

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Khider - Biskra  
Faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur  
Département de chimie

N° d'ordre : .....

Série : .....

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister

Option : Chimie théorique.

Thème

Etude de la structure électronique des composés bimétalliques  
à ligands riches en électrons

**Présenté par :**

Tahraoui Louiza

**Membre de jury :**

Mr. M. OMARI	Professeur. Université de Biskra.	Président.
Mr. S. BELAIDI	Professeur. Université de Biskra.	Examineur.
Mr. L. BELKHIRI	M.C. Université de Constantine.	Examineur.
Mr. B. ZOUCOUNE	Professeur Université d'Oum-el-Bouaghi.	Rapporteur.

**Année Universitaire : 2008/2009**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de la Post-Graduation de Chimie Théorique (Département de Chimie, Faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur, Université Mohamed khider de Biskra) dirigé par Monsieur B. ZOUCOUNE professeur de l'Université d'Oum-el-Bouaghi.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur B. ZOUCOUNE pour m'avoir guidé durant mon travail.*

*Je souhaite remercier les membres de mon jury, Mr. M. OMARI, professeur de l'Université de Biskra, Mr. L. BELKHIRI Maître de Conférences de l'Université de Constantine, Mr. S. BELAIDI professeur de l'Université de Biskra, qui ont acceptés de juger mon travail.*

*Mes remerciements vont à mon frère Radhwane pour son aide précieuse.*

*Enfin, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	5
------------------------------------	---

### **Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).**

1. Fondements de la théorie DFT .....	7
1.1. 1 <sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn .....	7
1.2. 2 <sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn .....	8
2. Equations de Kohn et Sham .....	9
2.1. Terme d'échange-corrélation .....	9
3. Approximation de densité locale .....	11
4. Approximation $X_\alpha$ .....	12
5. Approximation de densité de spin locale .....	12
6. Approximation du Gradient Généralisé .....	13
7. Processus SCF .....	13
8. Conclusion .....	14
Références .....	15

### **Chapitre II Théories correspond aux complexes organométalliques (sandwich).**

1. Introduction .....	16
2. Théorie d'orbitales moléculaires .....	17
2.1. Approximations fondamentales.....	18
2.2. Déterminants et équations séculaires .....	20
2.3. Charges globales, charges nettes et indices de liaisons .....	25
2.4. Energie de liaison .....	27
3. Théories de Hückel simple et Hückel étendue .....	29
3.1. Théorie de Hückel simple .....	29
3.1.1. Hypothèse de base .....	30
3.2. Théorie de Hückel étendue .....	32
4. Théorie des orbitales moléculaires frontières .....	33
Références .....	35

### Chapitre III Etude de complexes de l'anion de l'indényle.

1. Introduction .....	36
2. L'anion de l'indényle .....	37
3. Le monoxyde de carbone .....	39
4. Les métaux de transition .....	41
5. Méthode d'orbitales de fragments .....	43
6. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ .....	44
6.1. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ au NTE = 34 .....	44
6.1.1. Complexes $[(CpMn)_2(C_9H_7)]^-$ .....	47
6.1.2. Complexes $[\{(CO)_3Cr\}_2(C_9H_7)]^-$ .....	52
6.2. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) .....	55
6.2.1. Complexes anti- $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ .....	55
6.2.2. Complexes anti- $[\{(CO)_3M\}_2(C_9H_7)]^-$ .....	59
6.3. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ (M = Cr, V, Ti) .....	63
6.3.1. Complexes syn- $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ .....	63
6.3.2. Complexes syn- $[\{(CO)_3M\}_2(C_9H_7)]^-$ .....	69
7. Les complexes $M_2(C_9H_7)_2$ .....	74
8. Conclusion .....	88
Références .....	89
<b>Conclusion générale</b> .....	90
<b>Annexe</b> .....	91

## ***Liste des abréviations***

ADF *Amsterdam Density functional*

DFT *Density Functional Theory*

FMO *Frontier Molecular Orbital*

EHT *Exteended Hückel Theory*

HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

OA *Orbitale Atomique*

OF *Orbitale Frontière*

OM *Orbitale Moléculaire*

# **Introduction générale**

Les méthodes de modélisation moléculaire, incluant la mécanique classique, la mécanique statistique et la mécanique quantique, ...etc., occupent une place de plus en plus importante dans les domaines de recherches contemporains de la chimie sur ordinateur. La chimie théorique appliquée fait partie de la chimie assistée par ordinateur. Cette dernière est également appelée « chimie computationnelle ». Ainsi, grâce à la performance grandissante des ordinateurs, des logiciels, et des approximations théoriques plus serrées, le rôle des méthodes de la modélisation moléculaire quantique va en augmentant depuis ces dernières années.

En chimie théorique, parmi les méthodes quantiques qui s'intéressent aux complexes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, en anglais « *Density Functional Theory* »). Les techniques basées sur cette méthode quantique décrite sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électrique, la DFT offrent un très bon rapport de résultats / ressources informatiques comparé à la plupart des autres méthodes.

La chimie organométallique qui établit un lien entre la chimie minérale et la chimie organique, étudie la structure et la réactivité d'architectures moléculaires possédant au moins une liaison carbone-métal. La coordination au métal modifie les propriétés électroniques des ligands.

Les travaux décrits dans ce mémoire portent sur l'interprétation théorique de structures moléculaires et électroniques des complexes organométalliques sandwichs et demi sandwichs. La connaissance de structures électroniques de complexes aide à comprendre leurs géométries, et leurs propriétés chimiques. Aussi les chimistes ont-ils essayé de donner au complexe, une représentation qui traduise la répartition des électrons dans l'espace et leur plus ou moins grande capacité à assurer la cohésion de ce complexe.

Le manuscrit de ce mémoire est présenté en trois chapitres :

Le premier est consacré à la présentation d'une des plus importantes théories de chimie quantique ; elle s'agit la théorie de la fonctionnelle de la densité ( DFT ).

Dans le deuxième, nous avons présentés les théories qui permettent d'expliquer les structures et les propriétés des complexes sandwich et demi sandwich :

Théorie d'orbitales moléculaires.

Théories de Hückel (HT) et Hückel étendue (EHT).

Théorie des orbitales frontières (FMO).

Enfin, nous avons présenté les principaux résultats obtenus sur la prédiction théorique de rationalisation et d'interprétation de structures électroniques et moléculaires de complexes organométalliques de type  $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ ,  $[(CO)_3M]_2(C_9H_7)^-$  et  $M_2(C_9H_7)_2$ . Nous avons entrepris des calculs DFT de structures moléculaires de ces complexes, dont le but est la détermination de relation structure / compte électronique, et la détermination de stabilité en fonction de variation du ligands.

# Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## 1. Fondement de la théorie DFT

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930). Le but de méthode DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [1]. Cependant, la DFT a débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [2] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

### 1.1. 1<sup>ier</sup> théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé : « L'énergie, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x,y,z)$  ».

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n (1/r_{ij}) + \sum_i^n v(r_i) \quad (1)$$

avec

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} (Z_{\alpha}/r_{i\alpha}) \quad (2)$$

$v(r_i)$  : potentiel externe de l'électron  $i$  ; ce potentiel correspond à l'attraction de l'électron (i) avec tous les noyaux par rapport au système d'électrons.

$\rho_0(\mathbf{r})$ : exprime la densité électronique au point  $\mathbf{r}$ . En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (3)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (4)$$

où

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (6)$$

avec

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (7)$$

La fonctionnelle  $F[\rho_0]$  est inconnue.

## 1.2. 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé : « Pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , telle que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ , l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (8)$$

## 2. Equations de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie  $E_0$  en fonction de  $\rho_0$ , ni comment déterminer  $\rho_0$  sans déterminer la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver  $E_0$  en fonction de  $\rho_0$  [3]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté  $s$ , constitué par les  $n$  électrons non interagissants. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (9)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-\frac{1}{2} \Delta_i^2 + v_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (10)$$

où

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta_i^2 + v_s(r_i) \quad (11)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron  $i$ , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (12)$$

$\theta_i^{KS}$  : orbitale de Kohn et Sham de l'électron  $i$ .

### 2.1. Terme d'échange-corrélation

Soit  $\Delta T$  la différence entre l'énergie cinétique du système interagissant ( $T[\rho]$ ), et du système non-interagissant ( $T_s[\rho]$ )

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (13)$$

donc

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) / r_{12} \quad (14)$$

$\Delta V$  est la différence entre les deux potentiels de répulsion d'électron-électron et de répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle.

L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 / r_{12} + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (15)$$

Autrement

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 / r_{12} + E_{xc}[\rho] \quad (16)$$

Donc la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation s'écrit par la formule suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (17)$$

Le problème majeur pour la DFT, selon Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation  $E_{xc}$ .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique  $\rho_0$  à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (18)$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer l'énergie cinétique du système de référence  $T_s$ . De cette manière, l'énergie  $E_0$  peut s'écrire :

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \rho(r_1) dr_1 / r_{1\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \Delta_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 / r_{12} + E_{xc}[\rho] \quad (19)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$[-\frac{1}{2} \Delta_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{1\alpha} + \int \rho(r_2) dr_2 / r_{12} + v_{xc}] \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (20)$$

Le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}$  est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation  $E_{xc}$  par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc}(r) = \partial E_{xc}[\rho(r)] / \partial \rho(r) \quad (21)$$

- **Les fonctionnelles  $E_x$  et  $E_c$**

La fonctionnelle  $E_{xc}$  peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange  $E_x$  et de corrélation  $E_c$  :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (22)$$

$E_x$  est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange en cas de méthode de Hartree-Fock. Donc l'énergie d'échange s'écrit alors :

$$E_x = -1/4 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS} \theta_j^{KS} | 1/r_{12} | \theta_j^{KS} \theta_i^{KS} \rangle \quad (23)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

### 3. Approximation de densité locale LDA

Hohenberg et Khon ont montré que si  $\rho$  varie avec la position, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho_s]$  peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho_s(r) \varepsilon_{xc}(\rho_s) dr \quad (24)$$

$\varepsilon_{xc}$  : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (25)$$

avec

$$\varepsilon_x(\rho) = -3/4 (3/\pi)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (26)$$

donc

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x(\rho) dr = -3/4 (3/\pi)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (27)$$

Le terme de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair [4,5].

#### 4. Approximation $X_\alpha$

Dans cette méthode, développée par Slater en 1951 [6], l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est exprimée par la contribution d'échange seulement. Cette méthode néglige donc la contribution de la corrélation.

$$E_{xc} \approx E_x^{X_\alpha} = -9/8 (3/\pi)^{1/3} \alpha \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (28)$$

$\alpha$  est un paramètre ajustable, compris entre 2/3 et 1.

#### 5. Approximation de densité de spin locale LSDA

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leurs états de dissociation. L'approximation de densité de spin locale donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de différents spins ( $\theta_{i\alpha}^{KS}$  pour les électrons de spin  $\alpha$  et  $\theta_{i\beta}^{KS}$  pour les électrons de spin  $\beta$ ). Par conséquent, on aura :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (29)$$

En 1988, Becke [7] a utilisé le terme d'échange présenté ci-dessous pour l'approximation LSDA :

$$E_x^{B88} = E_x - b \sum_{i=\alpha,\beta} \int (\rho^i)^{4/3} \chi_i^2 dr / (1 + 6 b \chi_i \sin h^{-1} \chi_i) \quad (30)$$

avec

$$\chi_i = |\Delta \rho^i| / (\rho^i)^{4/3}$$

$$\sin h^{-1} \chi_i = \ln [\chi_i + (\chi_i^2 + 1)^{1/2}]$$

et

$$E_x^{LSDA} = -3/4 (6/\pi)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (31)$$

## 6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation nécessite l'inclusion des gradients des densités des spins  $\rho^\alpha$  et  $\rho^\beta$ , donc l'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA, en anglais Generalized Gradient Approximation), s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \Delta\rho^\alpha(r), \Delta\rho^\beta(r)] dr \quad (32)$$

où  $f$  est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (33)$$

$E_{xc}^{GGA}$  est divisé en deux contributions: échange et corrélation

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation  $E_c$ , est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parr [8] :

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP} \quad (34)$$

## 7. Processus SCF

**Etape 1 :** La densité initiale est prise usuellement comme la superposition de densités électroniques d'atomes libres pour une géométrie bien choisie. Cette densité initiale permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation et résoudre les équations de Kohn et Sham. On note que les orbitales moléculaires de Kohn et Sham  $\theta_i^{KS}$  sont généralement exprimées par les orbitales atomiques  $\chi_r$ :

$$\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^b C_{ir} \chi_r \quad (35)$$

En procédant par la méthode de variation, on obtient le système séculaire :

$$\sum_{r=1}^b C_{ir} (h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \quad s = 1, 2, \dots, b \quad (36)$$

**Etape 2** : Les orbitales KS obtenues dans l'étape 1 sont utilisées pour calculer la nouvelle densité  $\rho$  donnée par la formule (19).

Les itérations (étapes 1 et 2) seront répétées jusqu'à atteindre la convergence, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent (Self Consistent Field).

## 8. Conclusion

En conclusion, on peut dire que cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, une description cohérente et fiable des géométries moléculaires. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, permet d'obtenir des résultats de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques *ab initio* et Hartree-Fock et post-Hartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile d'emploi.

