global de 51.7, 3.9 et 16 kcal/mol, donnant respectivement aux centres métalliques les configurations 18, 18 et 14-EVM, respectivement. L'isomère de symétrie C_s (à) n'a pas été caractérisé comme un minimum d'énergie montrant une grande fréquence imaginaire de 168,7i.

Pour la structure (a) de symétrie C_s nous avons considéré le Cr est considéré comme divalent (+2) où une phénazine se comporte comme dianionique et l'autre comme neutre. Cet isomère présente une distorsion mise en évidence par l'angle de pliage de 36° du cycle C_4N_2 , donc cette structure est défavorisée. Les structures singulets et triplets (a) avec une symétrie C_1 sont moins stables respectivement de 0,76 et de 8,16 kcal/mol, donnant respectivement une configuration de 18-EVM et 14-EVM au métal. Les répulsions électroniques entre les deux phénazines non coordonnées sont plus fortes dans les structures (a') que celles observées dans (a), voir la Figure 9.

L'optimisation de géométrie du complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ montre que l'état triplet ayant la même conformation que le minimum global est calculée moins stable par 4,01 kcal/mol, cette faible instabilité pourrait être attribuée à la longueur de la liaison Fe-C allant de 2,212 à 2,320 Å donnant une moyenne de 2.266 Å, où le fer est bicoordiné au deux cycles C_6 .

Dans cette structure, le $\text{Fe}(0) d^8$, est accepteur de électrons des phénazines qui conduisent à un complexe de 18 électrons. Les deux phénazines sont neutres, montrant une déformation entre les deux cycles C_6 et C_4N_2 montrant un fort glissement $\delta = 33\%$. La contamination de spin calculée $\langle S^2 \rangle$ de 2,05 est comparable à la valeur attendue ($\langle S^2 \rangle = 2,00$).

L'état de spin singulet de symétrie C_s (a) est plus faible en énergie que le minimum global de 13,5 kcal/mol, dans cette structure le Fe est lié à un atome de carbone d'un cycle C6 d'une phénazine et discoordonné au cycle C6 du deuxième phénazine, donnant lieu à un mode de coordination $\eta^{1/2}$. Cette structure est marquée par une distorsion importante du cycle C4N2 mise en évidence par un angle de pliage de $37,4^\circ$, donnant une phénazine non plane.

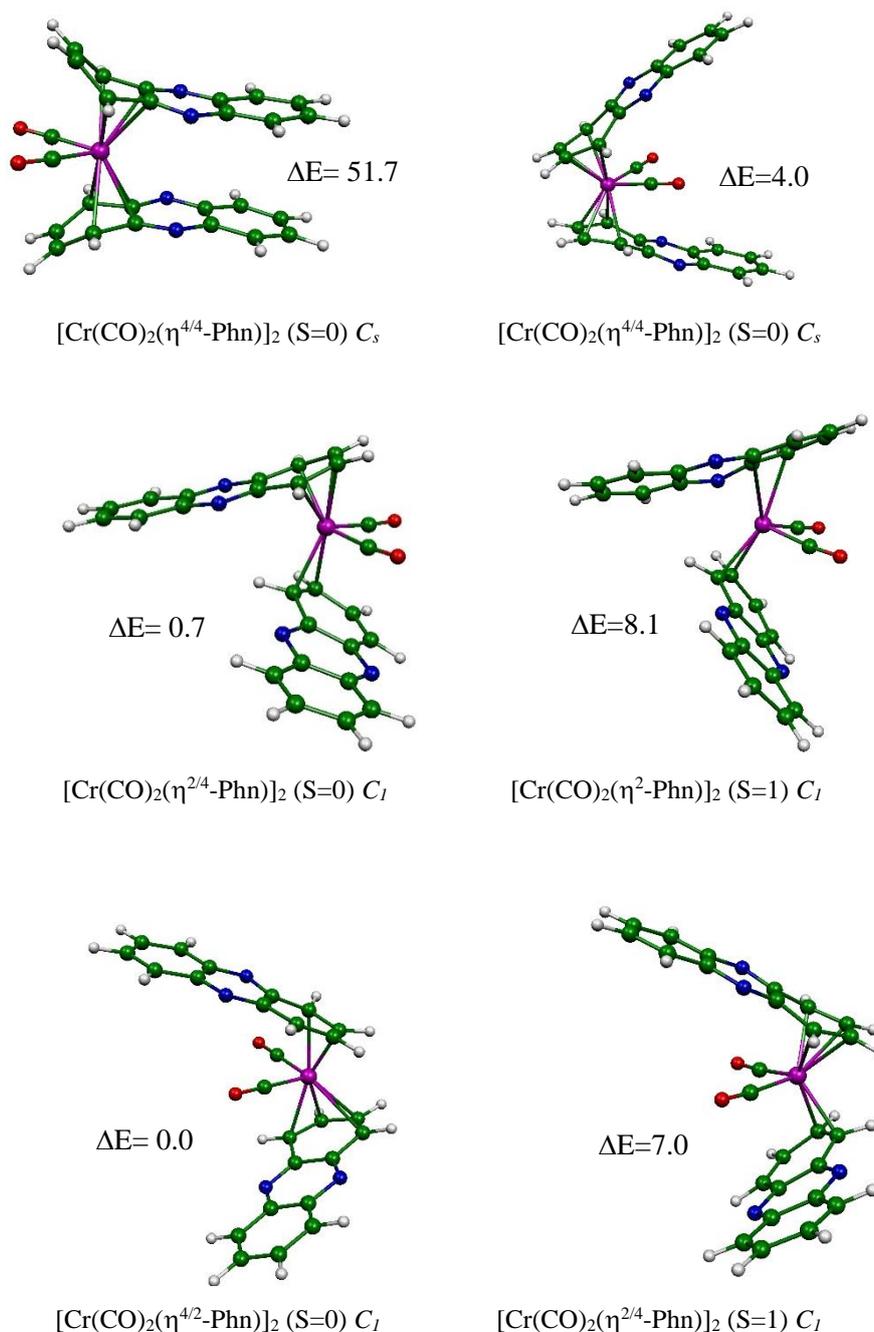


Figure 9 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

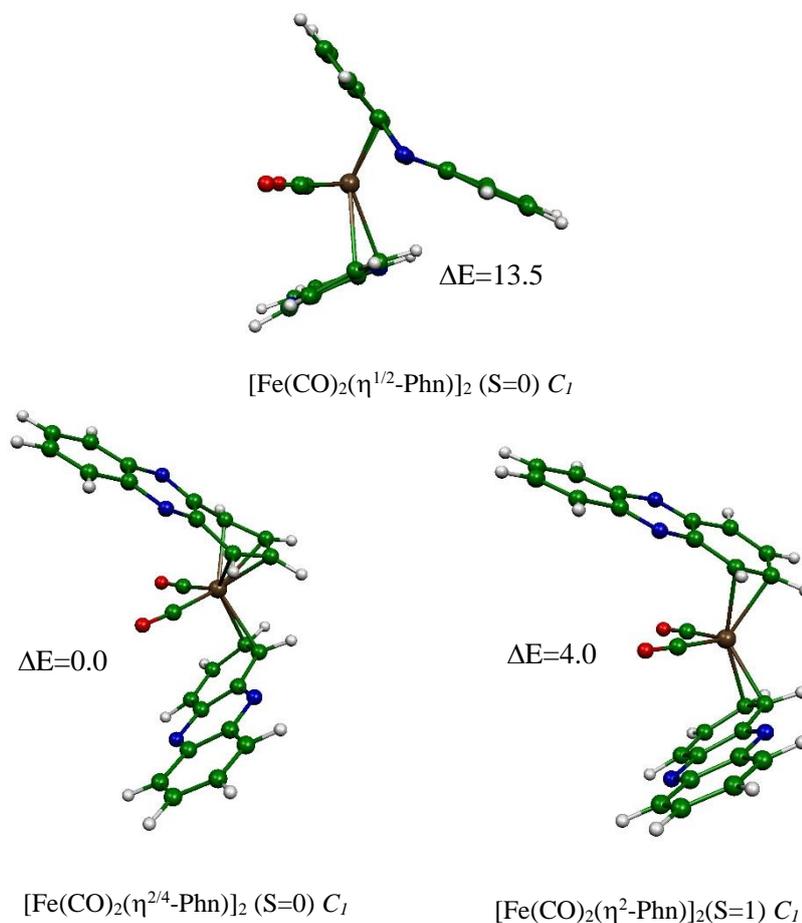


Figure 10 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en

3.6. Structures géométriques de $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$

Les calculs DFT ont montré que les complexes $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$ avec des ligands PH_3 situés à l'extérieur sont plus stables que ceux situés à l'intérieur

En effet, la phosphine PH_3 est plus encombrée et les répulsions stériques sont plus importantes que celles dans le cas des CO. Toutes les géométries optimisées sont indiquées sur les Figures 11,12 et tous les paramètres sélectionnés sont reportés dans le Tableau **S2** et le Tableau **S3** des annexes.

La stabilité de la structure $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2/4}\text{-Phn})_2]$ est due à un écart énergétique important entre l'orbitale de symétrie occupée (78a) et l'orbitale inoccupée de symétrie (79a) de 1,48 eV.

Dans les états triplets du minimum global des structures $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2/4}\text{-Phn})_2]$ et singulet $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2/4}\text{-Phn})_2]$, nous avons noté que la répulsion diminue dans les complexes du chrome et augmente dans ceux du fer que dans $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$, ce qui entraîne un glissement important de 31,6 et 35,5%, respectivement. Dans ce cas, le mode de coordination reste le même η^2, η^4 ce qui entraîne une distance de liaison Cr-C et Fe-C de 2.185 à 2.307 Å et de 2.065 à 2.278 Å, respectivement. Dans ce mode de coordination le centre métallique à atteindre la configuration électronique de 16 et 18-EVM, respectivement.

Pour le minimum global $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^2, \eta^4\text{-Phn})_2]$ la contamination de spin calculée $\langle S^2 \rangle$ de 2,14 est proche de la valeur attendue de 2,00. Les correspondances du minimum global des structures singulets $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^3, \eta^4\text{-Phn})_2]$ et triplet $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\eta^2, \eta^2\text{-Phn})_2]$ sont plus faibles en énergie de 2,42 et 3,3 kcal/mol, ce qui donne à Cr et Fe la configuration de 17-EVM et de 16-EVM, respectivement.

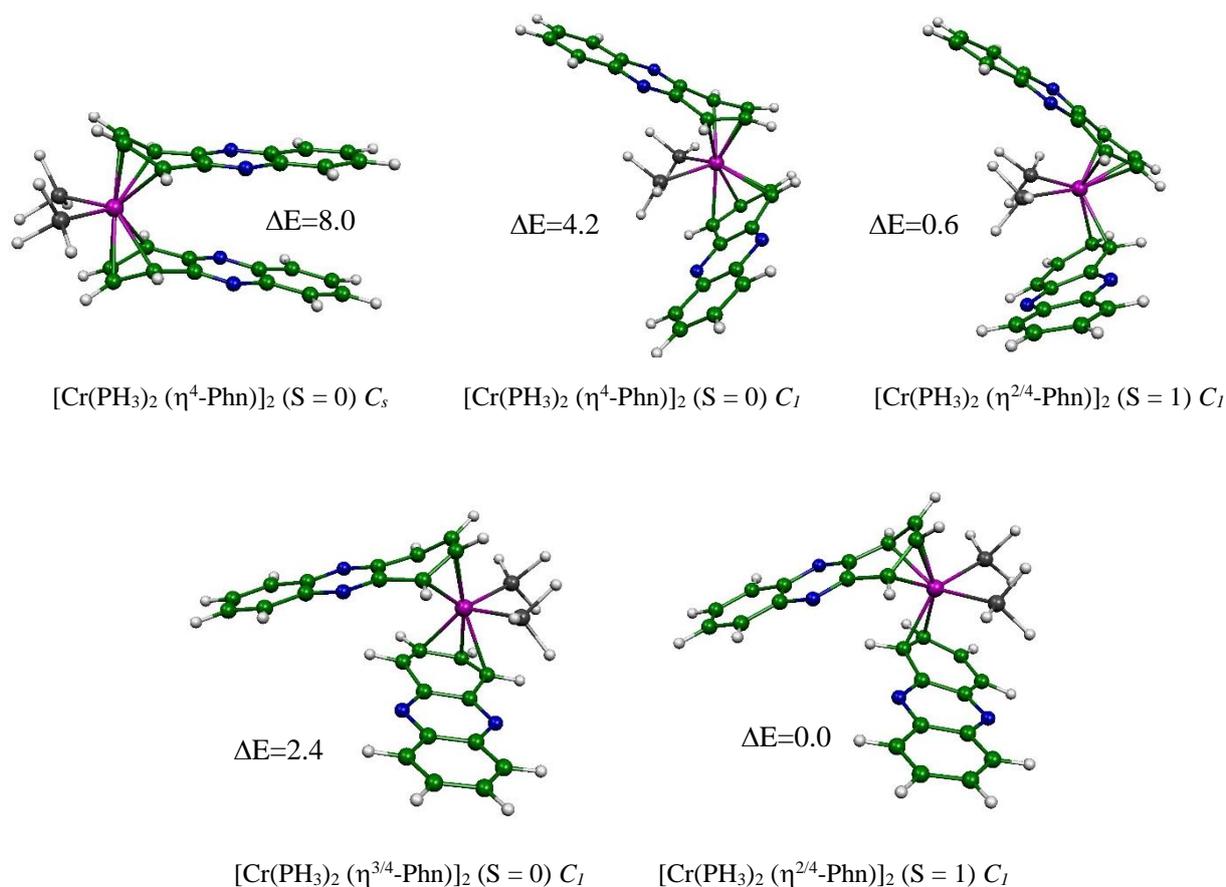


Figure 11 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

L'état triplet $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^{3/4}\text{-Phn})_2]$ avec la structure C_1 (a') est le deuxième isomère stable de 0,66 kcal/mol, cet isomère est marqué par un glissement important ($\delta=32\%$) de Cr vers la liaison C3-C4. L'homologue de cet isomère $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^{4/4}\text{-Phn})_2]$ est modélisé moins stable de 3,6 kcal/mol que son triplet et de 4,2 kcal/mol que le minimum global présentant un glissement de 23%.

L'isomère (a) du complexe $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\eta^{4/4}\text{-Phn})_2]$ avec une symétrie C_s où les deux phénazines sont asymétriques est moins stable que le minimum global de 8,0 kcal/mol. Cette instabilité est due aux répulsions $\pi\text{-}\pi$, montrant une distance entre le cycle non coordonné C6 de $d=3.972 \text{ \AA}$, plus longue que dans la structure aux carbonyle $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^{4/4}\text{-Phn})_2]$ $d = 3,631 \text{ \AA}$.

Toutes les structures optimisées du complexe $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$ sont représentées sur la Figure 12. La structure (a) de l'état de spin singulet $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\eta^{2/4}\text{-Phn})_2]$ est calculée comme un quatrième isomère moins stable que le minimum global de 4.8 kcal/mol, où un cycle C6 est lié aux unités $\text{Fe}(\text{PH}_3)_2$ en tant que ligand bicoordiné et le second en tant que tétracoordiné présentant un important gap énergétique HOMO-LUMO de 1,17 eV. La liaison Fe-C dans la gamme de 2.200-2.255 \AA , donnant une moyenne de 2.193 \AA , en accord avec le mode de coordination de η^2 , η^4 . Le passage de cet isomère à son homologue (a') de symétrie C_1 induit des modifications géométriques. Ceci peut être illustré par l'allongement des distances de liaison M-C allant de 2,159 à 2,306 \AA , où l'atome du métal Fe présente un mode de coordination η^2 compatible avec le glissement important $\delta=33,5\%$ du centre métallique Fe vers les liaisons C(1) -C(2) et C'(1) -C'(2).

Enfin, il est à noter que cet isomère qui se trouve à seulement 4,0 kcal/mol du minimum global.

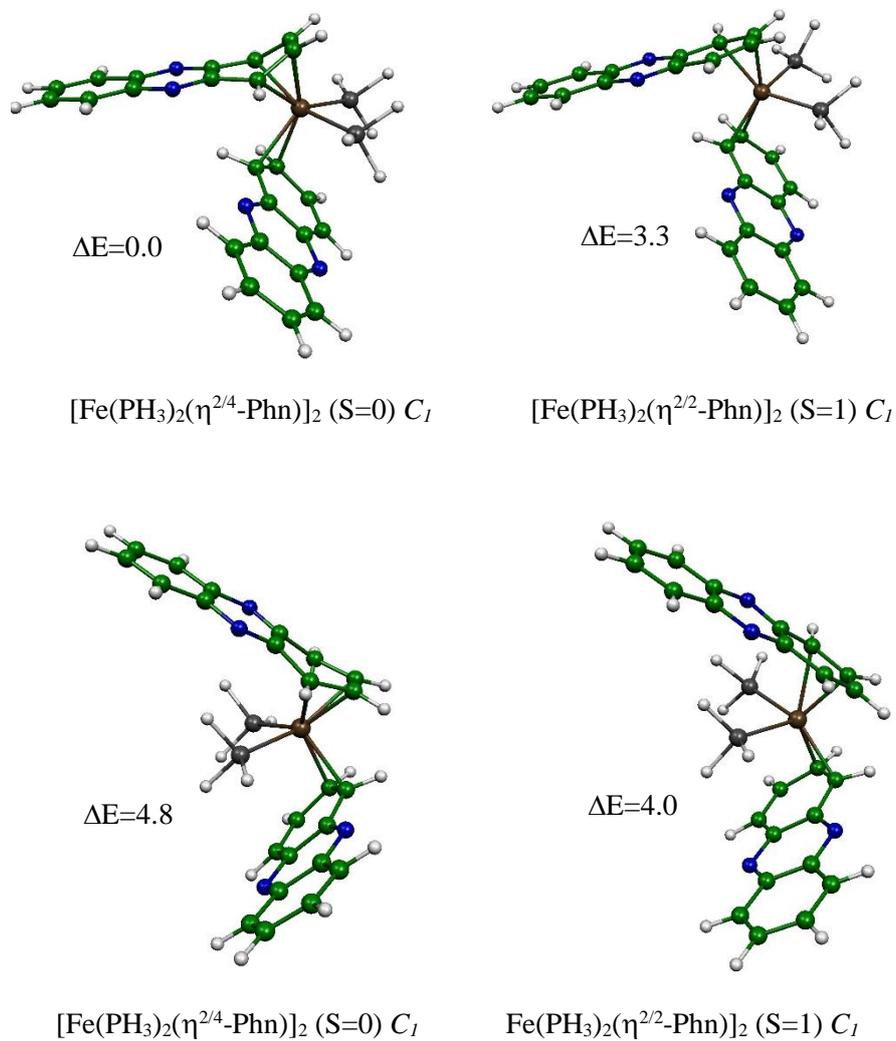


Figure 12 : Structures optimisées des différents isomères obtenues pour les complexes $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons focalisé notre attention sur la communication électronique et la structure moléculaire des complexes $[M(\text{Phn})_2]$ et $[ML_2(\text{Phn})_2]$ pour les métaux de transition Ti, Cr, Fe et Ni coordonnés au ligand phénazine dans leur Configurations C_{2v} , C_2 , C_{2h} , D_{2h} , C_s et C_1 où $L = \text{CO}$ et PH_3 . Les géométries obtenues par la fonctionnelle BP86 sont cohérentes les unes avec les autres donnant les mêmes ordres de stabilité entre les isomères qui sont obtenus comme étant des minimums de l'énergie.

Dans les complexes étudiés, les structures de symétrie C_2 sont favorisées pour les complexes $[\text{Ti}(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{Phn})_2]$, ce qui conduit respectivement à des configurations de 16 et de 18-EVM, dans lesquelles les répulsions électroniques π - π sont faibles. Inversement au complexe $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$ où sont calculés plus stables dans la symétrie C_{2v} , donc les répulsions électroniques sont importantes. Ces répulsions donnant lieu à des phénazines séparées par des distances $d=4.015$ et 4.362 \AA , respectivement.

L'addition de ligands carbonyle (CO) ou phosphine (PH_3) aux complexes conduit à des modifications structurales importantes. Par conséquent, tous les complexes favorisent l'isomère qui ne présente aucune symétrie (C_1) où les deux phénazines sont partiellement éclipsées par un angle de 90° . Un ligand attaché plus encombré et électronégatif impose un glissement des centres métalliques mis en évidence par la distorsion cyclique de la phénazine. Tous les complexes $[M(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ sont favorisé dans le cas où les deux PH_3 sont situés en dehors des deux phénazines du fait des répulsions stériques et électroniques.

En revanche, les complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$ sont favorisé dans le cas où les deux (CO) sont situés à l'intérieur des deux phénazines.

Références

- [1] RH. Crabtree, la chimie des Organometallic métaux de transition, 3e éd., Wiley, New York, p. 129. **2001**
- [2] <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1973/press.html>re-trieved sur 4/13/**2005**.
- [3] G. Zhu, JM Tanski, DG Churchil, KE Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (**2002**) 13658.
- [4] AJ. Kallir, GW. Suter, UP. Wild 1985. *J Phys Chem.* :89, **1996**.
- [5] JJ. Aaron, M. Maafi, C. Parkanyi, C. Boniface. *Spectro chim Acta.* 51A :603, **1995**.
- [6] Y. Hirata, I. Tanaka, *Chem PhysLett.* 43 :568, **1976**.
- [7] TG. Pavlopoulos , *Spectrochim Acta.* 43A:715, **1987**.
- [8] JI. Del Barrio, JR. Rebato, FMG. Tablas, *J PhysChem.* 93: 6836, **1989**.
- [9] VA. Kuzmin, PP. Levin, *Bull AcadSci USSR Div ChemSci.* 37:1098, **1988**.
- [10] M. Merzoug, B. Zouhoune, *J. of Organometallic Chem.*, 770 69, **2014**.
- [11] N. Bensalem, B. Zouhoune, *J. of struct chem*, **2016**.

CHAPITRE III

***Etude théorique de la diversité structurale des
complexes homobinucléaires de métaux de
transition du ligand phénazine***

1. Introduction

Les complexes homo-bimétalliques ont attiré une grande attention dans laquelle deux métaux équivalents sont liés par un pont hydrocarboné, la plupart des informations sur les phénomènes de communication électronique proviennent de la recherche sur cette catégorie de composés, dont les résultats ont été largement reconsidérer [1-4].

Pendant, les complexes binucléaires du ligand phénazine sont moins étudiés, où peu d'exemples mono et polymétalliques sont connus expérimentalement [5-10] et sont peu étudiés théoriquement [11,12].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la détermination de la structure électronique, du mode de coordination et de la liaison méta-métal des complexes de type $[(ML_3)_2(Phn)]$; ($M = Sc-Ni$, $L_3 = Cp^-, (CO)_3, (PH_3)_3$ et $Phn =$ phénazine) en fonction de la nature du métal, de l'état de spin et des ligands auxiliaires. Afin de mieux comprendre les communications intermétalliques dans les complexes binucléaires, nous avons examiné l'influence mutuelle des centres métalliques dans les complexes binucléaires avec une phénazine pontante. Pour les complexes étudiés, deux conformations syn et anti, qui obéissent à la nature métallique et au ligand auxiliaire attaché aux métaux, et sont présentées sur le schéma 1.

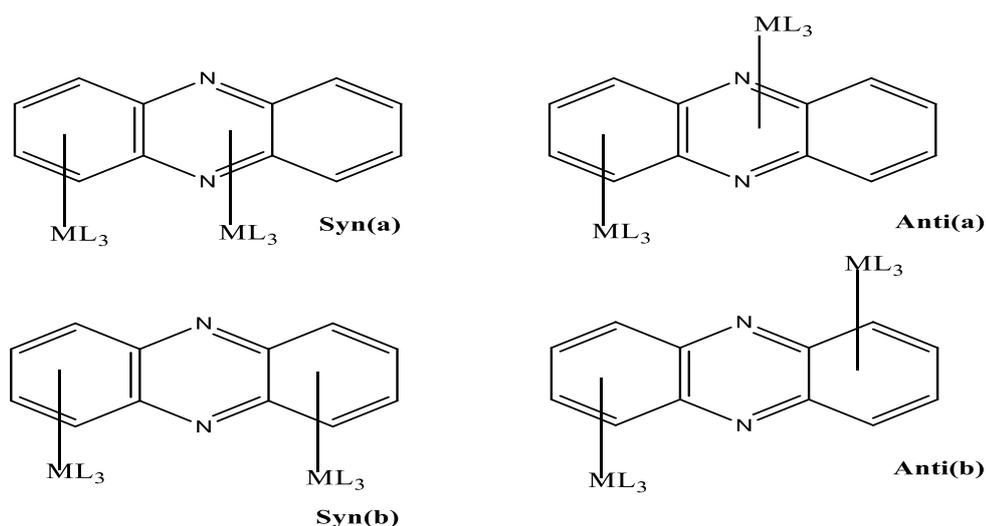


Schéma1 : Configurations (a) et (b) rencontrées dans les complexes $[(ML_3)_2(Phn)]$,
($L_3 = Cp^-, (CO)_3$ et PH_3)

L'importance pour les complexes de métaux de transition provient de la large gamme de géométries qui peuvent être adoptées en raison de la flexibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques formant des structures organométalliques. En outre, la présence d'un grand nombre de métaux de transition, la diversité des ligands auxiliaires tels que les tricarbonyles, cyclopentadiényle, ou les phosphines liés aux métaux où l'état d'oxydation des métaux pourrait provoquer une modification substantielle des propriétés chimiques et physiques dans le système et agiraient différemment en raison des différentes capacités de liaison des ligands isolobaux $(CO)_3$, $(PH_3)_3$ et Cp^- résultant de la différence dans leurs orbitales frontières en énergie et en forme.

Les interactions entre les fragments ML_3 dans les complexes binucléaires sont bien discutées dans un travail précédent [11, 12].

La fonctionnelle BP86 utilisée s'est révélée être utile pour déterminer les structures moléculaires et électroniques et les stabilités relatives et à reproduire avec précision les données expérimentales pour les systèmes apparentés [13-21]. Pour des raisons de comparaison, la contribution des effets de dispersion intramoléculaires de London [22, 23], qui tiennent compte de la partie attractive du potentiel d'interaction de type Van Der Waals entre atomes et molécules qui ne sont pas directement connectées l'un à l'autre, a été appliquée utilisant la fonctionnelle BP86D [24].

2. Résultats et discussion

2.1. Complexes du Scandium

Le scandium est l'élément métallique le plus pauvre de la première rangée des métaux de transition de configuration d^3 . Les optimisations des géométries des espèces $[(CO)_3Sc]_2(Phn)$ montrent que chaque fragment métallique $(CO)_3Sc$ est lié au ligand phénazine par un mode de coordination η^6 (Figure 1) indépendamment du ligand auxiliaire et de l'état de spin.

En effet, les états correspondants aux quintuplets sont obtenus hauts en énergie par rapport aux singulets et au triplet quelle que soit la configuration considérée; Par exemple, la structure de conformation (a) de $syn-[(CO)_3Sc]_2(Phn)$ quintuplet est moins stable de 8,6 et 11,2 kcal/mol que les structures triplets et singulets, respectivement.

En référence aux distances de liaison Sc-C dans les gammes 2.330-2.662, 2.307-2.725 et 2.518-2.555Å, pour les conformations syn (a) singulet et triplet, et anti (b) triplet

(Tableau 1), respectivement, sont considérées comme courtes, conduisant au ligand phénazine à se lier à l'unité bimétallique soit par les deux cycles adjacents, soit par les deux séparés.

Quelle que soit la configuration adoptée, chaque métal Sc est considéré comme un centre neutre obtenu pour les structures singulets, mais monocationique pour les triplets.

La structure *syn*-[(CO)₃Sc]₂(Phn) singulet de symétrie Cs présente un petit écart HOMO-LUMO de 0.55 eV, pour lequel une double liaison est attribuée au contact Sc-Sc, basé sur des distances de liaison Sc-Sc de 3.231 contre 3.220 Å (BP86-D) et les localisations des orbitales moléculaires (Figure 2) en plus de l'indice de Wiberg de 0.39 obtenu par le programme NBO [25-27] (détails de calculs). Les 10 électrons π des cycles coordonnés sont partagés équitablement sur les deux centres Sc neutres, acquérant ainsi la configuration à 16-EVM.

Les espèces [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) possédant 28 EVM (électrons de valence métallique) comme [(CO)₃Sc]₂(Phn) devraient adopter le même comportement en termes de géométrie, de structure électronique, de liaisons métal-ligand et de liaisons métal-métal.

En effet, l'énergie la plus basse pour les structures [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) correspond à la configuration *syn* (a) (Figure S1 de l'Annexe), présentant le mode de coordination η^6 , η^6 est calculée plus stable que les autres isomères, comme indiqué dans le Tableau S1 de l'Annexe. Tandis que les longueurs des liaisons Sc-C des espèces [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) sont plus courtes que celles des espèces [(CO)₃Sc]₂(Phn), (Tableau S1). De plus, cette structure *syn*-[(PH₃)₃Sc]₂(Phn) singulet de configuration (a) est plus stable que celle du triplet du quintuplet de 4.6 et 12.4 kcal/mol, respectivement, qui présentent le même mode de coordination η^6 , η^6 , mais avec des distances de liaison Sc-Sc, Sc-C et Sc-N plus longues (Tableau S1). Cependant, les complexes [(Cp)Sc]₂(Phn) ayant deux électrons de moins que [(CO)₃Sc]₂(Phn) et [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) devraient correspondre à des structures déficientes en électrons en raison de la dépopulation de OM π métal-métal, dans lequel les métaux se comportent comme des centres Sc(I) cationiques correspondant aux configurations 16- et 14-EVM. La structure d'énergie la plus basse pour l'espèce *syn*-[(Cp)Sc]₂(Phn) est un état triplet où chaque phénazine liée à chaque unité (Cp)Sc par un mode de coordination η^6 est trouvée plus basse en énergie de 2.2 kcal/mol que la structure singulet (Figure 2 et Tableau 2).

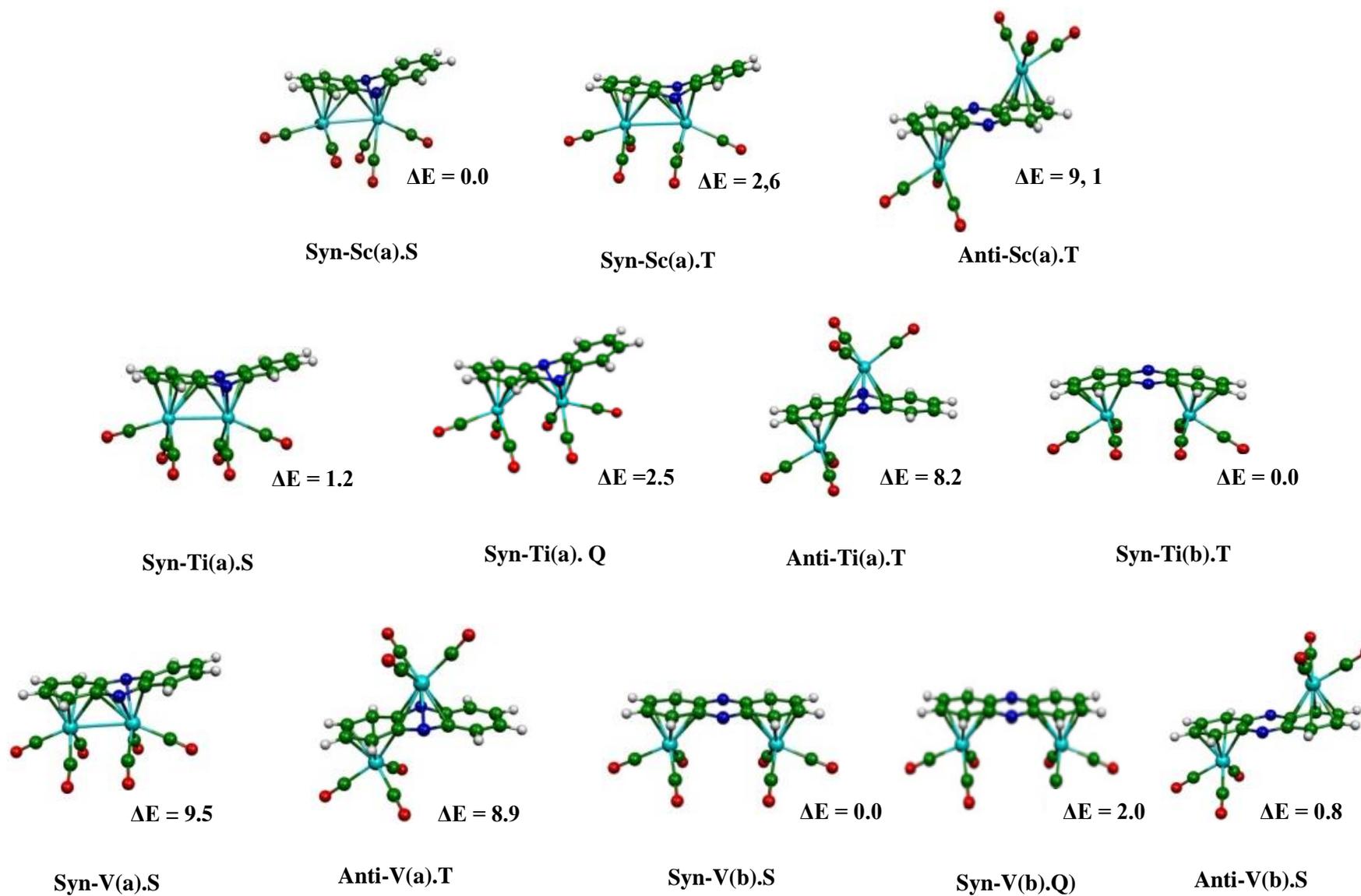


Figure 1 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(CO)_3M]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ (M = Sc, Ti, V)

Tableau 1: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(CO)_3M]_2(Phn)$ ($M = Sc, Ti, V$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Groupe de symétrie et état de spin	$[(CO)_3Sc]_2(\eta^6, \eta^6 - Phn)$			$[(CO)_3Ti]_2(\eta^6, \eta^6 - Phn)$				$[(CO)_3V]_2(\eta^6, \eta^6 - Phn)$			
	<i>Syn-(a).S</i> (C _s) S=0	<i>Syn-(a).T</i> (C _s) S=1	<i>anti-(1b).T</i> (C _{2h}) S=1	<i>Syn-(a).S</i> (C _s) S=0	<i>Syn-(a).Q</i> (C _s) S=2	<i>anti-(a).T</i> (C _s) S=1	<i>Syn-(b).T</i> (C _{2v}) S=1	<i>Syn-(a).S</i> (C _s) S=0	<i>Syn-(b).S</i> (C _{2v}) S=0	<i>Syn-(b).Q</i> (C _{2v}) S=2	<i>anti-(b).S</i> (C _{2h}) S=0
HOMO-LUMO	0.55	-	-	0.40	-	-	-	0.1	0.50	-	0.42
Energie relative entre les isomères	0.0	2,6	9,1	1.2	2,5	8.2	0.0	9.5	0.0	2,0	0.8
M ₁ -C ₁	2.662	2.725	2.555	2.543	2,536	2.511	2.533	2.567	2.459	2,633	2.509
M ₁ -C ₂	2.662	2.725	2.555	2.543	2,536	2.511	2.533	2.567	2.459	2,633	2.509
M ₁ -C ₃	2.565	2.605	2.548	2.412	2,416	2.426	2.448	2.365	2.378	2,433	2.391
M ₁ -C ₄	2.483	2.532	2.518	2.377	2,356	2.349	2.364	2.316	2.301	2,371	2.296
M ₁ -C ₅	2.483	2.532	2.518	2.377	2,356	2.349	2.364	2.316	2.301	2,371	2.296
M ₁ -C ₆	2.565	2.605	2.548	2.412	2,416	2.426	2.448	2.365	2.378	2,433	2.391
M ₂ -C ₁	2.483	2.532		2.482	2,649	2.574		2.473			
M ₂ -C ₂	2.483	2.532		2.482	2,649	2.574		2.473			
M ₂ -N ₁	2.330	2.307		2.264	2,287	2.318		2.321			
M ₂ -N ₂	2.330	2.307		2.264	2,287	2.318		2.321			
M ₂ -C ₇	2.459	2.447	2.555	2.366	2,347	2.396	2.448	2.313	2.459	2,633	2.509
M ₂ -C ₈	2.459	2.447	2.555	2.366	2,347	2.396	2.448	2.313	2.459	2,633	2.509
M ₂ -C ₉			2.548				2.448		2.378	2,433	2.391
M ₂ -C ₁₀			2.518				2.364		2.301	2,371	2.296
M ₂ -C ₁₁			2.518				2.364		2.301	2,371	2.296
M ₂ -C ₁₂			2.548				2.448		2.378	2,433	2.391
M-M	3.231	3.417	-	3.023	3,494			3.090			
WBI	0.360		-	0.86	0,06			0.581			

Les structures syn et anti de la configuration (b) se trouvent plus élevées en énergie que le minimum global d'au moins de 10.5 kcal/mol, présentant le mode de coordination η^6 pour chaque cycle externe C_6 . Le diagramme des OM illustré sur la Figure 4 montre un petit écart HOMO-LUMO de 0.52 eV pour les espèces $[(Cp)Sc]_2(Phn)$ compatible avec l'occupation partielle des orbitales " t_{2g} " du fragments CpM , composé des OM; σ (37a') occupée et π (24a'') et δ (38a') vacantes.

Ces différentes occupations des OM et la distance de liaison Sc-Sc de 3,456 Å suggèrent la présence d'une simple liaison aux centres Sc(I) cationiques de configuration 14-EVM (Figure 4). Cependant, les structures quintuplets syn et anti- $[(Cp)Sc]_2(Phn)$ sont moins stables de 22.4 et 35.7 kcal/mol par rapport au minimum énergétique, respectivement, et qui sont considéré comme élevés en énergie ; ils ne sont pas discutés dans cette section. Notant que le ligand Cp en tant que donneur de 6 électrons π est lié au scandium par une coordination η^5 pour tous les isomères.