## Références

- [1] (a) E. J. Baerends ; P. Ros. *Chem. Phys.* 1973, 2, 41.  
(b) E. J. Baerends; P. Ros, P. *Int. J. Quantum Chem.* 1978, S12, 169.  
(c) R.G. Parr and W. Yang. “*Density Functional Theory*”, Oxford University Press. 1989.  
(d) T. Ziegler. *Chem. Rev.* 1991, 91, 651.  
(e) E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.* 1997, 101, 5383.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* 1964, 136, B846.
- [3] W. Khon, L. J. Sham. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133.
- [4] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.* 1990, 58, 1200.
- [5] F. Jensen. “*Introduction to Computational Chemistry*”. John Wiley & Sons. 1999, 183, 185.
- [6] J. C. Slater. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385.
- [7] A. D. Becke. *Phys. Rev. B.* 1988, 38, 3098.
- [8] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr. *Phys. Rev. B.* 1988, 37, 785.

# Chapitre II

Théories correspond aux complexes  
organométalliques (sandwich).

## 1. Introduction

Il existe des méthodes de calcul qui permettent de déterminer au moins approximativement les formes et l'énergies d'orbitales moléculaires de complexes organométalliques sandwich ou demi sandwich.

La connaissance des structures électroniques de complexes aide à comprendre leurs géométries, leurs propriétés chimiques. Aussi les chimistes ont essayé de donner au complexe une représentation qui traduise la répartition des électrons dans l'espace et leur plus ou moins grande capacité à assurer la cohésion moléculaire.

Nous avons présenté les théories qui nous aident à comprendre mieux les structures moléculaires et électroniques de complexes organométalliques. Ces théories sont classées comme suit :

1. Théorie des orbitales moléculaires.
2. Théories de Hückel simple (HT) et Hückel étendue (HET).
3. Théorie des orbitales moléculaires de frontières (FMO).

## 2. Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires considère une molécule comme un ensemble de noyaux et d'électrons ayant perdus leurs *individualités atomiques*.

La formation des *orbitales moléculaires* dans les complexes s'effectue selon les mêmes principes de molécules biatomiques, et ces orbitales jouissent les mêmes propriétés. Les électrons se placent d'abord dans les orbitales moléculaires d'énergies les plus basses.

Elle tient compte de l'effet d'écran mutuel entre électrons et des interactions qui peuvent modifier les énergies relatives des orbitales moléculaires de l'ensemble.

Actuellement la méthode des orbitales moléculaires est devenue prépondérante dans la théorie de la structure de complexes. Elle permet notamment d'expliquer la structure et les propriétés des complexes sandwich et demi sandwich, dans lesquels l'atome central se trouve entre deux molécules organiques cycliques ou entre une molécule organique cyclique et un autre ligand inorganique, auxquelles ils sont liés par des liaisons polycentrées délocalisées.

## 2.1. Approximations fondamentales

Pour une molécule contient  $N$  électrons et  $M$  noyaux l'hamiltonien [1] s'écrit (en ua) :

$$\hat{H}(1, 2, \dots, i, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i^2 - \sum_{I=1}^M \left( \frac{Z_I}{r_{iI}} \right) \right\} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \left( \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right) \quad (1)$$

La dernière somme concerne la répulsion des noyaux de charge nucléaire  $Z$ . L'approximation de Born-Oppenheimer, considère ce terme constant en supposant les noyaux fixes par rapport aux électrons beaucoup plus mobiles. Nous ne tiendrons compte de ce terme (très important, car il participe majoritairement à la détermination des distances internucléaires) qu'après avoir résolu le problème strictement électronique.

On considère l'hamiltonien  $N$ -électronique séparable en une somme d'hamiltoniens effectifs mono-électroniques de telle sorte que chaque électron  $l$  de la molécule soit représenté par une fonction mono-électronique  $\Phi_\lambda(l)$  solution de l'équation :

$$\hat{h}^{\text{effectif}}(l) \cdot \Phi_\lambda(l) = \varepsilon_\lambda \Phi_\lambda(l) \quad (2)$$

De plus cette approximation entraîne que la fonction  $N$ -électronique s'exprime comme un produit antisymétrisé de fonctions mono-électroniques sous forme d'un déterminant.

$$\Psi(1, 2, \dots, l, \dots, N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \text{déter} \{ \Phi_\alpha(1) \Phi_\beta(2) \dots \Phi_\lambda(l) \dots \Phi_\nu(N) \} \quad (3)$$

Il nous reste à proposer une expression pour les spin-orbitales moléculaires  $\Phi$  destinées à décrire les électrons sur l'ensemble de la molécule. L'approximation qui propose d'utiliser les résultats obtenus pour l'atome considère chaque OM  $\Phi_\lambda$  comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $\varphi_r$ , c'est l'approximation CLOA.

La solution la plus simple et la plus utilisée consiste à considérer chaque OM  $\Phi_\lambda$  comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $\varphi_r$  (en anglaise : « *Linear Combination of Atomic Orbitals* » LCAO) des différents atomes constituant la molécule :

$$\Phi_\lambda = \sum_{r=1}^n c_{\lambda r} \varphi_r \quad (4)$$

Connaissant l'expression des OA ( $1s, 2s, 2p \dots, 3d \dots$ ), il faut déterminer la valeur des coefficients linéaires  $c_{\lambda r}$ . Ce calcul va se faire par variation en minimisant l'énergie par rapport aux coefficients  $c_{\lambda r}$  selon :

$$\frac{\partial \bar{\epsilon}_\lambda}{\partial c_{\lambda 1}} = \frac{\partial \bar{\epsilon}_\lambda}{\partial c_{\lambda 2}} = \dots = \frac{\partial \bar{\epsilon}_\lambda}{\partial c_{\lambda n}} = 0 \quad (5)$$

On retient pour chaque atome les OA de valence occupées et éventuellement les OA qui bien que vacantes dans l'atome isolé ont le même nombre quantique principal  $n$ , ce qui nécessite la résolution de  $n$  équations simultanées qui heureusement sont linéaires et ne doit pas poser, comme on le verra, de problèmes mathématiques insurmontables.

## 2.2. Déterminants et équations séculaires

Considérons deux atomes A et B portant chacun une seule orbitale :  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$ . Les orbitales moléculaires de AB sont des combinaisons linéaires des  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$ . Chaque OM peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad (6)$$

L'orbitale moléculaire  $\Phi$  est normée :

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = c_A^2 \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle + c_B^2 \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle + 2 c_A c_B \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = 1$$

en supposant les OA normées et en posant  $S_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | \varphi_A \rangle$  où  $S_{AB}$  est l'intégrale de recouvrement.

$$c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S_{AB} = 1 \quad (7)$$

On peut écrire :

$$\langle \varepsilon_\lambda \rangle = \langle \Phi_\lambda | \hat{h} | \Phi_\lambda \rangle / \langle \Phi_\lambda | \Phi_\lambda \rangle$$

$$\langle \Phi | \hat{h} | \Phi \rangle - \langle \varepsilon \rangle \cdot \langle \Phi | \Phi \rangle = 0 \quad (8)$$

en développant selon (6) et on tenant compte de condition de normalisation (7), donc (8) se réécrit :

$$c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2 c_A c_B \beta_{AB} - \bar{\varepsilon} (c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S_{AB}) = 0$$

avec :

$$\alpha_A = \langle \varphi_A | \hat{h} | \varphi_A \rangle \quad (9)$$

$$\alpha_B = \langle \varphi_B | \hat{h} | \varphi_B \rangle \quad (10)$$

$$\beta_{AB} = \langle \varphi_A | \hat{h} | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | \hat{h} | \varphi_A \rangle \quad (11)$$

Trois intégrales plus  $S_{AB}$  que nous allons considérer comme des paramètres avant d'en étudier l'évolution ou d'en calculer la valeur numérique que nous allons supposer connue, les seules inconnues étant les coefficients  $c_A$  et  $c_B$  ainsi que la valeur de l'énergie. Pour déterminer  $c_A$  et  $c_B$  nous allons procéder, comme annoncé, par variation en dérivant l'expression (8) par rapport à ces coefficients en tenant compte de la condition (5), puis on annule le troisième terme selon la condition d'extremum. La première équation « séculaire » s'écrit alors:

$$c_A (\alpha_A - \bar{\varepsilon}) + c_B (\beta_{AB} - \bar{\varepsilon} S_{AB}) = 0 \quad (12)$$

En dérivant l'expression (8) par rapport à  $c_B$ , puis on annule le troisième terme. La deuxième équation « séculaire » s'écrit alors:

$$c_A (\beta_{AB} - \bar{\varepsilon} S_{AB}) + c_B (\alpha_B - \bar{\varepsilon}) = 0 \quad (13)$$

Ces équations n'ont de solutions non nulles, c'est-à-dire physiquement acceptables, que si le déterminant séculaire qui en découle est nul :

$$\text{déter} = 0 \quad (14)$$

Ce déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \bar{\varepsilon} & \beta_{AB} - \bar{\varepsilon} S_{AB} \\ \beta_{AB} - \bar{\varepsilon} S_{AB} & \alpha_B - \bar{\varepsilon} \end{vmatrix}$$

La résolution de déterminant revient à résoudre l'équation du 2<sup>ème</sup> degré en  $\bar{\varepsilon}$ . On obtient donc deux solutions  $\bar{\varepsilon}_1$  et  $\bar{\varepsilon}_2$  que l'on remplace successivement dans les équations séculaires (12 et 13) afin de déterminer les coefficients  $c_A$  et  $c_B$ .

Si on néglige le recouvrement  $S_{AB}$ , le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \bar{\varepsilon} & \beta \\ \beta & \alpha_B - \bar{\varepsilon} \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha_A - \bar{\varepsilon})(\alpha_B - \bar{\varepsilon}) - \beta^2 = \bar{\varepsilon}^2 - (\alpha_A + \alpha_B)\bar{\varepsilon} + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0$$

équation de second degré en  $\bar{\varepsilon}$  dont le discriminant  $\delta = (\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2$  est toujours positif. Les racines sont donc :

$$\bar{\varepsilon}_1 = \bar{\alpha} - \Delta \quad (15)$$

et

$$\bar{\varepsilon}_2 = \bar{\alpha} + \Delta \quad (16)$$

avec  $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2}$

et  $\Delta = \frac{\delta^{1/2}}{2} = \frac{[(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2]^{1/2}}{2}$

remarquez que pour le niveau liant l'énergie  $\bar{\varepsilon}_1$  est affectée du signe moins et plus pour l'énergie  $\bar{\varepsilon}_2$ .

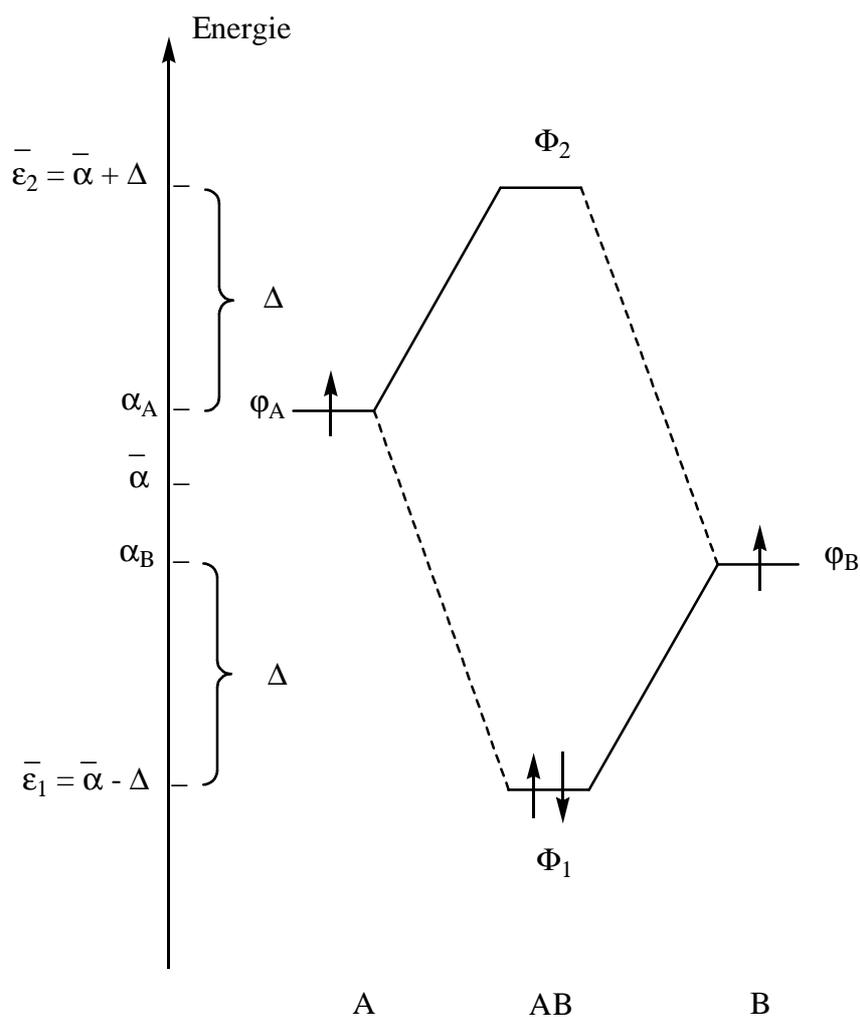
Le déterminant permet d'écrire les équations séculaires

$$c_A(\alpha_A - \bar{\varepsilon}_1) + c_B\beta = 0 \quad (17)$$

$$c_A\beta + c_B(\alpha_B - \bar{\varepsilon}_2) = 0 \quad (18)$$

En, effet, il serait facile de créer une liaison si les niveaux d'énergies des OA étaient différents. Aussi, plus la différence  $\alpha_A - \alpha_B$  sera faible, plus la liaison sera forte.

La Figure 1 illustre le diagramme d'interaction entre deux orbitales atomiques  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$ , où l'atome B est plus électronégatif que A ( $\chi_B > \chi_A$ ).



**Figure 1 :** Diagramme d'interaction entre les orbitales atomiques  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$

Pour l'OM liante, si on remplace l'énergie  $\bar{\varepsilon}_1$  dans la première équation séculaire, on peut comparer les deux coefficients. En effet, on obtient :

$$c_B = \frac{\bar{\varepsilon}_1 - \alpha_A}{\beta} c_A$$

numérateur et dénominateur étant négatifs, le rapport est positif,  $c_A$  et  $c_B$  sont donc de même signe. L'OM liante est donc en phase ce qui correspond à un recouvrement positif entre les deux orbitales atomiques  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$ .

Pour l'OM antiliante, si on remplace l'énergie  $\bar{\varepsilon}_2$  dans la deuxième équation séculaire on obtient :

$$c_A = \frac{\bar{\varepsilon}_2 - \alpha_A}{\beta} c_B$$

cette relation montre que les coefficients sont de signes opposés et que l'OM antiliante est en déphase avec un recouvrement négatif entre les deux OA  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$ .

Enfin pour  $\Phi_1$ ,  $c_B > c_A$ , alors que pour l'orbitale antiliante  $\Phi_2$  on a  $|c_A| > |c_B|$  dans le cas où  $\chi_B > \chi_A$ .

- **Les intégrales S,  $\alpha$  et  $\beta$**

La valeur numérique de l'intégrale  $S_{AB}$  est comprise entre -1 et +1.

Les intégrations  $\alpha$  et  $\beta$ , sont toujours négatives,  $\alpha$  étant toutefois la plus négative.

De plus, la valeur absolue de  $\beta_{AB}$  varie comme  $S_{AB}$  et que  $\alpha_A$  varie comme  $\chi_A$  électro-négativité de l'atome A.

$$\begin{aligned} |\beta_{AB}| &\approx S_{AB} \\ |\alpha_A| &\approx \chi_A \end{aligned}$$

Enfin, l'intégrale  $\alpha_A$  est s'écrit comme suit :

$$\alpha_A = \langle \varphi_A | \hat{h}^{effectif} | \varphi_A \rangle$$

avec  $\hat{h}(l)^{effectif} = [-\frac{1}{2} \Delta_l^2 - (Z_A/r_{IA}) + \hat{V}_A] + V$  (autres noyaux et autres électrons).

$\hat{V}_A$  : opérateur de potentiel d'électrons de l'atome A.

En isolant les termes de l'opérateur relatifs à l'atome A, et groupant sous le terme  $\hat{V}$  les effets provenant de l'environnement moléculaire, il apparaît un terme strictement atomique qui exprime une valeur intégrée supérieur que le potentiel  $V$  (autres noyaux - autres électrons). Ce résultat nous permet, en première approximation, d'assimiler l'intégrale  $\alpha_A$  à l'énergie de l'orbitale  $\varphi_A$  :

$$\alpha_A \approx \varepsilon(\varphi_A) \quad (19)$$

### 2.3. Charges globales, charges nettes et indices de liaisons

L'OM  $\Phi_i = c_{iA} \varphi_A + c_{iB} \varphi_B$  ( $i = 1, 2$ ) permette de calculer la probabilité de présence de l'électron dans un volume  $V$ . Cette probabilité a donc pour expression :

$$P_V = \int_V \Phi_i \Phi_i \, dv = c_{iA}^2 \int_V \varphi_A \varphi_A \, dv + c_{iB}^2 \int_V \varphi_B \varphi_B \, dv + 2 c_{iA} c_{iB} \int_V \varphi_A \varphi_B \, dv \quad (20)$$

En supposant les orbitales atomiques réelles et normées.

Si  $V = V_A$  tel que ce soit pratiquement l'espace de définition de  $\varphi_A$  et que  $\varphi_A$  soit nul en tout point hors de ce volume on peut définir une probabilité autour de l'atome A :

$$P_{V_A} = c_{iA}^2$$

On peut faire le même raisonnement, en supposant que  $V = V_B$  espace de définition de  $\phi_B$  où  $\phi_A$  serait nul tel que la probabilité autour de l'atome B serait :

$$P_{V_B} = c_{iB}^2$$

Un tel volume  $V$  simultanément égal à  $V_A$  et  $V_B$  ne peut exister si on veut obtenir un recouvrement des OA. Il n'empêche que ce raisonnement conduit à découvrir un sens au carré de coefficients. Ils sont liés à la probabilité aux environs des atomes A et B et nous ferons l'approximation d'admettre les égalités précédentes. Mais attention il s'agit de probabilités mathématiques comprises entre 0 et 1. La probabilité dépend du nombre d'électrons décrits *a priori* par l'orbitale  $\Phi_i$ . Supposons que cette orbitale moléculaire soit « vide », quelle que soit la valeur des probabilités mathématiques (qui seront toujours différentes de 0), la probabilité donc sera nulle. Aussi il faut pondérer cette probabilité par le **nombre d'occupation**  $n_i$  de chaque orbitale  $\Phi_i$ . Nous définirons les **charges globales** :

$$Q_A = \sum_{i=1}^2 n_i c_{iA}^2 \quad (21)$$

et

$$Q_B = \sum_{i=1}^2 n_i c_{iB}^2 \quad (22)$$

à partir de ces charges on définit les **charges nettes** :

$$q_A = N_A - Q_A \quad (23)$$

et

$$q_B = N_B - Q_B \quad (24)$$

où  $N_A$  et  $N_B$  représentent le nombre d'électrons de A et de B participant *a priori* à la liaison (généralement 1 pour une covalence classique, 2 pour un atome donneur, 0 pour un accepteur).

La charge nette est la différence entre la charge électronique de l'atome isolé (qui est nulle) et celle de l'atome « dans la molécule » c'est-à-dire le transfert électronique éventuel par exemple de A vers B, soit la polarité de la liaison.

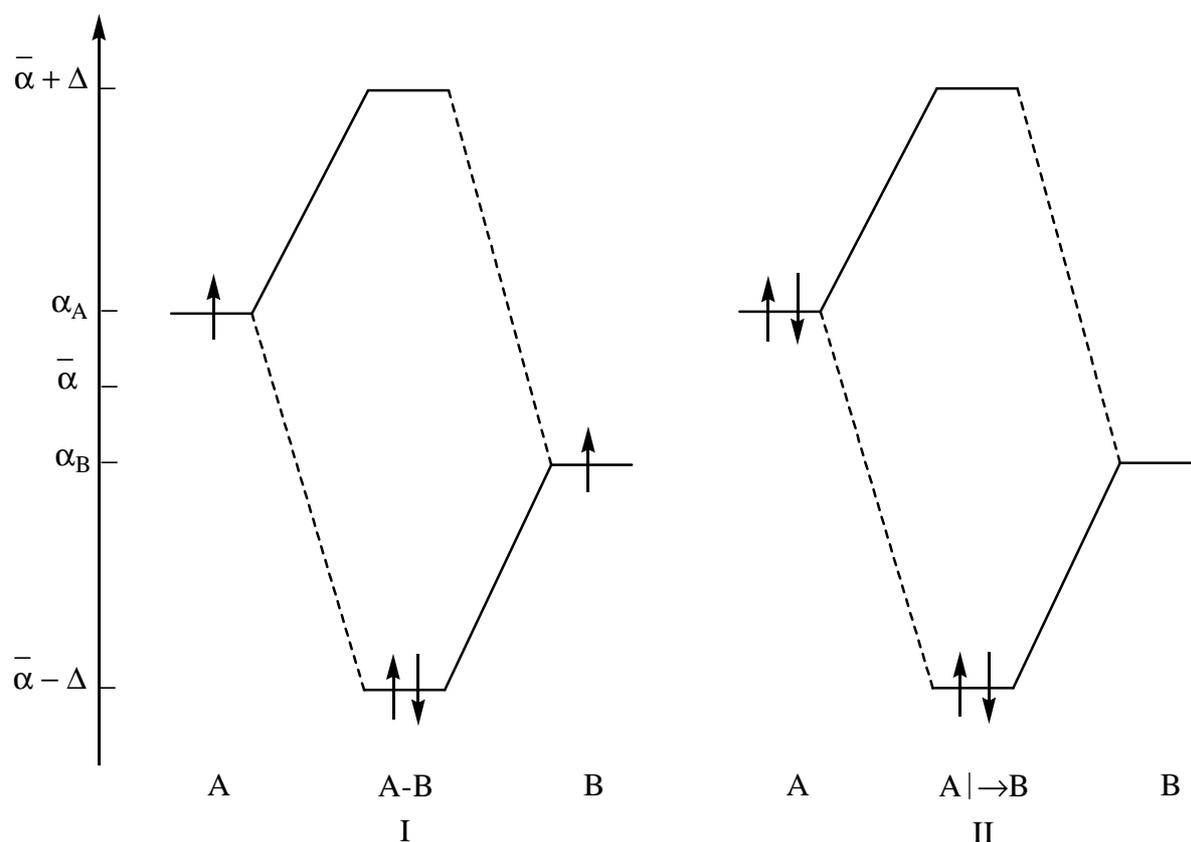
Si les considérations précédentes ont justifié les notions de charge, aucun argument physique ne vient à l'appui de la définition de l'**indice de liaison** à partir du 3<sup>ème</sup> terme de l'équation (23)

$$p_{AB} = \sum_i^2 n_i c_{iA} c_{iB} \quad (25)$$

La valeur de cet indice permet une analyse qualitative des différentes forces de liaison.

## 2.4. L'énergie de liaison

L'énergie électronique de liaison se définit par la différence entre l'énergie des électrons de liaison à l'état moléculaire et celle de l'état atomique. Ainsi, dans les deux cas de Figure 2.



**Figure 2 :** Diagramme de formation de liaisons classique (I) et donneur-accepteur (II).

$$\text{Pour I : } E_{\text{liaison}}^{\text{électronique}} = 2(\bar{\alpha} - \Delta) - (\alpha_A + \alpha_B) = -2\Delta.$$

$$\text{Pour II : } E_{\text{liaison}}^{\text{électronique}} = 2(\bar{\alpha} - \Delta) - 2\alpha_A = (\alpha_\beta - \alpha_A) - 2\Delta.$$

Cette étude de deux cas les plus simples permet de comparer les énergies de formation de liaisons classique et donneur-accepteur. On voit que pour un même couple d'atomes l'énergie de formation de la liaison donneur-accepteur est plus importante.

### 3. Théories de Hückel simple (HT) et Hückel étendue (EHT)

Deux théories reposant sur la simplification de l'hamiltonien polyélectronique en somme d'hamiltoniens monoélectroniques ont été développées : la théorie de Hückel simple (1931) [2] et la théorie de Hückel étendue (1963). Comme son nom l'indique, son champ d'application est beaucoup plus vaste que la première théorie. La théorie de Hückel simple fait appel à des hypothèses simplificatrices. Contrairement, la théorie de Hückel étendue ne fait appel à aucune autre approximation fondamentale que celle concernant l'expression de l'hamiltonien électronique. Nous présenterons tout d'abord la théorie de Hückel simple puis la théorie de Hückel étendue.

#### 3.1. Théorie de Hückel simple

Nous présenterons ici la théorie de Hückel simple dans sa version la plus élémentaire, telle qu'elle est généralement utilisée.

Dans cette théorie, on traite les termes  $h_{rs}$  comme des paramètres inconnus. Comme toutes les orbitales sont identiques, tous les termes diagonaux  $h_{rr}$  leur valeur commune est notée  $\alpha$  ; cette quantité est souvent appelée *intégrale coulombienne*.

Deux approximations sont utilisées pour paramétrer les termes non diagonaux  $h_{rs}$  ( $r \neq s$ ) :

- Si les OA  $\varphi_r$  et  $\varphi_s$  n'est pas portées par des atomes liés par le système  $\sigma$ , le terme  $h_{rs}$  est simplement pris égal à 0.

- Tous les termes  $h_{rs}$  non nuls ( $r$  et  $s$  liés) sont pris égaux à une constante, appelée *intégrale de résonance*, que l'on note  $\beta$ . En toute rigueur, cette intégrale, proportionnelle au recouvrement entre les deux OA, devrait dépendre de la distance interatomique.

Tous les termes  $S_{rr}$  sont égaux à 1 puisque les orbitales atomiques sont normalisées.

### 3.1.1. Hypothèse de base

Admettre la séparation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  dans les molécules conjuguées planes, Hückel propose d'étudier le système  $\pi$  de ces molécules en théorie LCAO sur la base des orbitales atomiques  $n p_\pi$ , perpendiculaires au plan moléculaire, chaque OM peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi_i^\pi = \sum_{r=1}^n c_{ir} \varphi_r$$

avec  $\varphi_r = n p_\pi$  dans une atome contribuant au système  $\pi$ .