2.2. Complexes du Titane

Les géométries optimisées des espèces $[(Cp)Ti]_2(Phn)$ montrent que les structures syn sont plus stables que celles anti quel que soit le type de conformation (Figure 3). La structure syn- $[(Cp)Ti]_2(Phn)$ singulet correspond à la coordination des cycles adjacents est obtenue comme minimum de l'énergie présentant un petit gap HOMO-LUMO de 0.40 eV (Tableau 2), alors que son homologue de l'état triplet n'est pas considérée comme étant une structure qui ne correspond pas à un minimum énergétique, caractérisée par une grande fréquence imaginaire de -377 cm^{-1} , où les énergies relatives augmentent entre le minimum énergétique présentant un contact direct Ti-Ti et ceux des centres Ti séparés.

La structure la plus stable syn- $[(Cp)Ti]_2(Phn)$ est inférieur en énergie de 13.3 et 11.3 kcal/mol par rapport aux structures singulet et triplet anti- $[(Cp)Ti]_2(Phn)$, respectivement, en raison du gain de liaison Ti-Ti. Les structures syn et anti de la conformation (b) sont plus élevées en énergie que le minimum énergétique quel que soit l'état de spin; par conséquent, ils ne sont pas présentés dans le Tableau 2 et la Figure 3. Les distances de liaison Ti-C pour la structure syn- $[(Cp)Ti]_2(Phn)$ sont dans la gamme 2.120 - 2.387 Å (BP86) et 2.111-2.359 Å (BP86-D), et courtes; ainsi ils donnent lieu à un mode de coordination η^6 , η^6 entre le ligand phénazine et le fragment métallique (Cp)Ti-Ti(Cp).

La distance de liaison Ti-Ti de 3.006 contre 3.000 Å (BP86-D) suggère probablement la présence de liaisons multiples. Par conséquent, l'ordre de liaison formelle

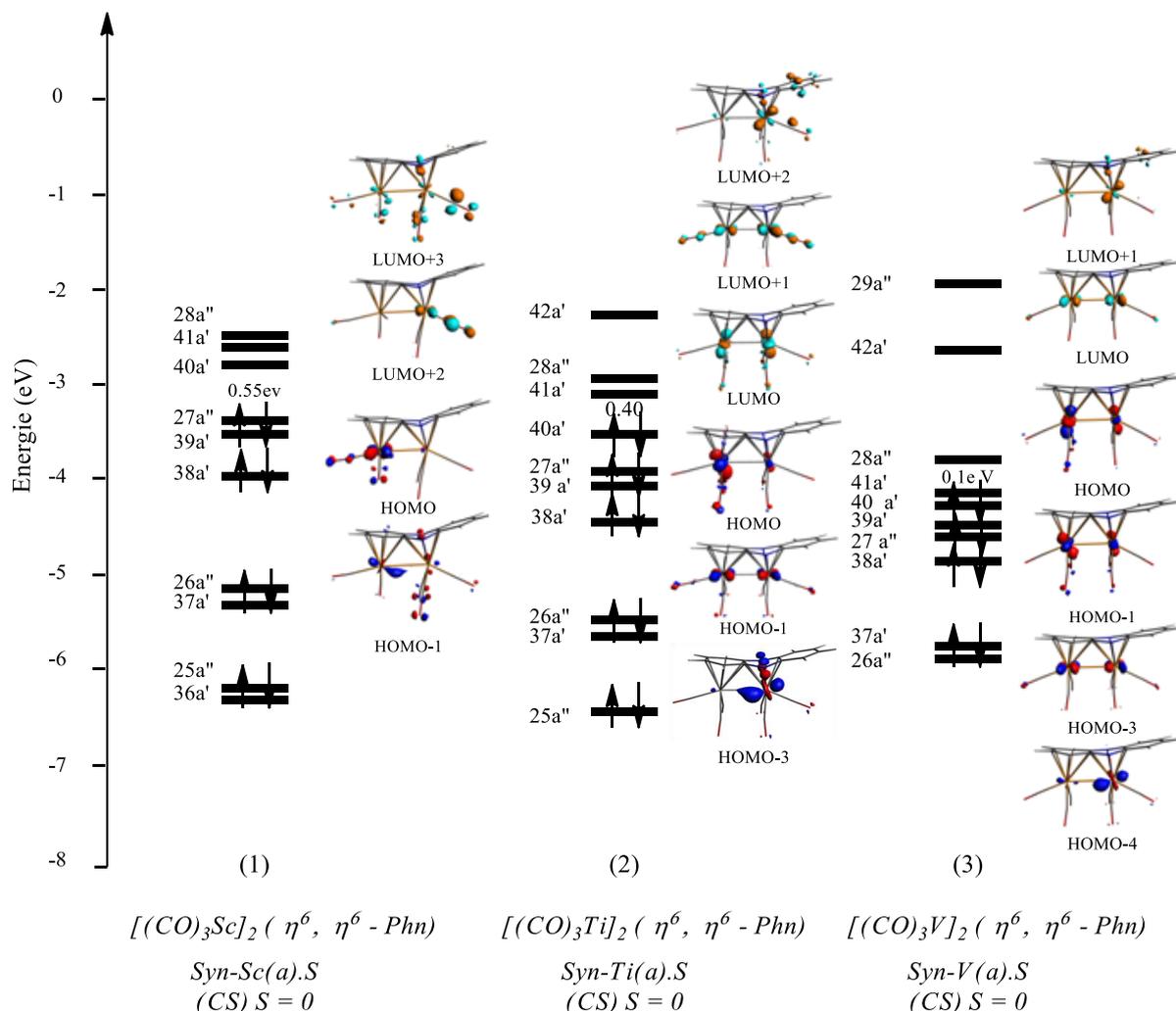


Figure 2 : Diagramme d'OM des complexes $[(CO)_3M]_2(\eta^6, \eta^6-Phn)$ (M = Sc, Ti, V)

peut être attribué sur la base de la distance de liaison et de la localisation des OM et consolidé par la détermination de la valeur WBI de 0.72, conduisant à l'ordre formel de liaison Ti-Ti de 2, fournissant ainsi la configuration de 16-EVM pour chaque centre Ti(I), dans lequel les 10 électrons π des cycles adjacents C6 et C₄N₂ sont formellement partagés équitablement sur les deux centres métalliques. La liaison métal-métal correspond à la configuration électronique $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^0(\delta^*)^0(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$ ressemblant bien à une double liaison Ti-Ti mise en évidence par les OM illustrées sur la Figure 4, montrant clairement la présence de liaisons σ et π Ti-Ti. Notant que la basse symétrie C_s permet le mélange σ - δ et σ^* - δ^* pour les orbitales *d* impliquées dans les interactions *d-d* comme indiqué sur le Schéma 2.

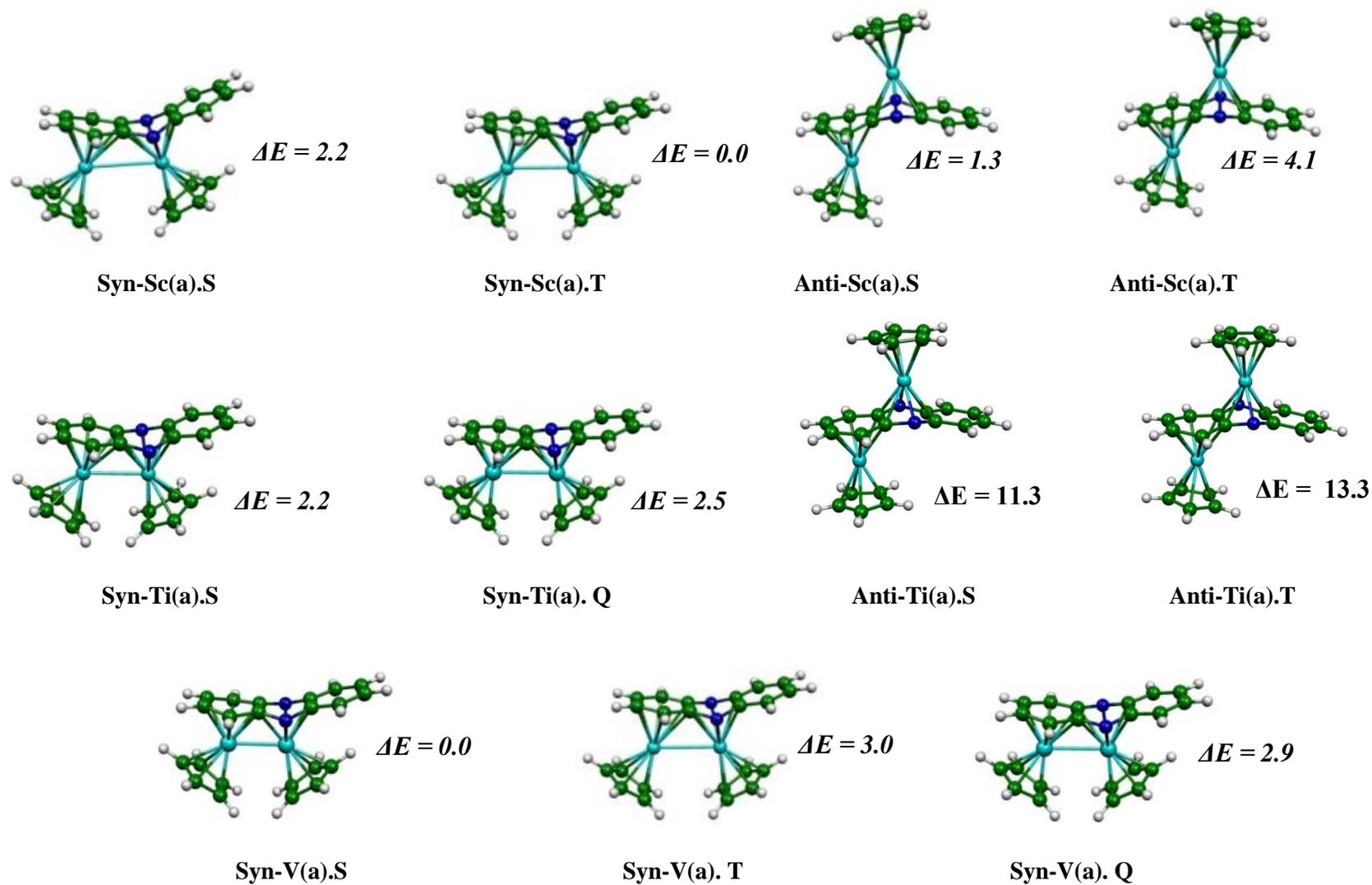


Figure 3 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[\text{CpM}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ ($M = \text{Sc, Ti, V}$)
 Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

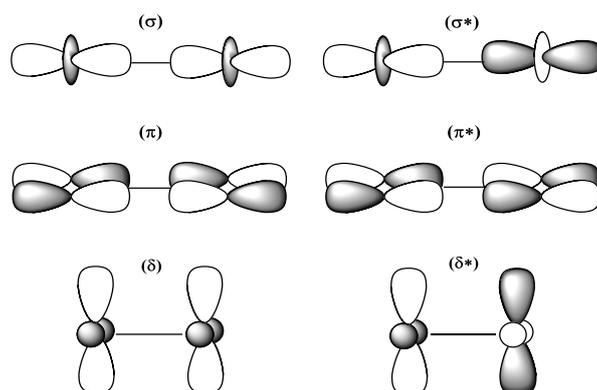


Schéma 2 : Les six OM métalliques liantes et anti liantes composant le bloc d

Les structures syn et anti-[(Cp)Ti]₂(Phn) quintuplet de configuration (a) se situent à 9.1 et 11.5 kcal/mol au-dessus du minimum global présentant des modes de coordination comparables, mais avec de légers allongements de distance de liaison Ti-C et Ti-N. La structure syn-[(Cp) Ti]₂(Phn) quintuplet montre un allongement considérable de la distance de liaison Ti-Tide 3.006 à 3.397 Å et l'affaiblissement de l'indice WBI de 0.72 à 0.35. Pour tous les isomères du Titane, quelque soit la configuration et l'état de spin, le ligand Cp est relié via la coordination η⁵ au métal.

Les espèces syn-[(CO)₃Ti]₂(Phn) et syn-[(PH₃)₃Ti]₂(Phn) possèdent deux électrons supplémentaires que les espèces syn-[(Cp)Ti]₂(Phn) déficientes en électrons devraient en principe annuler la déficience d'électrons et devraient occuper une orbitale δ liante. Evidemment, c'est ce qui s'est passé, où le diagramme des OM de la Figure 2, montre clairement l'occupation de l'OM δ liante, tandis que son OM δ* antiliante reste vide, donnant ainsi naissance à la liaison δ Ti-Ti.

En conséquence, pour les structures syn-[(CO)₃Ti]₂(Phn) (Figure 1) et syn-(PH₃)₃Ti]₂(Phn) (Figure S1) de symétries C_s présentant des écarts énergétique HOMO-LUMO modérés de 0.40 et 0.63 eV, respectivement, dans lesquelles la liaison Ti-Ti est décrite par un ordre de liaison formellement triple compatible avec la distance de liaison de 3.023 et 3.110 Å et les valeurs de WBI de 0.86 et 0.83 (Tableau 1 et Tableau S1), conduisant aux deux centres Ti(0) neutres de configuration à couche fermée à 18-EVM correspondant bien à la configuration électronique (σ)²(π)²(δ)²(δ*)⁰(π*)⁰(σ*)⁰.

Le passage de la structure syn-[(CO)₃Ti]₂(Phn) singulet au triplet et au quintuplet donne lieu à des structures proches en énergie telles que rassemblées dans le Tableau 1.

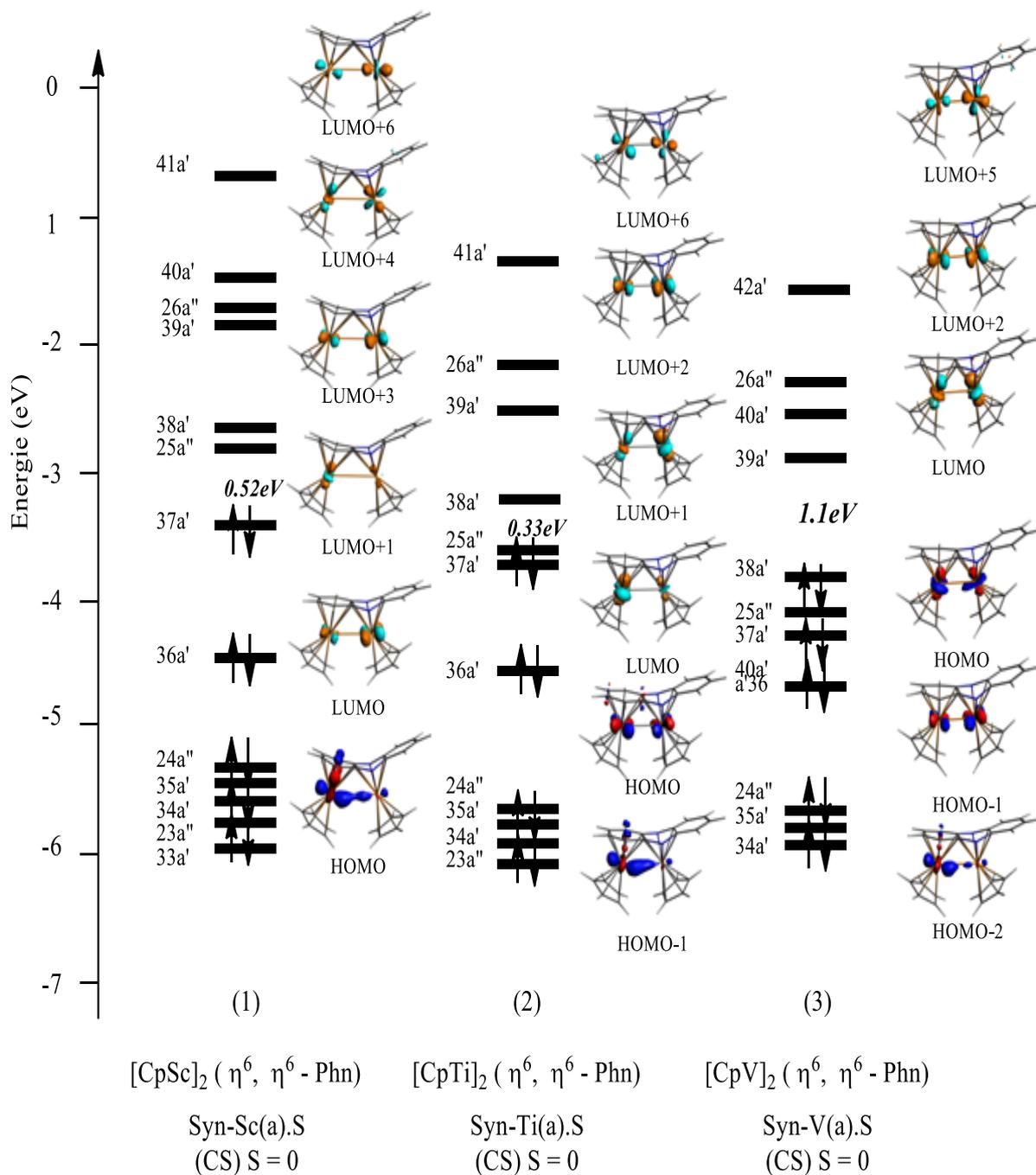


Figure 4: Diagramme d'OM des complexes $[\text{CpM}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ ($M = \text{Sc, Ti, V}$)

Tableau 2: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[\text{CpM}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	$[\text{CpSc}]_2(\eta^6, \eta^6 - \text{Phn})$				$[\text{CpTi}]_2(\eta^6, \eta^6 - \text{Phn})$				$[\text{CpV}]_2(\eta^6, \eta^6 - \text{Phn})$		
	Syn-(a).S (C _s) S=0	Syn-(a).T (C _s) S=1	anti-(a.).S (C _s) S=0	anti-(a.).T (C _s) S=1	Syn-(a).S (C _s) S=0	Syn-(a).Q (C _s) S=2	anti-(a.).S (C _s) S=0	anti-(a.).T (C _s) S=1	Syn-(a).S (C _s) S=0	Syn-(a).T (C _s) S=1	Syn-(a).Q (C _s) S=2
HOMO-LUMO	0.52	-	0.71	-	0.33	-	0.52	-	1.10	-	-
Energie relative entre les isomères	2.2	0.0	1.3	4.1	2.2	9,1	11,3	13,3	0.0	3.00	2,9
M ₁ -C ₁	2.600	2.714	2.563	2.534	2.387	2,505	2,304	2,365	2.298	2.375	2,418
M ₁ -C ₂	2.600	2.714	2.563	2.534	2.387	2,505	2,304	2,365	2.298	2.375	2,418
M ₁ -C ₃	2.412	2.584	2.318	2.460	2.307	2,421	2,241	2,232	2.183	2.244	2,254
M ₁ -C ₄	2.467	2.471	2.457	2.440	2.276	2,352	2,279	2,354	2.274	2.232	2,241
M ₁ -C ₅	2.467	2.471	2.457	2.440	2.276	2,352	2,279	2,354	2.274	2.232	2,241
M ₁ -C ₆	2.412	2.584	2.318	2.460	2.307	2,421	2,241	2,232	2.183	2.244	2,254
M ₂ -C ₁	2.596	2.622	2.439	2.425	2.341	2,641	2,198	2,272	2.235	2.338	2,272
M ₂ -C ₂	2.596	2.622	2.439	2.425	2.341	2,641	2,198	2,272	2.235	2.338	2,272
M ₂ -N ₁	2.238	2.303	2.209	2.241	2.120	2,165	2,123	2,135	2.087	2.152	2,166
M ₂ -N ₂	2.238	2.303	2.209	2.241	2.120	2,165	2,123	2,135	2.087	2.152	2,166
M ₂ -C ₇	2.458	2.485	2.476	2.457	2.325	2,329	2,322	2,365	2.330	2.258	2,477
M ₂ -C ₈	2.458	2.485	2.476	2.457	2.325	2,329	2,322	2,365	2.330	2.258	2,477
M ₂ -C ₉											
M ₂ -C ₁₀											
M ₂ -C ₁₁											
M ₂ -C ₁₂											
M-M	3.456	3.226	-	-	3.006	3,397			2.675	2.968	3,367
WBI					0.72	0,35			1.24	0.77	0,15

Ce passage conduit à un allongement de la distance de liaison Ti-Ti de 3.023 (structure singulet) à 3.132 (structure triplet) et 3.494 Å (structure quintuplet) et la chute des indices WBI de 0.86 (ordre de liaison formelle de 3 pour la structure singulet) à 0.51 (ordre de liaison formel de 2 pour la structure triplet) et à 0.06 (ordre de liaison formel de 1 pour la structure quintuplet) en raison du dépeuplement de l'orbitale liante δ et de la population par un électron de son antiliante δ^* pour la structure triplet et le dépeuplement de l'orbitale liante π et de la population par un électron de son homologue π^* antiliante pour la structure quintuplet correspondant aux configurations électroniques suivantes ; $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$ et $(\sigma)^2(\pi)^1(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^1(\sigma^*)^0$ pour les structures triplets et quintuplets, respectivement.

Des tendances similaires sont observées pour $[(\text{PH}_3)_3\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ en termes de localisations des OM, de distance de liaison et de valeurs WBI telles qu'expliquées par les structures affichées sur la Figure S1 et les données sélectionnées regroupées dans le Tableau S1 de l'annexe. Par contre, les structures quintuplets se sont révélées moins stables par moins de 20.0 kcal/mol que le minimum global, du fait de l'occupation des OM antiliantes Ti-Ti, induisant des instabilités relatives.

2. 3. Complexes du Vanadium

Les géométries optimisées des espèces $[(\text{Cp})\text{V}]_2(\text{Phn})$ ont donné des structures syn et anti de diverses configurations comme minimums énergétiques avec des états singulets, triplets et quintuplets, dans lesquels le ligand Cp^- est coordonné au vanadium par un mode η^5 .

Le syn- $[(\text{Cp})\text{V}]_2(\text{Phn})$ (Figure 3) est obtenu comme minimum global présentant un grand gap HOMO-LUMO de 1.10 eV. Cette structure se trouve légèrement plus stable que ses homologues triplet et quintuplet, respectivement par 3.0 et 2.9 kcal/mol, comme le montre le Tableau 2, alors que les énergies relatives augmentent entre le minimum global et les autres isomères de conformation (b) quel que soit l'état de spin. Les distances de liaison V-C dans la gamme 2.135-2.365 Å mettent l'accent sur des interactions fortes, en donnant lieu à un mode de coordination η^6 , η^6 entre le ligand phénazine et le fragment $(\text{Cp})\text{V}-\text{V}(\text{Cp})$. La distance de liaison vanadium-vanadium de 2.675 (BP86) et de 2.660 Å (BP86-D) est considérée comme courte et pourrait correspondre à une liaison multiple.

En effet, le diagramme des OM schématisé sur la Figure 4 décrit clairement la liaison métal-métal correspondant à la configuration électronique $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^2(\delta^*)^0(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$ ressemblant bien à une liaison triple V-V et compatible avec le grand gap HOMO-LUMO calculé de 1.10 eV concordant à l'occupation des trois composantes σ , π et δ , et le dépeuplement de

leurs OM antiliantes en accord avec l'occupation des orbitales moléculaires liantes σ (HOMO-2,37a'), π (HOMO-1,25a''), et δ (HOMO, 38a') et OM antiliants LUMO + 5, LUMO + 2 et LUMO vacants et, conduisant ainsi à une configuration à 18-EMV pour les centres métalliques V(I). Cet ordre de liaison est cohérent avec la valeur de l'indice Wiberg de 1,24. De plus, la liaison dative σ V-V est formée d'une combinaison des OA d_z^2 et de d_{xy} de V_1 , la liaison π V-V est composée des OA métalliques purs d_{xz} de chaque métal, tandis que la δ V-V est assurée par un mélange des OA $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 de V_1 et une combinaison de d_z^2 et d_{xy} des OA de V_2 .

Par conséquent, les isomères de l'état singulet sont calculés en tant qu'un état fondamental pour les structures du vanadium, quelle que soit la configuration considérée. La structure triplet du vanadium correspond à la configuration électronique suivante; $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^1(\delta^*)^1(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$, est constituée d'une double liaison V-V qui est moins stable par 3,5 kcal/mol par rapport au minimum énergétique, valeur qui n'est pas significative au niveau considéré des calculs. On peut observer l'allongement des distances de la liaison V-C allant de la structure singulet à celles du triplet et du quintuplet, tandis que la distance de liaison V-V subit un allongement considérable (2.968 et 3.367 Å pour les structures triplet et quintuplet, respectivement, contre 2.675 Å pour la structure singulet) (Tableau 2).

Pour la structure quintuplet, la coordination est maintenue, mais avec des distances de liaison V-C et V-N allongées comme mentionné clairement dans le Tableau 2 et présenté sur la Figure 3, où les quatre électrons non appariés sont exclusivement localisés sur les deux métaux du vanadium basés sur les valeurs de la densité de spin de 2.06 et 2.13.

On peut observer l'allongement de distance de la liaison V-V de 2.675 pour la structure *syn*-[(Cp)V]₂(Phn) à 3.009 Å pour la structure *syn*-[(CO)₃V]₂(Phn), consistant en l'occupation par deux électrons d'une orbitale antiliante δ^* due à la richesse relative du fragment tricarbonyle par rapport au cyclopentadiényle tel qu'affiché par les diagrammes des OM de la Figure 2.

Mais, la structure *syn* avec des liaisons multiples V-V n'est pas suffisamment stabilisée et présente une énergie plus élevée que les structures sans liaison V-V directe, comme le montre le Tableau 1. Par conséquent, les différentes structures *syn* et *anti* de conformation (b) sont proches en énergie.

Les structures singulets *syn* et *anti* des conformations (a) et (b) présentent de petits écarts HOMO-LUMO de 0.50 et 0.42 eV, respectivement, dans lesquels chaque fragment (CO)₃V est lié à un cycle C₆ au moyen du mode de coordination η^6 , où la phénazine est

considérée comme un ligand dicationique permettant à chaque métal de se comporter comme un centre monoanionique V(-I) acquérant la configuration électronique de 18-EVM.

Pour les modèles $[(\text{PH}_3)_3\text{V}]_2(\text{Phn})$ (voir l'annexe), les conformations *anti* sont calculées plus stables que celles des *syn*, quelle que soit la conformation considérée (Figure S1 et Tableau S1).

-

2. 4. Complexes du Chrome

Les configurations *syn* et *anti* relatives aux structures singulets, triplets et quintuplets sont trouvées comme minimum de l'énergie pour les espèces $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ (Figure 5 et Tableau 3).

Les structures sans liaison directe Cr-Cr sont calculées plus stables que celles des liaisons directes associées à la formule de Lewis donnant la phénazine en tant que ligand dianionique.

Les fragments $(\text{CO})_3\text{Cr}$ préfèrent coordonner les deux cycles terminaux plutôt que les cycles adjacents fournissant le singulet et le triplet des arrangements C_{2v} (*syn*) et C_{2h} (*anti*) comme structures de plus basse énergie pour lesquelles la configuration à couche fermée est plus stable de 17.8 et 17.5 kcal/mol que leurs correspondantes à couche ouverte, respectivement.

Les structures *syn* et *anti*, singulet de la conformation (b) sont proches en énergie (l'énergie relative n'excède pas 2.5 kcal/mol) présentant des écarts HOMO-LUMO et significatifs comparables de 0.96 et 1.02 eV, pour lesquels les longueurs des liaisons Cr-C sont comparables (Tableau 3) conduisant à un mode de coordination η^6 parfait reproduisant les distances expérimentales des complexes binucléaires du molybdène [28].

Sur la base du fait que la phénazine est formellement considérée comme un ligand dianionique, les atomes de chrome correspondent respectivement à un Cr (II) et l'autre à Cr (0) avec 16 et 18 EVM, alors que la structure de conformation (a), la distance Cr-Cr de 3.349 (BP86) et 3.333 Å (BP86-D) comparable à celle trouvée pour $(\text{CO})_6\text{Cr}_2(\text{Az})$ de 3.325 Å [29] est défavorisée par rapport à celles de la conformation (b) malgré le fait qu'ils présentent le même mode de coordination η^6 , η^6 . Sans doute, la différence réside dans le comportement du ligand phénazine, qui se comporte comme neutre et dianionique dans les structures de configuration (a) et (b), respectivement.

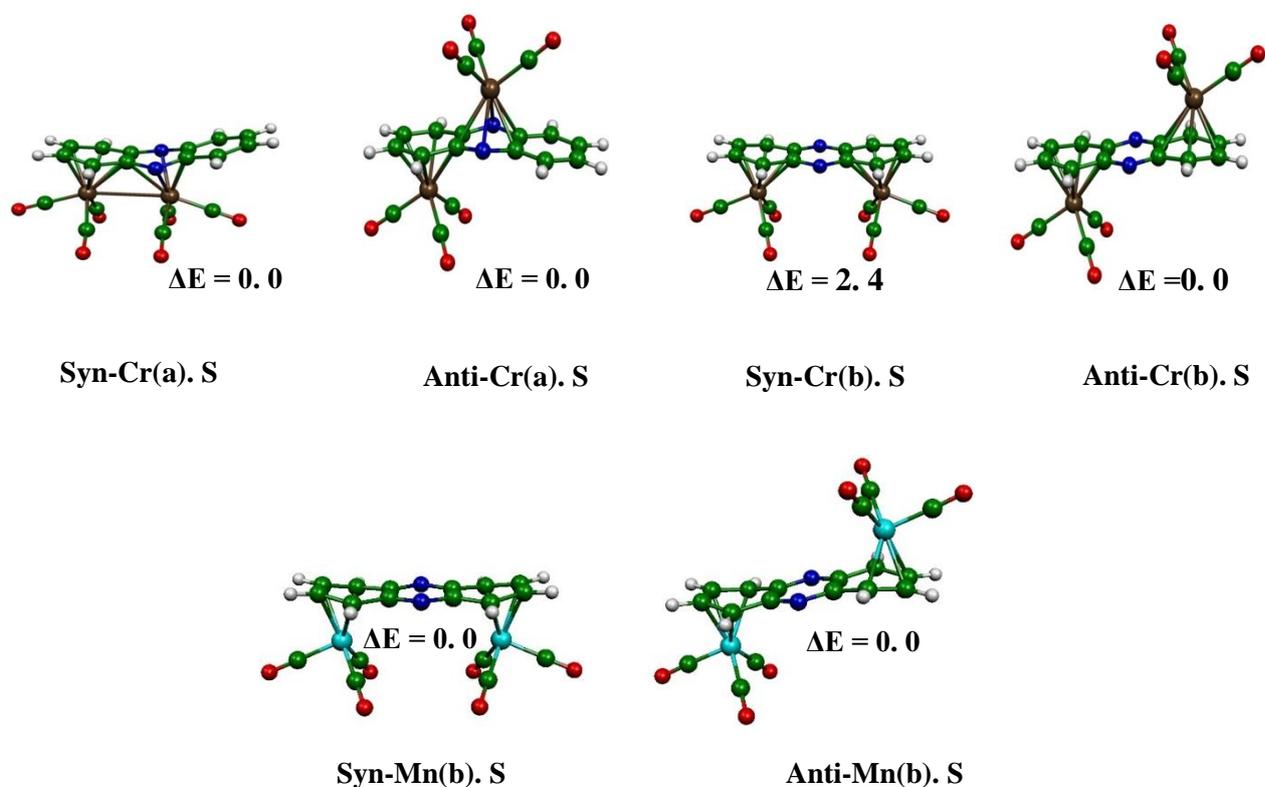


Figure 5 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes

$[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$, $[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phn})$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Pour les espèces $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$, la structure singlet est trouvée comme un minimum global (Figure S2) répondant aux tendances similaires observées pour les complexes de Mo étudiés récemment par notre groupe, qui sont en opposition avec les observations expérimentales pour les ligands méthyle plus encombrés utilisés à la place des atomes d'hydrogène.

Le minimum global pour $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ est une structure anti singlet de configuration (b) suivant des tendances similaires à celles de $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$, mais présent de courtes distances de liaison Cr-C et Cr-N comparées à celles obtenues pour $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ comme indiqué dans le Tableau 3 et le Tableau S2.

Tableau 3: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	$[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$				$[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phn})$			
	Syn- Cr(a).S (C_S) S = 0	Anti- Cr(a).S (C_S) S = 0	Syn- Cr(b).S (C_{2V}) S = 0	Anti- Cr(b).S (C_{2h}) S = 0	Anti- Mn(a).S (C_S) S=0	Syn- Mn(b).S (C_{2V}) S = 0	Anti- Mn(b).S (C_{2h}) S = 0	Anti- Mn(b).T (C_{2h}) S = 1
HOMO-LUMO	1.47	1.24	0.96	1.02	1.43	1.54	1.47	-
Energie relative entre les isomères	16.2	15.5	2.4	0.0	24.2	0.0	0.0	25.6
M ₁ -C ₁	2.530	2.370	2.461	2.454	2.593	2,605	2,592	2,760
M ₁ -C ₂	2.530	2.370	2.461	2.454	2.593	2,605	2,592	2,760
M ₁ -C ₃	2.286	2.253	2.268	2.278	2.265	2,264	2,268	2,288
M ₁ -C ₄	2.217	2.240	2.232	2.240	2.185	2,181	2,182	2,165
M ₁ -C ₅	2.217	2.240	2.232	2.240	2.185	2,181	2,182	2,165
M ₁ -C ₆	2.286	2.253	2.268	2.278	2.265	2,264	2,268	2,288
M ₂ -C ₁	2.525	2.338			2.751			
M ₂ -C ₂	2.525	2.338			2.751			
M ₂ -N ₁	2.282	2.250			2.324			
M ₂ -N ₂	2.282	2.250			2.324			
M ₂ -C ₇	2.251	2.277	2.461	2.454	2.253	2,605	2,592	2,760
M ₂ -C ₈	2.251	2.277	2.461	2.454	2.253	2,605	2,592	2,760
M ₂ -C ₉			2.268	2.278		2,264	2,268	2,288
M ₂ -C ₁₀			2.232	2.240		2,181	2,182	2,165
M ₂ -C ₁₁			2.232	2.240		2,181	2,182	2,165
M ₂ -C ₁₂			2.268	2.278		2,264	2,268	2,288
M-M	3.349							

Il est à noter que les isomères ; $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ et $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ de l'état de spin quintuplet se trouve respectivement à 55.1 et 47.5 kcal/mol au-dessus du minimum global correspondant ; ils ne pas sont donc considérés dans la discussion.

Pour $[(\text{Cp})\text{Cr}]_2(\text{Phn})$, malgré la configuration syn (a) avec le mode de coordination $\eta^6\text{-}\eta^4$ offre la possibilité d'une interaction Cr-Cr directe, il s'est révélé proche en énergie avec ceux du syn et de l'anti-structures de configuration (b) avec un mode de coordination $\eta^6\text{-}\eta^6$ dû à des interactions répulsives entre les ligands cyclopentadiényle en plus de la différence de leurs modes de coordination (Figure 6 et Tableau 4). En effet, les structures singulets $[(\text{Cp})\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ ne correspondent pas au minimum énergétique, alors que le quintuplet est un minimum global situé au-dessous des structures triplets au moins de 4. 1 kcal/mol comme résumé dans le Tableau 4 et montré sur la Figure 6.

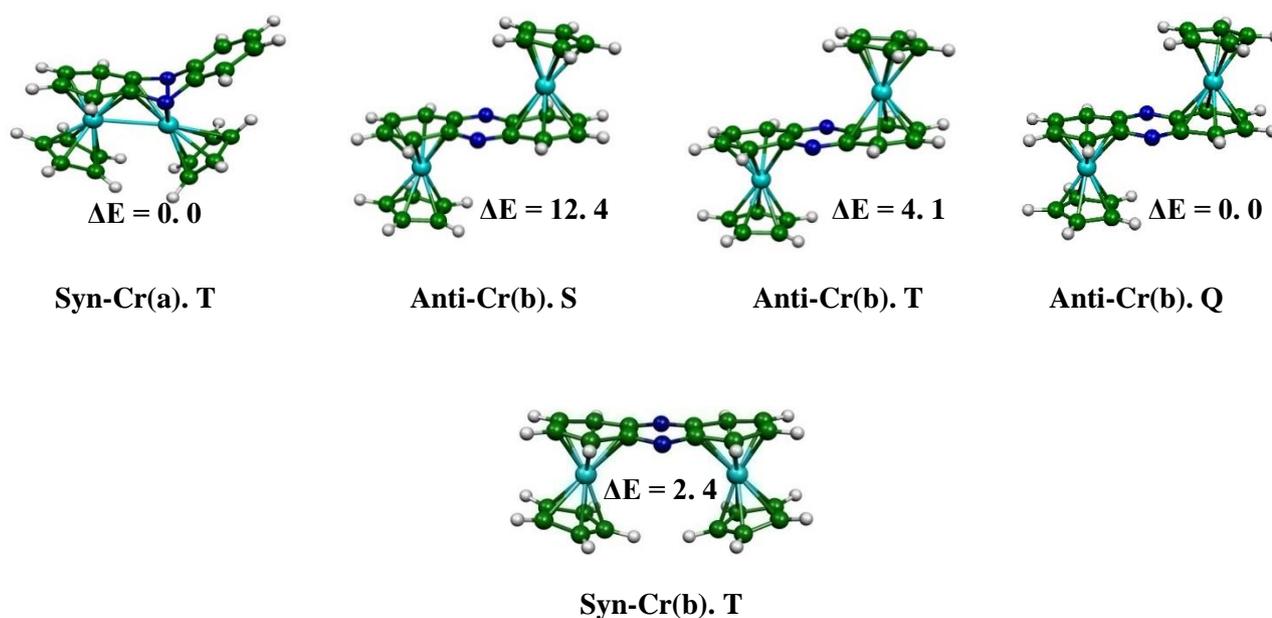


Figure 6 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[\text{CpCr}]_2(\eta^6,\eta^6)(\text{Phn})$,
Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

2. 5. Complexes du Manganèse

Les structures syn et anti optimisées de la configuration (a) des états singulet et triplet ont une énergie élevée par rapport à celles de la conformation (b); par exemple, le syn- $[(CO)_3Mn]_2(Phn)$ singulet se situe à 24.2 kcal/mol au-dessus du minimum global (Figure 5 et Tableau 3). En outre, les structures optimisées de $[(CO)_3Mn]_2(Phn)$ quintuplet se trouvent plus élevées en énergie que le minimum global d'au moins 60.0 kcal/mol et ne sont pas obtenues en tant que minimums énergétiques caractérisés par de grandes fréquences imaginaires.