Les énergies des orbitales moléculaires et les coefficients sont déterminés classiquement par la méthode de variation.

Les  $n$  équations séculaires sont donnés comme suivant :

$$\sum_{r=1}^n c_{ir} (h_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0$$

avec  $s = 1, n$

qui n'ont de solution que si le déterminant séculaire d'ordre  $n$  est égal à 0 :

$$|h_{rs} - \epsilon_i S_{rs}| = 0$$

avec  $h_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{h} | \varphi_s \rangle$

et  $S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle$

Hückel fait les approximations suivantes :

$$h_{rr} = \alpha_r$$

$$h_{rs} = \beta_{rs}$$

$$= 0$$

$$S_{rs} = \delta_{rs} \quad (= 1 \text{ si } s = r, = 0 \text{ si } s \neq r)$$

La délocalisation  $\pi$  ne peut s'envisager que pour des systèmes plans, aussi la théorie de Hückel simple ne peut s'appliquer qu'à des molécules planes. Pour visualiser le problème, les orbitales atomiques sont de type  $p_z$ , avec les axes de révolution perpendiculaires au plan moléculaires  $(x, y)$ .

La stratégie est alors la suivante :

- s'assurer de la planéité de la molécule ;
- identifier les OA participant au système  $\pi$  et déterminer le nombre d'électrons  $\pi$  ;
- écrire le déterminant séculaire ;
- calcules les  $n$  valeurs de  $\varepsilon_i$  en fonction des  $\alpha$  et  $\beta$  ;
- introduire les valeurs de  $\varepsilon_i$  dans les équations séculaires afin de calculer les  $C_{ir}$ .

### 3.2. Théorie de Hückel étendue (EHT)

On peut présenter la méthode d'Hoffman ou méthode EHT (Extended Hückel Theory) qui a connu un énorme succès pour l'étude des molécules organiques et organométalliques et même des composés de la chimie du solide. La résolution de l'équation séculaire  $|h_{rs} - \varepsilon S_{rs}| = 0$  s'effectue après avoir attribué des valeurs numériques aux termes  $h_{rs}$  et  $S_{rs}$ .

Cette théorie utilise les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ , les OM  $\Phi_i$  se développant sur la base des OA de valence des atomes de la molécule étudiée, ce qui a pour première conséquence une augmentation considérable de la taille du déterminant séculaire. La construction de ce déterminant se fait selon les approximations suivantes :

Les termes diagonaux  $\alpha_i$  sont calculés à partir des valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation (VSIP = Valence State Ionisation Potential).

Nous avons vu que les éléments diagonaux  $h_{rs}$  où  $r = s$  représentent approximativement l'énergie de l'orbitale atomique  $\phi_r$  dans l'atome isolé.

Les termes non diagonaux  $h_{rs}$  sont calculés à partir d'une formule empirique. La première proposée par Hoffman est celle de Wolsberg-Helmoltz [1]:

$$\beta_{rs} = k(\alpha_r + \alpha_s) S_{rs}$$

où  $K$  est un facteur de proportionnalité généralement égal à 1.75. En ce qui concerne les intégrales de recouvrements  $S_{rs}$ , ces termes diagonaux quand  $r = s$  sont égaux à 1 puisque les orbitales atomiques sont normalisées. Les recouvrements  $S_{rs}$  entre OA différentes ( $r \neq s$ ) sont calculés à partir de l'expression analytique des orbitales. Tous les  $S_{rs}$  et tous les  $\beta_{rs}$  sont pris en compte. La taille des déterminants, le calcul de toutes les intégrales de recouvrement nécessite l'emploi d'un ordinateur.

Cette théorie s'applique aux électrons  $d$  et même  $f$  permettant l'étude qualitative des propriétés des complexes organométalliques.

La théorie de Hückel étendue peut s'appliquer à tous les types de molécules.

#### 4. Théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)

La théorie des orbitales frontières (FMO) est basée sur l'approche de Coulson, et de Longuet-Higgins [3]. En utilisant la théorie de perturbation, Klopman et Salem [4] ont donné une équation déterminant ainsi l'énergie gagnée ou perdue lors de l'interaction entre deux molécules. Elle s'écrit comme:

$$\Delta E = \underbrace{-\sum (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{1^{\text{ier}} \text{ terme}} + \underbrace{\sum Q_k Q_l / \epsilon R_{kl}}_{2^{\text{ème}} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{unocc}} - \sum_r \sum_s 2 \sum_{ab} (c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2 / (E_r - E_s)}_{3^{\text{ème}} \text{ terme}} \quad (1)$$

tel que :

$q_a, q_b$  : sont les populations électroniques des orbitales a et b respectivement.

$\beta$  et  $S$  : sont les intégrales de résonance et de recouvrement.

$Q_k$  et  $Q_l$  : sont les charges totales des atomes k et l.

$\epsilon$  : est une constante.

$R_{kl}$  : est la distance entre l'atome k et l'atome l ( $k < l$ ).

$c_{ra}$  et  $c_{sb}$  : sont les coefficients des orbitales atomiques a et b dans les orbitales moléculaires r et s respectivement ( $s \neq r$ ).

$E_r$  et  $E_s$  : sont les énergies des orbitales moléculaires r et s respectivement.

- Le premier terme est le terme de répulsion lors de l'interaction entre les orbitales occupées de la première et de la deuxième atome.
- Le deuxième terme représente simplement la répulsion ou l'attraction coulombienne. Ce terme est évidemment important lorsque les ions ou les molécules polaires réagissent ensemble.
- Le troisième terme représente les interactions entre toutes les orbitales occupées avec toutes les orbitales virtuelles, c'est la perturbation du second ordre et l'interaction la plus importante correspond à l'écart  $E_r - E_s$  minimal.

En 1952, K. Fukui a démontré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce résultat conduit un groupe de théoriciens à formuler une théorie de la réactivité, l'étendant progressivement à des composés très variés et développant ainsi le concept d'orbitale frontière. Fukui [5] s'intéressait au déroulement des réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de transformations. D'après Fukui, seules les deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO).

La HOMO renferme les électrons de plus haute énergie ; donc les plus faciles à céder est considérée donneur d'électrons, au contraire la LUMO est considérée accepteur d'électrons.

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

- 1- Toutes les interactions des orbitales occupées et vacantes, à l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
- 2- Le système est décrit par une seule configuration électronique.
- 3- Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.

## Références :

- [1] R. Lissillour, *Chimie théorique*. 2001, p. 121,136.
- [2] Y. Jean, F. Volatron, *Structure électronique des molécules. Géométrie, réactivité et méthode de Huckel*. 1994, p. 158,160.
- [3] M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1989, 200, 301.
- [4] G. Klopman, L. Salem. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 223, 543.
- [5] K. Fukui, "*Theory of Orientation and Stereoselection*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1975.

# Chapitre III

Etude de complexes de l'anion de  
l'indényle.

## 1. Introduction

Il est généralement admis que l'indényle neutre est instable et que la meilleure façon de le stabiliser est de complexer son anion  $(C_9H_7)^-$ .

Des études théoriques ont permis de comprendre les modes de coordinations de certains complexes. Dans ce cas, nous avons réalisés une série de calculs en méthode DFT sur des complexes de type  $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ ,  $[(CO)_3M]_2(C_9H_7)^-$  et  $M_2(C_9H_7)_2$  pour différents métaux de transition.

le but de ce travail est la détermination de relation structure / compte électronique et la stabilité de ces complexes en fonction de la variation du ligands.

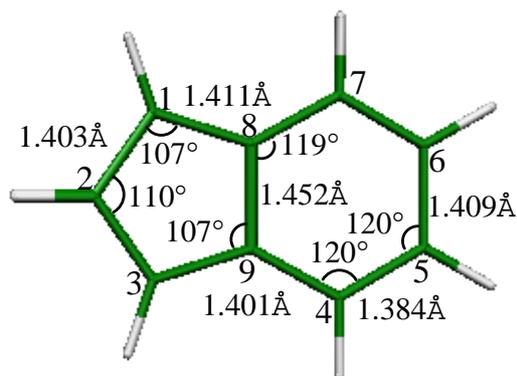
Les calculs ont été effectués à l'aide du programme ADF. La plupart des géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul des fréquences des modes normaux de vibration.

Les travaux réalisés sont :

- Optimisation et détermination de géométries de complexes caractérisés comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul des fréquences de vibration.
- L'interprétation des résultats en cours de réalisation.

## 2. L'anion de l'indényle

Nous avons reportés sur le Schéma 1 les longueurs de liaisons et les angles optimisés par la méthode DFT de l'anion de l'indényle ( $C_9H_7$ )<sup>-</sup>. La géométrie optimisée en symétrie  $C_{2v}$  a été caractérisée par un calcul de fréquences des modes normaux de vibration comme étant un minimum d'hypersurface d'énergie potentielle. La Figure 1, représente le diagramme d'orbitales moléculaires  $\pi$  obtenu pour l'anion optimisé. Il présente cinq orbitales moléculaires de type  $\pi$  liantes occupées et 5 OM  $\pi^*$  antiliantes vacantes, l'écart HOMO-LUMO est 2.88 eV, ce qui confère une bonne stabilité au composé. La HOMO  $5\pi$  de symétrie  $a_2$  est localisée essentiellement sur les atomes C1, C8, C3, C9, C4, C5 et C6, C7, ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordiner à deux métaux de transition.



**Schéma 1 :** la structure optimisée de l'anion de l'indényle libre ( $C_9H_7$ )<sup>-</sup> ( $C_{2v}$ )

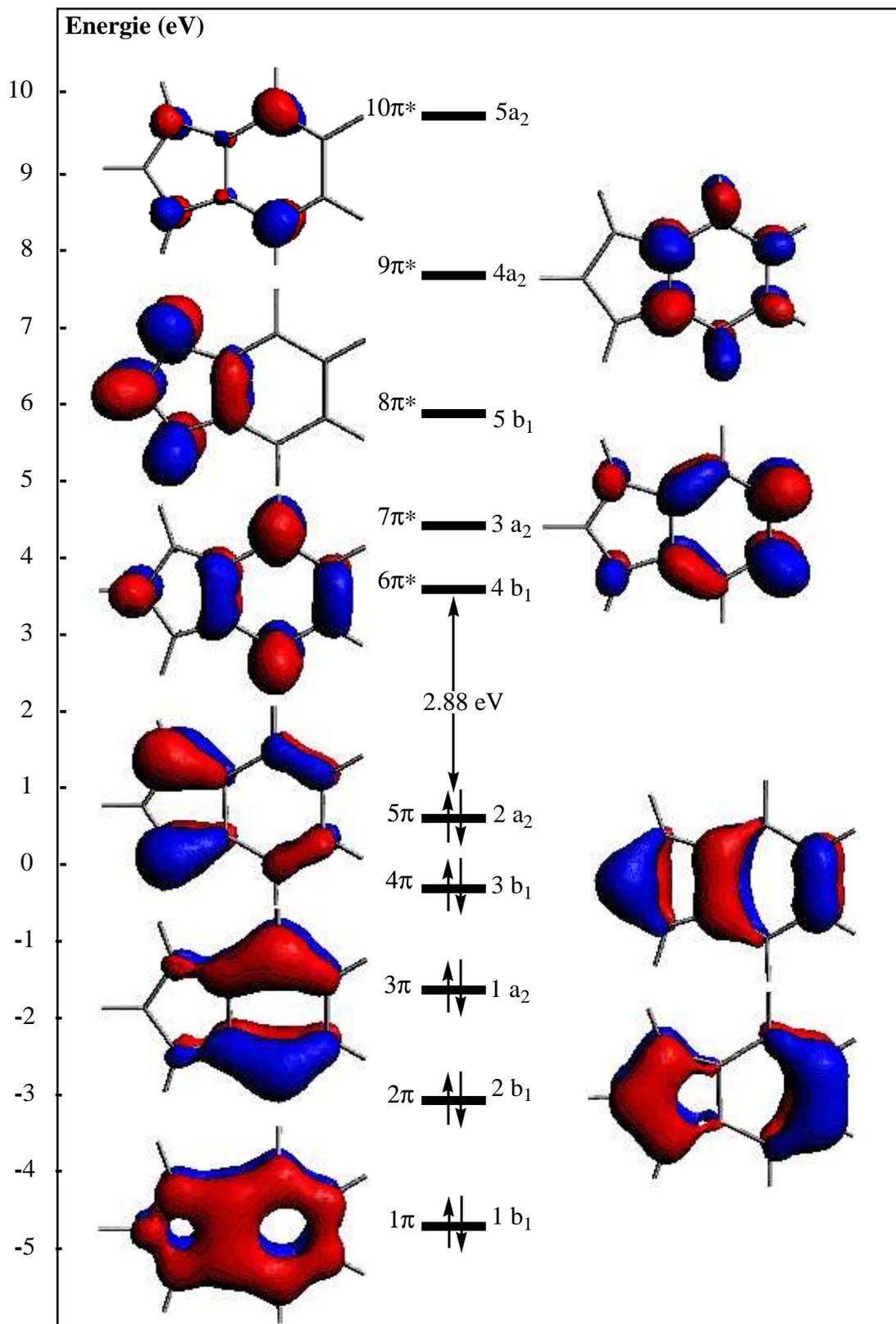
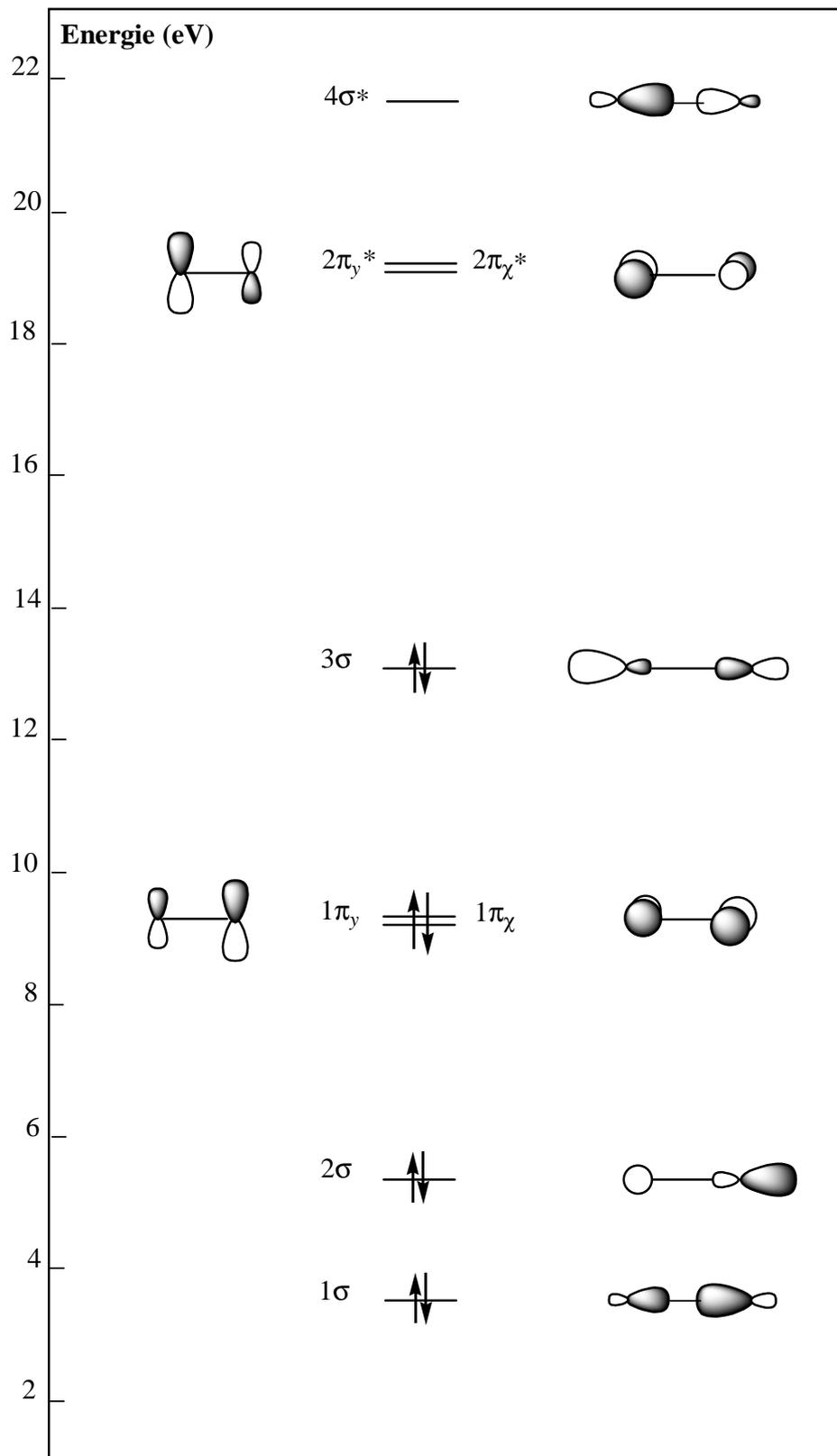


Figure 1 : Diagramme d'orbitales moléculaires  $\pi$  de l'anion de l'indényle en symétrie ( $C_{2v}$ ).

### 3. Le monoxyde de carbone

Le diagramme complet d'orbitales moléculaires de monoxyde de carbone [1], est donné sur la figure 2. Comme dans les molécules diatomiques homonucléaires, se pose le problème des niveaux relatifs de la troisième orbitale  $\sigma$  et les orbitales  $\pi$  liantes. Dans le monoxyde de carbone, il y a une interaction croisée, ce qui suffit pour repousser le niveau  $3\sigma$  au-dessus de celui des orbitales  $1\pi_x$  et  $1\pi_y$ . Il y a dix électrons de valence dans CO, si bien que, dans la configuration électronique, les cinq OM les plus basses sont occupées :  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi_x)^2(1\pi_y)^2(3\sigma)^2$ . Si l'on essaie d'établir une analogie entre cette étude et celle fournie par Lewis  $|\text{C}\equiv\text{O}|$ , on peut faire correspondre deux liaisons  $\pi$  aux orbitales liantes  $1\pi_x$  et  $1\pi_y$ , l'orbitale  $1\sigma$  est celle qui contribue le plus à la liaison  $\text{C}\equiv\text{O}$ , alors que les deux orbitales  $2\sigma$  et  $3\sigma$  décrivent les doublets non liants (les gros lobes sont dirigés vers l'extérieur de la molécule). Dans la plus haute orbitale occupée, la zone d'amplitude maximale est située sur le carbone, ce qui conduit souvent à établir la correspondance (approximative) entre le doublet de cette orbitale et le doublet non liant du carbone en schéma de Lewis. La présence de ce doublet non liant, « haut en énergie », est responsable de propriété chimique intéressante du monoxyde de carbone ; la formation de liaison par exemple avec un métal de transition. Un autre aspect important de la structure électronique de monoxyde de carbone est la nature des orbitales moléculaires vacantes les plus basses, ce sont les orbitales antiliantes  $2\pi^*$  qui sont principalement développées sur le carbone. Cette caractéristique joue un rôle dans la formation de la liaison entre un métal de transition et une molécule de monoxyde de carbone.



**Figure 2:** Diagramme d'orbitales moléculaires de monoxyde de carbone.

#### 4. Les métaux de transition

La structure de la classification périodique [2] montre que les colonnes regroupent les éléments de transition possèdent des configurations électroniques de valence dont les sous-couches  $(n-1) d$  ne sont pas saturés et les sous-couches  $s$  contiennent deux électrons (parfois un seul électrons  $s$ , cas exceptionnelles). Ces groupes (colonnes) sont classés comme suit :

- **Groupe III B** : *Eléments* : Sc, Y, La, Ac.

Couche périphérique :  $(n - 1) d^1 n s^2$ .

- **Groupe IV B** : *Eléments* : Ti, Zr, Hf, Rf.

Couche périphérique :  $(n - 1) d^2 n s^2$ .

- **Groupe V B** : *Eléments* : V, Nb, Ta.

Couche périphérique :  $(n - 1) d^3 n s^2$ .

Couche périphérique **Nb**:  $4 d^4 5 s^1$ .

- **Groupe VI B** : *Eléments* : Cr, Mo, W.

Couche périphérique :  $(n - 1) d^4 n s^2$ .

Couche périphérique **Mo**:  $4 d^5 5 s^1$ .

- **Groupe VII B** : *Eléments* : Mn, Tc, Re.

Couche périphérique :  $(n - 1) d^5 n s^2$ .

- **Groupe VIII B** : constitue de *groupes des triades* qui comprenant :

Fe	Co	Ni	triade 1
<b>Ru</b> : $4 d^7 5 s^1$	<b>Rh</b> : $4 d^8 5 s^1$	<b>Pd</b> : $4 d^9 5 s^1$	triade 2
Os	Ir	<b>Pt</b> : $5 d^9 6 s^1$	triade 3
↓	↓	↓	
$(n - 1) d^6 n s^2$	$(n - 1) d^7 n s^2$	$(n - 1) d^8 n s^2$	

la structure électronique des éléments de transition détermine en premier lieu leurs propriétés chimiques [2] ; leurs sous-couches *s* contiennent en général deux électrons (parfois un seul électrons *s*, cas exceptionnelles). Les faibles valeurs de l'énergie d'ionisation de ces derniers témoignent de ce que les électrons périphériques sont faiblement attachés aux noyaux. C'est pour cela que dans leurs complexes ils présentent des degrés d'oxydation positifs comme les vrais métaux, ce qui les rend comparables aux métaux des sous-groupes principaux.

Tous les métaux de transition de la *même groupe* possèdent la même configuration électronique de valence en générale. Les électrons de sous-couche *d* étant responsables des propriétés chimiques de ces métaux, on comprend que celles-ci soient voisines pour les métaux d'une même colonne et leurs complexes présentent de grandes analogies.

Nous savons que l'accroissement du numéro atomique ne s'accompagne pas d'une modification substantielle de la structure de la couche électronique externe ; par suite leurs propriétés chimiques varient à l'intérieur de la période.

## 5. Méthode d'orbitales de fragments

Il existe des méthodes de calcul qui permettent de déterminer les formes et l'énergies des orbitales des molécules, même les plus complexes. Une méthode particulièrement fructueuse consiste à décomposer une molécule « complexe » en deux fragments A et B, chacun étant caractérisé par un jeu d'orbitales supposées connues. Chaque orbitale de fragment A interagit simultanément avec les orbitales de fragment B. On reconstitue alors les orbitales moléculaires. Cette méthode est connue sous le nom de *méthode d'orbitales de fragments* [3].

On utilisant cette méthode pour décomposer les complexes que nous étudions en deux fragments ; en cas de complexes de type  $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ , le premier fragment est l'anion de l'indényle  $(C_9H_7)^-$  et le deuxième fragment est  $[L_3M]_2$ , si le complexe est de type  $M_2(C_9H_7)_2$  les fragments utilisés seront  $[(C_9H_7)_2]^{2-}$  et  $M_2^{2+}$ . On constitue les orbitales moléculaires de complexes en faisant interagir les orbitales de deux fragments.

## 6. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$

Il existe plusieurs complexes bimétalliques de l'anion de l'indényle, lorsque les deux cycles de cet anion sont complexés, les deux métaux peuvent se mettre soit du même côté (Configuration syn) ou bien sur les deux côtés opposés (Configuration anti). La conformation syn est stériquement plus encombrée, mais donne la possibilité d'une liaison métal-métal. Nous commençons notre analyse par l'étude de complexes à 34 électrons (nombre totale d'électrons (NTE) égal 34).

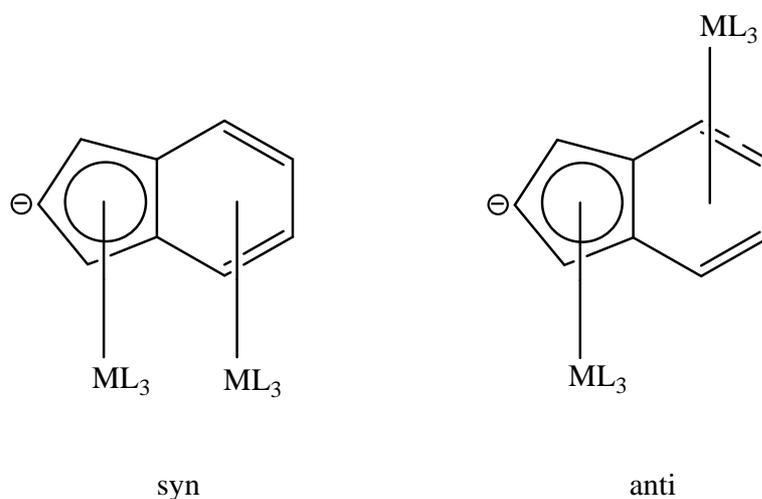
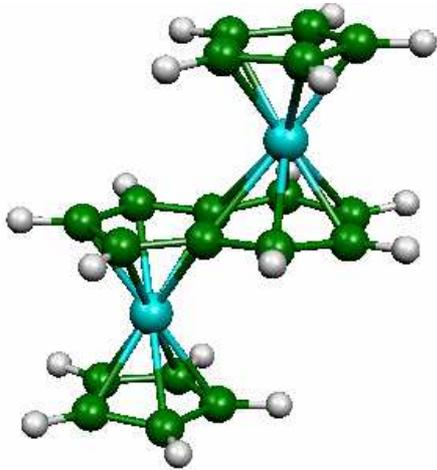


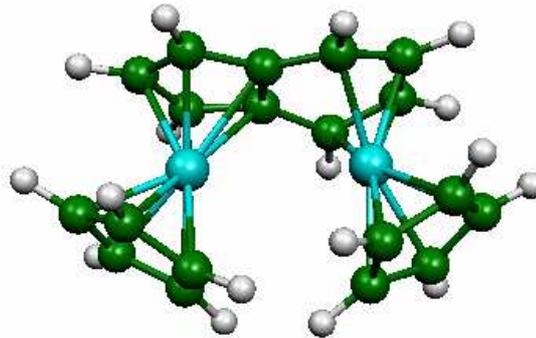
Schéma 2

### 6.1. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ au NTE = 34

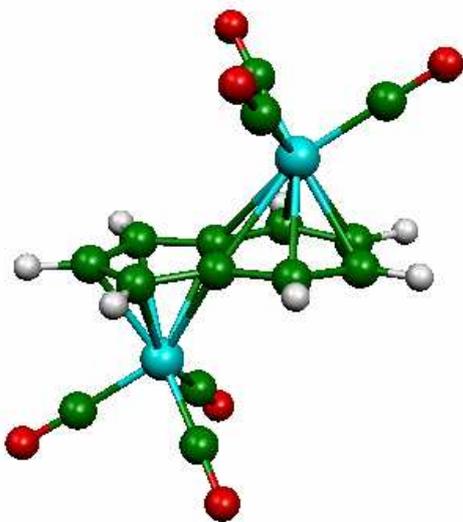
Nous sommes alors contenté d'étudier les complexes  $[(Cp Mn)_2(C_9H_7)]^-$  et  $[{(CO)_3Cr}_2(C_9H_7)]^-$  dans leurs configurations syn et anti de symétrie  $C_1$  et  $C_s$  respectivement, en symétrie  $C_s$  le plan de symétrie étant celui passant par l'atome de carbone C2 et le centre du liaison C5-C6. Les géométries optimisées de ces complexes sont représentées sur la Figure 3 et les principales données calculées sont données dans le Tableau 1.