Une caractéristique commune de ces structures est le mode de coordination η^4 des deux cycles C_6 externes du ligand phénazine. Les structures syn et anti singulet de la configuration (b) sont proches en énergie et présentent de grands écarts HOMO-LUMO de 1.54 et 1.47 eV, respectivement. Pour ces structures, un métal est décrit comme Mn cationique (+I) et l'autre est Mn anionique (-I) correspondant aux configurations 16- et 18-EVM, respectivement, associées au ligand phénazine neutre. Alors que la structure du triplet montre un mode de coordination η^4 est trouvé plus élevé en énergie que les minimums globaux (25.6 kcal/mol), où les deux manganèses sont des centres Mn(0) neutres compatibles avec la configuration 17-EVM, où les électrons non appariés sont sur les centres métalliques mis en évidence par la valeur de densité de spin de 0.95. Ces résultats sont comparables à ceux de $[(CO)_3Mn]_2(Az)$ en termes d'ordre de stabilité entre les isomères et les paramètres géométriques [28].

Des similitudes sont obtenues pour les complexes $[(PH_3)_3Mn]_2(Phn)$, où les structures anti- $[(PH_3)_3Mn]_2(Phn)$ sont plus stables que celles syn- $[(PH_3)_3Mn]_2(Phn)$ comme indiqué sur la Figure S2 et le Tableau S2 de l'annexe. Notant que les structures quintuplets $[(PH_3)_3Mn]_2(Phn)$, quelle que soit la configuration considérée, se révèlent moins stables au moins de 47,2 kcal/mol que le minimum énergétique, valeur très importante; ainsi, les structures à haut spin quintuplet ne sont pas discutées pour le métal Mn.

Il est intéressant de noter que les paramètres géométriques des différentes structures ne sont pas sensibles à la variation de l'état de spin due au fait que les orbitales dépeuplées et peuplées sont des orbitales métalliques non-liantes.

Il est intéressant de noter que les paramètres géométriques des différentes structures ne sont pas sensibles à la variation de l'état de spin due au fait que les orbitales métalliques dépeuplées et peuplées sont non-liantes.

Tableau 4: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes [CpM]₂(Phn) (M = Cr, Mn). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal/mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	[CpCr] ₂ (Phz)				[CpMn] ₂ (Phz)				
	Syn-Cr(a). T (C _s) S = 1	Syn-Cr(b). T (C _{2v}) S = 1	Anti-Cr(b). T (C _{2h}) S = 1	Anti-Cr(b). Q (C _{2h}) S = 2	Anti-Mn(a). S (C _s) S=0	Syn-Mn(b). S (C _{2v}) S = 0	Syn-Mn(b). T (C _{2v}) S = 1	Anti-Mn(b). S (C _{2h}) S = 0	Anti-Mn(b). T (C _{2h}) S = 1
HOMO-LUMO	-	-	-	-	1.00	0.44	-	0.45	-
Energie relative entre les isomères	0.0	6.4	4.1	0.0	4.2	1.7	6.7	0.0	1.7
M ₁ -C ₁	2.227	2.342	2.290	2.364	2.161	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₁ -C ₂	2.227	2.342	2.290	2.364	2.161	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₁ -C ₃	2.180	2.175	2.178	2.168	2.106	2.125	2.146	2.128	2.144
M ₁ -C ₄	2.215	2.165	2.179	2.190	2.121	2.100	2.089	2.119	2.145
M ₁ -C ₅	2.215	2.165	2.179	2.190	2.121	2.125	2.089	2.119	2.145
M ₁ -C ₆	2.180	2.175	2.178	2.168	2.106	2.125	2.146	2.128	2.144
M ₂ -C ₁	2.365				2.165				
M ₂ -C ₂	2.365				2.165				
M ₂ -N ₁	2.098				2.089				
M ₂ -N ₂	2.098				2.089				
M ₂ -C ₇		2.342	2.290	2.364	2.138	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₂ -C ₈		2.342	2.290	2.364	2.138	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₂ -C ₉		2.175	2.178	2.168		2.125	2.146	2.128	2.144
M ₂ -C ₁₀		2.165	2.179	2.190		2.100	2.089	2.119	2.145
M ₂ -C ₁₁		2.165	2.179	2.190		2.125	2.089	2.119	2.145
M ₂ -C ₁₂		2.175	2.178	2.168		2.125	2.146	2.128	2.144
M-M	2.754								

2.6. Complexes du Fer

Les fragments (Cp)Fe évitent l'arrangement face à face de la conformation (a), où les structures singulets et triplets correspondantes perdent de l'énergie en faveur des positions éloignées correspondant aux structures syn et anti singulets et se trouvent à 43.2 et 39.0 kcal/mol plus hauts en énergies par rapport à la structure de plus basse énergie de la configuration (b). Ces structures d'énergie les plus basses (Figure 7 et Tableau 5) présentent de grands gaps HOMO-LUMO de 1.32 et 1.35 eV montrant une coordination η^4 de chaque cycle terminal C6 avec de courtes distances de liaison Fe-C dans la plage 2.060-2.129Å. Dans les deux structures, un centre Fe est considéré comme neutre Fe(0) et le second comme dicationique Fe(II), donnant lieu à des configurations à couches fermées de 18 et 16-EVM. Les géométries optimisées du fer qui est lié à des tricarbonyles ou à des triphosphines possédant deux électrons de plus que ceux de (Cp) Fe, adoptent diverses structures comme indiqué sur la Figure 8 et la Figure S3.

Les (PH₃)₃Fe et (CO)₃Fe en tant que fragments aux 14 électrons se comportent différemment du fragment (Cp)Fe à 13 électrons. Les structures représentées sur la Figure 8 montrent la préférence du singulet par rapport au triplet, dans lequel les structures correspondant à la coordination des deux cycles terminaux C6 sont plus stables que celles qui coordonnent les cycles adjacents des configurations syn et anti.

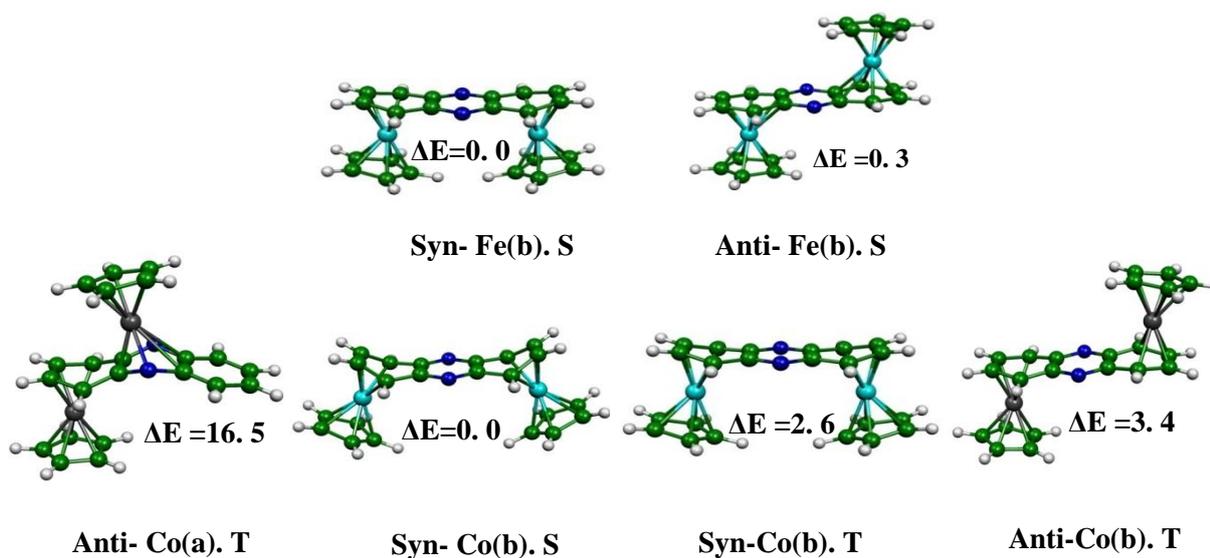


Figure 7 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes [CpCo]₂(η^4 , η^4 -Phn), [CpFe]₂(η^6 , η^6 -Phn), [CpFe]₂(η^4 , η^4 -Phn) . Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Les structures syn-(CO)₆Fe₂(Phn) singulet et anti-(CO)₆Fe₂(Phn) de symétrie C_s de la configuration (b) sont de 4.0 kcal/mol inférieures à leurs structures triplet correspondantes, (résumées dans le Tableau 6). Alors que le syn et anti dans lequel le fragment métallique coordonnant les cycles adjacents se trouve à une énergie élevée par rapport à ceux de la conformation (b). Les structures syn-(CO)₆Fe₂(Phn) et anti-(CO)₆Fe₂(Phn) présentent de grands écarts HOMO-LUMO de 1.04 et 1.02 eV, respectivement, dans lequel chaque cycle terminal est connecté à chaque (CO)₃Fe par l'intermédiaire d'une coordination η⁴, ainsi chaque centre Fe(0) atteint la configuration de 18-EVM. Ce type de mode de coordination donne naissance à un ligand phénazine déformée accompagné d'un déplacement de chaque (CO)₃Fe vers les atomes de carbone externes.

Des tendances comparables sont observées pour les (PH₃)₃ en termes de coordination et de configuration électronique. L'énergie de séparation bas spin/haut spin est réduite. De façon surprenante, les optimisations géométriques sans contraintes de symétrie, de la configuration syn (a), ont donné une structure déformée avec une liaison Fe-Fe directe (Figure 8), dans laquelle, le centre métallique Fe₂ est coordonné à l'cycle C₄N₂ par l'intermédiaire de l'atome d'azote, alors que le Fe₁ est en mode de coordination η⁴ avec le cycle C₆ et un carbonyle parmi six est le minimum énergétique d'environ 7.5 kcal/mol ci-dessous décrit ci-dessus. Pour cette structure inattendue, les deux centres métalliques satisfont la règle 18-EVM en considérant une distance de liaison simple Fe-Fe de 2.580 Å corroborée par une valeur WBI de 0.22, qui présente un grand gap HOMO-LUMO de 1.30 eV.

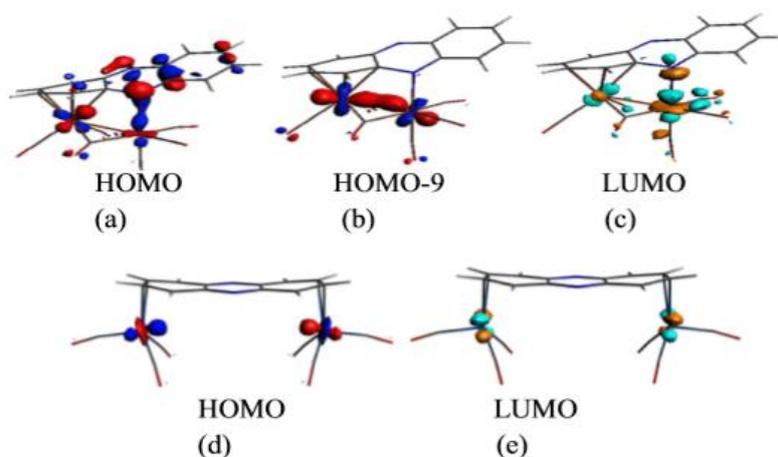


Schéma 3 : HOMO (a), HOMO-9 (b) et LUMO (c) pour [(CO)₃Fe]₂(Phn) et HOMO (d) et LUMO (e) pour [(CO)₃Co]₂(Phn)

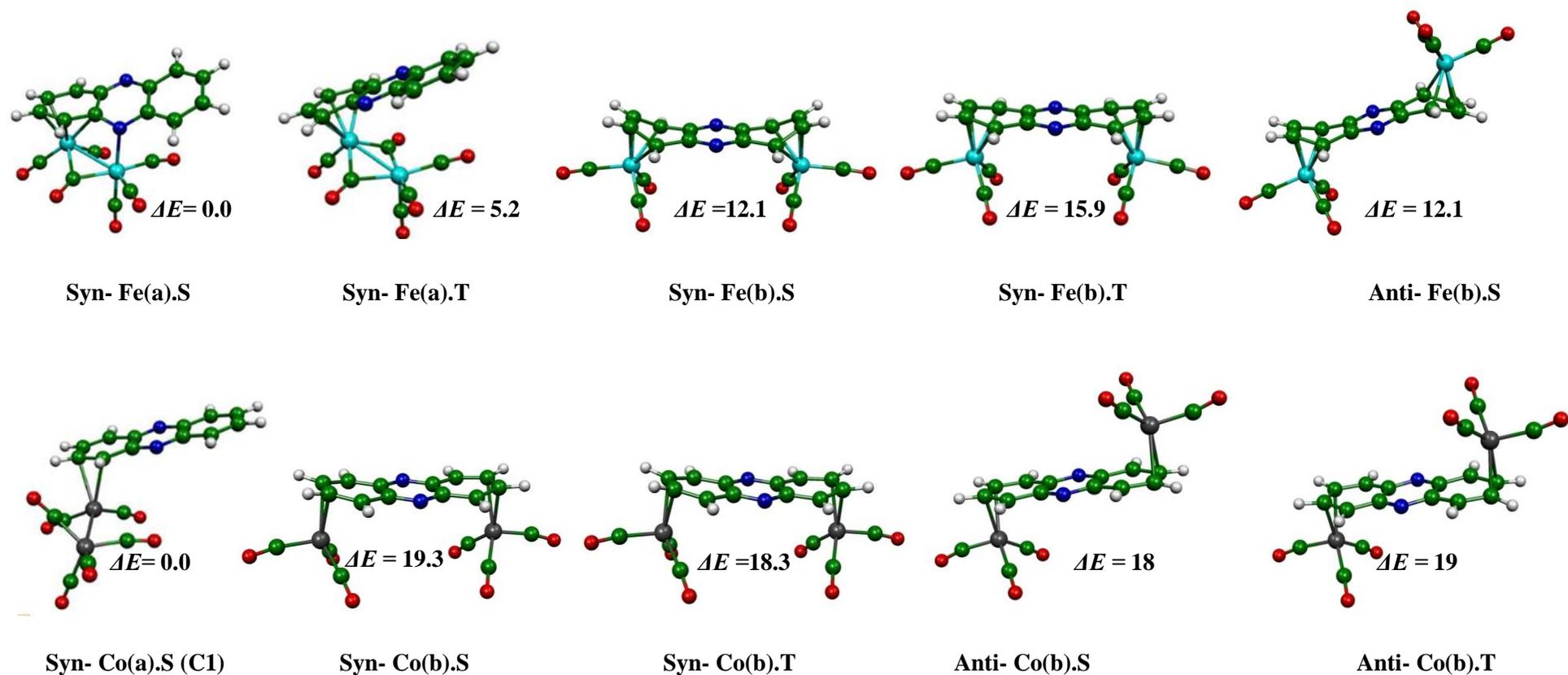


Figure 8 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(CO)_3Fe]_2(Phn)$, $[(CO)_3Co]_2(Phn)$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

En effet, c'est ce qui est arrivé pour la structure triplet, où un électron est localisé dans ce LUMO, donnant lieu à des structures triplets et quintuplets moins stables que les singulet de 3.1 et 20.2 kcal/mol, caractérisées par une diminution de longueur de la liaison Fe-Fe de 2.580 de la structure singulet à 2.543 et 2.556 Å du triplet et du quintuplet, respectivement, mais se lié au cycle C₄N₂ via l'atome d'azote comme indiqué sur la Figure 8. Mêmes tendances ont été obtenues pour l'étude de (CO)₆Fe₂ (Az), où la structure singulet syn a été trouvée comme le minimum énergétique [28].

2.7. Complexes du Cobalt

Les structures anti-[(CO)₃Co]₂(Phn) d'états singulets et triplets sont identiques (Figure 8) sur l'hyper surface d'énergie potentielle, clairement regroupées dans le Tableau 6. Étonnamment, toutes les géométries optimisées montrent seulement une coordination η^2 mode indépendamment de la conformation considérée donnant lieu à des centres métalliques Co(I) déficients en électrons de 16-EVM, en accord avec les orbitales moléculaires LUMO et LUMO +1 non-liantes vacantes, qui sont purement métalliques (Schéma 3). Cependant, la structure syn-[(CO)₃Co]₂(Phn) triplet optimisée sans contraintes de symétrie s'est révélée être l'isomère le plus stable, présentant un agencement déformé. Ce minimum global affiche une liaison directe métal-métal de 2.484 avec une valeur WBI de 0.29, où Co n'est pas en coordination avec le cycle central C₄N₂. Les valeurs de densité de spin de 0,12 et 1,74 montrent que les électrons non appariés sont principalement localisés sur un seul centre métallique plutôt que sur les deux. Il convient de noter que la structure syn-[(CO)₃Co]₂(Phn) quintuplet de symétrie C₁ se situe à 40.1 kcal/mol au-dessus du triplet comme minimum global et annonce un arrangement déformé, où le métal Co n'est pas connecté au cycle C₄N₂.

Avec deux électrons de moins que [(CO)₃Co]₂(Phn), les complexes [(Cp)Co]₂(Phn) (Figure 7) montrent des structures avec un mode de coordination η^4 au lieu de η^2 conduisant aux deux centres Co cationiques (I) répondant à la règle des 18 électrons ressemblant aux [(CO)₃Fe]₂(Phn) isoélectroniques et se comportent comme syn-[(Cp)Co]₂ (η^4 , η^4 -Az) [29].

Les différentes structures à couches fermées présentent de grands gaps HOMO-LUMO au moins de 0,94 eV. Les distances de la liaison Co-C mettent l'accent sur les interactions fortes [30-32].

Tableau 5: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[\text{CpM}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	$[\text{CpFe}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phz})$				$[\text{CpCo}]_2((\eta^4, \eta^4\text{-Phz}))$			
	<i>Syn</i> -Fe(b).S (C_{2v}) S = 0	<i>Syn</i> -Fe(b).T (C_{2v}) S = 1	<i>Anti</i> -Fe(b).S (C_{2h}) S = 0	<i>Anti</i> -Fe(b).T (C_{2h}) S = 1	<i>Anti</i> -Co(a).T (C_s) S=1	<i>Syn</i> -Co(b).S (C_{2v}) S = 0	<i>Syn</i> -Co(b).T (C_{2v}) S = 1	<i>Anti</i> -Co(b).T (C_{2h}) S = 1
HOMO-LUMO	1,318	-	1,346	-	-	0.94	-	-
Energie relative entre les isomères	0.3	17.5	0.0	17.6	16.5	0.0	2.6	3.4
M ₁ -C ₁			2.356					
M ₁ -C ₂			2.356					
M ₁ -C ₃	2.129	2.131	2.128	2.133	2.132	2.117	2.235	2.240
M ₁ -C ₄	2.060	2.060	2.073	2.071	2.013	2.006	2.050	2.055
M ₁ -C ₅	2.060	2.060	2.073	2.071	2.013	2.006	2.050	2.055
M ₁ -C ₆	2.129	2.131	2.128	2.133	2.132	2.117	2.235	2.240
M ₂ -C ₁					2.174			
M ₂ -C ₂					2.174			
M ₂ -N ₁					2.308			
M ₂ -N ₂					2.308			
M ₂ -C ₇			2.356					
M ₂ -C ₈			2.356					
M ₂ -C ₉	2.129	2.131	2.128	2.133		2.117	2.235	2.240
M ₂ -C ₁₀	2.060	2.060	2.073	2.071		2.006	2.050	2.055
M ₂ -C ₁₁	2.060	2.060	2.073	2.071		2.006	2.050	2.055
M ₂ -C ₁₂	2.129	2.131	2.128	2.133		2.117	2.235	2.240

2.8. Complexes du Nickel

Toutes les structures $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ trouvées comme un minimum global (Figure 9) montrent un mode de coordination η^2 . Les structures syn- $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ triplets et anti- $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$, où chaque fragment $(\text{Cp})\text{Ni}$ est lié à un cycle C_6 terminal, sont proches en énergie et sont obtenues en tant que minimums d'énergie donnant lieu à deux centres Ni (I) cationiques de 17-EVM chacun correspond à la localisation des deux électrons non appariés sur les centres métalliques comme en témoignent les valeurs de densité de spin de 0.98. En effet, les structures singulets correspondantes se situent à 5.0 kcal/mol au-dessus de celles des triplets correspondant aux centres Ni (II) et Ni (0) de 16- et 18-EVM, respectivement. Il est à noter que les complexes $[(\text{CO})_3\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ et $[(\text{PH}_3)_3\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ ayant deux électrons supplémentaires que ceux de $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$ présente une incoordination entre les fractions $(\text{L}_3)\text{Ni}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PH}_3$) et la phénazine, dont les distances Ni-C sont supérieures à 2.35 Å, qui sont au-delà de l'intervalle des distances des liaisons correspondantes.

Les structures quintuplets du Nickel se révèlent très haute en énergie par rapport à celles à faibles spin.

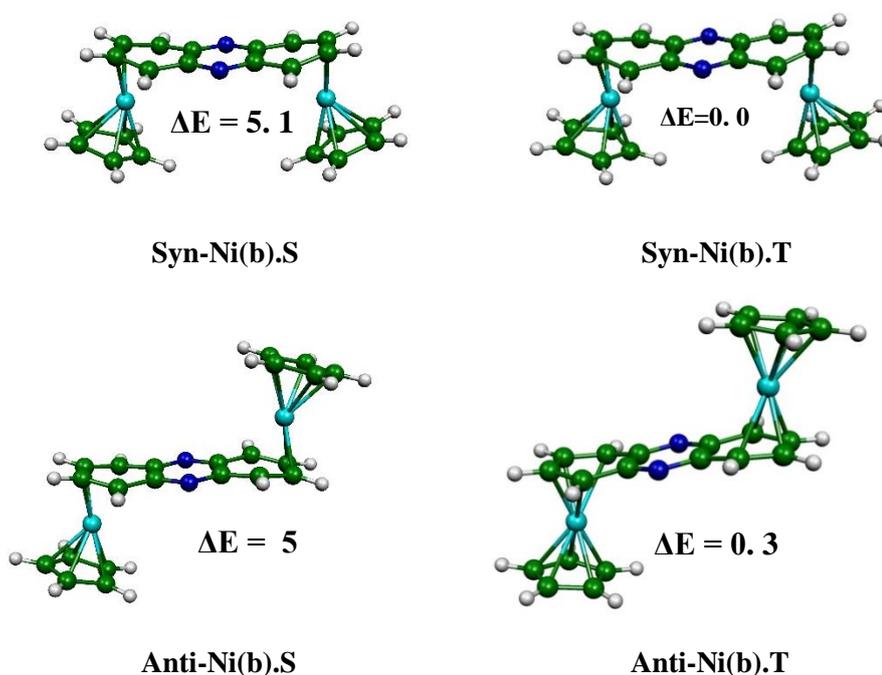


Figure 9 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau 6: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes [CpNi]₂(Phn) Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal/mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	[CpNi] ₂ (η ² ,η ² -Phn)			
	<i>Syn</i> -Ni(b). S (C _{2v}) S = 0	<i>Syn</i> -Ni(b). T (C _{2v}) S = 1	<i>Anti</i> -Ni(b). S (C _{2h}) S = 0	<i>Anti</i> -Ni(b). T (C _{2h}) S = 1
HOMO-LUMO	0.33	-	0.33	-
Energie relative entre les isomères	5,1	0.0	5,2	0.3
M ₁ -C ₁				
M ₁ -C ₂				
M ₁ -C ₃	2.431	2.397	2.433	2.407
M ₁ -C ₄	2.040	2.077	2.043	2.081
M ₁ -C ₅	2.040	2.077	2.043	2.081
M ₁ -C ₆	2.431	2.397	2.433	2.407
M ₂ -C ₁				
M ₂ -C ₂				
M ₂ -N ₁				
M ₂ -N ₂				
M ₂ -C ₇				
M ₂ -C ₈				
M ₂ -C ₉	2.431	2.397	2.433	2.407
M ₂ -C ₁₀	2.040	2.077	2.043	2.081
M ₂ -C ₁₁	2.040	2.077	2.043	2.081
M ₂ -C ₁₂	2.431	2.397	2.433	2.407

3. Conclusion

Cette recherche rapporte une étude théorique de la structure électronique et moléculaire des complexes $[(L_3M)_2](Phn)$ pour les métaux de transition de la première ligne (Sc-Ni) coordonnés au ligand phénazine dans leurs conformations syn et anti. La conformation syn offre la possibilité d'une interaction directe métal-métal.

Nous avons montré que la communication électronique entre les centres métalliques dépend de la nature du métal et dépend du comportement du ligand phénazine. Les distances C-C et le C-N dans les cycles coordonnés subissent quelques modifications, indiquant la donation et la rétro-donation des fragments $(CO)_3M$, $(PH_3)_3M$ et CpM aux OM π de phénazine. Ainsi, la coordination détruit la planéité du ligand phénazine.

Nous avons révélé que la plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés. Ces résultats montrent la capacité du ligand phénazine à s'adapter à la demande électronique des métaux, en accord avec la nature de la liaison métal-ligand.

La liaison métal-métal diminue avec l'augmentation du nombre d'électrons de valence métallique, où les complexes binucléaires du chrome sont intermédiaires entre la présence et l'absence pour une telle liaison. En effet, des liaisons simples, doubles et triples sont suggérées pour les complexes Sc, Ti et V, respectivement.

Nos résultats ont montré que le fer et le cobalt évitent les structures symétriques et adoptent des structures déformées avec la formation de liaisons simples Fe-Fe et Co-Co.

Parmi toutes les structures optimisées, seule la structure anti- $[(Cp)Cr]_2(Phn)$ quintuplet est trouvée comme minimum global ; cependant, les structures quintuplets du scandium, du manganèse, du fer, du cobalt et du nickel sont défavorisées par rapport à celles de faible spin et celles du titane; Le vanadium est proche en énergie avec ses homologues du singulet et du triplet.

Références

- [1] CP. Casey, JD. Audett, *Chem Rev.* 86 :339, **1986**.
- [2] PFH. Schwab, MD. Levin, J. Michl, *Chem Rev.* 99:1863, **1999**.
- [3] J Holton, MF Lappert, R Pearce, PI Yarrow, *Chem Rev.* 83: 135, **1983**.
- [4] JR. Moss, LG. Scott, *Coord Chem Rev.* 60:171, **1984**.
- [5] MDAH. Chowdhury, MDS. Rahman, MDR. Islam, S. Rajbangshi, S. Ghosh, G. Hogarth, DA. Tocher, L. Yang, MG. Richmond, SE. Kabir, *J Organomet Chem.* 805 :34, **2016**.
- [6] V. Shuster, S. Gambarotta, GB. Nikiforov, P. Budzelaar, *Organomet.Chem*, 32:2329, **2013**.
- [7] G,Zhu, JM. Tanski, DG. Churchill, KE. Janak, G. Parkin, *JAmChemSoc*, 124:13658, **2002**.
- [8] G. Zhu, JM, Tanski, G. Parkin, *Polyhedron.* 22 :199, **2003**.
- [9] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *J Am ChemSoc.* 130 :1564, **2008**.
- [10] G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *InorgChimActa.* 361:3221, **2008**.
- [11] MS. Zendaoui, B. Zouchoune, 2013. *Polyhedron* 51:123
- [12] M. Merzoug, B. Zouchoune, *J Organometal Chem*,770 :69, **2014**.
- [13] F. Zouchoune, S-M. Zendaoui, N. Bouchakri, A. Djedouani, B. Zouchoune, *J. MolStruct.* 945 :78, **2010**.
- [14] S Farah, H Korichi, SM. Zendaoui, JY. Saillard, B. Zouchoune, *InorgChimActa.* 362 :3541, **2009**.
- [15] N. Bensalem, B. Zouchoune, *Struct Chem.* 27 :1781, **2016**.
- [16] S. Fadli, B. Zouchoune, *Struct Chem.* 28 :985, **2016**.
- [17] SM, Zendaoui, JY. Saillard, B. Zouchoune, *Chem Select.* 5: 940, **2016**.
- [18] A. Saiad, B. Zouchoune, *Can J Chem.* 93 :1096, **2015**.
- [19] MS. Zendaoui, B. Zouchoune, *New J Chem.* 40 :2554, **2016**.
- [20] N. Benhamada, R. Bouchene, S. Bouacida, B. Zouchoune, *Polyhedron.* 91:59, **2015**.
- [21] F. Chekkal, SM. Zendaoui, JY. Saillard, B. Zouchoune, *New J Chem.* 37 :2293, **2013**.
- [22] AJ Stone, *The theory of intermolecular forces.* Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [23] IG. Kaplan, *Intermolecular interactions.* Wiley, Chichester, **2006**.
- [24] S. Grimme, *J. ComputChem*, 27 :1787, **2006**.

- [25] KB. Wiberg, *Tetrahedron*. 24:1083, **1968**.
- [26] F. Weinhold, CR. Landis, Valency and bonding: a natural bond order donor acceptor perspective. Cambridge University Press, Cambridge **2005**
- [27] ED. Glendening, JK. Badenhoop, A. EReed, JE. Carpenter, JA. Bohmann, CM. Morales, CR. Landis, F. Weinhold, 2013 NBO 6. 0.; *Theoretical chemistry institute*. University of Wisconsin, Madison Available at: www.chem.wisc.edu/_nbo6. Accessed 1 Feb **2013**
- [28] A. Sattler, G. Zhu, G. Parkin, *J Am Chem Soc*. 131:3221, **2008**.
- [29] H. Wang, Z. Sun, Y. Xie, RB King, HF III Schaefer, *Eur J Inorg Chem*: 5161, **2010**.
- [30] Z. Sun, H. Wang, Y. Xie, RB. King, III HF. Schaefer, *Dalton Trans*. 39:10702, **2010**.
- [31] H. Wang, Z. Sun, Y. Xie, RB. King, III HF. Schaefer, *Organomet. Chem*. 29 :630, **2010**.
- [32] H. Korichi, F Zouchoune, SM Zendaoui, B. Zouchoune, JY. Saillard, *Organomet. Chem*. 29:1693, **2010**.

CHAPITRE IV

*Structure électronique et analogie isolobale dans
les clusters bimétalliques de formules:*

*$[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$
et $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]:M(Pd, Pt)$*

1. Introduction

La première définition du terme "cluster" en chimie de coordination a été proposée en 1966 par F. A. Cotton [1] pour désigner les complexes métalliques polynucléaires présentant au moins une liaison directe métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur [2]. Le terme ligands signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de la cage. Par la suite cette définition a été étendue aux composés boranes, carboranes et métalboranes.

La structure des clusters a depuis longtemps fasciné les chimistes et a leur inspiré de nombreuses théories cherchant à unifier leur mode de liaison [3-7]. La majorité de ces théories avait pour objectif l'établissement d'une relation entre le compte électronique d'un cluster et sa géométrie. Un cluster est une molécule, où sa stabilité est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO (l'écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et l'orbitale la plus basse vacante) est suffisamment grand [8].

Cette règle est illustrée schématiquement sur la Figure (1) (chapitre I). La 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 si cet écart est faible. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité d'une molécule.

Pour les clusters organométalliques, la règle des 18 électrons n'est pas toujours suffisante pour comprendre leurs géométries vu la grande connectivité entre les atomes. Il faut alors faire appel à d'autres règles plus étendues. La théorie la plus utilisée est la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PESP, en anglais pour Polyhedral Electron Skeletal Pair), établie par Wade [3] et développée plus tard par Mingos [4]. Selon cette théorie, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la cage cluster au lieu d'être assignés à des liaisons biatomiques.

La chimie du cluster organométallique est maintenant devenue un domaine classique de chimie inorganique moderne [10]. Ceci est lié au nombre croissant de complexes de cluster que les chimistes synthétiques préparent, aux propriétés fascinantes

de ces molécules, à leur rôle dans la catalyse homogène et hétérogène, et à la position clé de ce domaine de la chimie aux frontières avec d'autres disciplines [11].

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au plan théorique par la détermination des structures électroniques des clusters synthétisés et caractérisés par le groupe de Braunstein qui sont relativement anciens et particulièrement riches, afin d'établir des relations isolobalité entre les ligands anioniques formant ces composés à savoir : Cl^- , $[Co(CO)_4]^-$ et $[MoCp(CO)_3]^-$ [12-17].

2. Structures moléculaires

Nous avons focalisé notre travail sur les structures de clusters bimétalliques du palladium et du platine qui englobent des ligands ou des métallo-ligands pontants de formule générale $[M_2m(\mu-X)(L)_2]$, ($M = Pd, Pt$, $m = Co(CO)_4, MoCp(CO)_3, Cl$, $X = PH_2$, $L = PH_3$), comme montré sur le Schéma 1.

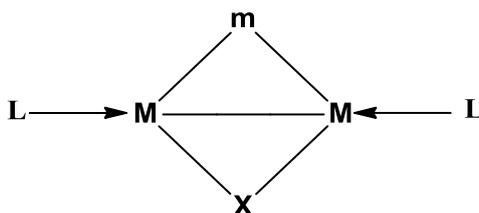


Schéma 1 : Clusters bimétalliques de type $[M_2m(\mu-X)(L)_2]$, ($M = Pd, Pt$, $m = Co(CO)_4, MoCp(CO)_3, Cl$, $X = PH_2$, $L = PH_3$)

3. Résultats et discussion

3.1. Structures géométriques de $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, ($M=Pd, Pt$)

Les clusters métalliques mixtes dans lesquels les différents métaux sont liés les uns aux autres dans un cadre moléculaire sont d'une grande importance [18].

Le cluster triangulaire $[Pt_2Co(\mu-PPh_2)(CO)_4(PPh_3)_2]$ a été synthétisé par l'interaction de $[Co(CO)_4]^-$ avec $[Pt_2Cl(\mu-PPh_2)(PPh_3)_3]^+$ [16]. Ce cluster trimétallique a été modélisé à l'aide de calculs de chimie quantique, où les groupes phosphines (PH_3) ont été remplacés par des hydrogènes pour réduire le temps de calculs.

Une étude détaillée a été réalisée sur cette série de clusters réels et hypothétiques, à l'aide de la méthode (DFT); pour mieux comprendre les communications électroniques entre le

métallo-ligand $[Co(CO)_4]^-$, et le fragment bimétallique $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]^+$ du palladium et du platine comme première étape, et de montrer que les ligands Cl^- , $[Co(CO)_4]^-$ et $[MoCp(CO)_3]^-$ sont des analogues isolobaux en deuxième étape, en se basant sur le principe de l'analogie isolobale. En rappelant que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, d'énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons [19-20]. Différents fragments vérifiant ces critères d'isolobalité sont représentés sur la Figure 1.

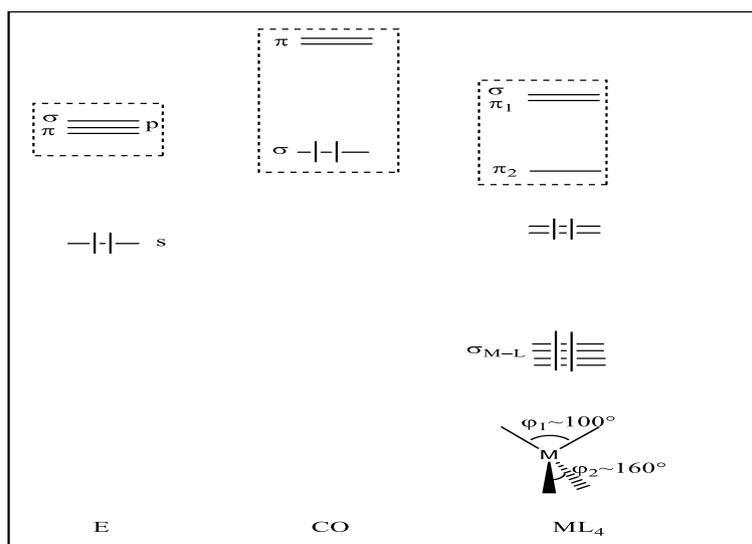


Figure 1 : Quelques entités ayant un jeu similaire d'orbitales frontières (E : élément du groupe principal ; M : métal de transition).

Dans tous les cas, le jeu d'OMF (qui est encadré) contient le même nombre d'électrons (compris entre 0 et 6). [Dans notre cas ; E = Cl, M = Co, L = CO]. Nos calculs ont été effectués par l'utilisation de la fonctionnelle BP86 associées aux bases TZ2P (voir détails de calculs). Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué des calculs de fréquences des modes normaux de vibration afin de nous assurer que les structures obtenues sont de vrais minimums situés sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire).

Selon la disposition du ligand organométallique $[Co(CO)_4]^-$ (la symétrie locale de ce fragment, schéma 2) et les placements des métaux, deux structures sont possibles; C_s (avec les symétries locales C_{3v} et T_d) et C_{2v} .