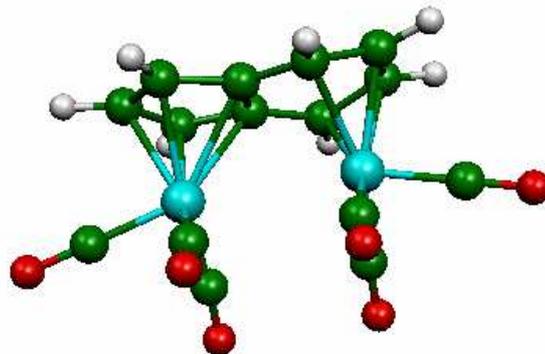
anti- $[(\text{CpMn})_2(\eta^5, \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)]^-$   
 $\text{C}_s$



syn- $[(\text{CpMn})_2(\eta^5, \eta^4\text{-C}_9\text{H}_7)]^-$   
 $\text{C}_1$



anti- $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\eta^5, \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)]^-$   
 $\text{C}_s$



syn- $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\eta^5, \eta^4\text{-C}_9\text{H}_7)]^-$   
 $\text{C}_1$

**Figure 3 :** Géométries optimisées d'isomères *syn-* et *anti-* de  $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  et *syn-* et *anti-* de  $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$

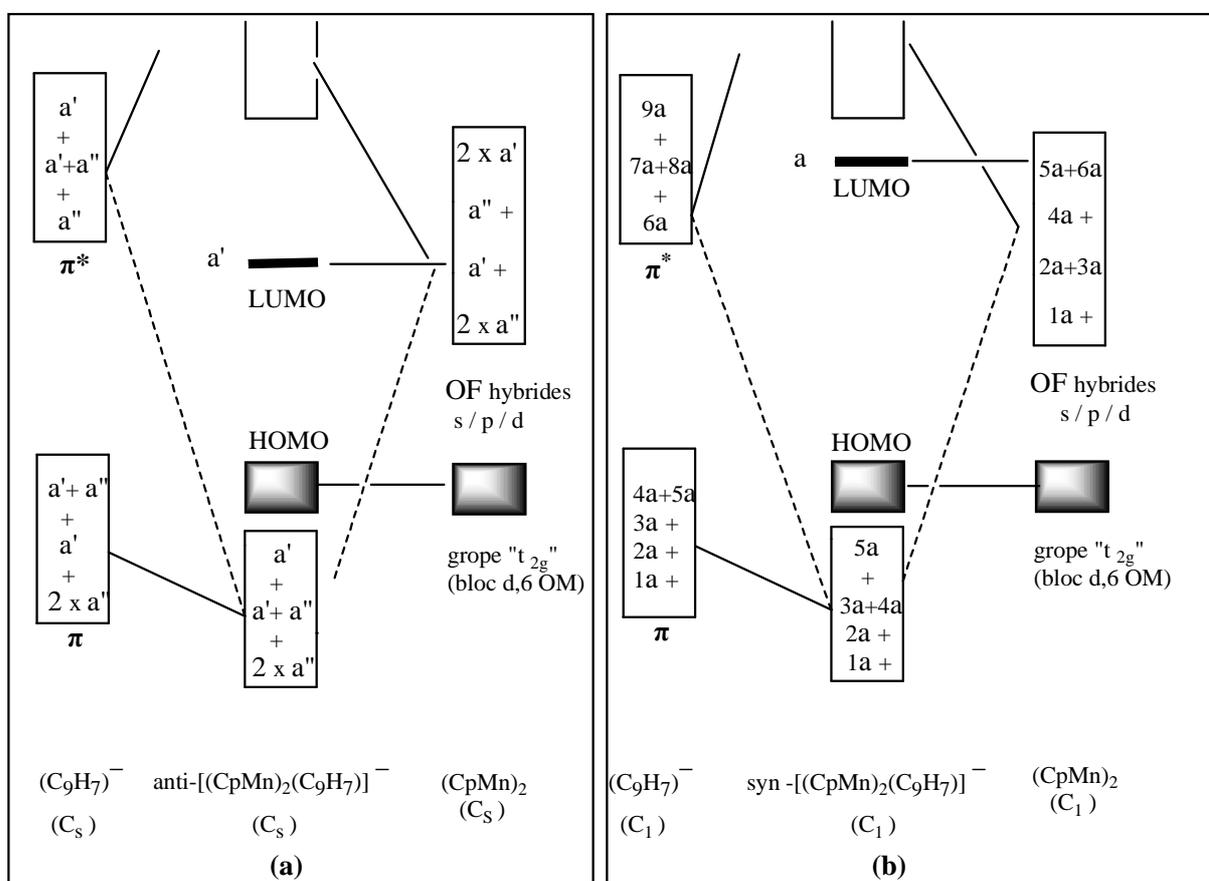
**Tableau 1:** principales données calculées pour les isomères *syn*- et *anti*- de  $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  et *syn*- et *anti*- de  $\{[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{C}_9\text{H}_7)\}^-$ .

Composés	$[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$		$\{[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{C}_9\text{H}_7)\}^-$	
	<i>syn</i> C <sub>1</sub>	<i>anti</i> C <sub>S</sub>	<i>syn</i> C <sub>1</sub>	<i>anti</i> C <sub>S</sub>
NTE	34	34	34	34
Ecart HOMO-LUMO [eV]	1.09	1.131	2.345	1.76
Energie relative (eV)	0.188	0.00	0.04	0.00
M1-C9 (Å)	2.230	2.087	2.322	2.249
M1-C1 (Å)	2.061	2.048	2.204	2.204
M1-C2 (Å)	2.014	2.044	2.119	2.167
M1-C3 (Å)	2.093		2.206	
M1-C8 (Å)	2.172		2.319	
$\delta_1$ (%) [a]	11	2	10	4
M2-C8 (Å)	2.581	2.207	2.627	2.374
M2-C4 (Å)	2.089	2.058	2.233	2.213
M2-C5 (Å)	2.016	2.057	2.151	2.175
M2-C6 (Å)	2.027		2.149	
M2-C7 (Å)	2.125		2.238	
M2-C9 (Å)	2.522		2.625	
$\delta_2$ (%) [a']	28	7	22	9
M-C (Cp) (Å)				
Moyenne 1	2.065	2.064	1.806	1.804
Intervalle 1	[2.040-2.091]	[2.050-2.079]	[1.789-1.824]	[1.793-1.816]
Moyenne 2	2.082	2.078	1.811	1.806
Intervalle 2	[2.070-2.095]	[2.065-2.092]	[1.786-1.836]	[1.787-1.825]
C-C (indényle) (Å)				
Moyenne' 1	1.431	1.4396	1.424	1.433
Moyenne' 2	1.428	1.429	1.422	1.426
C1-C8	1.419	1.433	1.414	1.424
C1-C2	1.433	1.431	1.423	1.415
C2-C3	1.432		1.424	
C3-C9	1.420		1.414	
C8-C9	1.453	1.455	1.445	1.459
C4-C9	1.428	1.425	1.432	1.427
C4-C5	1.421	1.417	1.404	1.399
C5-C6	1.418	1.419	1.417	1.419
C6-C7	1.418		1.404	
C7-C8	1.435		1.431	
C3-C9-C8-C7 (°)	174.7	175.5	179.5	179.3
M1-M2	3.180	-	3.159	-

[a]  $\delta_1 = [(M1-C9) - (M1-C2)] / (M1-C2)$ . [a']  $\delta_2 = [(M2-C8) - (M2-C5)] / (M2-C5)$ .

### 6.1.1. Complexes $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$

L'analyse du diagramme d'OM du complexe anti-  $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ , basée sur les interactions entre les orbitales frontières de l'anion de l'indényle  $(\text{C}_9\text{H}_7)^-$  et celles de fragment  $[\text{MnCp}]_2$ , a été reportée dans des études déjà faites sur les complexes isoélectroniques anti- $[(\text{CpFe})_2(\text{C}_8\text{H}_6)]$  [4] et anti- $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_9)]$  [5], ils présentent ainsi des analogies. Ce diagramme est représenté à gauche de la Figure 4.

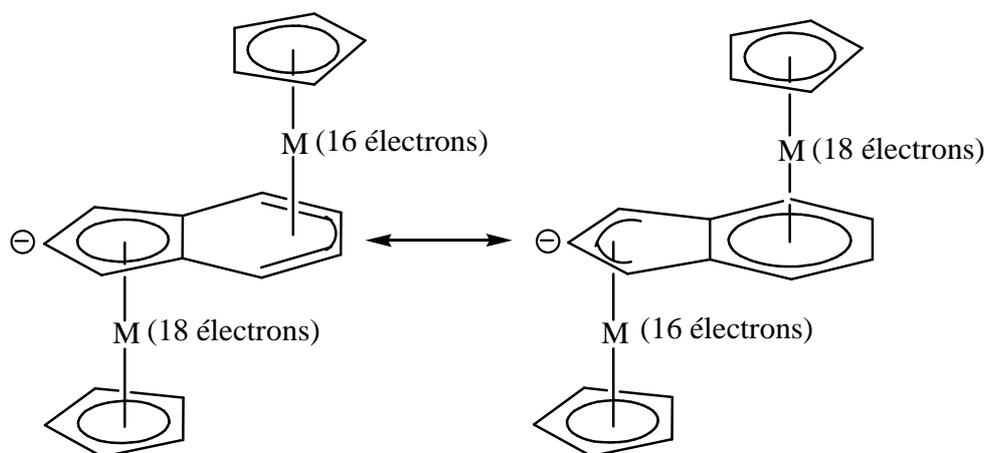


**Figure 4:** Diagrammes d'OM qualitatifs du complexes à 34 électrons  $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ ; conformation anti (a) et conformation syn (b).

En symétrie  $C_s$ , les cinq orbitales frontières  $\pi$  occupées de  $(C_7H_9)^-$  correspondent aux représentations suivantes :  $a' + a'' + a' + 2 \times a''$ . Comme tout fragment conique de type  $[ML_3]$ , chaque unité  $[MnCp]$  possède trois orbitales hybrides  $s/p/d$ . Les six combinaisons d'orbitales frontières vacantes du fragment  $[MnCp]_2$  ont les représentations suivantes:  $a' + a'' + 2 \times a' + 2 \times a''$ .

L'interaction entre les orbitales de type  $\pi$  de  $(C_7H_9)^-$  avec les orbitales hybrides du fragment  $[MnCp]_2$  conduit à la formation de cinq combinaisons liantes de symétrie  $a'' + a' + a'' + a' + a''$ , de cinq combinaisons antiliantes de même symétrie et d'une orbitale non liante de symétrie  $a'$ . Bien que non liante, elle est située à relativement haute énergie en raison de sa nature d'hybride  $s/p/d$ . Comme elle n'est pas antiliante, elle est située à une énergie significativement plus basse que celle des orbitales antiliantes et par conséquent elle est la LUMO énergétiquement isolée de complexe anti- $[(CpMn)_2(C_9H_7)]^-$ , comme on peut le voir sur le diagramme d'orbitales moléculaires de ce complexe.

Dans ce complexe l'anion de l'indényle est donneur de 10 électrons, donc le nombre total d'électrons métalliques est  $10 + 2 \times (6 + 6) = 34$ . Il ne faut pas en déduire que chaque centre métallique est entouré de  $34 / 2 = 17$  électrons, une représentation plus satisfaisante est donnée par les formules mésomères du Schéma 3. Cette formulation met en évidence une insaturation modérée, car délocalisée à part égale sur chacun des deux sites métalliques. L'orbitale métallique acceptrice associée à cette insaturation est la LUMO ( $a'$ ) du complexe. La recherche d'une structure optimisée dissymétrique dans laquelle l'insaturation serait localisée sur un seul atome a abouti à une géométrie ne s'écartant pas de la symétrie  $C_s$ . Une donation  $\sigma$  faible mais non négligeable (de 0.08 électron) est impliquée une orbitale occupée de symétrie  $a'$  est clairement présente sur la représentation de la LUMO de l'anti- $[(CpMn)_2(C_7H_9)]^-$  (Figure 5a); cette interaction cherche à compenser le déficit électronique du complexe.



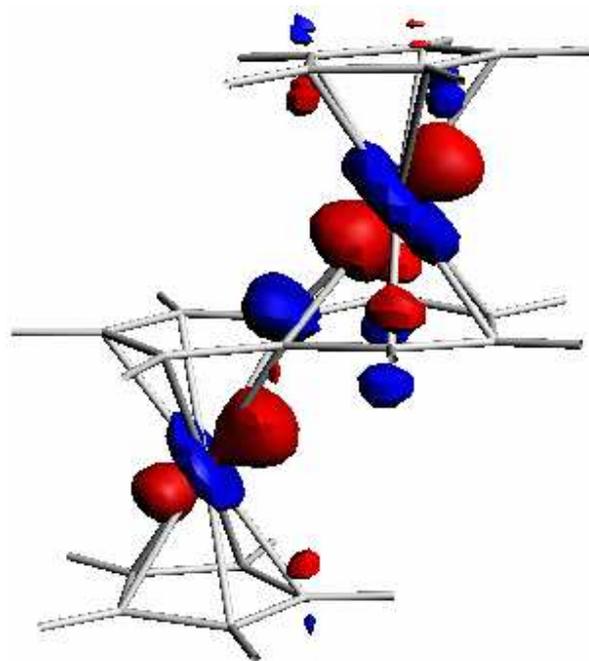
**Schéma 3.**

L'écart HOMO-LUMO de l'anti-[(CpMn)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> est significatif 1.131 eV, synonyme de stabilité de ce complexe. Les excentrages de deux atomes de Manganèse, Mn1 en direction du carbone C2 et Mn2 en direction de centre de la liaison C5-C6 sont correspondent aux  $\delta_1 = 2\%$  et  $\delta_2 = 7\%$  où  $\delta_1$  est évalué comme étant la différence relative entre la plus courte distance Mn1-C2 et la plus longue distance Mn1-C9 et  $\delta_2$  est la différence relative entre la plus courte distance Mn2-C5 et la plus longue Mn2-C8, synonyme d'un mode de coordination ( $\eta^5, \eta^6$ ) pour ce complexe.

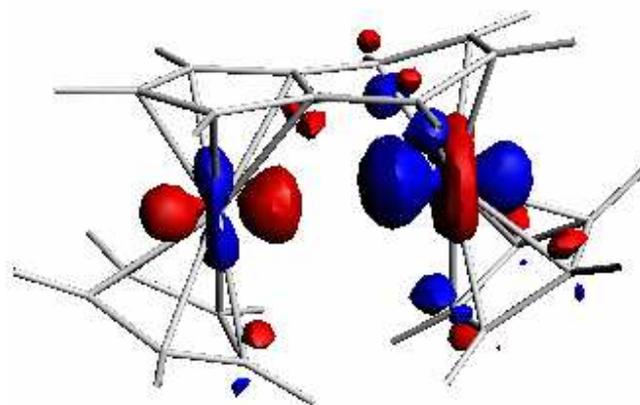
Le diagramme d'interaction d'OM qualitatif de  $\text{syn-}[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  est illustré sur la Figure **4b**. Il est possible de décrire les interactions liantes, qui mettent en jeu les OF occupées de l'anion de l'indényle et les OF acceptrices vacantes du fragment  $[\text{CpMn}\dots\text{MnCp}]_2$ . Ces interactions conduisent à la formation de 5 combinaisons liantes, 5 combinaisons antiliantes et une orbitale métallique de symétrie (a) reste non liante, on peut le voir illustrer sur la Figure **5b**. Cette orbitale présente la LUMO, il est plus haute en énergie que la LUMO a' de l'isomère anti. Dans ce cas, on est en présence d'une insaturation modérée de deux électrons pour les deux centres métalliques, liée au fait qu'au LUMO, comme dans le cas de complexe anti- $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2]^-$ .

L'écart HOMO-LUMO est significatif 1.09 eV. La distance intermétallique Mn...Mn égale à 3.180 Å, indique l'absence de liaison M-M. Cette distance non liante est géométriquement imposée par le mode de coordination ( $\eta^5, \eta^4$ ) des ligands. La géométrie optimisée de complexe  $\text{syn-}[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  (Figure **3**) montre bien l'évitement stérique des ligands cyclopentadiényles qui ne peuvent pas rester parallèles au plan de l'anion de l'indényle. Ce dernier n'est par ailleurs pas parfaitement plan, avec un angle de  $174.7^\circ$  entre les deux cycles. La coordination est dissymétrique, avec deux excentrages d'atomes de manganèse en direction de centres de liaisons C1 -C2 et C4 -C5 où  $\delta_1 = 11\%$  et  $\delta_2 = 28\%$ .

On découle que la configuration syn est moins stable que la configuration anti de 0.188 eV.



LUMO a' (a)



LUMO a (b)

**Figure 5** : LUMO de *anti*-[(CpMn)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> (a), LUMO de *syn*-[(CpMn)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> (b).

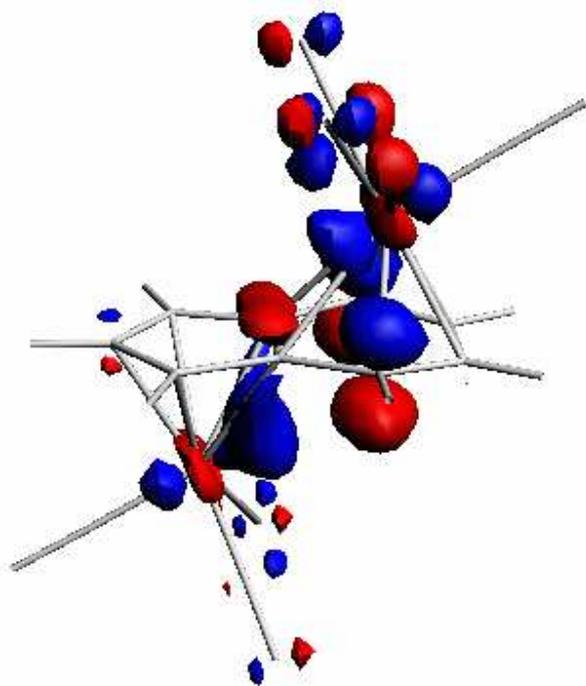
### 6.1.2. Complexes syn- et anti- $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$

Les complexes syn- et anti- $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  en symétries  $C_1$  et  $C_s$  respectivement, sont apparentés à ses homologues syn- et anti- $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ , leurs géométries moléculaires optimisées en méthode DFT sont montrées sur la Figure 3, les principales données calculées sont reportés dans le Tableau 1 et les diagrammes d'OM correspondent au Figure 7.

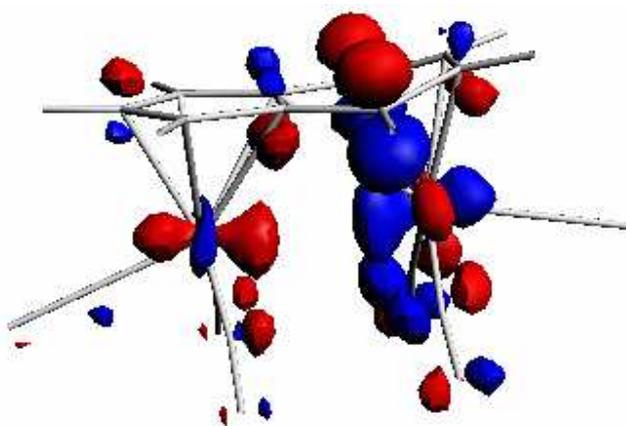
En effet, les unités  $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$  sont moins encombrantes et plus flexibles que les unités  $[\text{CrCp}]$ . Ils tournent autour d'axes ternaires de telle façon qu'ils évitent de se toucher mutuellement, cela permet de réduire la répulsion stérique en configuration syn. En conséquence la différence d'énergie entre les deux conformations est moins importante que dans le cas du ligand Cp. La conformation anti donc est plus stable de 0.04 eV que la conformation syn.

Notons que les excentrages de deux atomes de chrome en direction de carbone C2, et de liaison C5–C6 est plus modéré pour la conformation anti de symétrie  $C_s$  ( $\delta_1 = 4\%$ ,  $\delta_2 = 9\%$ ) contre ( $\delta_1 = 10\%$ ,  $\delta_2 = 22\%$ ) pour l'isomère syn dont les excentrages sont en directions de centres de liaisons C1–C2 et C4–C5, la coordination est donc de type  $(\eta^5, \eta^4)$ . La distance Cr...Cr optimisée est 3.159 Å, indique l'absence d'une liaison métal-métal, tout comme la valeur de population de recouvrement calculée (0.02).

Rappelons que ce type de complexes à 34 électrons présente une insaturation modérée, car on a deux électrons délocalisée sur les deux centres métalliques et associée à l'existence d'une OM vacante à caractère non liant (Figure 6).

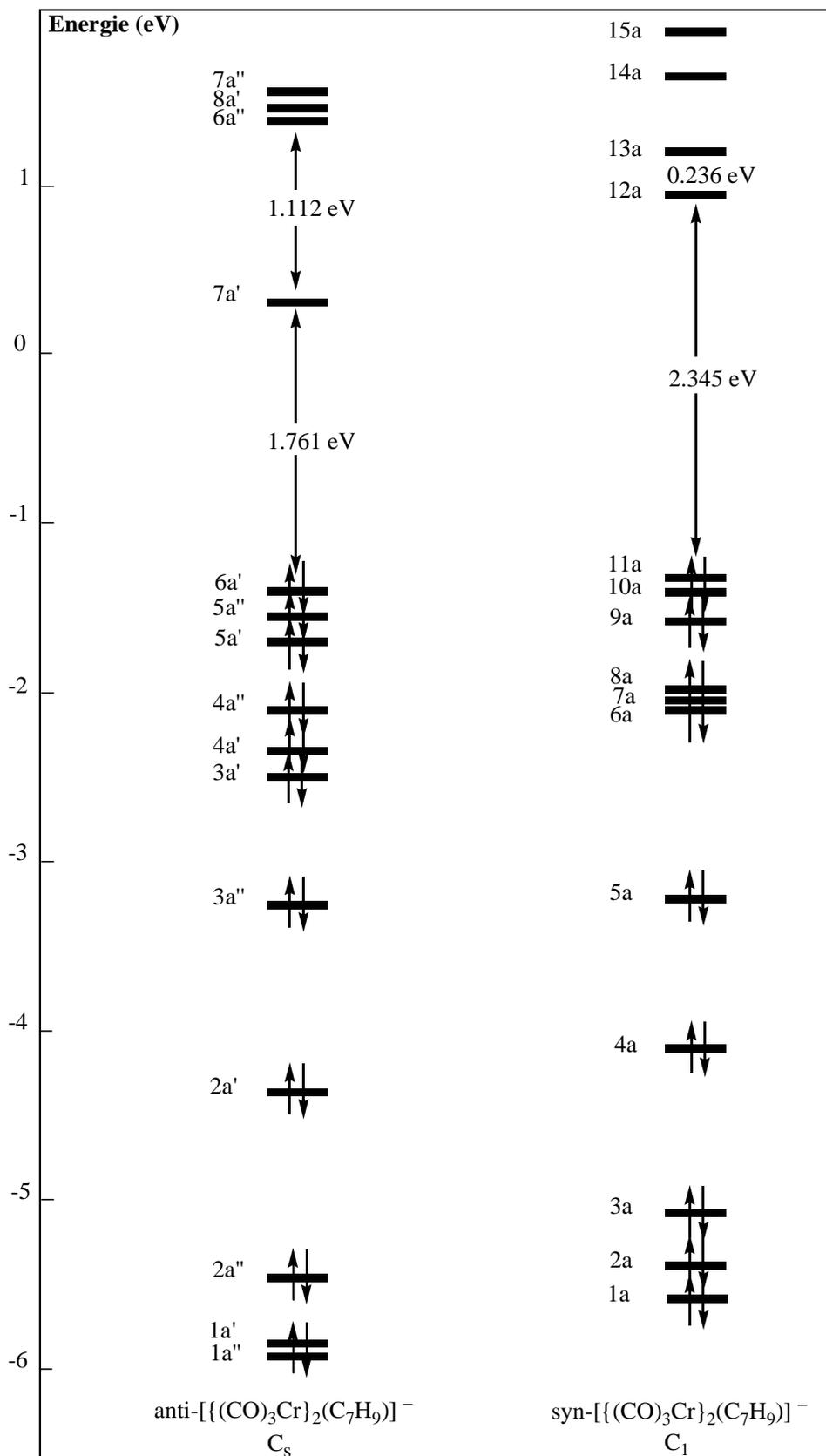


LUMO 7a' (a)



LUMO 12a (b)

**Figure 6:** LUMO de *anti*- $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  (a), et LUMO de *syn*- $[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  (b).