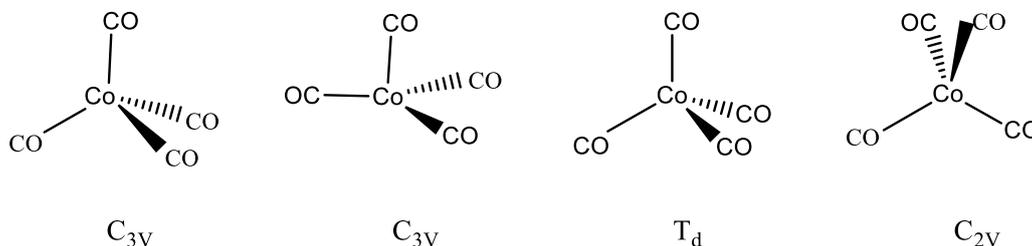


Schéma 2 : Symétrie locale possible autour de $[Co(CO)_4]^-$

Les calculs DFT, ont montré que le minimum énergétique a été obtenu pour la symétrie C_s , où le cluster forme un pôle triangulaire contenant deux fragments formellement mono-anioniques à savoir PH_2^- et $Co(CO)_4^-$, qui pontent chacun d'eux la liaison métal-métal d^9-d^9 $M(I)-M(I)$. Alors que, le tétracarbonylcobaltate est généralement lié à un seul centre métallique comme un ligand donneur de 2 électrons, il est mieux considéré ici comme un métallo-ligand anionique donneur formellement de 4 électrons. Ce modèle entraîne alors le nombre habituel de 16-EVM (électrons de valence métalliques) pour chaque centre métallique.

Les conformations de symétrie C_{2v} sont moins stables de 12.33, 11.55 kcal/mol pour les complexes du Pd et du Pt, respectivement, par rapport à leurs analogues de symétrie C_s . Ce qui confirme les données observées expérimentalement [16]. Dans cette structure, les deux plans C_2-Co-C_1 et C_4-Co-C_4 (voir schéma 3), sont perpendiculaires l'un à l'autre, et les atomes M_1 , Co , M_2 , P_2 et les deux CO pontants forment un plan. Cette situation indique que le produit de distorsion C_s est atteint par un léger mouvement de glissement de ces plans triangulaires. On mentionne également que la symétrie locale C_{3v} du fragment $Co(CO)_4$ conduit à une structure globale C_s comparable à celle calculée pour la symétrie T_d du tétracarbonylcobaltate, $\Delta E=0.06$ kcal/mo l(voir le Tableau S4 de l'annexe), valeur qui peut être considérée comme négligeable au niveau du calcul théorique.

Toutes les structures sont schématisées sur la Figure 2 et les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 1.

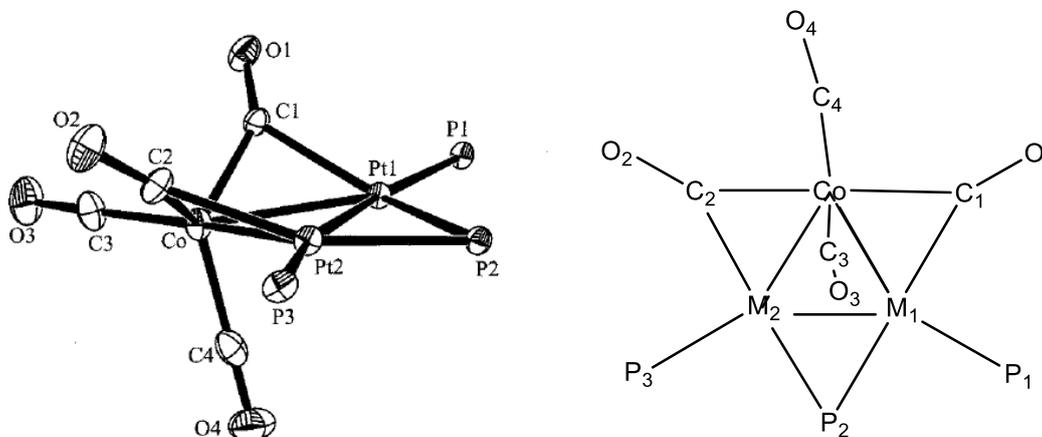


Schéma 3 : À gauche ORTEP du cluster réel, à droite numérotation des atomes adoptée le long de ce chapitre.

3.1.1. Analyse des longueurs de liaisons

Les résultats obtenus montrent la présence d'un large écart énergétique HOMO-LUMO pour les deux métaux de 1.2 eV pour Pd et Pt, en symétrie C_s , alors que pour la symétrie C_{2v} il y a des intervalles énergétiques moins élevés que ceux obtenus en C_s (0.65, 0.8 eV pour Pd, Pt, respectivement). Les distances et les angles optimisés sont comparables aux valeurs expérimentales disponibles comme montré dans le Tableau 1.

Les distances de liaisons Pd-Pd et Pt-Pt sont de 2.685 et 2.766 Å, respectivement. Les distances de liaisons moyennes Pd-Co et Pt-Co sont de 2.693 et 2.753 Å, respectivement. Les ligands (PH_3) sont coordonnés aux atomes du Pd ou aux atomes du Pt avec des angles Pd-Pd-P ou Pt-Pt-P de 167.4 ou 168.2° et des distances moyennes Pd-P, Pt-P de 2.318, 2.346 Å, respectivement. La plus part des distances présentent une surestimation en moyenne de 0.1 Å, tandis que les distances du tétraèdre $Co(CO)_4$, sont comparables à celles obtenues par RX.

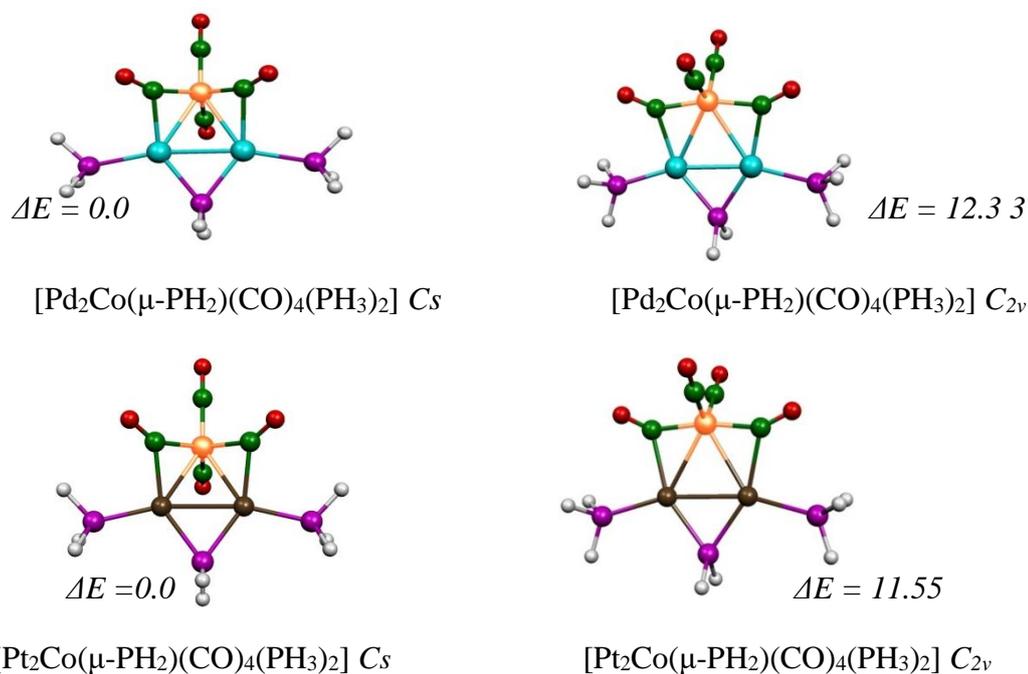


Figure 2 : Géométries optimisées des clusters $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, ($M=Pd, Pt$) en symétries C_s, C_{2v} ; Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Les représentations des OM montrent que quelle que soit la configuration considérée, la HOMO est localisée sur le ligand organométallique $[Co(CO)_4]^-$, alors que la LUMO est préférentiellement, localisée sur $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$, (voir la Figure 3).

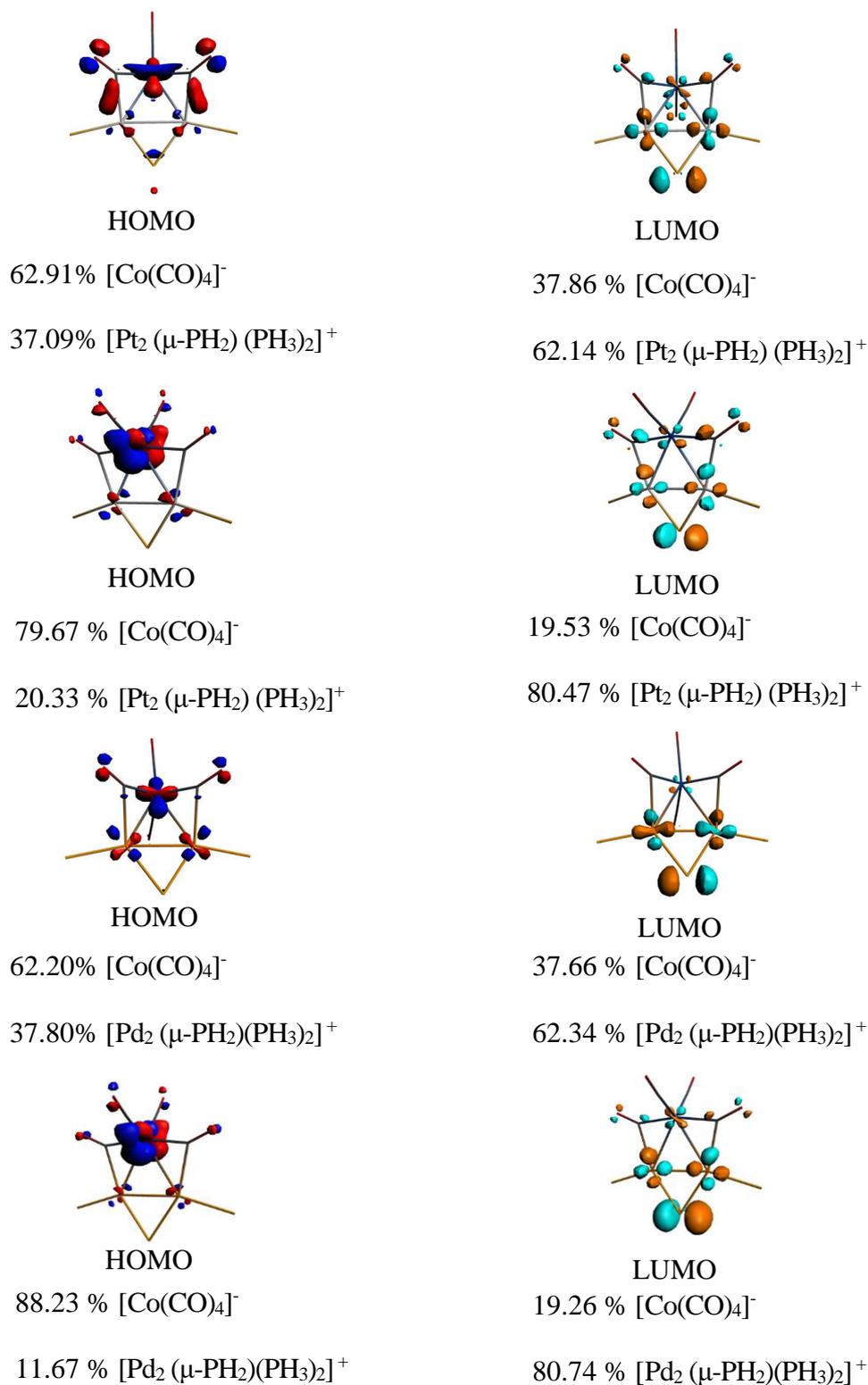


Figure 3 : Contribution de la HOMO et la LUMO des clusters $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$,
 (M=Pd, Pt) en symétrie C_s , C_{2v}

Tableau 1 : Principales données calculées pour les clusters $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt), les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	$[Pd_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$		$[Pt_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$	
Symétrie	C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_s
Symétrie locale de $Co(CO)_4^-$	C_{2v}	T_d	C_{2v}	T_d
H-L gap (eV)	0.65	1.2	1.2	1,2
Énergie relative entre les isomères kcal/mol	12.33	0.00	11.55	0.0
<i>distances de liaisons (Å)</i>				
M ₁ -M ₂	2.683	2.688	2.6762	2.770(2.655)
M ₁ -Co	2.724	2.633	2.779	2.727 (2.547)
M ₂ -Co	2.724	2.633	2.779	2.7.27 (2.574)
M ₁ -C ₁	2.233	2.327	2.290	2.374(2.083)
M ₁ -P ₁	2.344	2.325	2.403	2.381 (2.252)
M ₁ -P ₂	2.293	2.343	2.359	2.408(2.265)
M ₂ -P ₂	2.293	2.343	2.359	2.408 (2.261)
M ₂ -P ₃	2.344	2.325	2.403	2.381 (2.253)
M ₂ -C ₂	2.233	2.327	2.290	2.374(2.110)
Co-C ₁	1.857	1.814	1.866	1.821(1.860)
Co-C ₂	1.857	1.814	1.866	1.821 (1.860)
Co-C ₃	1.782	1.825	1.783	1.827(1.820)
Co-C ₄	1.782	1.825	1.783	1.764(1.750)
C ₁ -O ₁	1.174	1.170	1.170	1.174(1.150)
C ₂ -O ₂	1.174	1.170	1.177	1.177(1.140)
C ₃ -O ₃	1.157	1.159	1.157	1.158(1.140)
C ₄ -O ₄	1.157	1.157	1.157	1.157(1.140)
<i>Angles (°)</i>				
C ₁ -M ₁ -M ₂	103.2	92.2	102.6	91.1(92.1)
C ₁ -M ₁ -Co	42.6	42	41.8	41.1(46.0)
C ₁ -M ₁ -P ₁	92.4	97.5	92.6	97.3(97.8)
P ₁ -M ₁ -M ₂	164.5	170.3	165.4	171.1(166.28)
P ₁ -M ₁ -P ₂	110.3	115.4	111.2	116.2(113.22)
P ₂ -M ₁ -M ₂	54.2	55.0	54.2	54.9 (54.14)
Co-M ₁ -M ₂	60.5	59.7	60.2	59.9 (58.26)
M ₁ -Co-M ₂	59.0	60.6	59.6	61.1(71.86)
Co- C ₁ -O ₁	149.2	157.9	148.5	156.2(145.5)
M ₁ - C ₁ -O ₁	127.9	123.2	128.2	123.9 (134.0)
Co-C ₁ -M ₁	83.0	78.9	54.5	59.0(80.3)
Co- C ₃ -O ₃	175.5	173.6	176.0	173.6(177.9)
C ₁ -Co-M ₁	54.5	59.1	54.9	59.0(53.7)

C ₃ - Co- C ₁	93.4	122.6	92.9	123.8(95.1)
C ₃ - Co- C ₂	93.4	122.6	92.9	123.8 (99.1)
C ₃ - Co- C ₄	111.4	103.3	112.8	102.1(95.1)
C ₂ -M ₂ -P ₃	92.4	97.5	92.6	97.3(95.4)
P ₃ -M ₂ -M ₁	164.5	170.3	165.4	171.1(166.65)
P ₃ - M ₂ -P ₂	110.3	115.4	111.2	116.2(112.66)
C ₂ -M ₂ - Co	42.7	42	41.8	41.1(45.6)
C ₂ -M ₂ -M ₂	103.1	92.0	102.0	91.1(95.1)
P ₂ - M ₂ -M ₁	54.2	55.0	54.2	54.9(54.14)
Co-M ₂ -M ₁	60.5	59.7	60.2	59.5(58.26)
M ₁ -P ₂ - M ₂	71.6	70.0	71.7	70.2(71.86)
Co-C ₂ -O ₂	149.2	157.9	148.5	156.2(142.9)
M ₂ -C ₂ -O ₂	127.9	123.2	128.2	123.9(136.5)
Co- C ₂ - M ₂	83.0	78.9	83.3	79.9(80.6)
Co- C ₄ -O ₄	175.5	179.6	176.0	179.9(179.2)
C ₂ -Co-M ₂	54.5	59.1	54.9	59.0(53.9)
C ₁ -Co-C ₂	167.9	103.6	169.4	103.6(107.7)
C ₁ -Co-C ₄	93.4	99.8	92.9	98.5(125.0)
Occupation des OF(s) de Co(CO)₄				
HOMO-6	(9b ₁) 2.00	(26a') 1.98	(17a ₁) 1.92	(26a') 1.97
HOMO-5	(9b ₂) 1.78	(11a'') 1.92	(9b ₂) 1.78	(11a'') 1.93
HOMO-4	(3a ₂) 1.99	(27a') 2.00	(3a ₂) 1.99	(27a') 2.00
HOMO-3	(10b ₂) 1.98	(12a'') 1.99	(18a ₁) 2.03	(12a'') 1.96
HOMO-2	(18a ₁) 2.01	(28a') 1.97	(10b ₂) 1.98	(13a'') 1.85
HOMO-1	(10b ₁) 1.99	(13a'') 1.75	(10b ₁) 1.87	(28a') 1.96
HOMO	(19a ₁) 1.74	(29a') 1.82	(19a ₁) 1.73	(29a') 1.81
LUMO	(11b ₂) 0.07	(14a'') 0.09	(11b ₂) 0.14	(14a'') 0.18
LUMO+1	(20a ₁) 0.08	(30a') 0.13	(20a ₁) 0.23	(30a') 0.26
LUMO+2	(4a ₂) 0.05	(31a') 0.02	(4a ₂) 0.05	(15a'') 0.05
LUMO+3	(11b ₁) 0.03	(15a'') 0.02	(11b ₁) 0.05	(31a') 0.04
LUMO+4	(21a ₁) 0.01	(32a') 0.02	(21a ₁) -0.03	(32a') -0.01
LUMO+5	(12b ₂) 0.02	(16a'') 0.01	(12b ₂) 0.01	(16a'') 0.01
LUMO+6	(12b ₁) 0.05	(33a') 0.01	(12b ₂₁) 0.00	(33a') 0.01

3.1.2 Décompositions de l'énergie d'interaction :

Le programme (ADF) (voir les détails de calculs) définit l'Interaction moléculaire comme l'énergie entre les fragments moléculaires à la séparation infinie et dans leurs positions finales, qui sont généralement calculées comme étant limitées au spin. Afin de mettre l'accent sur les Interactions entre fragments, l'analyse de décomposition énergétique Ziegler-Rauk (EDA) repose sur la séparation d'une molécule en fragments [21-24].

Le Tableau 2 regroupe les résultats de la décomposition des énergies d'interaction ΔE_{int} (BP86) entre les fragments $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $[\text{M}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$ en trois termes; ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} et ΔE_{orb} , qui correspondent respectivement aux interactions répulsives, électrostatiques et orbitaire entre les fragments. Le ΔE_{orb} est le terme d'interaction orbitaire stabilisant, qui est calculé dans la dernière étape de la méthode de de la décomposition de l'énergie de liaison (BDE) [21,22], lorsque les orbitales de Kohn-Sham se détendent dans leur forme optimale.

Une discussion détaillée des différents termes dans la décomposition de l'énergie est fournie dans la littérature [25].

Tableau 2. Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $[\text{M}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$ dans les clusters du Palladium et du Platine. Toutes les énergies sont en eV, le caractère ionique et covalent est donné entre parenthèses.

Cluster	[Pd₂Co(μ-PH₂)(CO)₄(PH₃)₂]				[Pt₂Co(μ-PH₂)(CO)₄(PH₃)₂]			
Fragments	$[\text{Pd}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$				$[\text{Pt}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$			
Symétrie	C_{2v}		C_s		C_{2v}		C_s	
Répulsion de Pauli	+8.40		+8.6		+9.68		+9.51	
L'Interaction électrostatique	-10.8 (77%)		-10.5(74%)		-11.92(77%)		-11.24 (74%)	
Décomposition des Intéractions orbitaire	a ₁	-1.78	a'	-2.10	a ₁	-1.88	a'	-2.17
	a ₂	-0.19	a''	-1.60	a ₂	-0.18	a''	-1.72
	b ₁	-0.38			b ₁	-0.36		
	b ₂	-1.12			b ₂	-1.14		
Intéraction orbitaire totale	-3.4(23%)		-3.7(26%)		-3.56(23%)		-3.89 (26%)	
Énergie de liaison	-5.8		-5.6		-5.8		-5.62	

Ce calcul a été réalisé en symétries C_s et C_{2v} de la géométrie antérieurement optimisée. L'analyse de l'interaction entre ces fragments offre la possibilité d'évaluer les transferts électroniques impliquant les orbitales frontières (OF) du ligand $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

On peut observer d'après le Tableau 2 que les énergies d'interactions ΔE_{int} obtenues entre les fragments $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $[\text{M}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$ sont pratiquement comparables dans les différentes symétries pour chaque métal. Les énergies d'interactions ΔE_{int} entre ces fragments

sont principalement liées à la nature du métal de transition et qui sont plus importantes dans le cas du platine par rapport au palladium. Il a été suggéré d'utiliser des valeurs différentes des deux termes attractifs ΔE_{orb} et ΔE_{elstat} pour identifier la nature de la liaison chimique [26].

Le Tableau 2 montre que les valeurs de ΔE_{elstat} sont plus importantes que celles de ΔE_{orb} , dans tous les cas (pour les deux métaux et dans les différentes symétries), ΔE_{elstat} correspond à deux tiers des contributions de stabilisation à l'énergie d'Interaction attractive ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$). Ainsi, les interactions sont dominées par les contributions électrostatiques plutôt que par les contributions covalentes.

Pour les clusters du platine ou du palladium de symétrie C_{2v} , le terme électrostatique est plus important que celui relatif à la symétrie C_s (Tableau 2). Les interactions dans les composés traités sont gouvernées par un tiers du caractère covalents et deux tiers électrostatique donnant lieu à un caractère ionique prononcé que le caractère covalent.

L'énergie liée aux interactions orbitales est décomposée selon ses représentations irréductibles données au Tableau 2. Les principales contributions à cette énergie de symétrie C_{2v} proviennent des composantes (a_1 , b_2) résultant des donations électroniques de la HOMO (1.74) et la HOMO-5 (1.78) du ligand organométallique $Co(CO)_4^-$ vers le fragment bimétallique des deux métaux. La rétrodonation dans le cluster du platine, où les occupations OF en l'occurrence la LUMO et la LUMO+1 sont de 0.14 et de 0.23, respectivement, est plus importante que dans le cas du palladium ; 0.07 et 0.08. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 1 et la Figure4.

Mêmes remarques pour la symétrie C_s , mais avec des énergies orbitales plus importantes, voir Tableau 2.

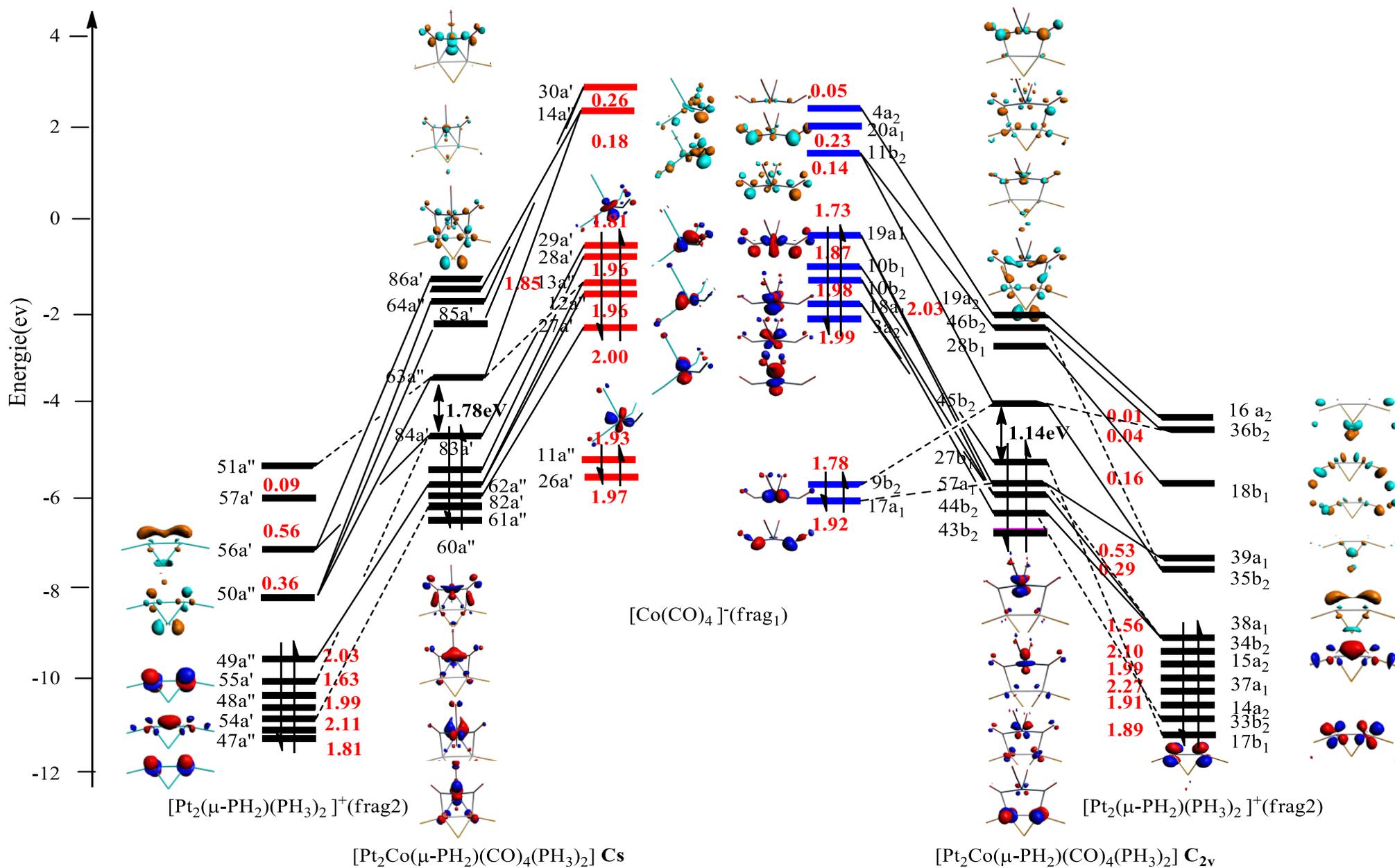


Figure 4: Diagramme des OM(s) du cluster $[Pt_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$

Les calculs ont été réalisés en méthode DFT sur ces clusters en symétries C_{2v} , C_s ; par la même base citée pour ceux de départ. Les résultats obtenus montrent que les deux minimums sont situés sur une surface d'énergie potentielle plate, comme montrent le Tableau 2 et la Figure 5.

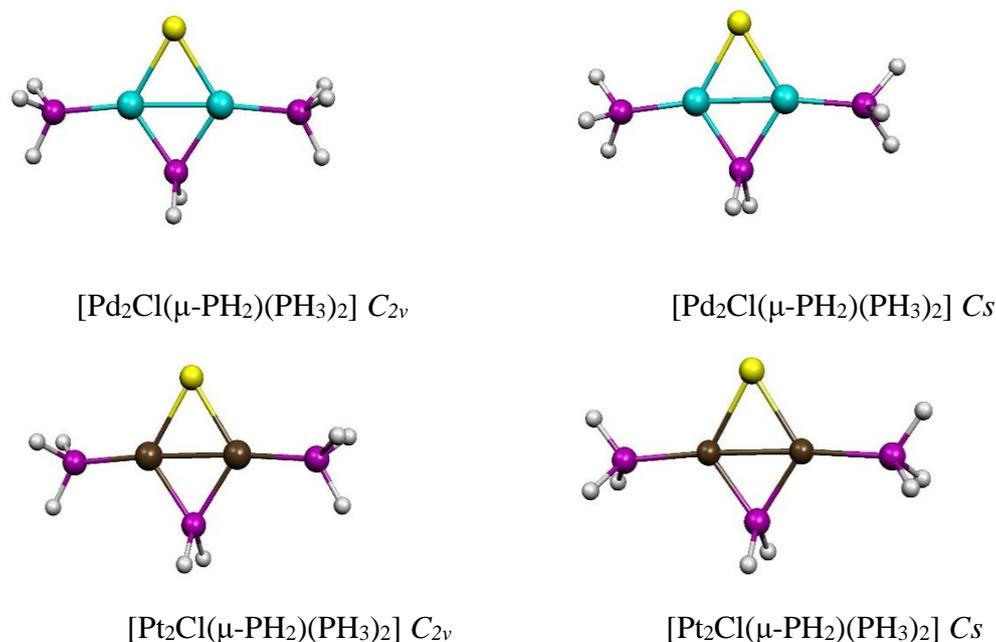


Figure 5 : Géométries optimisées des clusters $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$, ($M=Pd, Pt$) en symétries C_s , C_{2v}

Les données énergétiques de ces espèces présentent des écarts énergétiques HOMO-LUMO relativement plus larges (1.45 eV pour le palladium, 1.52 eV pour le platine) que les clusters de cobaltate carbonylée.

Le ligand Cl^- pontre la liaison métal-métal $M(I)-M(I)$. Alors, il est lié à un seul centre métallique comme un ligand donneur de 2 électrons, donc similaire au ligand organométallique $Co(CO)_4^-$, il donne formellement 4 électrons. Comme on peut le voir sur la Figure 6, les HOMO de clusters illustrées par une architecture similaire; peuvent être décrites en première approximation comme une combinaison liante entre le mélange des OA(s) $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 de Co, ou l'(OA) p_z du chlore et les deux OA(s) d_{yz} sur des atomes métalliques.

Ces lobes sont orientées selon l'axe Z et pontent le milieu des métaux pour construire les liaisons Co-Pd ou Cl-Pd.

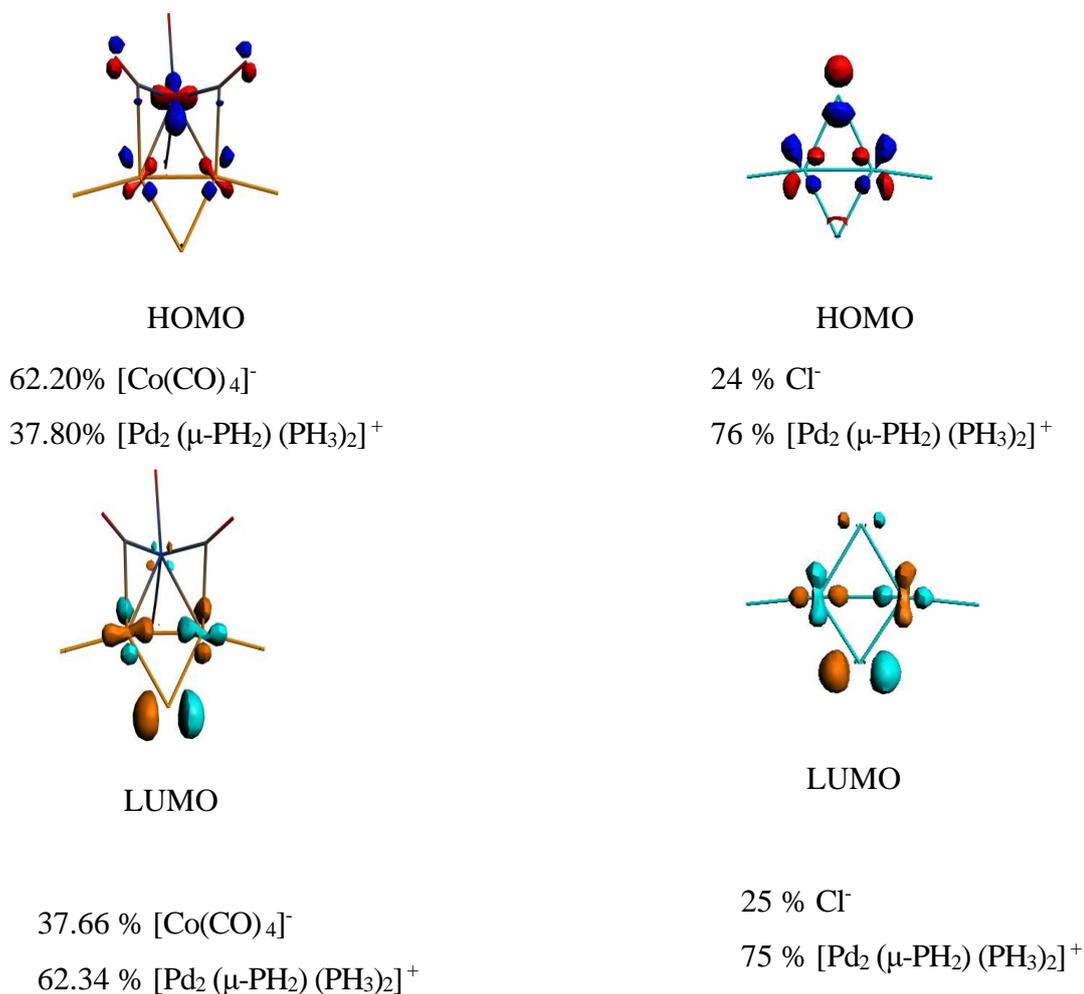


Figure 6 : Contribution et architecture de la HOMO et de la LUMO des clusters $[Pd_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[Pt_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$, en symétrie C_{2v}

Les LUMO présentées à droite sur la Figure ci-dessus, sont des combinaisons antiliantes entre l'OA métallique d_{yz} , l'OA P_y de chlore et l'OA p_y du phosphore non terminal, ont des squelettes similaires aussi que celles du ligand organométallique $[Co(CO)_4]^-$.

3.2.1. Analyse des longueurs de liaisons

À partir des résultats du Tableau 3, nous pouvons constater que les distances des liaisons M_1-M_2 optimisées sont de l'ordre (2.632, 2.729 Å) pour Pd, Pt, respectivement.

Considérablement courtes pour le palladium et plus longues pour la platine, que celui calculer pour les clusters analogues du ligand $Co(CO)_4^-$.

Les liaisons M-P sont dans l'intervalle (2.295-2.375 Å), marquent un léger allongement de 0.03 Å, par rapport celles de cobaltatecarbonylée.

Tandis que les distances de liaisons M-Cl indiquent des longueurs de l'ordre 2.498 et 2.583 Å, pour le palladium et le platine respectivement.

Tableau 3 : Principales données calculées pour les clusters $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt)

	$[Pd_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$		$[Pt_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$	
Symétrie	C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_s
H-L gap (eV)	1.45	1.45	1.52	1.52
Énergie relative entre les isomères kcal/mol	0.8	0.0	0.01	0.0
Fréquence	34i (b ₂)	26i (a'), 27i (a'')	52i (a ₂), 52i (b ₁)	29i (a'), 32i (a'')
distances de liaisons (Å)				
M ₁ -M ₂	2.632	2.632	2.729	2.730
M ₁ -Cl	2.498	2.496	2.583	2.583
M ₂ -Cl	2.498	2.496	2.583	2.583
M ₁ -P ₁	2.295	2.292	2.355	2.356
M ₁ -P ₂	2.308	2.309	2.375	2.375
M ₂ -P ₂	2.308	2.309	2.375	2.375
M ₂ -P ₃	2.295	2.292	2.355	2.356
Angles (°)				
P ₁ -M ₁ -M ₂	175.6	174.6	174.7	176.1
P ₁ -M ₁ -P ₂	120.3	119.4	119.8	122.0
P ₂ -M ₁ -M ₂	55.3	55.3	54.9	54.1
Cl-M ₁ -M ₂	58.2	58.2	58.1	58.0
M ₁ -Cl-M ₂	63.6	63.5	63.8	64.0
P ₃ -M ₂ -M ₁	175.6	174.6	174.7	176.1
P ₃ - M ₂ -P ₂	120.3	119.4	119.8	122

P ₂ - M ₂ -M ₁	55.3	55.3	54.9	54.1
Cl-M ₂ -M ₁	63.6	58.2	58.1	58.0
M ₁ -P ₂ - M ₂	69.4	69.3	70.1	71.7
Occupation des OF(s) de Cl				
s	a ₁ (2.00)	a' (2.00)	a ₁ (1.99)	a' (1.99)
P _x	b ₁ (1.92)	a' (1.97)	b ₁ (1.92)	a' (1.92)
p _y	b ₂ (1.70)	a' (1.77)	b ₂ (1.71)	a' (1.71)
p _z	a ₁ (1.75)	a'' (1.81)	a ₁ (1.77)	a'' (1.80)
s	a ₁ (0.00)	a' (0.00)	a ₁ (-0.01)	a' (-0.01)
P _x	b ₁ (0.01)	a' (0.01)	b ₁ (0.01)	a' (0.01)
p _y	b ₂ (0.00)	a' (0.02)	b ₂ (0.00)	a' (0.01)
p _z	a ₁ (0.00)	a'' (0.00)	a ₁ (0.01)	a'' (0.00)

3.2.2 Décompositions de l'énergie d'interaction :

Les énergies d'interaction ΔE_{int} , présentées au tableau 4, sont de l'ordre de -6.13 et -6.24 eV entre les fragments Cl⁻ et $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$ pour Pd, Pt respectivement, légèrement supérieures à celles de Co(CO)₄⁻ pour le palladium, (voir Tableau 2). On remarque pareillement que, les principales contributions à l'énergie des interactions orbitales proviennent principalement des composantes (a', a'') (a₁, b₂) de symétries C_s, C_{2v}, successivement. Elles dérivent surtout des donations électroniques des orbitales Py, Pz (1.70, 1.71), (1.77, 1.71) de symétries; C_{2v}, C_s pour Pd et Pt. La rétro donation est très faible pour le cas de chlore.

On remarque également d'après le Tableau 4 que, les valeurs des ΔE_{Pauli} et ΔE_{elstat} sont dans le même intervalle, quel que soit le métal et la symétrie adoptée.

Les contributions covalentes et électrostatiques sont (un tiers/ deux tiers) comparables à celles de Co(CO)₄⁻, conduit à un caractère ionique prédominant.

Tableau 4: Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments Cl^- et $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$ dans les clusters du Palladium et du Platine . Toutes les énergies sont en eV

Cluster	$[Pd_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$				$[Pt_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$			
	$[Pd_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+, Cl^-$				$[Pt_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+, Cl^-$			
Symétrie	C_{2v}		C_s		C_{2v}		C_s	
Répulsion de Pauli	5.53		5.53		5.60		5.60	
L'interaction électrostatique	-8.83 (75.7%)		-8.83 (75.6%)		-8.72 (75%)		-8.72(75%)	
Décomposition des interactions orbitaire	a ₁	-1.45			a ₁	-1.50		
	a ₂	-0.05	a'	-1.73	a ₂	-0.05	a'	-1.76
	b ₁	-0.28	a''	-1.10	b ₁	-0.26	a''	-1.12
	b ₂	-1.04			b ₂	1.07		
Interaction orbitaire totale	-2.83 (24.3%)		-2.85 (24.4%)		-2.88 (25)%		-2.88 (25)%	
Énergie de liaison	-6.13		-6.13		-6.00		-6.24	

3.3. Structures géométriques de $[M_2Mo(\mu-PH_2)(CO)_3Cp(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt)

Selon nos connaissances, les espèces $[M_2Mo(\mu-PH_2)(CO)_3Cp(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt) n'ont pas été caractérisé expérimentalement, mais leurs dimères qui sont les clusters $M_2Mo_2Cp_2(CO)_6(PR_3)_2$ ont été synthétisés [15, 17]. On reste toujours dans notre objectif ; comparant le chlore au fragment métallique $MoCp(CO)_3$; suivant les mêmes étapes précédentes.

Les calculs DFT effectués sur ces deux composés en symétrie C_s , montrent l'existence d'une structure triangulaire plane pour le cœur métallique (Figure 7) ; comparable aux clusters du chlore et de cobaltatecarbonylé.



$[Pd_2Mo(CO)_3Cp (\mu-PH_2) (PH_3)_2] C_s$

$[Pt_2Mo(CO)_3Cp (\mu-PH_2) (PH_3)_2] C_s$

Figure 7 : Géométries optimisées des clusters $[M_2 Mo(CO)_3Cp (\mu-PH_2) (PH_3)_2]$,
 (M=Pd, Pt) en symétries C_s

3.3.1. Analyse des longueurs de liaisons

Le Tableau 5, qui regroupe les principales données calculées montre que les distances des liaisons Pd-Pd et Pt-Pt ont des longueurs liaisons de 2.626 et 2.723 Å, respectivement, les distances de liaisons moyennes Pd-Mo et Pt-Mo sont de 2.905 et 2.972 Å. Les ligands (PH₃) sont coordonnés à des atomes du Pd et du Pt avec des angles Pd-Pd-P, Pt-Pt-P de 171.2, 172.2° et des distances moyennes Pd-P et Pt-P de 2.360, 2.410 Å, respectivement.

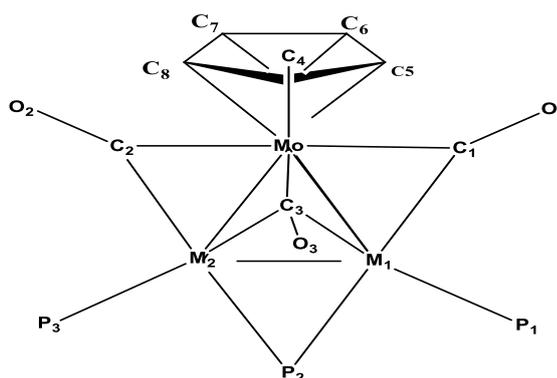


Schéma 4 : Numérotation des atomes adoptée le long de cette partie.

Tableau 5: Principales données calculées pour les clusters [M₂Mo(μ-PH₂)(CO)₃Cp(PH₃)₂],
(M = Pd, Pt.

	[Pd ₂ Mo(μ-PH ₂)(CO) ₃ Cp(PH ₃) ₂]	[Pt ₂ Mo(μ-PH ₂)(CO) ₃ Cp(PH ₃) ₂]
Symétrie	<i>C_s</i>	<i>C_s</i>
H-L gap (eV)	1.10	1.2
<i>Distance de liaison (Å)</i>		
M ₁ -M ₂	2.626	2.723
M ₁ -Mo	2.905	2.972
M ₂ -Mo	2.905	2.972
M ₁ -C ₁	2.362	2.427
M ₁ -C ₃	2.424	2.522
M ₁ -P ₁	2.337	2.390
M ₁ -P ₂	2.384	2.430
M ₂ -P ₂	2.385	2.448
M ₂ -P ₃	2.337	2.390
M ₂ -C ₂	2.362	2.427
M ₂ -C ₃	2.424	2.522
Mo-C ₁	1.996	2.001
Mo-C ₂	1.996	2.001
Mo-C ₃	2.055	2.059
Mo-C ₄	2.361	2.354
Mo-C ₅	2.370	2.364
Mo-C ₆	2.398	2.390
Mo-C ₇	2.398	2.390
Mo-C ₈	2.370	2.364
C ₁ -O ₁	1.181	1.181
C ₂ -O ₂	1.181	1.181
C ₃ -O ₃	1.180	1.177
<i>Angles (°)</i>		
C ₁ -M ₁ -M ₂	92.5	91.5
C ₁ -M ₁ -Mo	42.0	43
C ₁ -M ₁ -P ₁	96.3	96.2
P ₁ -M ₁ -M ₂	171.2	172.2
P ₁ -M ₁ -P ₂	116.1	117.4
P ₂ -M ₁ -M ₂	56.6	56.2
Mo-M ₁ -M ₂	63.1	62.7
M ₁ -Mo-M ₂	53.7	54.5
Mo- C ₁ -O ₁	161.0	159.8
M ₁ - C ₁ -O ₁	115.7	116.4

Mo-C ₁ -M ₁	83.1	83.7
Mo- C ₃ -O ₃	158.7	158.4
C ₁ -Mo-M ₁	53.8	54.3
C ₃ - Mo- C ₁	107.3	108.9
C ₃ - Mo- C ₂	107.3	108.9
C ₂ -M ₂ -P ₃	96.3	96.2
P ₃ -M ₂ -M ₁	171.2	172.2
P ₃ - M ₂ -P ₂	116.1	117.4
C ₂ -M ₂ - Mo	43.0	42.0
C ₂ -M ₂ -M ₁	53.8	54.3
P ₂ - M ₂ -M ₁	56.6	56.2
Mo-M ₂ -M ₁	63.1	62.7
M ₁ -P ₂ - M ₂	66.8	67.6
Mo-C ₂ -O ₂	161.0	159.8
M ₂ -C ₂ -O ₂	115.7	116.4
Mo- C ₂ - M ₂	83.1	83.7
C ₂ -Mo-M ₂	53.8	54.3
C ₁ -Mo-C ₂	90.4	90.9
Occupation des OF de $[Mo(CO)_3Cp]$		
HOMO-3	16 a"(1.99)	16 a"(1.97)
HOMO-2	31a'(1.93)	31a' (1.95)
HOMO-1	32a'(1.73)	32a' (1.78)
HOMO	17a"(1.44)	17a"(1.51)
LUMO	33a'(0.19)	33a'(0.18)
LUMO+1	18a"(0.08)	18a"(0.09)
LUMO+2	19a" (0.05)	19a"(0.06)
LUMO+3	34a'(0.00)	34a'(0.01)

Les ligands carbonyles C₁O₁ et C₂O₂ pontent la liaison Mo-M, tandis que le ligand C₃O₃ coiffe la face du triangle trimétallique MoM₁M₂, (voir Schéma 4 et Figure 7). Les distances Mo-CO sont toujours plus courtes que les distances M₁-CO, M₂-CO. On peut considérer ici que le ligand $[MCp(CO)_3]^-$ agit en tant que donneur de 4 électrons au fragment bimétallique du palladium ou du platine ; une situation comparable à celles rencontrée dans les cas des ligands Cl⁻ et $[Co(CO)_4]^-$

3.3.2 Décompositions de l'énergie d'Interaction :

Les données du Tableau 6, présentent les énergies d'interaction ΔE_{int} presque égales ; de l'ordre de -6.25 et de -6.20 eV entre les fragments $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^-$ et $[\text{M}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$ pour $\text{M} = \text{Pd}$ et Pt , respectivement, comparables à celles rencontrées dans les cas des clusters bimétalliques du chlore qui sont de -6.13 (Pd) et de -6.24 (Pt) eV. On remarque également que, les principales contributions à l'énergie des interactions orbitales proviennent des composantes (a' , a'') ; qui résultent essentiellement des donations électroniques de la HOMO de symétrie a'' acquérant des populations de 1.44 (Pd) et 1.51 (Pt) et de la HOMO-1 de symétrie (a') atteignant des occupations de 1.73 (Pd) et de 1.78 (Pt) vers les fragments bimétalliques du palladium et du platine, respectivement, comme montré sur le Tableau 5 et la Figure 8, tandis que les orbitales; LUMO (0.19, 0.18), LUMO+1(0.08, 0.09), LUMO+2 (0.05, 0.06) , qui correspondent à la rétrodonation.

On constate également d'après le Tableau 6 que, les valeurs de ΔE_{elstat} sont plus importantes que celles relatives à ΔE_{orb} , pour les deux métaux de ces clusters, mais les contributions covalentes sont plus importantes dans le cas du ligand $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^-$ que Cl^- . Le caractère ionique reste toujours plus important que le caractère covalent.

Tableau 6.: Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments $[Mo(CO)_3Cp]^-$ et $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$ dans les clusters du Palladium et du Platine . Toutes les énergies sont en eV

Cluster	$[Pd_2Mo(\mu-PH_2)(CO)_3Cp(PH_3)_2]$		$[Pt_2Mo(\mu-PH_2)(CO)_3Cp(PH_3)_2]$	
Fragments	$[Pd_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$, $[Mo(CO)_3Cp]^-$		$[Pt_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$, $[Mo(CO)_3Cp]^-$	
Symétrie	C _s		C _s	
Répulsion de Pauli	10.55		11.13	
L'interaction électrostatique	-11.78 (70.12%)		-12.30 (69.9%)	
Décomposition des interactions orbitaire	a'	-2.68	a'	-2.66
	a''	-2.34	a''	-2.36
Interaction orbitaire totale	-5.02 (29.88%)		-5.03 (31.12%)	
Énergie de liaison	-6.25		-6.20	

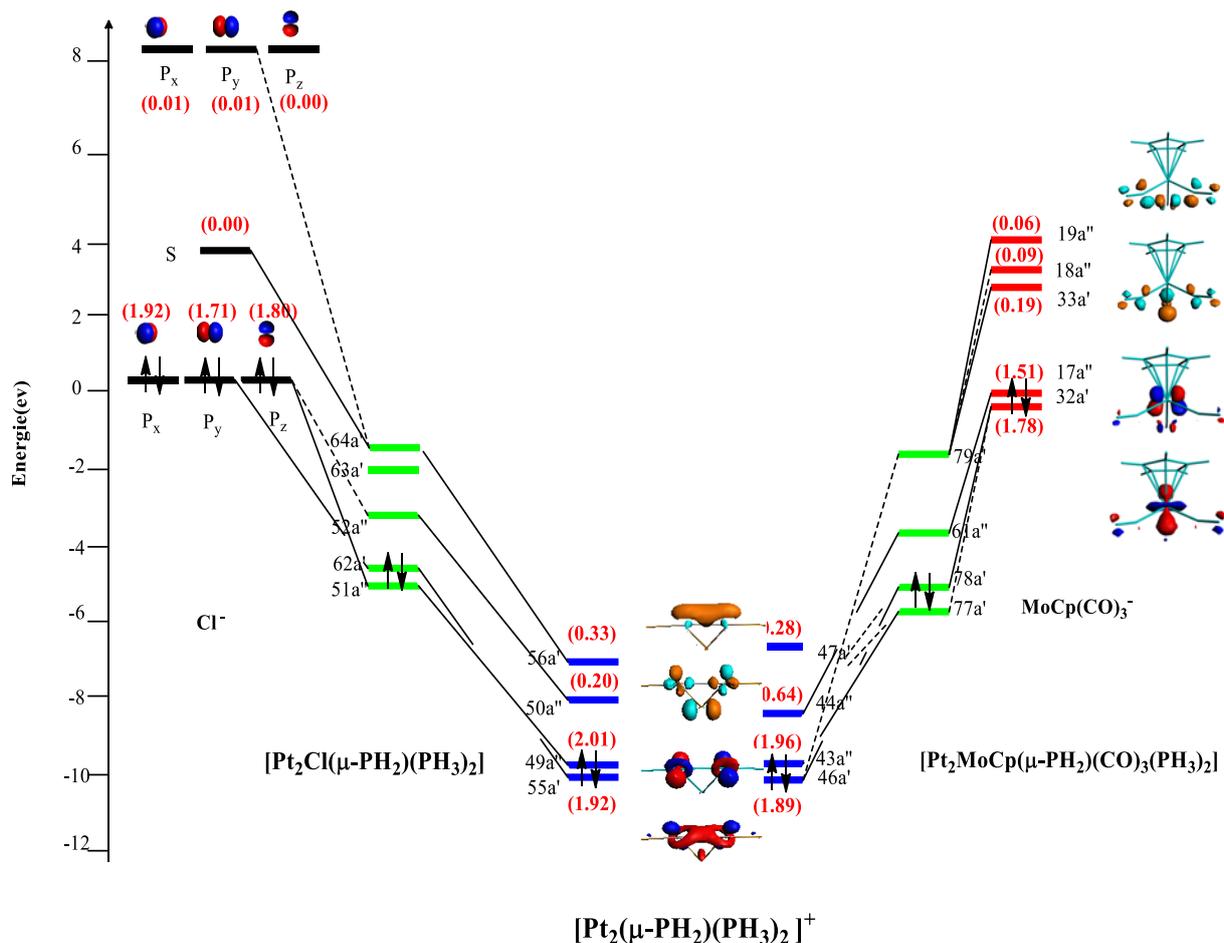


Figure 8: Diagramme des OF des clusters $[Pt_2MoCp(CO)_3(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$, $[Pt_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$

4. Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique des clusters hétéro-bimétalliques réels et hypothétiques du palladium et du platine.

Lors de cette investigation, on a montré que ces clusters étudiés sont très stables, en accord avec les écarts énergétiques HOMO/LUMO significatifs, et aux résultats théoriques obtenus qui sont comparables à ceux disponibles expérimentalement.

En plus l'approche basée sur l'analogie isolobale entre les ligands $[Co(CO)_4]^-$, Cl^- et $[MoCp(CO)_3]^-$, a montré à travers la décomposition des énergies et les occupations des OM F que les orbitales HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 sont les plus cruciales dans les interactions orbitales donnant lieu à des résultats comparables.

Les interactions décrites dans les différents clusters sont gouvernées par un tiers de caractère covalents et deux tiers de caractère ionique donnant lieu à un caractère ionique plus prononcé que le caractère covalent.

Dans ce travail, on ne peut pas généraliser ces résultats parce qu'on a traité qu'un seul modèle de cluster, il faut le compléter par d'autres exemples avec les mêmes ligands.

Références

- [1] F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 20: 389, **1966**.
- [2] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons: New York, , 5ème éd., 230, **1990**.
- [3] K. J. Wade, *Chem. Soc. Chem. Commun.* 792, **1971**.
- [4] a- D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.*, 99 :236, **1972**.
b- D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res* 17: 311, **1984**.
c- Voir aussi: Halet, J.-F.; Jaouen, G.; Mc Glinchey, M.; J.-Y Saillard, *Actualité Chimique*, 23, **1985**.
- [5] J. W. Lauher, *J. Amer. Chem. Soc.* 100: 5305, **1978**.
- [6] B. K., Teo, *Inorg. Chem.*, 24, 1627, **1985**
- [7] R. B. King, *Inorg. Chim. Acta.* 116 :125, **1986**.
- [8] (a) Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés*, les Éditions de l'École Polytechnique : Palaiseau, **2003**.
(b) T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters – A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge University Press: Cambridge, **2007**.
- [9] JP. Barbier, P. Braunstein, *Chem. La recherche, SYNOP.*, 412, **1978**
- [10] W. L. Gladfelter, Ô. L. Geoffroy'. *Adv. Organomet. Chem.*, 18, 207, **1980**
- [11] EL Muetterties, I. N. Rhodine, E. Bande, CF Brucker, WR Pretzer, *Chem. Rev.*, 79, 91, **1979**
- [12] R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, et Y. Dusausoy ; *Inorg. Chem.*, 22, 3394-3407, **1983**
- [13] R. Bender, P. Braunstein, B. Metz, and P. Lemoine ; *Organomet Chem*, 3, 381-384, **1984**
- [14] P. Braunstein, J. Fischer, D. Matt, and M. Pfeffer; *Confiture. Chem. Soc.*, 106, 410, **1984**
- [15] P. Braunstein, C. de Meric de Bellefon, S. Bouaoud, D. Grandjean, J. F. Halet, and J.Y. Saillard ; *Confiture. Chem. Soc.*, 113, 5282, **1991**
- [16] R. Bender, P. Braunstein, S. Bouaoud, D. Rouag, P. D. Harvey, S. Golhen, and L. Ouahab ; *Inorg. Chem.*, 41, 1739, **2002**
- [17] P. Croizat, N. Auvray, P. Braunstein, and R. Welter. *Inorg. Chem.*, 45, 5852, **2006**
- [18] P. Chini, L. Colli, Peraldo, M. Gazz. *Chim. Ital.*, 90, 1005, **1960**

- [19] M. Elia, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 15 1148, **1976**
- [20] R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 711-724, **1982**
- [21] T. Ziegler, A. Rauk *Theor Chem Acta* 46:1, **1977**
- [22] T. Ziegler, A. Rauk *Inorg Chem* 18:1558, **1979**
- [23] G. teVelde, F. M Bickelhaupt, S.J. A. van Gisbergen, C.Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, Ziegler, *Chemistry with ADF. J. Comput. Chem.*, 22, 931-967, **2001**
- [24] A. Zaiter, B. Zouchoune, *Struct Chem.* **2018.**
- [25] KB Lipkowitz, DB Boyd (Eds.) vol. 15. Wiley, New York, pp. 1–86, **2000**
- [26] AW Ehlers, S Dapprich, SF Vyboishchikov, G. Frenking, *Organomet. Chem.* 15: 105, **1996**
- [27] L. J. Farrugia, *Adv. Organomet. Chem.*, 31, 301, **1990**
- [28] P. Braunstein, *New J. Chem.*, 18, 51, **1994**
- [29] R. D. Adams, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; E.W.Abel, F. G.A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon: Oxford, Vol. 10, p 1, **1995**
- [30] M. J. Chetcuti, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds.; Pergamon: Oxford, Vol. 10, p 23, **1995**
- [31] L. J. Farrugia, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon: Oxford, Vol. 10, p 187, **1995**

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux rapportés dans ce manuscrit thèse ont été réalisés en méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont conduit à une meilleure description quantitative et qualitative des propriétés structurales et électroniques des complexes organométalliques ou des clusters métalliques pour différents métaux de transition.

Le deuxième chapitre traite la stabilité des composés mononucléaires sandwichs des éléments de transition d'une série de composés $M(C_{12}H_8N_2)_2$ ($M = Ti, Cr, Fe$ et Ni) et $M(L)_2(C_{12}H_8N_2)_2$ ($L = CO$ et PH_3). Les calculs ont montré que le ligand phénazine peut se lier à des métaux impliquant ses cycles C_6 ou C_4N_2 par des modes de coordination variant de η^2 à η^6 pour les complexes de type $[M(Phn)_2]$ non substitués. Les complexes substitués $[TiL_2(Phn)_2]$, $[CrL_2(Phn)_2]$ et $[FeL_2(Phn)_2]$ avec $L = CO$ ou PH_3 ont montré leur préférence où le ligand auxiliaire le plus encombré est situé à l'extérieur des deux phénazines donnant lieu respectivement des modes de coordination $\eta^{6/4}$ ou $\eta^{2/4}$. La contamination de spin calculée est négligeable vu que la valeur attendue de $\langle S^2 \rangle$ est étroitement comparable à la valeur $S(S + 1)$ pour tous les complexes à couche-ouverte.

Le troisième chapitre a traité à l'étude d'une série de composés binucléaires hypothétiques de formule générale $(L_3M)_2(C_{12}N_2H_8)$, ($M = Sc - Ni$, $L_3 = (CO)_3, (PH_3)_3, Cp^-$, et $C_{12}N_2H_8 =$ phénazine) dans leurs conformations *syn* et *anti*. Les résultats ont montré que la structure la plus basse de l'énergie dépend de la nature du métal, de l'état de spin et de la symétrie moléculaire. Cette étude a montré également que la communication électronique entre les centres métalliques dépend de leur état d'oxydation et des ligands auxiliaires. Les ligands tricarbonyle et triphosphine ont donné des résultats comparables en termes d'ordre de stabilité des isomères, de distances de liaison métal-métal et des modes de coordination. La liaison multiple métal-métal a été mise en évidence pour les complexes des métaux Sc, Ti et V , afin de compenser la déficience électronique. Les métaux riches en électrons à savoir Cr, Mn, Fe, Co et Ni préfèrent la conformation *anti* due à l'augmentation du nombre d'électrons de valence métallique. Les valeurs de densité de spin calculées pour les structures ayant des état triplet ou quintet indiquent que les électrons non appariés sont généralement localisés sur les centres métalliques. La plupart des composés étudiés devraient être assez stables pour être isolés.

La diversité structurale des complexes traités aux chapitres 2 et 3 résulte principalement de la flexibilité de la phénazine tant qu'un hydrocarbure aromatique hétéro-polycycliques, présentant un système délocalisé correspondant un à ordre de liaison formelle de 1.5.

Le quatrième chapitre a traité la structure électronique des clusters bimétalliques de formules générales $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]$ et $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$ ($M = Pd, Pt$). Ces composés ont été optimisés avec différentes symétries montrant la présence de larges écarts énergétiques HOMO-LUMO. L'analyse des interactions au moyen de la décomposition de l'énergie confirme que Cl^- et les métallo-ligands $[Co(CO)_4]^-$ et $[MoCp(CO)_3]^-$ sont des analogues isolobaux.

Le dernier chapitre a traité la structure électronique des clusters bimétalliques de formules générales $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]$ et $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$ ($M = Pd, Pt$). Ces clusters ont été optimisés avec différentes symétries montrant la présence de larges écarts énergétiques HOMO-LUMO. L'analyse des interactions au moyen de la décomposition de l'énergie confirme que Cl^- et les métallo-ligands $[Co(CO)_4]^-$ et $[MoCp(CO)_3]^-$ sont des analogues isolobaux.

ANNEXES GENERALES

Détails de calculs

Les calculs de Density functional theory (DFT) ont été réalisés sur les composés étudiés en utilisant le programme ADF (Amsterdam Density Functional) version 2014.01 [1], développé par Baerends et ses collaborateurs [2-6]. La corrélation électron a été traitée à l'intérieur de l'approximation de densité locale (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [7]. La fonctionnelle BP86 qui combine la fonction d'échange de 1988 de Becke (B) [8,9] avec la fonction de corrélation à gradient corrigé de 1986 de Perdew (P86) [10-11]. Afin de compenser l'incapacité de BP86 à décrire correctement les effets de dispersion, la méthode DFT-D de BP86-D [12] a été utilisée pour tous les calculs. La procédure d'intégration numérique appliquée aux calculs a été développée par Velde et al [6].

Les configurations électroniques de l'atome ont été décrites par une base orbitale triple- ζ de type Slater (STO) pour H 1s, C 2s et 2p, N 2s et 2p augmentée d'une polarisation 3d single- ζ pour les atomes de C et N et avec une polarisation single- ζ pour les atomes H. Un ensemble de base STO triple- ζ a été utilisé pour les métaux de transition de première ligne 3d et 4s, pour Pd 4d et 5s augmenté d'une fonction de polarisation single- ζ 4p pour la première rangée. Une approximation de noyau congelé a été minée pour traiter les carottes de noyau jusqu'à 1 s pour C, N, et 3p pour les métaux de transition de première ligne [2-6]. Des optimisations géométriques complètes ont été effectuées à l'aide de la méthode de gradient analytique mise en œuvre par Vers luis et Ziegler [13]. Des calculs sans restriction de spin ont été exécutés pour tous les systèmes à couche ouverte.

Des calculs de fréquence [14, 15], ont été procédés sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont au minimum local. La représentation des orbitales moléculaires et des structures moléculaires a été faite en utilisant ADF-GUI [1] et MOLEKEL 4.1 [16], respectivement. Les indices de la liaison de Wiberg (WBI) basés sur le NAO [17] sont obtenus à partir des calculs NBO mis en œuvre dans le programme NBO 6.0 en utilisant tous les ensembles de bases d'électrons [18].

Utilisant un ensemble de base triple- ζ STO pour les métaux de transition de première ligne 3d et 4s, pour Pd 4d et 5s augmentée par une fonction polarisée single- ζ 4p pour la première rangée. Une approximation du noyau congelé a été utilisée pour traiter les cœurs de cellules jusqu'à 1 s pour C, N et 3p pour les métaux de transition de la première rangée [2-6]. Des optimisations géométriques complètes ont été accomplies à l'aide de la méthode de gradient

analytique mise en œuvre par Vers lui et Ziegler [13]. Des calculs sans restriction de spin ont été faits pour tous les systèmes à couche ouverte. Des calculs de fréquence [14, 15] ont été complétés sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont au minimum local. La représentation des orbitales moléculaires et des structures moléculaires a été faite en utilisant ADF-GUI [1] et MOLEKEL 4.1 [16], respectivement. Les indices de liaison de Wiberg (WBI) basés sur le NAO [19] sont obtenus à partir des calculs NBO mis en œuvre dans le programme NBO 6.0 en utilisant tous les ensembles de bases d'électrons [18, 19].

Références

- [1] SCM ADF2014.01, *theoretical chemistry*. Vrije Universiteit, Amsterdam
- [2] EJ. Baerends, DE. Ellis, P Ros, *Chem Phys.* 2:41, **1973**.
- [3] G te Velde, EJ. Baerends, *J Comput Phys.* 99:84, **1992**.
- [4] C. Fonseca Guerra, JG. Snijders, G. te Velde, EJ. Baerends, *Theo Chim Acc.* 99:391, **1998**.
- [5] FM. Bickelhaupt, EJ. Baerends, *Rev Comput Chem.* 15:1, **2000**.
- [6] G .te Velde, FM. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, SJA. van Gisbergen, EJ. Baerends, JG. Snijders, T. Ziegler, *J Comput Chem.* 22:931, **2001**.
- [7] SD. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can J Chem.* 58:1200, **1990**.
- [8] AD Becke, *J Chem Phys.* 84:4524, **1986**.
- [9] AD. Becke, *Phys Rev A.* 38:3098, **1988**.
- [10] JP. Perdew, *Phys Rev B.* 33:8822, **1986**.
- [11] JP. Perdew, *Phys Rev B,* 34:7406, **1986**.
- [12] S. Grimme, *J Comput Chem,* 27 :1787, **2006**.
- [13] L. Versluis, T. Ziegler, *J Chem Phys.* 88:322, **1988**.
- [14] L. Fan, T. Ziegler, *J Chem Phys.* 96:9005, **1992**.
- [15] L. Fan, T. Ziegler, *J Phys Chem.* 96:6937, **1992**.
- [16] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing CSCS, Switzerland, **2000–2001**,
<http://www.cscs.ch/molekel/>
- [17] KB. Wiberg, *Tetrahedron.*24:1083, **1968**.
- [18] F. Weinhold, CR. Landis, Valency and bonding: a natural bond order donor acceptor perspective. Cambridge University Press, Cambridge, **2005**
- [19] ED. Glendening, JK. Badenhoop, A. EReed, JE. Carpenter, JA. Bohmann, CM. Morales, CR. Landis, F. Weinhold, 2013 NBO 6.0.; *Theoretical chemistry institute*. University of Wisconsin, Madison Available at: www.chem.wisc.edu/_nbo6. Accessed 1 Feb **2013**

Tableau S1: Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les distances moyennes M-C (Å °), les distances moyennes M-N (Å °), les espérances de spin $\langle S^2 \rangle$, les densités et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Ti}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$

Composé	[Ti(Phz) ₂]								[Ti(CO) ₂ (Phz) ₂]								[Ti(PH ₃) ₂ (Phz) ₂]							
	C _{2v}		C ₂		C _{2h}		D _{2h}		C _s (a)		C _s (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')		C _s (a)		C _s (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')	
Symétrie	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
Etat de spin																								
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.14	-	0.91	-	0.14	-	0.08	-	0.82	-	0.71	-	0.54	-	0.44	-	0.94	-	0.28	0.77	-	0.64	-	
Energie relative (kcal/mol)	12.5	3.4	6.6	0.0	10.5	0.9	13.3	5.3	0.13	12.3	2.0	9.9	0.0	7.6	2.9	5.8	6.7	18.4	56.0	0.0	10.1	1.1	9.4	
Ti-C(1)	2.331	2.387	2.359	2.360	2.342	2.392	-	-	2.485	2.556	2.517	2.508	2.437	2.516	2.500	2.488	2.366	2.479	2.651	2.428	2.599	2.466	2.556	
Ti-C(2)	2.283	2.401	2.423	2.375	2.290	2.388	-	-	2.427	2.418	2.358	2.410	2.432	2.417	2.412	2.377	2.411	2.397	2.406	2.432	2.463	2.440	2.459	
Ti-C(3)	2.283	2.401	2.411	2.375	2.290	2.388	-	-	2.427	2.418	2.358	2.410	2.411	2.496	2.389	2.417	2.411	2.397	2.406	2.393	2.466	2.402	2.417	
Ti-C(4)	2.331	2.387	2.345	2.392	2.342	2.392	-	-	2.485	2.556	2.517	2.508	2.378	2.684	2.450	2.564	2.366	2.479	2.651	2.354	2.562	2.399	2.496	
Ti-C(5)	2.380	2.437	2.426	2.477	2.383	2.474	2.302	2.395	2.941	3.023	2.971	2.835	2.644	3.011	2.908	2.901	2.857	3.023	3.235	2.632	2.830	2.746	2.783	
Ti-C(6)	2.380	2.437	2.425	2.444	2.383	2.474	2.302	2.395	2.941	3.023	2.971	2.835	2.644	2.903	2.956	2.903	2.857	3.023	3.235	2.673	2.871	2.792	2.819	
Ti-C'(1)	2.331	2.387	2.345	2.392	2.342	2.392	-	-	2.470	2.612	2.517	2.508	2.431	2.509	2.392	2.521	2.412	2.576	2.380	2.388	2.411	2.417	2.497	
Ti-C'(2)	2.283	2.401	2.411	2.375	2.383	2.474	-	-	2.430	2.450	2.358	2.410	2.380	2.413	2.364	2.396	2.398	2.420	2.436	2.363	2.366	2.367	2.416	
Ti-C'(3)	2.283	2.401	2.423	2.375	2.383	2.474	-	-	2.430	2.450	2.358	2.410	2.398	2.412	2.379	2.393	2.398	2.420	2.436	2.376	2.381	2.380	2.411	
Ti-C'(4)	2.331	2.387	2.359	2.360	2.342	2.392	-	-	2.470	2.612	2.517	2.508	2.480	2.486	2.451	2.527	2.412	2.576	2.380	2.416	2.431	2.438	2.510	
Ti-C'(5)	2.380	2.437	2.425	2.444	2.290	2.388	2.302	2.395	2.921	3.007	2.971	2.835	3.021	2.837	2.798	2.948	2.982	3.090	2.415	3.014	2.928	2.809	2.839	
Ti-C'(6)	2.380	2.437	2.426	2.477	2.290	2.388	2.302	2.395	2.921	3.007	2.971	2.835	2.983	2.840	2.780	2.945	2.982	3.090	2.415	2.988	2.920	2.800	2.802	
Ti-C(7)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-C(8)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N(1)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N(2)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-C'(7)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-C'(8)	-	-	-	-	-	-	2.302	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N'(1)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-N'(2)	-	-	-	-	-	-	2.253	2.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
S ²	0.0	2.04	0.0	2.02	0.0	2.04	0.0	2.00	0.0	2.00	0.0	2.00	0.0	2.00	0.0	2.00	0.0	2.00	0.0	0.0	2.01	0.0	2.01	
Frequencies	34.8	46.8	36.6	10.3	25.7	37.5	80.8i	48.5	4.3i	26.9i	28.5	23.6	2.1i	10.2	749.2i	6.2i	16.0i	41.7i	99.9i	16.5	14.6		6.2i	
d	3.956	4.081	-	-	-	-	3.782	4.081	4.515	3.979	7.511	7.410	-	-	-	-	4.138		6.069	-	-	-	-	

Tableau S2: Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les distances moyennes M-C (Å), les distances moyennes M-N (Å), les espérances de spin $\langle S^2 \rangle$, les densités et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$

Composé	[Cr(Phz) ₂]								[Cr(CO) ₂ (Phz) ₂]								[Cr(PH ₃) ₂ (Phz) ₂]			
	C _{2v}		C ₂		C _{2h}		D _{2h}		C _s (a)	C _s (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')		C _s (a)	C ₁ (a)		C ₁ (a')	
Etat de spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.16	-	0.52	-	0.20	-	0.25	-	0.82	1.60	-	0.53	-	1.09	-	1.22	0.12	-	1.12	-
Energie relative (kcal/mol)	4.0	0.0	1.5	1.1	3.6	4.8	28.5	23.1	51.7	3.9	16.0	0.7	8.1	0.0	7.0	8.0	2.4	0.0	4.2	0.6
Cr-C(1)	2.205	2.219	2.208	2.249	2.209	2.242	-	-	2.404	2.374	2.669	2.266	2.253	2.314	3.689	2.405	2.575	2.229	2.316	3.665
Cr-C(2)	2.172	2.156	2.185	2.204	2.191	2.257	-	-	3.108	2.234	2.394	2.346	2.368	2.139	3.230	2.232	2.326	2.269	2.219	3.124
Cr-C(3)	2.172	2.156	2.172	2.147	2.191	2.257	-	-	3.108	2.234	2.394	3.235	3.296	2.346	2.415	2.232	2.217	3.052	2.243	2.309
Cr-C(4)	2.205	2.219	2.217	2.174	2.209	2.242	-	-	2.404	2.374	2.669	3.811	3.877	2.693	2.245	2.405	2.317	3.559	2.411	2.276
Cr-C(5)	2.275	2.390	2.283	2.399	2.266	2.348	2.213	2.243	2.349	2.980	3.070	3.786	3.754	3.082	2.936	3.117	2.933	3.526	2.987	3.077
Cr-C(6)	2.275	2.390	2.271	2.379	2.266	2.348	2.213	2.243	2.349	2.980	3.070	3.165	3.037	2.984	3.544	3.117	3.047	3.020	2.966	3.617
Cr-C'(1)	2.205	2.219	2.217	2.174	2.209	2.242	-	-	2.536	2.374	2.669	2.331	2.465	2.316	2.310	2.394	2.389	2.238	2.390	2.266
Cr-C'(2)	2.172	2.156	2.172	2.147	2.666	2.348	-	-	3.185	2.234	2.394	2.262	3.515	2.242	2.232	2.235	2.239	2.185	2.245	2.218
Cr-C'(3)	2.172	2.156	2.185	2.204	2.666	2.348	-	-	3.185	2.234	2.394	2.238	4.201	3.087	2.274	2.235	2.231	2.208	2.253	2.261
Cr-C'(4)	2.205	2.219	2.208	2.249	2.209	2.242	-	-	2.536	2.374	2.669	2.321	4.135	3.727	2.409	2.394	2.385	2.307	2.426	2.323
Cr-C'(5)	2.275	2.390	2.271	2.379	2.191	2.257	2.213	2.243	2.406	2.980	3.070	2.557	3.340	3.761	2.811	3.113	3.037	2.951	3.050	2.663
Cr-C'(6)	2.275	2.390	2.283	2.399	2.191	2.257	2.213	2.243	2.406	2.980	3.070	2.544	2.281	3.182	2.758	3.113	3.017	2.910	3.026	2.640
Cr-C(7)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-C(8)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N(1)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N(2)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-C'(7)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-C'(8)	-	-	-	-	-	-	2.213	2.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N'(1)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr-N'(2)	-	-	-	-	-	-	2.227	2.156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S ²	0.0	2.08	0.0	2.10	0.0	2.03	0.0	2.01	0.0	0.0	2.12	0.0	2.05	0.0	2.06	0.0	0.0	2.14	0.0	2.14
Frequencies	48.7	47.9	33.7	17.9	72.5	39.7	104.9	48.5		23.6	168.7i	43.5i	10.9i	22.4i	8.8i	49.1i	10.0	12.2	21.7i	20.8i
d	4.052	4.015	-	-	-	-	3.569	3.722	3.631	8.546	7.880	-	-	-	-	3.972	-	-	-	-

Tableau S3: Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les distances moyennes M-C (Å), les distances moyennes M-N (Å), les espérances de spin $\langle S^2 \rangle$, les densités et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Fe}(\text{Phz})_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phz})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phz})_2]$

Composé	[Fe(Phz) ₂]								[Fe(CO) ₂ (Phz) ₂]			[Fe(PH ₃) ₂ (Phz) ₂]			
	C _{2v}		C ₂		C _{2h}		D _{2h}		C ₁ (a)	C ₁ (a')		C ₁ (a)		C ₁ (a')	
Etat de spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.95	-	0.25	-	0.40	-	0.30	-	1.40	1.35	-	1.48	-	1.17	-
Energie relative (kcal/mol)	0.0	18.7	11.3	6.0	4.5	8.6	59.0	39.4	13.5	0.0	4.0	0.0	3.3	4.8	4.0
Fe-C(1)	2.143	2.301	2.265	2.231	2.150	2.160	-	-	2.394	3.769	3.652	2.226	2.154	3.751	3.527
Fe-C(2)	2.080	2.187	2.142	2.136	2.099	2.106	-	-	2.540	3.212	3.102	2.278	2.231	3.156	2.950
Fe-C(3)	2.080	2.187	2.047	2.136	2.099	2.106	-	-	3.390	2.373	2.291	3.200	3.103	2.255	2.161
Fe-C(4)	2.143	2.301	2.078	2.181	2.150	2.160	-	-	3.910	2.311	2.212	3.838	3.718	2.200	2.174
Fe-C(5)	2.506	2.415	2.343	2.446	2.401	2.474	2.275	2.323	3.785	3.115	3.017	3.819	3.720	3.058	2.991
Fe-C(6)	2.506	2.415	2.384	2.471	2.401	2.474	2.275	2.323	3.125	3.727	3.618	3.120	3.044	3.705	3.554
Fe-C'(1)	2.143	2.301	2.078	2.181	2.150	2.160	-	-	3.072	2.212	3.653	2.219	2.162	2.217	2.306
Fe-C'(2)	2.080	2.187	2.047	2.136	2.401	2.474	-	-	3.810	2.134	3.045	2.065	2.243	2.121	2.159
Fe-C'(3)	2.080	2.187	2.142	2.136	2.401	2.474	-	-	3.845	2.167	2.241	2.079	3.085	2.129	2.880
Fe-C'(4)	2.143	2.301	2.265	2.231	2.150	2.160	-	-	3.145	2.290	2.320	2.232	3.686	2.240	3.513
Fe-C'(5)	2.506	2.415	2.384	2.471	2.099	2.106	2.275	2.323	2.128	2.827	3.103	2.946	3.700	2.792	3.615
Fe-C'(6)	2.506	2.415	2.343	2.446	2.099	2.106	2.275	2.323	2.082	2.797	3.659	2.932	3.034	2.788	3.111
Fe-C(7)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-C(8)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N(1)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N(2)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
Fe-C'(7)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-C'(8)	-	-	-	-	-	-	2.275	2.323	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N'(1)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
Fe-N'(2)	-	-	-	-	-	-	2.180	2.350	-	-	-	-	-	-	-
S ²	0.0	2.17	0.0	2.04	0.0	2.01	0.0	2.27	0.0	0.0	2.05	0.0	2.11	0.0	2.17
Frequencies	39.2	196.9i	33.6	13.4	143.8i	34.7i	553.7i	97.2i	17.8	22.6i	10.4i	11.2	8.2	7.8i	12.4
d	4.362	4.116	-	-	-	-	3.856	3.858	-	-	-	-	-	-	-

Tableau S4: Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les distances moyennes M-C (Å), les distances moyennes M-N (Å), les espérances de spin $\langle S^2 \rangle$, les densités et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[[\text{Ni}(\text{Phz})_2]$

Composé	[Ni(Phz) ₂]									
	C _{2v}		C _s (C _{2v})		C ₂	C _{2h}		C _s (C _{2h})		
Symétrie										
Etat de spin	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=1	S=0	S=1	
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.73	-	0.72	-	1.48	0.02	-	0.41	-	
Énergie relative (kcal/mol)	8.4	17.1	9.1	17.3	0.0	22.6	15.9	10.0	12.4	
Ni-C(1)	2.570	2.348	2.540	2.347	2.364	2.377	2.333	2.681	2.369	
Ni-C(2)	2.080	2.135	2.080	2.147	2.108	2.283	2.136	2.071	2.111	
Ni-C(3)	2.080	2.135	2.080	2.147	2.096	2.283	2.136	2.074	2.110	
Ni-C(4)	2.570	2.348	2.540	2.347	2.108	2.377	2.333	2.684	2.362	
Ni-C(5)	3.024	2.731	2.970	2.724	2.724	2.3832.	2.636	3.145	2.779	
Ni-C(6)	3.024	2.731	2.970	2.724	2.751	383	2.636	3.145	2.783	
Ni-C(7)	2.570	2.348	2.608	2.350	2.108	2.377	2.333	2.280	2.352	
Ni-C'(1)	2.080	2.135	2.078	2.135	2.096	2.383	2.636	2.382	2.751	
Ni-C'(2)	2.080	2.135	2.078	2.135	2.108	2.383	2.636	2.390	2.744	
Ni-C'(3)	2.570	2.348	2.608	2.350	2.364	2.377	2.333	2.295	2.336	
Ni-C'(4)	3.024	2.731	3.071	2.746	2.751	2.283	2.136	2.204	2.101	
Ni-C'(5)	3.024	2.731	3.071	2.746	2.724	2.283	2.136	2.196	2.110	
Ni-C'(6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-C(7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-C(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-N(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-N(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-C'(7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-C'(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-N'(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-N'(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
S ²	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	0.00	2.00	0.00	2.00	
Fréquences		20.5	58.5i	12.3	27.9		19.3i	65.5i	16.1i	
d	4.563	4.267	4.709	4.304	-	-	-	-	-	

Tableau S1: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(\text{PH}_3)_3\text{M}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	$[(\text{PH}_3)_3\text{Sc}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$				$[(\text{PH}_3)_3\text{Ti}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$				$[(\text{PH}_3)_3\text{V}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$		
	Syn-(Sc(a).S) (C _s) S = 0	Syn-(Sc(a).T) (C _s) S = 1	Anti-(Sc(a).S) (C _s) S = 0	Anti-(Sc(a).T) (C _s) S = 1	Syn-(Ti(a).S) (C _s) S = 0	Syn-(Ti(a).T) (C _s) S = 1	Anti-(Ti(a).S) (C _s) S=0	Anti-(Ti(a).T) (C _s) S=1	Syn-(V(a).T) (C _s) S = 0	Syn-(V(b).T) (C _{2v}) S = 1	Anti-(V(a).T) (C _s) S=1
HOMO-LUMO	0,826	-	0,525	-	0.63	-	0.31	-	-	-	-
Energie relative entre les isomères	0.0	4.6	2.75	3.94	2.84	5.35	4.37	0.0	8.49	6.4	0.0
M ₁ -C ₁	2.540	2.674	2.452	2.549	2.430	2.515	2.305	2.389	2.048	2.478	2.378
M ₁ -C ₂	2.540	2.674	2.452	2.549	2.430	2.515	2.305	2.389	2.048	2.478	2.378
M ₁ -C ₃	2.509	2.569	2.388	2.377	2.320	2.387	2.261	2.287	2.990	2.317	2.259
M ₁ -C ₄	2.432	2.472	2.389	2.462	2.347	2.336	2.319	2.323	2.242	2.246	2.261
M ₁ -C ₅	2.432	2.472	2.389	2.462	2.347	2.336	2.319	2.323	2.242	2.246	2.261
M ₁ -C ₆	2.509	2.569	2.388	2.377	2.320	2.387	2.261	2.287	2.990	2.317	2.259
M ₂ -C ₁	2.538	2.531	2.304	2.369	2.381	2.489	2.225	2.280	2.637		
M ₂ -C ₂	2.538	2.531	2.304	2.369	2.381	2.489	2.225	2.280	2.637		
M ₂ -N ₁	2.256	2.273	2.261	2.257	2.157	2.251	2.161	2.219	2.187		
M ₂ -N ₂	2.256	2.273	2.261	2.257	2.157	2.251	2.161	2.219	2.187		
M ₂ -C ₇	2.2.468	2.461	2.508	2.522	2.373	2.361	2.402	2.409	2.260	2.478	2.378
M ₂ -C ₈	2.2.468	2.461	2.508	2.522	2.373	2.361	2.402	2.409	2.260	2.478	2.378
M ₂ -C ₉										2.317	2.259
M ₂ -C ₁₀										2.246	2.261
M ₂ -C ₁₁										2.246	2.261
M ₂ -C ₁₂										2.317	2.259
M-M	3.193	3.217			3.110	3.234			3.533		
WBI					1.045	0.666					

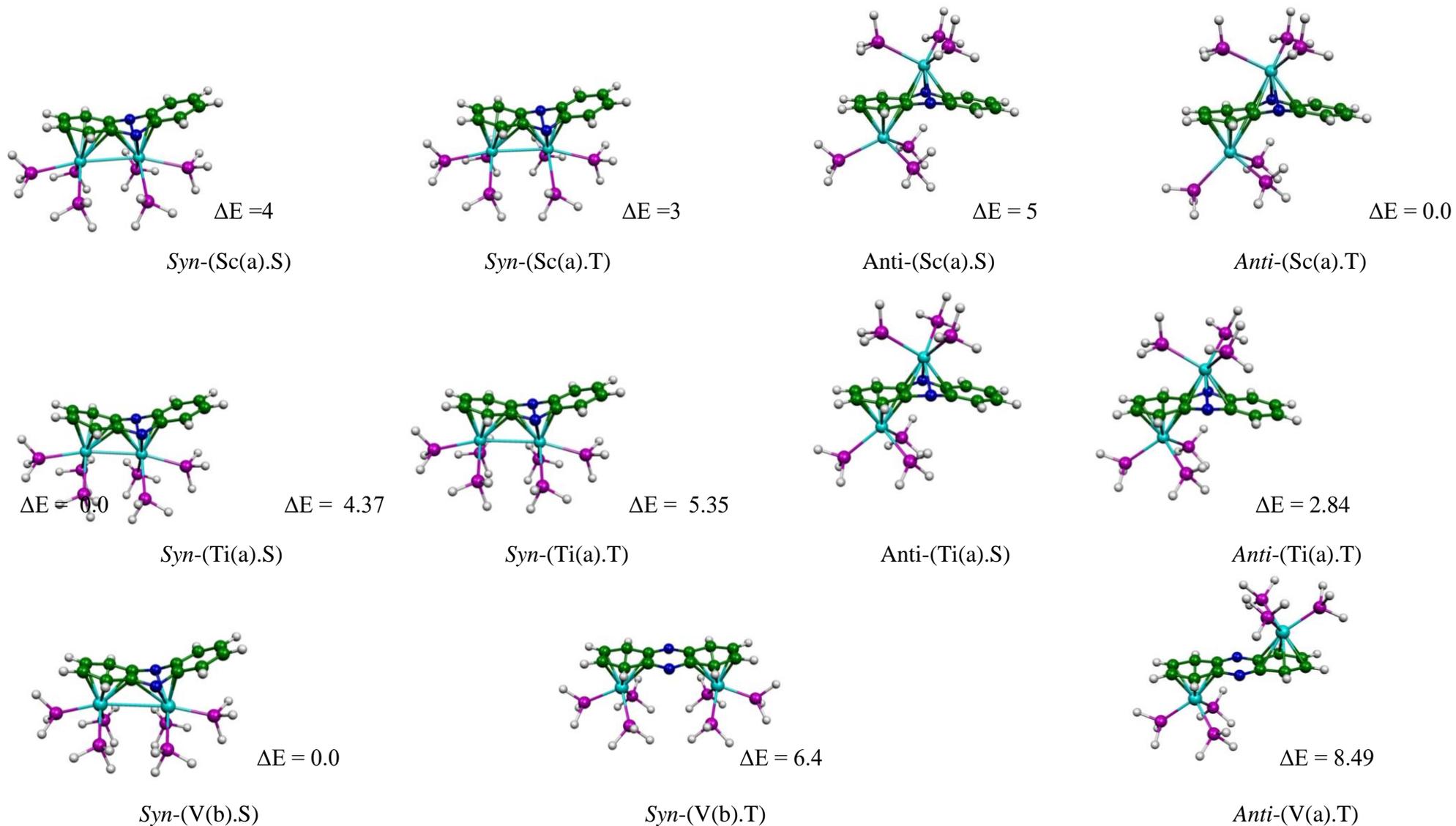


Figure S1 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{PH}_3)_3\text{M}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$)

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau S2: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(\text{PH}_3)_3\text{M}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	$[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$				$[(\text{PH}_3)_3\text{Mn}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phz})$		
	Syn-(Cr(b).S) (C_{2v}) S = 0	Syn-(Cr(b).T) (C_{2v}) S = 1	Anti-(Cr(b).S) (C_{2h}) S = 1	Anti-(Cr(b).T) (C_{2h}) S = 1	Anti-(Mn(a).S) (C_s) S=0	Syn-(Mn(b).S) (C_{2v}) S = 0	Anti-(Mn(b).S) (C_{2h}) S = 0
HOMO-LUMO	0.65	-	0.71	-	1.47	1.55	1.43
Energie relative entre les isomères	3.3	13.2	0.0	12.9	17.2	0.7	0.0
M ₁ -C ₁	2.424	2.494	2.382	2.470			
M ₁ -C ₂	2.424	2.494	2.382	2.470			
M ₁ -C ₃	2.209	2.279	2.215	2.282	2.202	2.199	2.195
M ₁ -C ₄	2.183	2.199	2.192	2.202	2.242	2.136	2.138
M ₁ -C ₅	2.183	2.199	2.192	2.202	2.202	2.136	2.138
M ₁ -C ₆	2.209	2.279	2.215	2.282	2.242	2.199	2.195
M ₂ -C ₁							
M ₂ -C ₂							
M ₂ -N ₁					2.216		
M ₂ -N ₂					2.216		
M ₂ -C ₇	2.424	2.494	2.382	2.470	2.149		
M ₂ -C ₈	2.424	2.494	2.382	2.470	2.149		
M ₂ -C ₉	2.209	2.279	2.215	2.282		2.199	2.195
M ₂ -C ₁₀	2.183	2.199	2.192	2.202		2.136	2.138
M ₂ -C ₁₁	2.183	2.199	2.192	2.202		2.136	2.138
M ₂ -C ₁₂	2.209	2.279	2.215	2.282		2.199	2.195

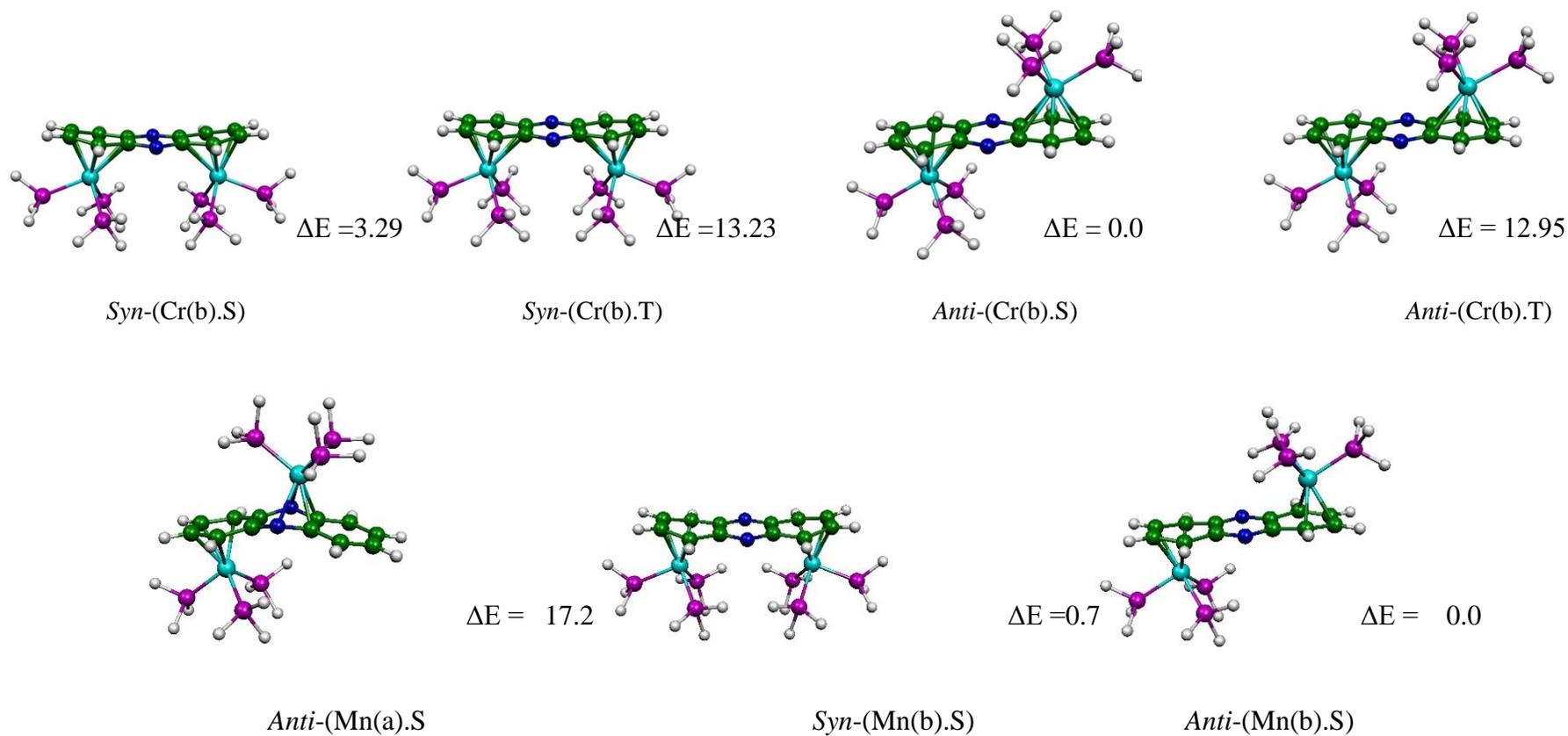


Figure S2: Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{PH}_3)_3\text{M}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$)

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

Tableau S3: Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(\text{PH}_3)_3\text{M}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet

Groupe de symétrie et état de spin	$[(\text{PH}_3)_3\text{Fe}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phz})$				$[(\text{PH}_3)_3\text{Co}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phz})$			
	Syn-(Fe(b).S) (C_{2v}) S = 0	Syn-(Fe(b).T) (C_{2v}) S = 1	Anti-(Fe(b).S) (C_{2h}) S = 0	Anti-(Fe(b).T) (C_{2h}) S = 1	Syn-(Co(b).S) (C_{2v}) S = 0	Syn-(Co(b).T) (C_{2v}) S = 1	Anti-(Co(b).S) (C_{2h}) S = 0	Anti-(Co(b).T) (C_{2h}) S = 1
HOMO-LUMO	0,88	-	0,86	-	0.3	-	-	-
Energie relative entre les isomères	0.31	0.81	0.0	0.3	2.81	(η^2, η^2) 0.0	2.1	1.14
M ₁ -C ₁								
M ₁ -C ₂								
M ₁ -C ₃	2.195	2.350	2.195	2.351	2.627	2.764	2.623	2.634
M ₁ -C ₄	2.075	2.127	2.078	2.131	2.122	2.175	2.125	2.215
M ₁ -C ₅	2.075	2.127	2.078	2.131	2.122	2.175	2.125	2.215
M ₁ -C ₆	2.195	2.350	2.195	2.351	2.627	2.764	2.623	2.634
M ₂ -C ₁								
M ₂ -C ₂								
M ₂ -N ₁								
M ₂ -N ₂								
M ₂ -C ₇								
M ₂ -C ₈								
M ₂ -C ₉	2.195	2.350	2.195	2.351	2.627	2.764	2.623	2.634
M ₂ -C ₁₀	2.075	2.127	2.078	2.131	2.122	2.175	2.125	2.215
M ₂ -C ₁₁	2.075	2.127	2.078	2.131	2.122	2.175	2.125	2.215
M ₂ -C ₁₂	2.195	2.350	2.195	2.351	2.627	2.764	2.623	2.634

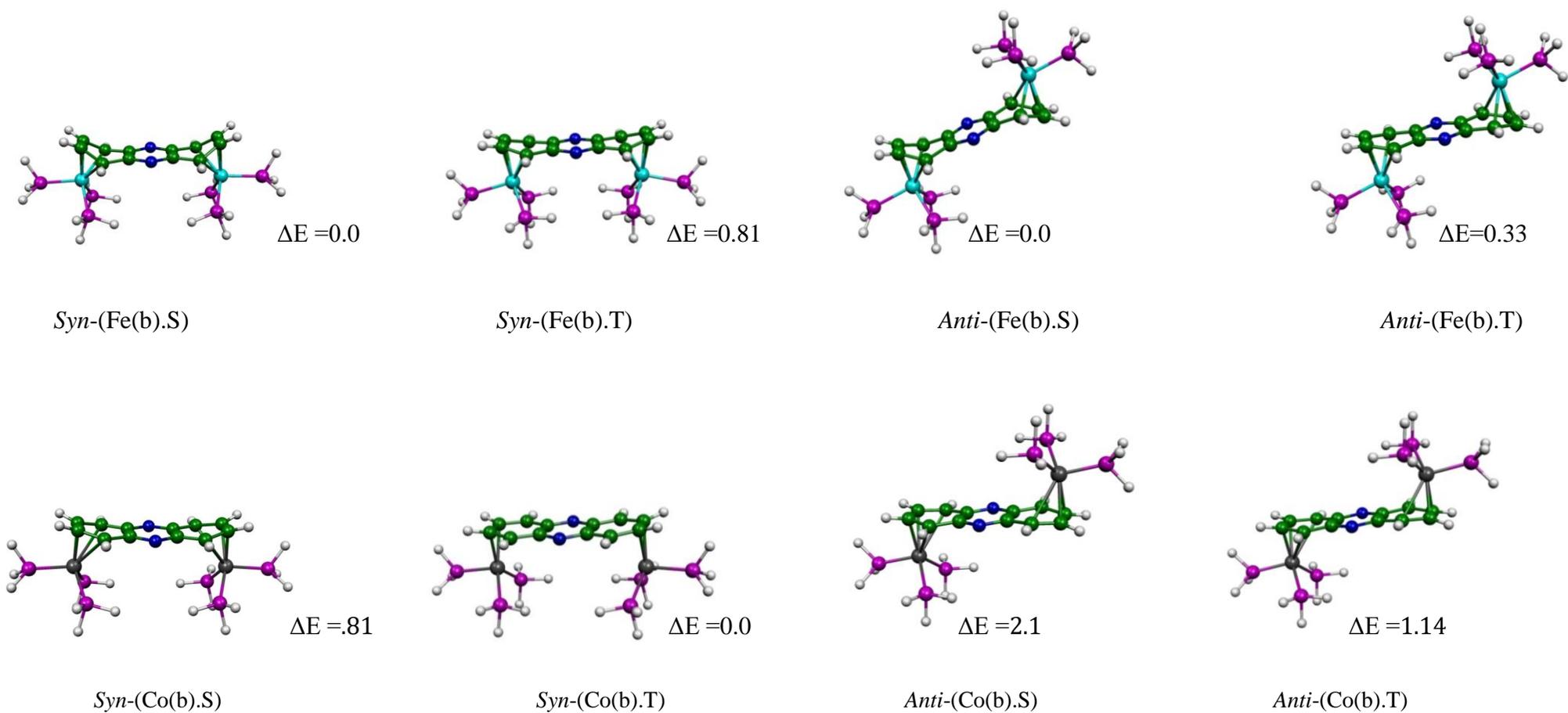


Figure S3 : Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{PH}_3)_3\text{M}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)

Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

Théories et méthodes de calculs utilisées

Figure 1	Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».	21
Figure 2	Diagramme d'interaction orbitalaire simplifiée pour un complexe ML_n à 18 électrons	23

CHAPITRE II

La chimie de coordination de ligand phénazine dans les complexes métalliques mononucléaires substitués et non substitués: étude DFT

Figure 1	Configurations C_{2v} , C_{2h} , C_2 et D_{2h} obtenues pour les complexes $[M(Phn)_2]$, $M = Ti, Cr, Fe$ et Ni	27
Figure 2	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[Ti(Phn)_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	29
Figure 3	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[Ni(Phn)_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	31
Figure 4	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[Ti(CO)_2(Phn)_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	34
Figure 5	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[Ti(PH_3)_2(Phn)_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	35
Figure 6	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[Cr(Phn)_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	39

Figure 7	Voir référence [10] du Chapitre II	37
Figure 8	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	41
Figure 9	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	43
Figure 10	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	44
Figure 11	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	45
Figure 12	Structures optimisées des différents isomères des complexes $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	47

CHAPITRE III

Etude théorique de diversité structurale des complexes homobinucléaires de métaux de transition du ligand phénazine

Figure 1	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ (M = Sc, Ti, V)	53
Figure 2	Diagramme d'OM(s) des complexes $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ (M = Sc, Ti, V)	56
Figure 3	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[\text{CpM}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ (M = Sc, Ti, V). Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	57
Figure 4	Diagramme d'OM(s) des complexes $[\text{CpM}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$ (M = Sc, Ti, V)	59
Figure 5	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$, $[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phn})$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	64

Figure 6	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[\text{CpCr}]_2$ (η^6, η^6 (Phn)), Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	66
Figure 7	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[\text{CpCo}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phn})$, $[\text{CpFe}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phn})$, $[\text{CpFe}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phn})$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	69
Figure 8	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2$ (Phn), $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$, les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	71
Figure 9	Géométries optimisées des différents isomères des complexes $[\text{CpNi}]_2(\text{Phn})$ Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	74

CHAPITRE IV

Structure électronique et analogie isolobale dans les clusters bimétalliques de formules: $[\text{M}_2\text{Co}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$, $[\text{M}_2\text{Cl}(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]$ et $[\text{M}_2\text{Mo}(\mu\text{-PH}_2)\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2]$: $\text{M}(\text{Pd}, \text{Pt})$

Figure 1	Quelques entités ayant un jeu similaire d'orbitales frontières (E : élément du groupe principal ; M : métal de transition). Dans tous les cas, le jeu d'OMF (qui est encadré) contient le même nombre d'électrons (compris entre 0 et 6). [Dans notre cas ; E=Cl, M=Co, L=CO]	81
Figure 2	Géométries optimisées des clusters $[\text{M}_2\text{Co}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$, (M=Pd, Pt) en symétries C_s, C_{2v} ; Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.	84
Figure 3	Contribution de la HOMO et la LUMO des clusters $[\text{M}_2\text{Co}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$, (M=Pd, Pt) en symétrie C_s, C_{2v}	85
Figure 4	Diagramme des OM(s) du cluster $[\text{Pt}_2\text{Co}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$	90
Figure 5	Géométries optimisées des clusters $[\text{M}_2\text{Cl}(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]$, (M=Pd, Pt) en symétries C_s, C_{2v}	92

Figure 6	Contribution et architecture de la HOMO et de la LUMO des clusters [Pd ₂ Co(μ-PH ₂)(CO) ₄ (PH ₃) ₂], [Pt ₂ Cl(μ-PH ₂)(PH ₃) ₂], en symétrie C _{2v}	93
Figure 7	Géométries optimisées des clusters [M ₂ Mo(CO) ₃ Cp (μ-PH ₂) (PH ₃) ₂], (M=Pd, Pt) en symétries C _s	97
Figure 8	Diagramme des OFs des clusters [Pt ₂ MoCp(CO) ₃ (μ-PH ₂) (PH ₃) ₂], [Pt ₂ Cl(μ-PH ₂)(PH ₃) ₂	101

LISTES DES SCHEMAS

CHAPITRE III

Etude théorique de diversité structurale des complexes homobinucléaires de métaux de transition du ligand phénazine

Schéma 1	Configurations (a) et (b) rencontrées dans les complexes [(ML ₃) ₂ (Phn)], (L ₃ = Cp ⁻ , (CO) ₃ et PH ₃)	50
Schéma 2	Les six OM (s) métalliques liantes et anti liantes composant le bloc d	58

CHAPITRE IV

Structure électronique et analogie isolobale dans les clusters bimétalliques de formules: [M₂Co(μ-PH₂)(CO)₄(PH₃)₂], [M₂Cl(μ- PH₂)(PH₃)₂] et [M₂Mo(μ-PH₂)(CO)₃Cp(PH₃)₂] : M(Pd, Pt)

Schéma 1	Clusters bimétalliques étudiés	80
Schéma 2	Symétrie locale possible autour de [Co(CO) ₄] -	82
Schéma 3	À gauche ORTEP du cluster réel, à droite numérotation des atomes adoptée le long du chapitre.	83
Schéma 4	Numérotation des atomes adoptée le long de cette partie	83

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE II

La chimie de coordination de ligand phénazine dans les complexes métalliques mononucléaires substitués et non substitués: étude DFT

Tableau 1	: Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Ti}(\text{Phn})_2]$.	30
Tableau 2	Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{Phn})_2]$	33
Tableau 3	Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Ti}(\text{PH}_3)_2(\text{Phn})_2]$	37
Tableau 4	Les états de spin, les groupes de symétrie, les énergies relatives (ΔE , kcal / mol), les distances moyennes M-C (Å), les distances moyennes M-N (Å), les contaminations de spin $\langle S^2 \rangle$ et les fréquences de vibration (cm^{-1}) pour les complexes $[\text{Cr}(\text{Phn})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{Phn})_2]$	40

CHAPITRE III

Etude théorique de diversité structurale des complexes homobinucléaires de métaux de transition du ligand phénazine

Tableau 1	Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phn})$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$). Les distances de liaison sont données en (Å), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement	54
------------------	---	----

les états de spin singulet, triplet et quintuplet les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol.

- Tableau 2** Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[\text{CpM}]_2(\text{Phn})$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$). Les distances de liaison sont données en (\AA), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet 60
- Tableau 3** Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phn})$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$). Les distances de liaison sont données en (\AA), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet 65
- Tableau 4** Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[\text{CpM}]_2(\text{Phn})$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$). Les distances de liaison sont données en (\AA), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet 68
- Tableau 5** Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[\text{CpM}]_2(\text{Phn})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$). Les distances de liaison sont données en (\AA), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet 73
- Tableau 6** Paramètres géométriques et énergétiques sélectionnés pour les complexes $[\text{CpNi}]_2(\text{Phn})$ Les distances de liaison sont données en (\AA), les intervalles HOMO-LUMO en (eV) et les énergies relatives ΔE en (kcal / mol). S, T et Q indiquent respectivement les états de spin singulet, triplet et quintuplet 75

CHAPITRE IV

Structure électronique et analogie isolobale dans les clusters bimétalliques de formules: $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$ et $[M_2Mo(\mu-PH_2)(CO)_3Cp(PH_3)_2]$: $M(Pd, Pt)$

Tableau 1	Principales données calculées pour les clusters $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt), les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.	86
Tableau 2	Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments $[Co(CO)_4]^-$ et $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$ dans les clusters de Palladium et de Platine. Toutes les énergies sont en eV, le caractère ionique et covalent est donné entre parenthèses.	88
Tableau 3	Principales données calculées pour les clusters $[M_2Cl(\mu-PH_2)(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt)	94
Tableau 4	Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments Cl^- et $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$ dans les clusters de Palladium et de Platine . Toutes les énergies sont en eV	96
Tableau 5	Principales données calculées pour les clusters $[M_2Mo(\mu-PH_2)(CO)_3Cp(PH_3)_2]$, (M=Pd, Pt) . Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses	98
Tableau 6	Décomposition de l'énergie de liaison entre les fragments $[Mo(CO)_3Cp]^-$ et $[M_2(\mu-PH_2)(PH_3)_2]^+$ dans les clusters de Palladium et de Platine . Toutes les énergies sont en eV	101



Structural diversity of homobinuclear transition metal complexes of the phenazine ligand: theoretical investigation

Noura Naili^{1,2} · Bachir Zouchoune^{1,3}

Received: 3 August 2017 / Accepted: 29 November 2017 / Published online: 16 December 2017
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2017

Abstract

DFT/BP86 calculations have been carried out on a series of hypothetical binuclear compounds of general formula $(L_3M)_2(C_{12}N_2H_8)$ ($M = Sc-Ni$, $L_3 = (CO)_3$, $(PH_3)_3$ and Cp^- , and $C_{12}N_2H_8 =$ phenazine ligand-denoted Phn). The various structures with *syn* and *anti* configurations have been investigated, in order to determine the phenazine's coordination to first-row transition metals of various spin states with *syn* and *anti* conformations. The lowest energy structures depend on the nature of the metal, the spin state, and the molecular symmetry. This study has shown that the electronic communication between the metal centers depends on their oxidation state and the attached ligands. The tricarbonyl and the triphosphine ligands gave rise to comparable results in terms of stability order of isomers, metal-metal bond distances, and the coordination modes. Metal-metal multiple bonding has been evidenced for Sc, Ti, and V complexes to compensate the electronic deficiency. The Cr, Mn, Fe, Co, and Ni-rich metals prefer the *anti* conformation due to the enhancement of the metal valence electron count. The spin density values calculated for the triplet and quintet spin structures point out that the unpaired electrons are localized generally on the metal centers. The Wiberg bond indices are used to evaluate the metal-metal bonding. Furthermore, calculations using the BP86-D functional which take into account the attractive part of the van der Waals type interaction potential between atoms and molecules that are not directly connected to each other gave comparable results to those obtained by BP86 functional in terms of coordination modes, HOMO-LUMO gaps, metal-metal bond orders, and the stability order between isomers, but with slight deviation of M–C, M–N, and M–M bond distances not exceeding 3%.

Keywords Coordination chemistry · Various hapticities · Spin states · Metal-metal bonding

Introduction

The organometallic transition metal complexes of polyarenes grow in importance, where the diversity of their structures arises principally from the flexibility of the PAH (polycyclic or

heteropolycyclic aromatic hydrocarbons) ligands like phenazine, a molecule providing various coordination sites. The phenazine molecule with 14π electrons with three fused six-membered rings is a bisannulated derivative of pyrazine as a planar aromatic N-heterocyclic ligand and has been widely studied in chemistry and biology [1–6]. Furthermore, the variation of the ancillary ligands like as carbonyls, cyclopentadienyl, or phosphines connected to the metals could conduct to significant modifications of the geometrical parameters, chemical, and physical properties of these complexes.

Lately, homobimetallic complexes have attracted great attention in which two equivalent metals are bonded through a hydrocarbon bridge, i.e., bimetallic complexes, and most of the information on the phenomena of electronic communication stem from investigation on this category of compounds, whose outcomes have been widely reconsidered henceforth [7–10]. However, binuclear complexes of the phenazine ligand are less investigated, where few examples of mono- and polymetallic are known

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11224-017-1064-2>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Bachir Zouchoune
bzouchoune@gmail.com

¹ Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université Constantine (Mentouri Constantine), 25000 Constantine, Algeria

² Université de Skikda, Skikda, Algeria

³ Laboratoire de Chimie appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi—Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

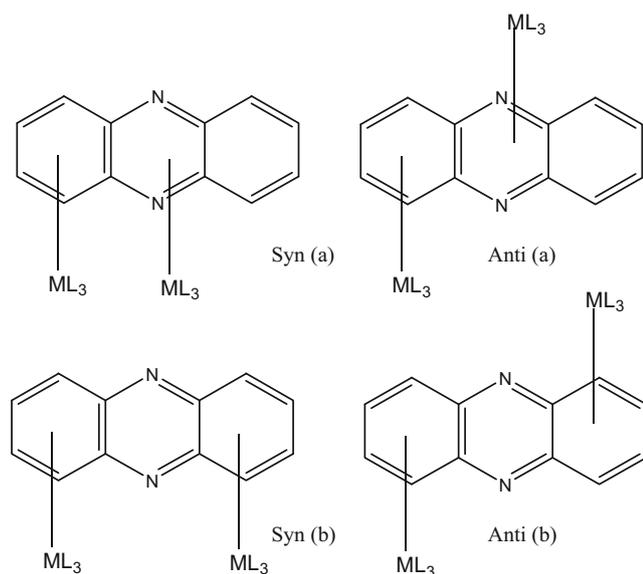
experimentally [11–16] and are scarcely studied theoretically [17, 18].

In this work, we were interested in the determination of the electronic structure, the coordination mode, and the metal-metal bonding of binuclear $[M(L_3)_2(Phn)]$ ($M = Sc-Ni$, $L_3 = Cp^-$, $(CO)_3$, $(PH_3)_3$ and $Phn =$ phenazine) depending on the metal nature, the spin state, and the auxiliary ligands. In order to get a deeper insight into intermetallic communications in binuclear complexes, we have examined the mutual influence of the metal centers in binuclear complexes with a bridging phenazine. For the all studied complexes, two stable conformations *syn* and *anti*, which obey to the metal nature and of the auxiliary ligand attached to the metals, which are presented in Scheme 1.

The importance for transition metal complexes arises from the broad range of geometries which can be adopted owing to the flexibility of the polycyclic aromatic hydrocarbons forming organometallic structures.

Besides, the presence of a large number of transition metals, the variation of the auxiliary ligands such as tricarbonyls, cyclopentadienyl, or phosphines bound to the metals or the oxidation state of the metals could provoke substantial variation of the chemical and physical properties in the system and would act differently due to the different binding capabilities of the isolobal $(CO)_3$, $(PH_3)_3$, and Cp^- ligands arising from differences in their frontier orbitals differing in energy as well as in shape and spatial extent. The interactions between ML_3 fragments in binuclear complexes are well discussed in our previous work [17].

The used BP86 method has proven to be valuable to determine the molecular and electronic structures and relative stabilities and reproduce nicely the experimental data for related



Scheme 1 Configurations (a) and (b) encountered in $(L_3)_2M_2(Phn)$ ($L_3 = Cp$ and $(CO)_3$) complexes

systems [19–27]. For reasons of comparison, the contribution of intramolecular London dispersion effects [28, 29], which take into account the attractive part of the van der Waals type interaction potential between atoms and molecules that are not directly connected to each other have been applied using the BP86-D functional [30].

Computational details

Density functional theory (DFT) calculations were carried out on the studied compounds using the Amsterdam Density Functional (ADF) program version 2014.01 [31], developed by Baerends and co-workers [32–36]. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko-Wilk-Nusair parametrization [37]. The BP86 functional that combines Becke's 1988 exchange functional (B) [38, 39] with Perdew's 1986 gradient corrected correlation functional (P86) [40, 41]. In order to compensate for the incapacity of BP86 functional to describe dispersion effects correctly, the DFT-D method consisting of BP86-D [30] was used for all calculations. The numerical integration procedure applied for the calculations was developed by te Velde et al. [36]. The atom electronic configurations were described by a triple- ζ Slater-type orbital (STO) basis set for H 1 s, C 2 s and 2p, N 2 s, and 2p augmented with a 3d single- ζ polarization for C and N atoms and with a 2p single- ζ polarization for H atoms. A triple- ζ STO basis set was used for the first-row transition metals 3d and 4 s, for Pd 4d and 5 s augmented with a single- ζ 4p polarization function for the first row. A frozen-core approximation was used to treat the core shells up to 1 s for C, N, and 3p for the first-row transition metals [32–36]. Full geometry optimizations were carried out using the analytical gradient method implemented by Versluis and Ziegler [42]. Spin-unrestricted calculations were performed for all the open-shell systems. Frequency calculations [43, 44] were performed on all the studied compounds to check that the optimized structures are at local minima. Representation of the molecular orbitals and molecular structures was done using ADF-GUI [31] and MOLEKEL4.1 [45], respectively. The NAO-based Wiberg bond indices (WBI) [46] are obtained from NBO calculations implemented in NBO 6.0 program using all electron basis sets [47].

Results and discussion

Scandium model complexes

The scandium metal as d^3 is the poorest element of the first row of the transition metals. The full geometry optimizations of $[(CO)_3Sc]_2(Phn)$ species show that each $(CO)_3Sc$ metal fragment is bound to the phenazine ligand through an η^6 -

coordination mode (Fig. 1) independently of the ancillary ligand and of the spin state. Indeed, the optimized high-quintet states are obtained high in energy than the singlet and the triplet ones whatever the considered configuration; thus they are not discussed in this section. For example, the *syn*-[(CO)₃Sc]₂(Phn) quintet structure of conformation (a) is computed less stable by 8.6 and 11.2 kcal/mol than the triplet and singlet structures, respectively. In reference to the Sc–C bond distances in the ranges 2.330–2.662, 2.307–2.725, and 2.518–2.555 Å for singlet and triplet *syn* conformation (a) and triplet *anti* conformation (b) structure (Table 1), respectively, are considered as short ones, conducting to the phenazine ligand to be connected to the bimetallic unit either by the two adjacent cycles or by both separated ones. Whatever the adopted configuration, each Sc metal is considered as neutral center obtained for singlet structures, but monocationic for the triplet ones. The *syn*-[(CO)₃Sc]₂(Phn) singlet C_s structure exhibits small HOMO-LUMO gap of 0.55 eV, for which a double bond is attributed to the Sc–Sc contact, based on the Sc–Sc bond distances of 3.231 against 3.220 Å (BP86-D) and the molecular orbital localizations (Fig. 2) besides the Wiberg indice [46] of 0.39 obtained by NBO program [47, 48]. The 10π-electrons of the coordinated rings are shared equitably by both neutral Sc centers, thus acquiring the 16-MVE configurations.

The [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) species possessing 28 MVE (metal valence electrons) like as [(CO)₃Sc]₂(Phn) ones should adopt the same behavior in terms of geometry, electronic structure, the metal-ligand, and the metal-metal bonding. Indeed, the lowest energy for [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) structures corresponding

to the *syn* one of the configuration (a) (Fig. S1) of the Supplementary information, exhibiting η⁶,η⁶-coordination mode is computed more stable than other isomers as shown in Table S1 of the supplementary information. Whereas, the Sc–C bond lengths of [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) species are shorter than those of [(CO)₃Sc]₂(Phn) species Table S1. Furthermore, this *syn*-[(PH₃)₃Sc]₂(Phn) singlet structure of configuration (a) is obtained more stable than those of open-shell triplet and quintet ones by 4.6 and 12.4 kcal/mol, respectively, which display the same η⁶,η⁶-coordination mode, but with elongated Sc–Sc, Sc–C, and Sc–N bond distances (Table S1).

However, the [(Cp)Sc]₂(Phn) complexes having two less electrons than [(CO)₃Sc]₂(Phn) and [(PH₃)₃Sc]₂(Phn) should correspond to deficient structures due to the depopulation of π metal-metal MO, in which the metals behave like cationic Sc(I) centers corresponding to 16- and 14-MVE configurations. The lowest energy structure for the [(Cp)Sc]₂(Phn) species is a *syn* triplet state bonded to each (Cp)Sc unit through an η⁶-coordination mode lying lower in energy by 2.2 kcal/mol than the singlet structure (Fig. 2 and Table 2). The *syn* and *anti* structures of configuration (b) are found higher in energy than the global minimum by at least 10.5 kcal/mol, exhibiting η⁶-coordination mode of each external C6 ring. The MO diagram sketched in Fig. 4 shows a small HOMO-LUMO gap of 0.52 eV for the [(Cp)Sc]₂(Phn) species consistent with the partially occupation of the bonding combinations of the so-called “t_{2g}” orbitals of the CpM moieties composed of the occupied σ (37a’) and the vacant π (24a”) and δ (38a’) components. These different MO occupations and the Sc–Sc bond

Fig. 1 Optimized [(CO)₃M]₂(η⁶, η⁶-Phz) (M = Sc, Ti, V) singlet and triplet structures in their *syn* and *anti* configurations. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol). S, T, and Q indicate the singlet, triplet, and quintet spin states

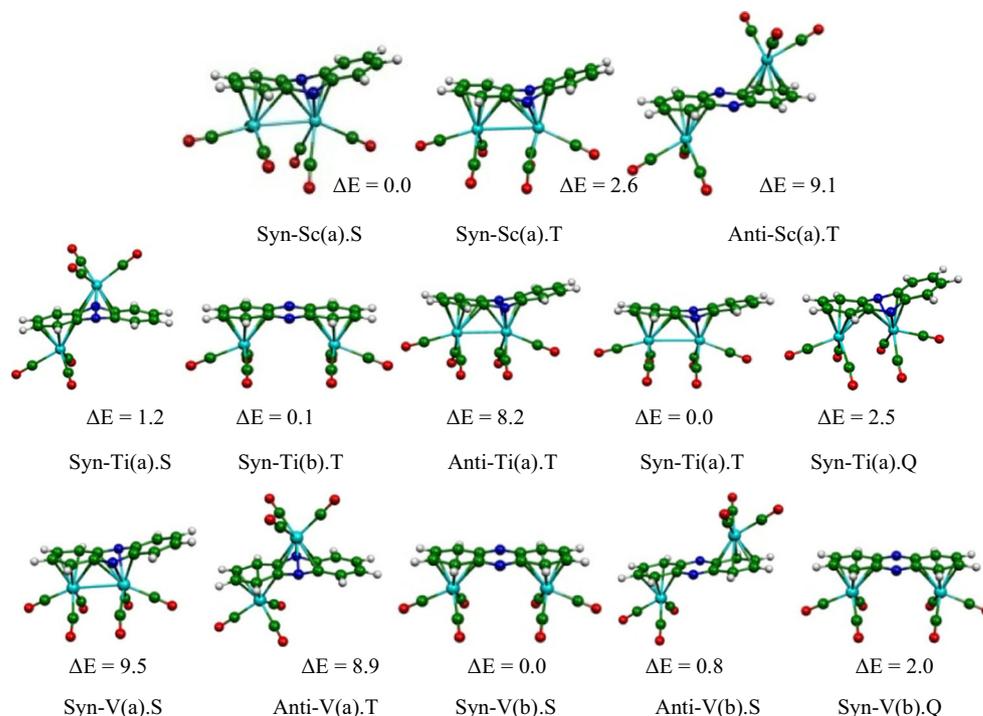
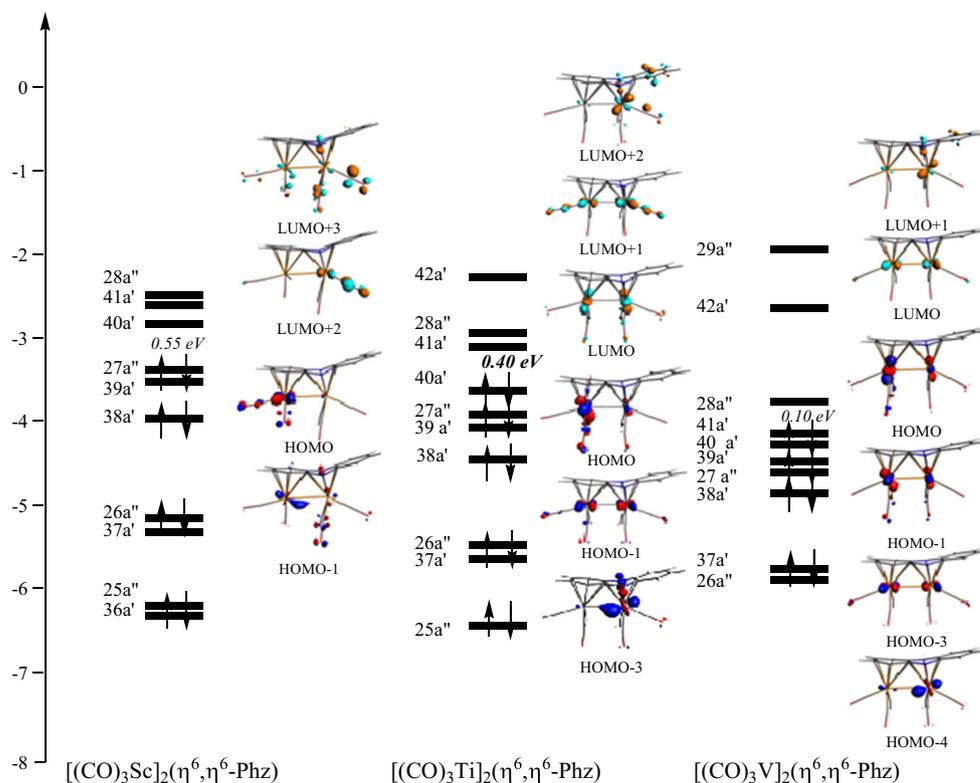


Table 1 Selected geometrical and energetic parameters calculated for $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phz})$ (M = Sc, Ti, V) models. Bond distances are given in (Å), HOMO-LUMO gaps are given in (eV), and relative energies ΔE are given in (kcal/mol). S, T, and Q indicate the singlet, triplet, and quintet spin states, respectively

Molecular symmetry spin state	$[(\text{CO})_3\text{Sc}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$			$[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$			$[(\text{CO})_3\text{V}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$				
	Syn-(a),S (C_s) S=0	Syn-(a),T (C_s) S=1	Anti-(b),T (C_{2v}) S=1	Syn-(a),S (C_s) S=0	anti-(a),T (C_s) S=1	Syn-(b),T (C_{2v}) S=0	Syn-(a),Q (C_s) S=2	Syn-(a),S (C_s) S=0	Syn-(b),S (C_{2v}) S=0	anti-(b),S (C_{2h}) S=0	Syn-(b),S (C_{2v}) S=2
HOMO-LUMO	0.55	—	—	0.40	—	—	—	0.1	0.50	0.42	—
Energie relative ΔE	0.0	2.6	9.1	1.2	8.2	0.0	2.5	9.5	0.0	0.8	2.0
M ₁ -C ₁	2.662	2.725	2.555	2.543	2.511	2.533	2.536	2.567	2.459	2.509	2.633
M ₁ -C ₂	2.662	2.725	2.555	2.543	2.511	2.533	2.536	2.567	2.459	2.509	2.633
M ₁ -C ₃	2.565	2.605	2.548	2.412	2.426	2.448	2.416	2.365	2.378	2.391	2.433
M ₁ -C ₄	2.483	2.532	2.518	2.377	2.349	2.364	2.356	2.316	2.301	2.296	2.371
M ₁ -C ₅	2.483	2.532	2.518	2.377	2.349	2.364	2.356	2.316	2.301	2.296	2.371
M ₁ -C ₆	2.565	2.605	2.548	2.412	2.426	2.448	2.416	2.365	2.378	2.391	2.433
M ₂ -C ₁	2.483	2.532	—	2.482	2.574	—	2.649	2.473	—	—	—
M ₂ -C ₂	2.483	2.532	—	2.482	2.574	—	2.649	2.473	—	—	—
M ₂ -N ₁	2.330	2.307	—	2.264	2.318	—	2.287	2.321	—	—	—
M ₂ -N ₂	2.330	2.307	—	2.264	2.318	—	2.287	2.321	—	—	—
M ₂ -C ₇	2.459	2.447	2.555	2.366	2.396	2.448	2.347	2.313	2.459	2.509	2.633
M ₂ -C ₈	2.459	2.447	2.555	2.366	2.396	2.448	2.347	2.313	2.459	2.509	2.633
M ₂ -C ₉	—	—	2.548	—	—	2.448	—	—	2.378	2.391	2.433
M ₂ -C ₁₀	—	—	2.518	—	—	2.364	—	—	2.301	2.296	2.371
M ₂ -C ₁₁	—	—	2.518	—	—	2.364	—	—	2.301	2.296	2.371
M ₂ -C ₁₂	—	—	2.548	—	—	2.448	—	—	2.378	2.391	2.433
M-M	3.231	3.417	—	3.023	—	3.132	3.494	3.090	—	—	—
WBI	0.39	—	—	0.86	—	0.53	0.06	0.581	—	—	—

Fig. 2 MO diagrams of *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Sc}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$, *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$, and *syn*- $[(\text{CO})_3\text{V}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$ complexes of singlet state C_s symmetry



distance of 3.456 suggest the presence of a single bond and cationic Sc(I) centers of 14-MVE configuration (Fig. 4). However, the *syn* and *anti*- $[(\text{Cp})\text{Sc}]_2(\text{Phn})$ quintet structures lie at least 22.4 and 35.7 kcal/mol above the global minimum, respectively, considered as high in energy; thus they are not discussed in this section. Noting that the Cp^- as 6 π -electron donor is bound to the scandium metal through an η^5 -coordination manner for all isomers.

Titanium model complexes

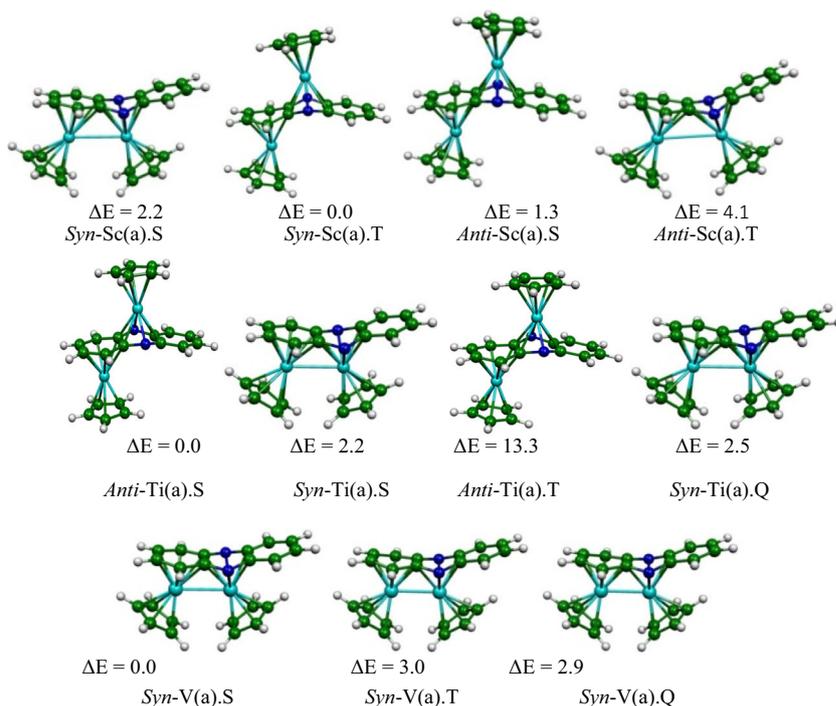
The optimized geometries of $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ species show that the *syn* structures are more stable than those of *anti* ones regardless the conformation type (Fig. 3). The *syn*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ singlet structure corresponds to the coordination of the adjacent rings is obtained as global minimum exhibiting a small HOMO-LUMO gap of 0.40 eV (Table 2), while its homolog of triplet state is not found as energy minimum structure characterized by a large imaginary frequency of -377 cm^{-1} , where the relative energies increase between the global minimum exhibiting a direct Ti–Ti contact and those of separate Ti centers. The *syn*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ structure is obtained as global minimum lying lower in energy by 13.3 and 11.3 kcal/mol than the *anti*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ singlet and triplet structures, respectively, due to the gain of Ti–Ti bonding. The *syn* and *anti* structures of the conformation (b) are found higher in energy than the global minimum whatever the spin state; therefore, they are not presented in Table 2 and Fig. 3. The Ti

–C bond distances for the *syn*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ structure in the range 2.120–2.387 (BP86) and 2.111–2.359 Å (BP86-D) are short; thus they give rise to an η^6, η^6 coordination mode between the phenazine ligand and the $(\text{Cp})\text{Ti}-(\text{Cp})\text{Ti}$ metallic fragment. The Ti–Ti bond distance of 3.006 against 3.000 Å (BP86-D) suggests probably the presence of multiple bonds. Consequently, the formal bond order can be attributed on the basis of the bond distance and the MO localization and corroborated by the determination of the WBI value of 0.72, conducting to formal Ti–Ti bond order of 2, thereby providing the 16-MVE configuration for each Ti(I) center, wherein the 10π -electron of the adjacent C6 and C4N2-coordinated rings are formally shared equitably by both metallic centers. The metal-metal bonding corresponds to the electronic configuration $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta)^0(\delta^*)^0(\pi^*)^0(\sigma^*)^0$ matching well with a Ti–Ti double bond highlighted by the MO plots sketched in Fig. 4 showing clearly the presence of a σ and π Ti–Ti bonding. Noting that the low C_s symmetry allows σ - δ and σ^* - δ^* mixing for the d-orbitals implied in the d–d interactions as sketched in Scheme 2. The *syn* and *anti*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phz})$ quintet structures of configuration (a) lie 9.1 and 11.5 kcal/mol above the global minimum exhibiting comparable coordination modes, but with slight Ti–C and Ti–N bond distance elongations. The *syn*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phz})$ quintet structure shows a considerable lengthening of the Ti–Ti bond distance from 3.006 to 3.397 Å and the weakening of the WBI from 0.72 to 0.35. For all Ti isomers whatever the configuration and the spin state, the Cp^- ligand is connected via η^5 -coordination to metal.

Table 2 Selected geometrical and energetic parameters calculated for $[\text{CpM}_2(\text{Phz})]$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) models. Bond distances are given in (Å), HOMO-LUMO gaps are given in (eV), and relative energies ΔE are given in (kcal/mol)

Molecular symmetry and spin state	$[\text{CpSc}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-Phz})]$				$[\text{CpTi}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-Phz})]$				$[\text{CpV}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-Phz})]$				
	<i>Sym</i> -Sc(a),S (C_s) S=0	<i>Sym</i> -Sc(a),T (C_s) S=1	<i>Anti</i> -Sc(a),S (C_s) S=0	<i>Anti</i> -Sc(a),T (C_s) S=1	<i>Sym</i> -Ti(a),S (C_s) S=0	<i>Anti</i> -Ti(a),S (C_s) S=0	<i>Sym</i> -Ti(a),Q (C_s) S=0	<i>Anti</i> -Ti(a),T (C_s) S=1	<i>Sym</i> -V(a),S (C_s) S=0	<i>Sym</i> -V(a),T (C_s) S=1	<i>Sym</i> -V(a),Q (C_s) S=2		
HOMO-LUMO	0.52	–	0.71	–	0.33	0.52	–	–	1.10	–	–		
Relative energy ΔE	2.2	0.0	1.3	4.1	2.2	11.3	9.1	13.3	0.0	3.5	2.9		
M ₁ -C ₁	2.600	2.714	2.563	2.534	2.387	2.304	2.505	2.365	2.298	2.375	2.418		
M ₁ -C ₂	2.600	2.714	2.563	2.534	2.387	2.304	2.505	2.365	2.298	2.375	2.418		
M ₁ -C ₃	2.412	2.584	2.318	2.460	2.307	2.241	2.421	2.232	2.183	2.244	2.254		
M ₁ -C ₄	2.467	2.471	2.457	2.440	2.276	2.279	2.352	2.354	2.274	2.232	2.241		
M ₁ -C ₅	2.467	2.471	2.457	2.440	2.276	2.279	2.352	2.354	2.274	2.232	2.241		
M ₁ -C ₆	2.412	2.584	2.318	2.460	2.307	2.241	2.421	2.232	2.183	2.244	2.254		
M ₂ -C ₁	2.596	2.622	2.439	2.425	2.341	2.198	2.641	2.272	2.235	2.338	2.272		
M ₂ -C ₂	2.596	2.622	2.439	2.425	2.341	2.198	2.641	2.272	2.235	2.338	2.272		
M ₂ -N ₁	2.238	2.303	2.209	2.241	2.120	2.123	2.165	2.135	2.087	2.152	2.166		
M ₂ -N ₂	2.238	2.303	2.209	2.241	2.120	2.123	2.165	2.135	2.087	2.152	2.166		
M ₂ -C ₇	2.458	2.485	2.476	2.457	2.325	2.322	2.329	2.365	2.330	2.258	2.477		
M ₂ -C ₈	2.458	2.485	2.476	2.457	2.325	2.322	2.329	2.365	2.330	2.258	2.477		
M-M	3.456	3.226	–	–	3.006	–	3.397	–	2.675	2.968	3.367		
WBI					0.72		0.35		1.24	0.77	0.15		

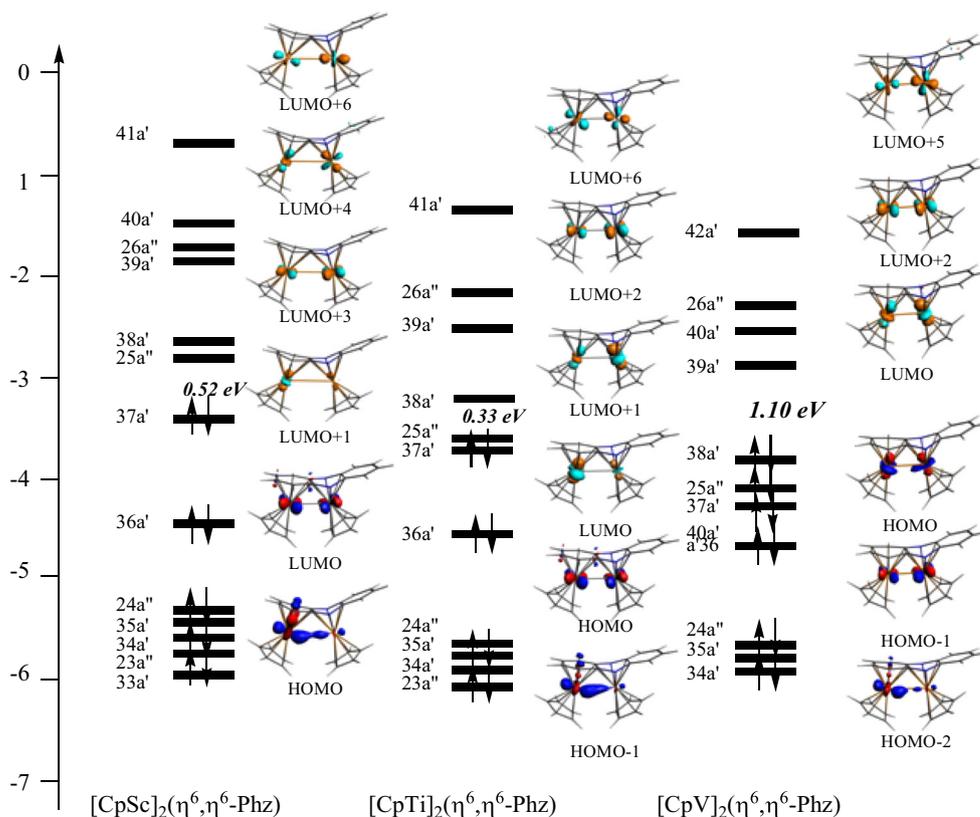
Fig. 3 Optimized $[\text{CpM}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) singlet and triplet structures in their syn and anti configurations. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol). S, T and Q indicate singlet, triplet and quintet spin states

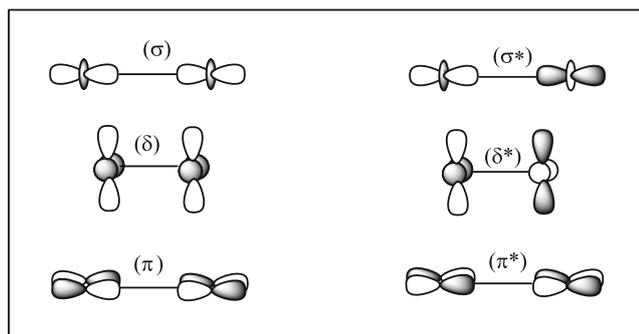


The *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ and *syn*- $[(\text{PH}_3)_3\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ species possess two supplementary electrons than the electron-deficient *syn*- $[(\text{Cp})\text{Ti}]_2(\text{Phn})$ species should in principle result in the cancellation of the electron deficiency which should

occupy a δ -bonding orbital. Evidently, it is what has happened, where the MO diagram of Fig. 2 shows clearly the occupation of δ -bonding MO, while its counterpart δ^* anti-bonding remains empty, thus giving rise to δ Ti–Ti bond.

Fig. 4 MO diagrams of *syn*- $[\text{CpSc}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$, *syn*- $[\text{CpTi}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$ and *syn*- $[\text{CpV}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$ singlet complexes of C_s symmetry





Scheme 2 The six metallic MOs composing the bonding and antibonding d-block

Accordingly for the *syn*-[(CO)₃Ti]₂(Phn) (Fig. 1) and *syn*-[(PH₃)₃Ti]₂(Phn) (Fig. S1) singlet C_s structures exhibiting moderate HOMO-LUMO gaps of 0.40 and 0.63 eV, respectively, in which the Ti–Ti bonding is described by a formal triple bond order consistent with the bond distance of 3.023 and 3.110 Å and the WBI values of 0.86 and 0.83 (Table 1 and Table S1), respectively, conducting to both neutral Ti(0) centers of 18-MVE closed-shell configuration matching well with the electronic configuration (σ)²(π)²(δ)²(δ*)⁰(π*)⁰(σ*)⁰. The passage from the *syn*-[(CO)₃Ti]₂(Phn) singlet structure to the triplet and quintet ones gives rise to structures closeness in energy as gathered in Table 1. This passage leads to Ti–Ti bond distance elongation from 3.020 (singlet structure) to 3.132 (triplet structure) and 3.137 Å (quintet structure) and the fall of the WBI from 0.83 (formal bond order of 3 for the singlet structure) to 0.51 (formal bond order of 2 for the triplet structure) and to 0.51 (formal bond order of 1 for the quintet structure) due to the depopulation of the δ bonding orbital and the population by one electron of its δ* antibonding counterpart for the triplet structure and depopulation of the π bonding orbital and the population by one electron of its π* antibonding counterpart for the quintet structure consisting with the following electronic configuration: (σ)²(π)²(δ)¹(δ*)¹(π*)⁰(σ*)⁰ and (σ)²(π)¹(δ)¹(δ*)¹(π*)¹(σ*)⁰ for the triplet and quintet structures, respectively. Similar trends are observed for the [(PH₃)₃Ti]₂(Phn) in terms of MO localizations, bond distance, and WBI value as elucidated by the structures displayed in Fig. S1 and the selected data regrouped in Table S1 of the supplementary information. Whereas, the quintet structures are found less stable at least by 20.0 kcal/mol than the global minimum, due to the occupation of Ti–Ti antibonding MOs, inducing relative instabilities.

Vanadium model complexes

The optimized geometries of [(Cp)V]₂(Phn) species gave *syn* and *anti* structures of various configurations as energy minimum with singlet, triplet, and quintet states, in which the Cp[−] ligand is coordinated to vanadium through η⁵ fashion. The

syn-[(Cp)V]₂(Phn) (Fig. 3) is obtained as global minimum exhibiting a large HOMO-LUMO gap of 1.10 eV. This structure is found slightly more stable than its homolog of triplet and quintet ones by 3.0 and 2.9 kcal/mol, respectively, as gathered in Table 2, whereas the relative energies increase between the global minimum and other isomers of conformation (b) whatever the spin state. The V–C bond distances in the range 2.135–2.365 Å put emphasis on strong interactions, thereby giving rise to an η⁶,η⁶ coordination mode between the phenazine ligand and the (Cp)V–V(Cp) moiety. The vanadium–vanadium bond distance of 2.675 (BP86) and 2.660 Å (BP86-D) is considered as short and could correspond to a multiple bond. Indeed, the MO diagram sketched in Fig. 4 describes clearly the metal-metal bonding corresponding to the electronic configuration (σ)²(π)²(δ)²(δ*)⁰(π*)⁰(σ*)⁰ matching well correlated to a V–V triple bond and consistent with the computed large HOMO-LUMO gap of 1.10 eV corresponding to the occupation of the three σ, π and δ components, and the depopulation of their antibonding counterparts consisting of the occupation of σ (HOMO-2, 37a'), π (HOMO-1, 25a''), and δ (HOMO, 38a') bonding orbitals and their antibonding vacant LUMO + 5, LUMO + 2, and LUMO, respectively, thus, leading to a 18-MVE (metal valence electrons) configuration for V(I) metal centers. This bond order is consistent with the Wiberg Bond Index value of 1.24. Furthermore, the dative σ V–V bond is made of a combination of d_z² and d_{xy} AOs of V₁, the π V–V one is composed of pure metallic d_{xz} AOs of each metal, while the δ V–V one is assured by a mixture of d_{x²-y²} and d_z² of V₁ AOs and a combination of d_z² and d_{xy} AOs of V₂. Accordingly, the singlet state isomers are calculated as the ground state for the vanadium structures regardless the deemed configuration. The vanadium triplet structure corresponds to the following electronic configuration type (σ)²(π)²(δ)¹(δ*)¹(π*)⁰(σ*)⁰ consists of V–V double bond which is less stable by 3.5 kcal/mol than the global minimum, a value which is not significant at the considered level of calculations. One can observe the lengthening of V–C bond distances going from the singlet structure to the triplet and quintet ones, while the V–V bond distance undergo a considerable lengthening (2.968 and 3.367 Å for triplet and quintet structures, respectively, against 2.675 Å for the singlet structure) (Table 2). For the quintet structure, the coordination is maintained, but with V–C and V–N bond distances lengthening as clearly mentioned in Table 2 and shown in Fig. 3, where the four unpaired electrons are exclusively localized on both vanadium metals based on the spin density values of 2.06 and 2.13. One can observe the V–V bond distance lengthening from 2.675 in *syn*-[(Cp)V]₂(Phn) to 3.009 Å in *syn*-[(CO)₃V]₂(Phn), consisting with the occupation by two electrons of δ* antibonding orbital due to the relative richness of the tricarbonyl moiety than the cyclopentadienyl one as displayed by MO diagrams of Fig. 2. Unfortunately, the *syn* structure with V–V multiple bonds is not stabilized enough

lying higher in energy than the structures without direct V–V bonding as gathered in Table 1. Consequently, the different *syn* and *anti* structures of conformation (b) are closeness in energy. The *syn* and *anti* singlet structures of conformations (a) and (b) exhibit small HOMO-LUMO gaps of 0.50 and 0.42 eV, respectively, in which each $(\text{CO})_3\text{V}$ fragment is bound to one C6 ring by means of η^6 -coordination mode, where the phenazine is considered as dicationic ligand allowing to each metal to behave like monoanionic $\text{V}(-\text{I})$ center acquiring the 18-MVE configuration. For the $[(\text{PH}_3)_3\text{V}]_2(\text{Phn})$ models (see Supplementary information), the *anti* conformation are computed more stable than those of the *syn* ones regardless the considered conformation (Fig. S1 and Table S1).

Chromium model complexes

Syn and *anti* configurations of singlet, triplet, and quintet structures are found as energy minimum for $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ species (Fig. 5 and Table 3). The structures without direct Cr–Cr bonding are computed more stable than those of direct ones associated with the Lewis formula giving the phenazine as dianionic ligand. The $(\text{CO})_3\text{Cr}$ fragments prefer coordinate both terminal rings rather than the adjacent ones providing singlet and triplet of the C_{2v} (*syn*) and the C_{2h} (*anti*) arrangements as lowest energy structures for which the closed-shell configuration is more stable by 17.8 and 17.5 kcal/mol than their corresponding structures of the open-shell one, respectively. The *syn* and *anti* singlet structures of conformation (b) are closeness in energy (the relative energy does not exceed 2.5 kcal/mol) displaying comparable significant HOMO-LUMO gaps of 0.96 and 1.02 eV, for which the Cr–C bond lengths are comparable (Table 3) leading to a perfect η^6 -coordination mode

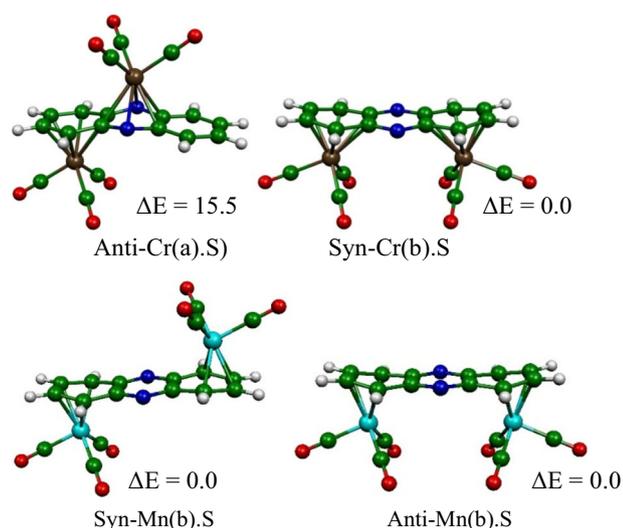


Fig. 5 Optimized $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phz})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$) singlet and triplet structures in their *syn* and *anti* configurations. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol)

reproducing the experimental bonding for the molybdenum binuclear complexes [46]. Based on the fact that the phenazine is formally considered as dianionic ligand, thus the chromium atoms correspond to one $\text{Cr}(\text{II})$ and the other to $\text{Cr}(\text{0})$ with 16- and 18-MVE, respectively. Whereas, the structure of conformation (a) with long Cr–Cr distance of 3.349 (BP86) and 3.331 Å (BP86-D) comparable to that found for $(\text{CO})_6\text{Cr}_2(\text{Az})$ of 3.325 Å [47] is disfavoured compared to those of conformation (b), in spite of the fact that they exhibit the similar η^6, η^6 -coordination mode, doubtless, the difference resides in the behavior of the phenazine ligand, which behaves as neutral and dianionic in structures of configuration (a) and (b), respectively.

For the $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ species, the *syn* singlet structure is found as the global minimum (Fig. S2) responding to the similar tendencies observed for Mo complexes investigated recently by us, which are in opposite to the experimental observations for the more crowded methyl ligands used instead hydrogen atoms. The global minimum for $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ is an *anti* singlet structure of configuration (b) following similar trends than those of $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$, but exhibit short Cr–C and Cr–N bond distances compared to those obtained for $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ as displayed in Table 3 and Table S2. It is worth mentioning that the most stable isomer among the $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ and $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ quintet structures is found 55.1 and 47.5 kcal/mol above its corresponding global minimum, respectively; thus they are not considered in the discussion.

For $[(\text{Cp})\text{Cr}]_2(\text{Phn})$, despite the *syn* configuration (a) with $\eta^6-\eta^4$ coordination mode offers the possibility of a direct Cr–Cr interaction, it was revealed to be closeness in energy with those of the *syn* and *anti* structures of configuration (b) with $\eta^6-\eta^6$ coordination mode due likely to repulsive interactions between cyclopentadienyl ligands besides the difference of their coordination modes (Fig. 6 and Table 4). Indeed, the $[(\text{Cp})\text{Cr}]_2(\text{Phn})$ singlet structures do not correspond to energy minimum, while the quintet one is found as the global minimum lying below the triplet structures at least by 10.0 kcal/mol as summarized in Table 4 and shown in Fig. 6.

Manganese model complexes

The optimized *syn* and *anti* structures of configuration (a) of singlet and triplet states lie very high in energy than those of the conformation (b); for example, the *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\text{Phn})$ lies 24.2 kcal/mol above the global minimum (Fig. 5 and Table 3). Furthermore, the optimized $[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\text{Phn})$ quintet structures are found higher in energy than the global minimum by at least 60.0 kcal/mol and are not obtained as energy minimum characterized by large imaginary frequencies. A common feature of these structures is the η^4 -coordination mode of both external C6 rings of the phenazine ligand. The *syn* and *anti* singlet structures of configuration (b) are closeness in energy exhibiting large HOMO-LUMO gaps of 1.54

Table 3 Selected geometrical and energetic parameters calculated for $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\eta^6\text{-Phz})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$) models. Bond distances are given in (Å), HOMO-LUMO gaps are given in (eV), and relative energies ΔE are given in (kcal/mol)

Molecular symmetry and spin state	$[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$				$[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-Phz})$			
	<i>Syn</i> -(Cr(a).S) (C_s) $S = 0$	<i>Anti</i> -(Cr(a).S) (C_{2h}) $S = 0$	<i>Syn</i> -(Cr(b).S) (C_{2v}) $S = 0$	<i>Anti</i> -(Cr(b).S) (C_{2h}) $S = 0$	<i>Anti</i> -(Mn(a).S) (C_s) $S = 0$	<i>Syn</i> -(Mn(b).S) (C_{2v}) $S = 0$	<i>Anti</i> -(Mn(b).S) (C_{2h}) $S = 0$	<i>Anti</i> -(Mn(b).T) (C_{2h}) $S = 1$
HOMO-LUMO	1.47	1.24	0.96	1.02	1.43	1.54	1.47	–
Relative energy ΔE	16.2	15.5	2.4	0.0	24.2	0.0	0.0	25.6
$\text{M}_1\text{-C}_1$	2.530	2.370	2.461	2.454	2.593	2605	2592	2760
$\text{M}_1\text{-C}_2$	2.530	2.370	2.461	2.454	2.593	2605	2592	2760
$\text{M}_1\text{-C}_3$	2.286	2.253	2.268	2.278	2.265	2264	2268	2288
$\text{M}_1\text{-C}_4$	2.217	2.240	2.232	2.240	2.185	2181	2182	2165
$\text{M}_1\text{-C}_5$	2.217	2.240	2.232	2.240	2.185	2181	2182	2165
$\text{M}_1\text{-C}_6$	2.286	2.253	2.268	2.278	2.265	2264	2268	2288
$\text{M}_2\text{-C}_1$	2.525	2.338			2.751			
$\text{M}_2\text{-C}_2$	2.525	2.338			2.751			
$\text{M}_2\text{-N}_1$	2.282	2.250			2.324			
$\text{M}_2\text{-N}_2$	2.282	2.250			2.324			
$\text{M}_2\text{-C}_7$	2.251	2.277	2.461	2.454	2.253	2605	2592	2760
$\text{M}_2\text{-C}_8$	2.251	2.277	2.461	2.454	2.253	2605	2592	2760
$\text{M}_2\text{-C}_9$			2.268	2.278		2264	2268	2288
$\text{M}_2\text{-C}_{10}$			2.232	2.240		2181	2182	2165
$\text{M}_2\text{-C}_{11}$			2.232	2.240		2181	2182	2165
$\text{M}_2\text{-C}_{12}$			2.268	2.278		2264	2268	2288
M-M	3.349							

and 1.47 eV, respectively. For these structures, one metal is described as cationic Mn(+I) and the other is anionic Mn(–I) corresponding to 16- and 18-MVE configurations, respectively, associated with the neutral phenazine ligand. Whereas, the triplet structure show an η^4 -coordination mode is found higher in energy than the global minimums (25.6 kcal/mol), where both manganese are neutral Mn(0) centers consistent with the 17-MVE configuration, where the unpaired electrons are located on the metal centers evidenced by the spin density value of 0.95. These results are comparable to those of $[(\text{CO})_6\text{Mn}]_2(\text{Az})$ in terms of stability order between isomers and geometrical parameters [48].

Similarities are obtained for $[(\text{PH}_3)_3\text{Mn}]_2(\text{Phn})$ complexes, where the *anti*- $[(\text{PH}_3)_3\text{Mn}]_2(\text{Phn})$ structures are found more stable than those of the *syn*- $[(\text{PH}_3)_3\text{Mn}]_2(\text{Phn})$ ones as shown in Fig. S2 and Table S2. Noting that the $[(\text{PH}_3)_3\text{Mn}]_2(\text{Phn})$ quintet structures whatever the considered configuration are found less stable at least by 47.2 kcal/mol than the global minimum, a value which is much important; thus the quintet high-spin structures are not discussed for Mn metal. It is interesting to note that the geometrical parameters of different structures are not sensitive to the spin state variation due to the fact that the depopulated and populated orbitals are metallic nonbonding ones.

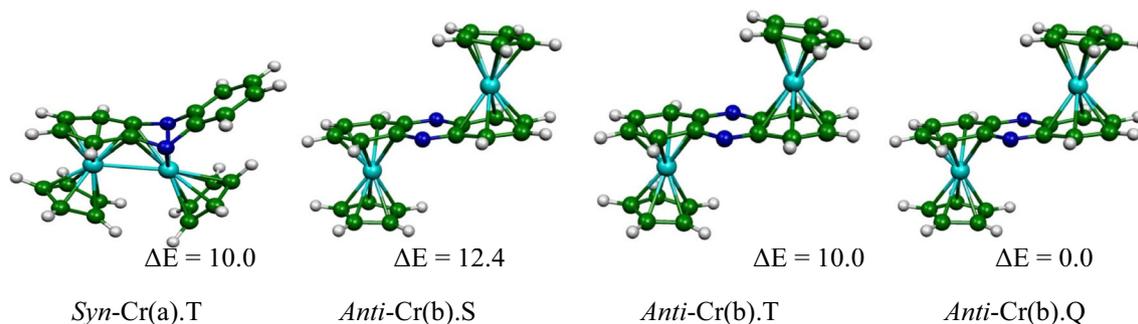
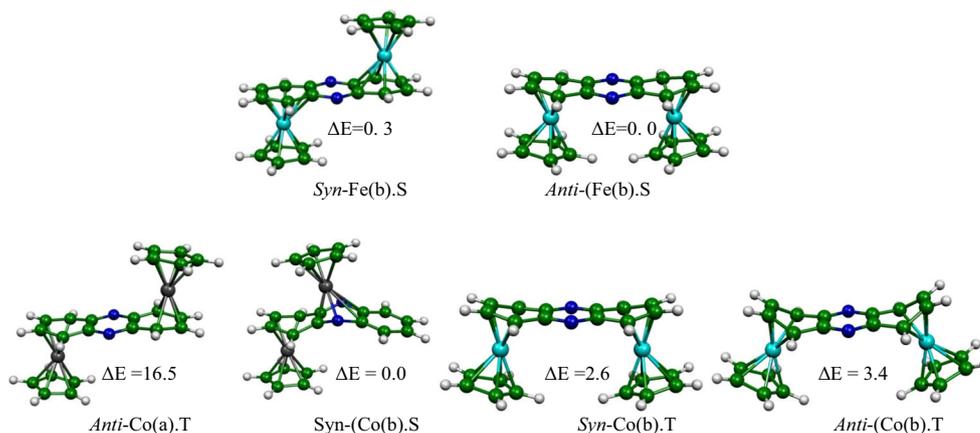
**Fig. 6** Optimized $[\text{CpCr}]_2(\text{Phz})$ singlet, triplet, and quintet structures in their *syn* and *anti* configurations (a) and (b). Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol)

Table 4 Selected geometrical and energetic parameters calculated for $[\text{CpM}]_2(\text{Phz})$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) models. Bond distances are given in (Å), HOMO-LUMO gaps are given in (eV), and relative energies ΔE are given in (kcal/mol)

Molecular symmetry and spin state	[CpCr] ₂ (Phz)				[CpMn] ₂ (Phz)				
	Syn-Cr(a), T (C _s) S = 1	Syn-Cr(b), T (C _{2v}) S = 1	Anti-Cr(b), T (C _{2h}) S = 1	Anti-Cr(a), Q (C _s) S = 2	Anti-Mn(a), S (C _s) S = 0	Syn-Mn(b), S (C _{2v}) S = 0	Syn-Mn(b), T (C _{2h}) S = 1	Anti-Mn(b), S (C _{2h}) S = 0	Anti-Mn(b), T (C _{2h}) S = 1
HOMO-LUMO	—	—	—	—	1.00	0.44	—	0.45	—
Relative energy ΔE	0.0	2.4	10.0	0.0	4.2	1.7	6.7	0.0	1.7
M ₁ -C ₁	2.227	2.342	2.290	2.364	2.161	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₁ -C ₂	2.227	2.342	2.290	2.364	2.161	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₁ -C ₃	2.180	2.175	2.178	2.168	2.106	2.125	2.146	2.128	2.144
M ₁ -C ₄	2.215	2.165	2.179	2.190	2.121	2.100	2.089	2.119	2.145
M ₁ -C ₅	2.215	2.165	2.179	2.190	2.121	2.125	2.089	2.119	2.145
M ₁ -C ₆	2.180	2.175	2.178	2.168	2.106	2.125	2.146	2.128	2.144
M ₂ -C ₁	2.365	—	—	—	2.165	—	—	—	—
M ₂ -C ₂	2.365	—	—	—	2.165	—	—	—	—
M ₂ -N ₁	2.098	—	—	—	2.089	—	—	—	—
M ₂ -N ₂	2.098	—	—	—	2.089	—	—	—	—
M ₂ -C ₇	—	2.342	2.290	2.364	2.138	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₂ -C ₈	—	2.342	2.290	2.364	2.138	2.345	2.401	2.243	2.252
M ₂ -C ₉	—	2.175	2.178	2.168	—	2.125	2.146	2.128	2.144
M ₂ -C ₁₀	—	2.165	2.179	2.190	—	2.100	2.089	2.119	2.145
M ₂ -C ₁₁	—	2.165	2.179	2.190	—	2.125	2.089	2.119	2.145
M ₂ -C ₁₂	—	2.175	2.178	2.168	—	2.125	2.146	2.128	2.144
M-M (Å)	2.754	—	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 7 Optimized $[\text{CpM}]_2(\text{Phz})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) singlet and triplet structures in their *syn* and *anti* configurations (a) and (b). Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol). S and T indicate singlet and triplet spin states, respectively



Iron model complexes

The (Cp)Fe fragments avoid the face-to-face arrangement of the conformation (a), where the corresponding singlet and triplet structures lose energy in favor of the remote positions corresponding to the *syn* and *anti* singlet structures than those of (Cp)Fe 43.2 and 39.0 kcal/mol compared to the lowest energy *syn* structure of configuration (b). These lowest energy structures (Fig. 7 and Table 5) exhibit large HOMO-LUMO gaps of 1.31 and 1.34 eV showing an η^4 -coordination of each terminal C6 ring with short Fe–C bond distances in the range 2.060–2.129 Å. In both structures, one Fe center is considered

as neutral Fe(0) and the second as dicationic Fe(II), giving rise to 18 and 16-MVE closed-shell configurations.

The optimized geometries of iron metal connected to tricarbonyls or triphosphines possessing two more electrons than those of (Cp)Fe ones adopt various structures as sketched in Fig. 8 and Fig. S3. The $(\text{PH}_3)_3\text{Fe}$ and $(\text{CO})_3\text{Fe}$ as 14 electron fragments would behave differently than the (Cp)Fe one as 13 electrons. The structures displayed in Fig. 8 show the preference of the singlet ones than those of the triplet, wherein the structures corresponding to the coordination of both terminal C6 rings are more stable than those coordinating the adjacent ones of both *syn* and *anti* configurations. The

Table 5 Selected geometrical and energetic parameters calculated for $[\text{CpM}]_2(\text{Phz})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) models. Bond distances are given in (Å), HOMO-LUMO gaps are given in (eV), and relative energies ΔE are given in (kcal/mol)

Molecular symmetry and spin state	$[\text{CpFe}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phz})$				$[\text{CpCo}]_2(\eta^4, \eta^4\text{-Phz})$			
	<i>Syn</i> -(Fe(b).S) (C_{2v}) $S=0$	<i>Syn</i> -(Fe(b).T) (C_{2v}) $S=1$	<i>Anti</i> -(Fe(b).S) (C_{2h}) $S=0$	<i>Anti</i> -(Fe(b).T) (C_{2h}) $S=1$	<i>Anti</i> -(Co(a).T) (C_s) $S=1$	<i>Syn</i> -(Co(b).S) (C_{2v}) $S=0$	<i>Syn</i> -(Co(b).T) (C_{2v}) $S=1$	<i>Anti</i> -(Co(b).T) (C_{2h}) $S=1$
HOMO-LUMO	1.318		1.346			0.94	–	–
Relative energy ΔE	0.3	17.5	0.0	17.6	16.5	0.0	2.6	3.4
$M_1\text{-}C_1$			2.356					
$M_1\text{-}C_2$			2.356					
$M_1\text{-}C_3$	2.129	2.131	2.128	2.133	2.132	2.117	2.235	2.240
$M_1\text{-}C_4$	2.060	2.060	2.073	2.071	2.013	2.006	2.050	2.055
$M_1\text{-}C_5$	2.060	2.060	2.073	2.071	2.013	2.006	2.050	2.055
$M_1\text{-}C_6$	2.129	2.131	2.128	2.133	2.132	2.117	2.235	2.240
$M_2\text{-}C_1$					2.174			
$M_2\text{-}C_2$					2.174			
$M_2\text{-}N_1$					2.308			
$M_2\text{-}N_2$					2.308			
$M_2\text{-}C_7$			2.356					
$M_2\text{-}C_8$			2.356					
$M_2\text{-}C_e$	2.129	2.131	2.128	2.133		2.117	2.235	2.240
$M_2\text{-}C_{10}$	2.060	2.060	2.073	2.071		2.006	2.050	2.055
$M_2\text{-}C_{11}$	2.060	2.060	2.073	2.071		2.006	2.050	2.055
$M_2\text{-}C_{12}$	2.129	2.131	2.128	2.133		2.117	2.235	2.240

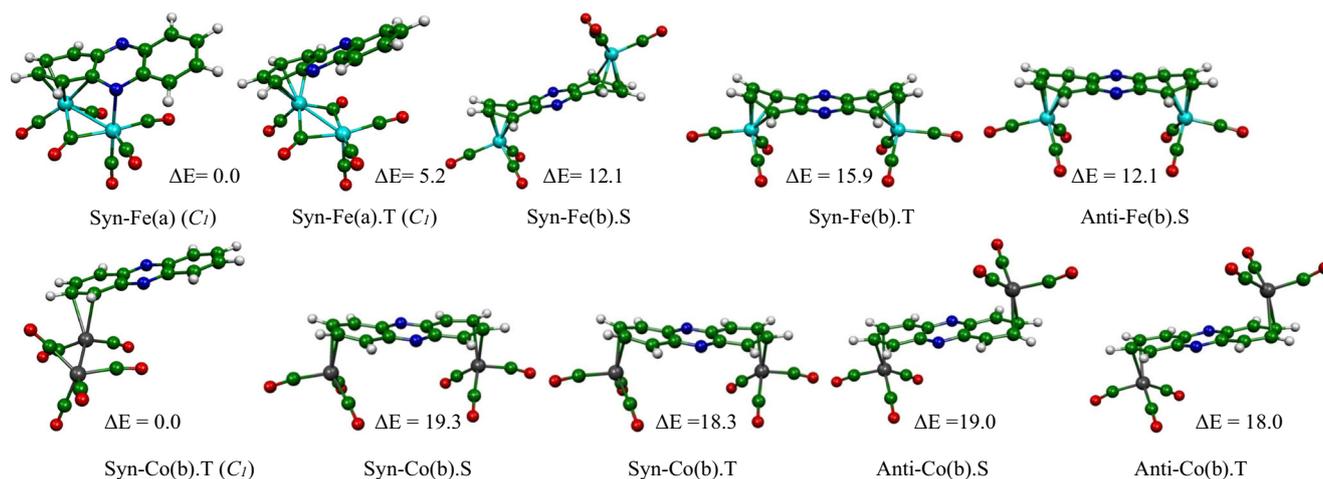


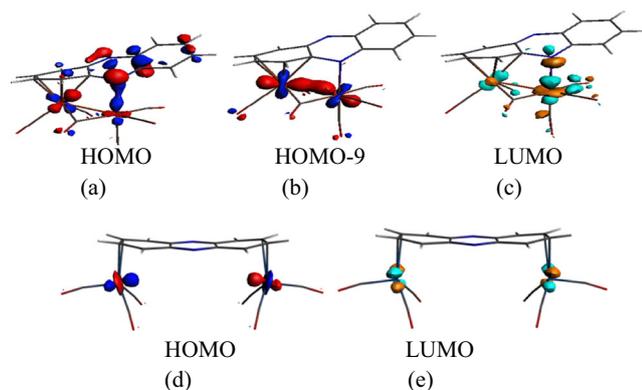
Fig. 8 Optimized $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phz})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) singlet and triplet structures in their *syn* and *anti* configurations. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol)

syn-(CO)₆Fe₂(Phn) and *anti*-(CO)₆Fe₂(Phn) singlet C_s structures of configuration (b) are obtained 4.0 kcal/mol below than their corresponding triplet structures as summarized in Table 6. Whereas, the *syn* and *anti* in which the metallic fragment coordinating the adjacent rings are found high in energy compared to those of conformation (b). The *syn*-(CO)₆Fe₂(Phn) and *anti*-(CO)₆Fe₂(Phn) structures display large HOMO-LUMO gaps of 1.04 and 1.02 eV, respectively, wherein each terminal ring is connected to each (CO)₃Fe through η^4 -coordination manner, thus each Fe(0) center attains the 18-MVE configuration. This type of coordination mode gives rise to a twisted phanzine ligand accompanied by shift of each (CO)₃Fe towards the external carbon atoms. Comparable tendencies are observed for the (PH_3)₃ in terms of coordination and electronic configuration. The low-spin/high-spin splitting energy is reduced. Surprisingly, the geometry optimizations without symmetry constraints of the *syn*

configuration (a) gave a distorted structure with a direct Fe–Fe bonding (Fig. 8), wherein the Fe₂ metal center is coordinated to the C₄N₂ ring via the lone pair of the nitrogen atom, while the Fe₁ is in η^4 -coordination mode with the C6 ring and one carbonyl among six is bridging ligand is obtained as the global minimum lying about 7.5 kcal/mol below described above. For this unexpected structure, both iron centers satisfy the 18-MVE rule considering a Fe–Fe single bond distance of 2.580 Å corroborated by a WBI of 0.22, which exhibits large HOMO-LUMO gap of 1.30 eV. The MOs sketched in Scheme 3 show that the HOMO-9 corresponds to the σ Fe–Fe bonding orbital; the HOMO is Fe–N bonding, while the LUMO is its antibonding counterpart, thus occupying this orbital would broke the corresponding bond as elucidated in Scheme 3. Indeed, it is what has happened for the triplet structure, where one electron is located in this LUMO, giving rise to a triplet and quintet structures less stable than the singlet

Table 6 Selected geometrical and energetic parameters calculated for $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{Phz})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) models. Bond distances are given in (Å), HOMO-LUMO gaps are given in (eV), and relative energies ΔE are given in (kcal/mol)

Molecular symmetry and spin state	$[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{Phz})$				$[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phz})$			
	<i>Syn</i> -Fe(b).S (C_{2v}) $S=0$	<i>Syn</i> -Fe(b).T (C_{2v}) $S=1$	<i>Anti</i> -Fe(b).S (C_{2h}) $S=0$	<i>Anti</i> -Fe(b).T (C_{2h}) $S=1$	<i>Syn</i> -Co(b).S (C_{2v}) $S=0$	<i>Syn</i> -Co(b).T (C_{2v}) $S=1$	<i>Anti</i> -Co(b).S (C_{2h}) $S=0$	<i>Anti</i> -Co(b).T (C_{2h}) $S=1$
HOMO-LUMO	0.99	–	0.98	–	0.45	–	0.45	–
Relative energy ΔE	0.0	3.8	0.0	3.7	1.3	0.3	1.0	0.0
M ₁ -C ₃	2.462	2.262	2.263	2.463				
M ₁ -C ₄	2.170	2.121	2.122	2.171	2.184	2.308	2.189	2.316
M ₁ -C ₅	2.170	2.121	2.122	2.171	2.184	2.308	2.189	2.316
M ₁ -C ₆	2.462	2.262	2.263	2.463				
M ₂ -C ₆	2.462	2.262	2.263	2.463				
M ₂ -C ₁₀	2.170	2.121	2.122	2.171	2.184	2.308	2.189	2.316
M ₂ -C ₁₁	2.170	2.121	2.122	2.171	2.184	2.308	2.189	2.316
M ₂ -C ₁₂	2.462	2.262	2.263	2.463				



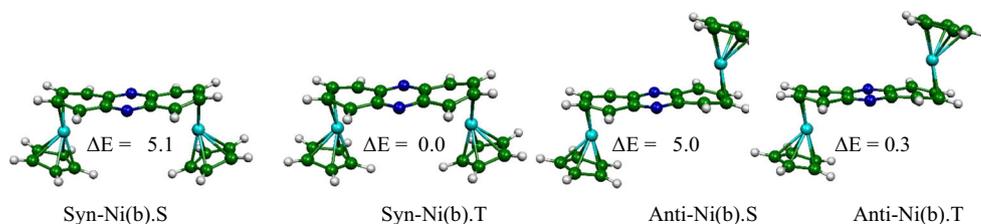
Scheme 3 HOMO (a), HOMO-9 (b), and LUMO (c) for $[(\text{CO})_3\text{Fe}_2](\text{Phn})$ and HOMO (d) and LUMO (e) for $[(\text{CO})_3\text{Co}_2](\text{Phn})$

one by 3.1 and 20.2 kcal/mol, characterized by a decrease of the Fe–Fe bond length from 2.580 of the singlet structure to 2.543 and to 2.556 Å of triplet and quintet ones, respectively, but connected to the C4N2 ring via the nitrogen atom as sketched in Fig. 8. Same tendencies have been obtained for the investigated $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{Az})$, where the *syn* singlet structure has been found as the global minimum [49].

Cobalt model complexes

The *anti*- $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$ structures of singlet and triplet states are indistinguishable (Fig. 8) lying on plate potential energy hypersurface as clearly regrouped in Table 6. Surprisingly, all the optimized geometries show only an η^2 -coordination mode independently of the considered conformation giving rise to deficient cobalt Co(I) centers of 16-MVE, in accordance with the vacant non-bonding LUMO and LUMO + 1 molecular orbitals, which are purely metallic ones (Scheme 3). However, The *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$ triplet structure optimized without constraints of symmetry was revealed to be the more stable isomer, exhibiting a distorted arrangement. This global minimum displays a direct metal-metal bonding of 2.484 with WBI value of 0.29, where Co is not in coordination with the central C4N2 ring. The spin density values of 0.12 and 1.74 show that the unpaired electrons are mostly localized on only one metal center rather than on both. It is worth noting that the *syn*- $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$ quintet C_1 structure lies 40.1 kcal/mol above the triplet one as the global minimum and displays a distorted arrangement, where the Co metal is not connected to the C4N2 ring.

Fig. 9 Optimized $[\text{CpNi}]_2(\text{Phz})$ singlet and triplet structures in their *syn* and *anti* configurations. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol). S and T indicate singlet and triplet spin states, respectively



With two electrons less than $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$, the $[(\text{Cp})\text{Co}]_2(\text{Phn})$ complexes (Fig. 7) show structures with η^4 -coordination mode instead of η^2 one conducting to both cationic Co(I) centers satisfying the 18-electron rule resembling to the isoelectronic $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{Phn})$ ones and behaving like as *syn*- $[(\text{Cp}(\text{Co}))_2](\eta^4, \eta^4\text{-Az})$ [50]. The different closed shell structures exhibit large HOMO-LUMO gaps at least of 0.94 eV. The Co–C bond distances within the range putting emphasis on strong interactions.[51–53]

Nickel model complexes

All $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ structures found as an energy minimum (Fig. 9) show an η^2 -coordination mode. The *syn*- $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ and *anti*- $[(\text{Cp})\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ triplet structures, where each (Cp)Ni fragment is bound to one terminal C₆ ring, are closeness in energy and are obtained as global minimums giving rise to both cationic Ni(I) centers with 17-MVE each corresponds to the localization of the two unpaired electrons on the metal centers as evidenced by the spin density values of 0.98. Indeed, the corresponding singlet structures lie 5.0 kcal/mol above those of the triplet ones corresponding to Ni(II) and Ni(0) centers of 16- and 18-MVE, respectively. It is worth mentioning that the $[(\text{CO})_3\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ and $[(\text{PH}_3)_3\text{Ni}]_2(\text{Phn})$ having two supplementary electrons than those of $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\text{Phn})$ display uncoordination between $(\text{L})_3\text{Ni}$ (L = CO, PH₃) and phenazine moieties, whose Ni–C distances are more than 2.35 Å, which are beyond the range of the corresponding bond distances. The nickel high-quintet structures are found very high in energy compared to those of the low spin ones.

Conclusion

This study reports a theoretical investigation of the electronic and the molecular structure of $[(\text{L}_3\text{M})_2](\text{Phz})$ complexes for first-row transition metals (Sc–Ni) coordinated to the phenazine ligand in their *syn* and *anti* conformations. The *syn* conformation offers the possibility of a direct metal-metal interaction.

We have shown that the electronic communication between the metal centers depends on the nature of the metal and governed by the behavior of the phenazine ligand. The C–C and C–N in the coordinated rings undergo some

modifications, indicative of donation and backdonation of the $(\text{CO})_3\text{M}$, $(\text{PH}_3)_3\text{M}$, and CpM fragments to the phenazine π -MOs. Thus, the coordination destroys the planarity of the phenazine ligand.

We have shown that most of the investigated compounds should be enough “stable” for being isolated. These results show the capability of the phenazine ligand to adapt itself to the electronic demand of the metals, in agreement with the nature of the metal-ligand bonding. The metal-metal bonding decreases with the increasing of the metal valence electron count, where the chromium binuclear complexes are intermediate between the presence and the absence for such bonding. Indeed, single, double, and triple bonds are suggested for Sc, Ti, and V complexes, respectively. Our findings showed that the iron and cobalt avoid the symmetrical structures and adopt distorted ones with the formation of Fe–Fe and Co–Co single bonds. Among all optimized structures, only the high-quintet *anti*- $[(\text{Cp})\text{Cr}]_2(\text{Phz})$ structure is found as the global minimum; however, the scandium, manganese, iron, cobalt, and nickel quintet structures are disfavoured compared to those of low spin and those of titanium; vanadium are closeness in energy with their homologs of singlet and triplet ones.

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

References

- Kallir AJ, Suter GW, Wild UP (1985). *J Phys Chem* 89:1996
- Aaron JJ, Maafi M, Parkanyi C, Boniface C (1995). *Spectrochim Acta* 51A:603
- Hirata Y, Tanaka I (1976). *Chem Phys Lett* 43:568
- Pavlopoulos TG (1987). *Spectrochim Acta* 43A:715
- Del Barrio JJ, Rebato JR, Tablas FMG (1989). *J Phys Chem* 93: 6836
- Kuzmin VA, Levin PP (1988). *Bull Acad Sci USSR Div Chem Sci* 37:1098
- Casey CP, Audett JD (1986). *Chem Rev* 86:339
- Schwab PFH, Levin MD, Michl J (1999). *Chem Rev* 99:1863
- Holton J, Lappert MF, Pearce R, Yarrow PI (1983). *Chem Rev* 83: 135
- Moss JR, Scott LG (1984). *Coord Chem Rev* 60:171
- Chowdhury MDAH, Rahman MDS, Islam MDR, Rajbangshi S, Ghosh S, Hogarth G, Tocher DA, Yang L, Richmond MG, Kabir SE (2016). *J Organomet Chem* 805:34
- Shuster V, Gambarotta S, Nikiforov GB, Budzelaar P (2013). *Organometallics* 32:2329
- Zhu G, Tanski JM, Churchill DG, Janak KE, Parkin G (2002). *J Am Chem Soc* 124:13658
- Zhu G, Tanski JM, Parkin G (2003). *Polyhedron* 22:199
- Zhu G, Pang K, Parkin G (2008). *J Am Chem Soc* 130:1564
- Zhu G, Pang K, Parkin G (2008). *Inorg Chim Acta* 361:3221
- Zendaoui MS, Zouchoune B (2013). *Polyhedron* 51:123
- Merzoug M, Zouchoune B (2014). *J Organometal Chem* 770:69
- Zouchoune F, Zendaoui S-M, Bouchakri N, Djedouani A, Zouchoune B (2010). *J Mol Struct* 945:78
- Farah S, Korichi H, Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2009). *Inorg Chim Acta* 362:3541
- Bensalem N, Zouchoune B (2016). *Struct Chem* 27:1781
- Fadli S, Zouchoune B (2016). *Struct Chem* 28:985
- Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2016). *Chem Select* 5: 940
- Saiad A, Zouchoune B (2015). *Can J Chem* 93:1096
- Zendaoui MS, Zouchoune B (2016). *New J Chem* 40:2554
- Benhamada N, Bouchene R, Bouacida S, Zouchoune B (2015). *Polyhedron* 91:59
- Chekkal F, Zendaoui SM, Saillard JY, Zouchoune B (2013). *New J Chem* 37:2293
- Stone AJ (1997) *The theory of intermolecular forces*. Oxford University Press, Oxford
- Kaplan IG (2006) *Intermolecular interactions*. Wiley, Chichester
- Grimme S (2006). *J Comput Chem* 27:1787
- SCM ADF2014.01, theoretical chemistry. Vrije Universiteit, Amsterdam
- Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973). *Chem Phys* 2:41
- te Velde G, Baerends EJ (1992). *J Comput Phys* 99:84
- Fonseca Guerra C, Snijders JG, te Velde G, Baerends EJ (1998). *Theo Chim Acc* 99:391
- Bickelhaupt FM, Baerends EJ (2000). *Rev Comput Chem* 15:1
- te Velde G, Bickelhaupt FM, Fonseca Guerra C, van Gisbergen SJA, Baerends EJ, Snijders JG, Ziegler T (2001). *J Comput Chem* 22:931
- Vosko SD, Wilk L, Nusair M (1990). *Can J Chem* 58:1200
- Becke AD (1986). *J Chem Phys* 84:4524
- Becke AD (1988). *Phys Rev A* 38:3098
- Perdew JP (1986). *Phys Rev B* 33:8822
- Perdew JP (1986). *Phys Rev B* 34:7406
- Versluis L, Ziegler T (1988). *J Chem Phys* 88:322
- Fan L, Ziegler T (1992). *J Chem Phys* 96:9005
- Fan L, Ziegler T (1992). *J Phys Chem* 96:6937
- P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001. <http://www.cscs.ch/molekel/>
- Wiberg KB (1968). *Tetrahedron* 24:1083
- Weinhold F, Landis CR (2005) *Valency and bonding: a natural bond order donor acceptor perspective*. Cambridge University Press, Cambridge
- Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Landis CR, Weinhold F (2013) *NBO 6.0.; Theoretical chemistry institute*. University of Wisconsin, Madison Available at: www.chem.wisc.edu/~nbo6. Accessed 1 Feb 2013
- Sattler A, Zhu G, Parkin G (2008). *J Am Chem Soc* 131:3221
- Wang H, Sun Z, Xie Y, King RB, Schaefer HF III (2010) *Eur J Inorg Chem*: 5161
- Sun Z, Wang H, Xie Y, King RB, Schaefer III HF (2010). *Dalton Trans* 39:10702
- Wang H, Sun Z, Xie Y, King RB, Schaefer III HF (2010). *Organometallics* 29:630
- Korichi H, Zouchoune F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2010). *Organometallics* 29:1693

RÉSUMÉ

(Anglais, Français et Arabe)

ABSTRACT

The study presented in this thesis is in the framework of the theoretical studies of the organometallic complexes of transition metals of polyarenes, bi-metallic and hetero-bimetallic synthesized and hypothetical, interesting in particular to the determination of the electronic structure, the mode of coordination and meta-metal bonding of bimetallic and hetero-bimetallic phenazine complexes.

This manuscript is divided into four chapters, the first is an introduction to density functional theory (DFT), and the empirical rules of electronic counting in transition metal complexes.

We have focused attention in the second chapter on the electronic communication and the molecular structure of $[M(\text{Phn})_2]$ and $[ML_2(\text{Phn})_2]$ complexes for the Ti, Cr, Fe and Ni transition metals coordinated with the phenazine ligand. The calculations indicate that the phenazine ligand can bind to metals involving its C6 or C4N2 rings by coordination modes η^6 or η^4 for the $[M(\text{Phn})_2]$ unsubstituted complex. The substituted complexes $[\text{TiL}_2(\text{Phn})_2]$, $[\text{CrL}_2(\text{Phn})_2]$ and $[\text{FeL}_2(\text{Phn})_2]$ with CO or PH₃ favored the structure with C1 where the most congested helper ligand located outside the two phenazine giving respectively coordination modes $\eta^{6/4}$, $\eta^{2/4}$.

The third chapter reports a theoretical study of the electronic and molecular structure of $[(L_3M)_2](\text{Phn})$ (phenazine) complexes for the first-line (Sc-Ni) transition metals coordinated to the phenazine ligand in their syn and anti. This study showed that the lowest energy structure depends on the nature of the metal, spin state and molecular symmetry. Electronic communication between metal centers depends on their oxidation state and attached ligands. The metal-metal multiple bond has been demonstrated for the Sc, Ti and V complexes to compensate for the electronic deficiency.

The last chapter deals with the electronic structure of bimetallic clusters of general formulas $[M_2\text{Co}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$, $[M_2\text{Mo}(\mu\text{-PH}_2)\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2]$ and $[M_2\text{Cl}(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]$ (M = Pd, Pt), these compounds have been optimized with different symmetries, and show the presence of wide HOMO-LUMO energy gaps. The interaction analysis confirms that Cl⁻ and the metal ligands $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ and $\text{MoCp}(\text{CO})_3^-$ are isolobal analogues

Key words: Coordination chemistry. Various hapticities. Spin states. Metal-metal bonding - organometallic clusters.

RESUME

L'étude présentée dans cette thèse se situe dans le cadre des études théorique des complexes organométalliques de métaux de transitions des polyarènes, bi-métalliques et hétéro-bimétalliques synthétisées et hypothétiques, intéressant en particulier à la détermination de la structure électronique, du mode de coordination et de la liaison méta-métal des complexes bimétalliques et hétéro-bimétalliques de phénazine.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres, Le premier est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et aux règles empiriques de comptage électronique dans les complexes de métaux de transition.

Nous avons focalisé l'attention au deuxième chapitre sur la communication électronique et la structure moléculaire des complexes $[M(\text{Phn})_2]$ et $[ML_2(\text{Phn})_2]$ pour les métaux de transition Ti, Cr, Fe et Ni coordonnés au ligand phénazine. Les calculs indiquent que le ligand phénazine peut se lier à des métaux impliquant ses cycles C6 ou C4N2 par des modes de coordination η^6 ou η^4 pour le complexe $[M(\text{Phn})_2]$ non substitué. Les complexes substitués $[\text{TiL}_2(\text{Phn})_2]$, $[\text{CrL}_2(\text{Phn})_2]$ et $[\text{FeL}_2(\text{Phn})_2]$ avec CO ou PH_3 ont favorisé la structure avec C_1 où le ligand auxiliaire le plus encombré situé à l'extérieur des deux phénazine donnant lieu respectivement des modes de coordination $\eta^{6/4}$, $\eta^{2/4}$.

Le troisième chapitre rapporte une étude théorique de la structure électronique et moléculaire des complexes $[(L_3M)_2](\text{Phn})$ (phénazine) pour les métaux de transition de la première ligne (Sc-Ni) coordonnés au ligand phénazine dans leurs conformations syn et anti.

Cette étude a montré que la structure la plus basse de l'énergie dépend de la nature du métal, de l'état de spin et de la symétrie moléculaire. La communication électronique entre les centres métalliques dépend de leur état d'oxydation et des ligands attachés. La liaison multiple métal-métal a été mise en évidence pour les complexes Sc, Ti et V afin de compenser la déficience électronique.

Le dernier chapitre traite de la structure électronique des clusters bimétalliques de formules générales $[\text{M}_2\text{Co}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$, $[\text{M}_2\text{Mo}(\mu\text{-PH}_2)\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2]$ et $[\text{M}_2\text{Cl}(\mu\text{-PH}_2)(\text{PH}_3)_2]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$), ces composés ont été optimisés avec différentes symétries, et montrent la présence de larges écarts énergétiques HOMO-LUMO. L'analyse des interactions confirme que Cl^- et les metallo ligands $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et $\text{MoCp}(\text{CO})_3$ sont des analogues isolobaux

Mots clés : Chimie de coordination. Diverses hapticités. Les états de spin. Collage métal-métal - clusters organométalliques.

ملخص:

العمل المقدم في هذه الأطروحة هو جزء من الدراسات النظرية للمعقدات غير العضوية للعناصر الإنتقالية مع دراسة البنيات الالكترونية والجزيئات للمعقدات متماثلة المعادن وغير متماثلة المعادن الحقيقية منها والنظرية، نهتم خصيصا لتلك المرتبطة بالفينازين (phénazine).

تنقسم الأعمال المنجزة في هذا البحث الى أربعة فصول، الفصل الأول هو مقدمة لنظرية الكثافة (DFT)، والقواعد التجريبية للعد الإلكتروني في المجمعات المعدنية الانتقالية.

وقد ركزنا الإهتمام في الفصل الثاني على دراسة الإتصالات الإلكترونية والتركيب الجزيئي للمركبات ذات الصيغ $[M(Phn)_2]$ et $[ML_2(Phn)_2]$ للمعادن الانتقالية Ti, Cr, Fe et Ni المرتبطة بالفينازين حيث والمخالب

المساعدة PH3 ، CO

تشير الحسابات إلى أن الفينازين يمكن أن يرتبط بالمعادن التي تنطوي على حلقات C6 أو C4N2 بواسطة صيغ التنسيق η^6 أو η^4 للمركب $[M(Phn)_2]$ غير المستبدل. المركبات المستبدلة $[TiL_2(Phn)_2]$ ، $[CrL_2(Phn)_2]$ ، $[FeL_2(Phn)_2]$

تفضل الهياكل غير المتناظرة (C1) حيث CO ، PH3 خارج مركبي الفينازين الإثنين للتخفيف من الإزدحام وبالتالي إعطاء أساليب التنسيق على التوالي $\eta^{6/4}$ ، $\eta^{2/4}$.

الفصل الثالث خصص للدراسة النظرية الالكترونية والهيكليّة لمعقدات الفينازين ذات الصيغ $[(L_3M)_2](Phn)$ (phénazine) لعناصر السطر الأول من المعادن الانتقالية من (Sc – Ni). بشكلية (anti, syn)

أظهرت هذه الدراسة أن أقل طاقة بنية تعتمد على طبيعة المعادن وحالة الدوران (الالكترون) والتناظر الجزيئي. يعتمد الاتصال الإلكتروني بين المراكز المعدنية على حالة الأكسدة الخاصة بها وبروابطها المرفقة. لقد تم إثبات رابطة المعدن المعدني المتعددة للمركبات Sc و Ti و V لتعويض النقص الإلكتروني.

الفصل الأخير من هذه المذكرة يتناول الدراسة البنيوية والالكترونية للمجمعات ثنائية المعدن ذات الصيغ

العامّة: $[M_2Mo(\mu-PH_2)Cp(CO)_3(PH_3)_2]$ ، $[M_2Co(\mu-PH_2)(CO)_4(PH_3)_2]$ و $[M_2Cl(\mu-$

$PH_2)(PH_3)_2]$ للمعدنين Pd و Pt

أكدت الدراسات على الاستقرار الكبير لهذه المركبات بوجود فروق طاوقية كبيرة بين HOMO-LUMO تقترب من التجريبية، كما أكدت وجود تناظر بين عنصر الكلور والمخالب الأخرى المعدنية ذات الصيغتين $MoCp(CO)_3$ ، $Co(CO)_4$.

الكلمات المفتاحية: كيمياء التنسيق . الربط معدني- معدني . حالة لف الإلكترون . التجمعات المعدنية العضوية.