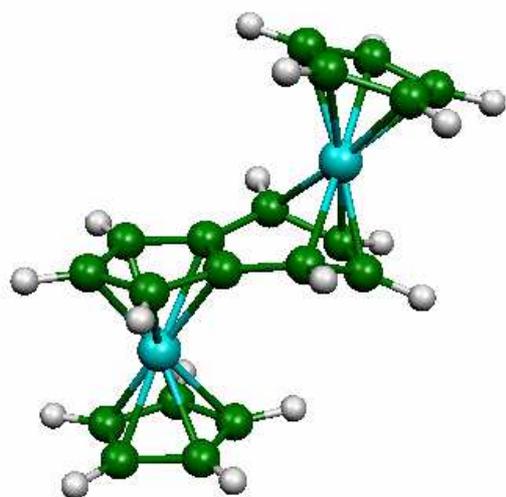
**Figure 7 :** Diagrammes d'OM de anti- et syn-  $[(CO)_3Cr]_2(C_7H_9)^-$ .

## 6.2. Complexes $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ (M = Mn, Fe, Co et Ni)

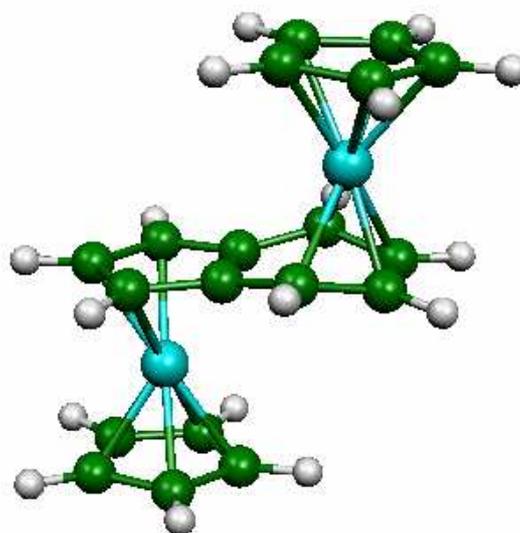
### 6.2.1. Complexes $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$

Pour la série  $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$  avec M = Fe, Co et Ni, les complexes ont été modélisés en deux configurations syn et anti. La conformation anti est plus stable que le syn de 0.16, 0.14 et 0.10 eV respectivement. Seuls les résultats obtenus pour la conformation anti sont donc discutés, les données calculées sont reportées dans le Tableau 2, et les géométries optimisées sont représentées sur la Figure 8.

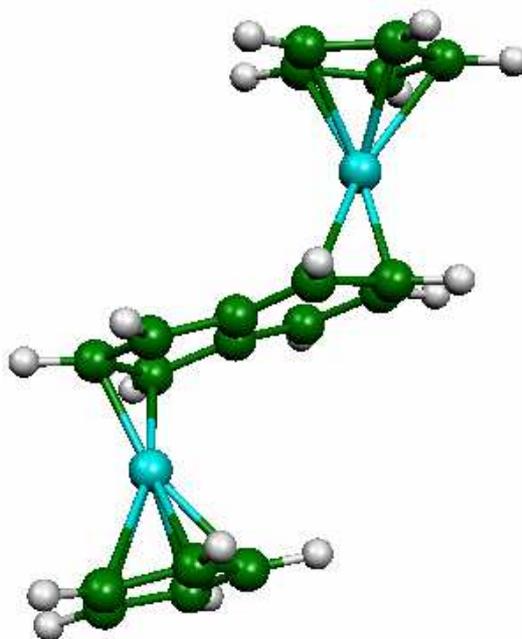
Le complexe optimisé anti- $[(CpFe)_2(C_9H_7)]^-$  en symétrie  $C_S$  est coordonné d'une façon  $(\eta^5, \eta^4)$ , les excentrages de deux atomes métalliques en direction de carbone C2, et de liaison C5-C6 sont correspond aux  $\delta_1 = 6\%$  et  $\delta_2 = 37\%$ . L'écart HOMO-LUMO est 1.485 eV. Dans le cas de complexe anti- $[(CpCo)_2(C_9H_7)]^-$  l'état fondamental est triplet calculé plus stable que le singulet. Le mode de coordination est  $(\eta^3, \eta^4)$  avec deux excentrages où  $\delta_1 = 20\%$  et  $\delta_2 = 44\%$ . Pour le complexe anti- $[(CpNi)_2(C_9H_7)]^-$  l'optimisation de complexe a été effectuée en symétrie  $C_1$ . L'état fondamental est un singulet calculé plus stable de 0.129 eV que le triplet. On note deux excentrages d'atomes de nickel en direction de liaisons C1-C2 et C4-C5 où  $\delta_1 = 41\%$  et  $\delta_2 = 73\%$ , dans ce cas le mode de coordination est  $(\eta^2, \eta^2)$ .



anti-[(CpFe)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>, η<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup>  
C<sub>s</sub>

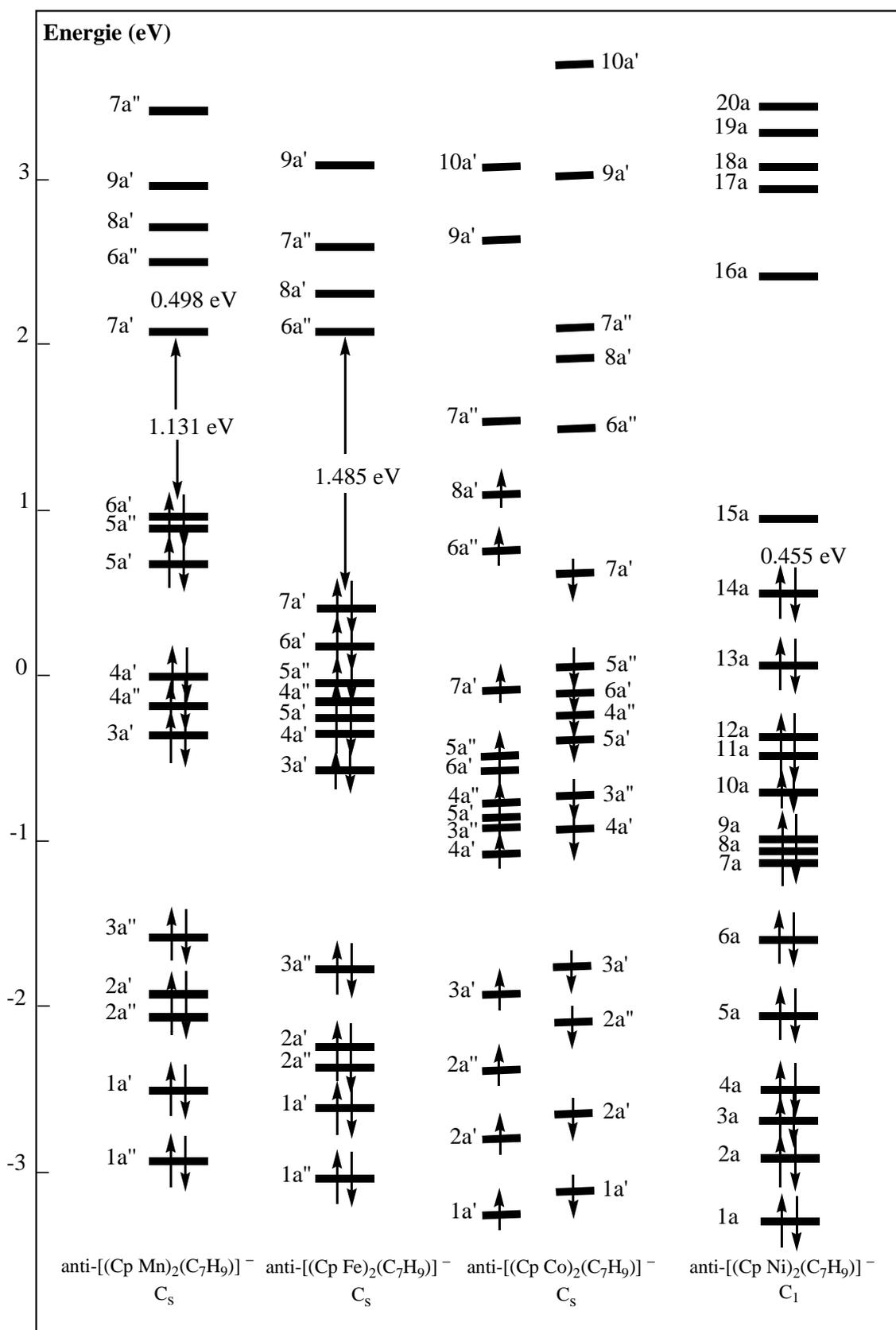


anti-[(CpCo)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>, η<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup>  
C<sub>s</sub>



anti-[(CpNi)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup>  
C<sub>1</sub>

**Figure 8:** Géométries optimisées de complexes anti-[(CpM)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> (M = Fe , Co et Ni).



**Figure 9 :** Diagrammes d'OM de  $anti-[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$  ( M = Mn , Fe , Co et Ni ).

**Tableau 2:** principales données calculées pour les complexes anti-[(CpM)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup>

Composés	anti-[(CpM) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )] <sup>-</sup>				
	M = Fe C <sub>S</sub> S=0	M = Co S=0	C <sub>S</sub> S=1	M = Ni S=0	C <sub>1</sub> S=1
Ecart HOMO-LUMO [eV]	1.485	0.351	–	0.455	–
Energie relative (eV)	–	0.024	0.000	0.000	0.129
M1-C9 (Å)	2.121	2.348	2.372	2.705	2.512
M1-C1 (Å)	2.041	2.054	2.058	2.076	2.168
M1-C2 (Å)	1.997	1.944	1.970	1.919	1.981
M1-C3 (Å)				2.155	2.163
M1-C8 (Å)				2.671	2.541
δ <sub>1</sub> (%) [a]	6	21	20	41	27
M2-C8 (Å)	2.752	2.981	2.859	3.315	3.260
M2-C4 (Å)	2.086	2.436	2.266	2.359	2.116
M2-C5 (Å)	2.015	1.949	1.979	1.911	1.916
M2-C6 (Å)				2.051	2.265
M2-C7 (Å)				2.857	2.993
M2-C9 (Å)				3.087	2.857
δ <sub>2</sub> (%) [a']	37	53	44	73	70
M-C (Cp) (Å)					
Moyenne 1	2.064	2.083	2.093	2.173	2.190
Intervalle 1	[2.035-2.093]	[2.074-2.093]	[2.075-2.111]	[2.116-2.231]	[2.137-2.243]
Moyenne 2	2.057	2.064	2.123	2.171	2.179
Intervalle 2	[2.016-2.098]	[2.022-2.106]	[2.116-2.131]	[2.119-2.224]	[2.127-2.231]
C-C (indényle) (Å)					
Moyenne' 1	1.442	1.439	1.429	1.434	1.430
Moyenne' 2	1.443	1.428	1.420	1.413	1.418
C1-C8	1.423	1.422	1.433	1.453	1.426
C1-C2	1.435	1.434	1.432	1.425	1.427
C2-C3				1.435	1.428
C3-C9				1.427	1.422
C8-C9	1.469	1.461	1.423	1.432	1.449
C4-C9	1.450	1.394	1.414	1.397	1.418
C4-C5	1.435	1.426	1.427	1.423	1.421
C5-C6	1.420	1.434	1.417	1.426	1.426
C6-C7				1.429	1.404
C7-C8				1.373	1.391
C3-C9-C8-C7 (°)	174.0	178.1	177.9	177.6	177.4

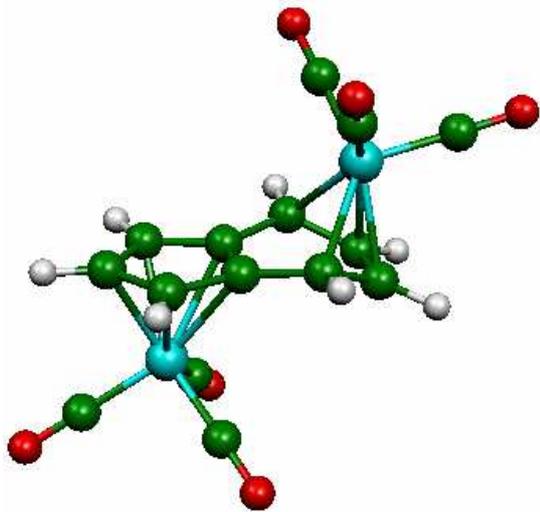
[a] δ<sub>1</sub> = [(M1-C9)-(M1-C2)]/ (M1-C2).[a'] δ<sub>2</sub> = [(M2-C8)-(M2-C5)]/ (M2-C5).

### 6.2.2. Complexes $[\{(CO)_3M\}_2(C_9H_7)]^-$

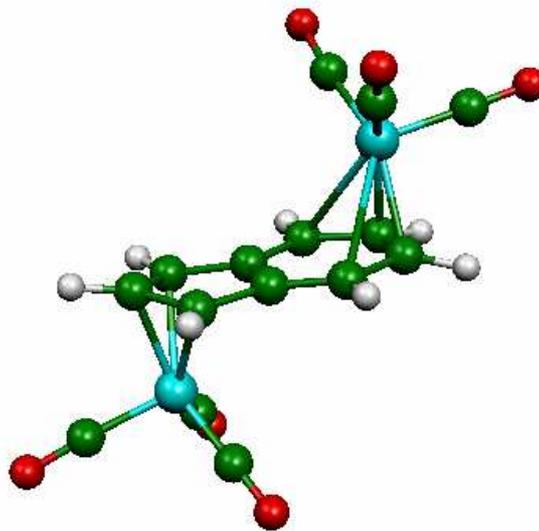
Pour la série  $[\{(CO)_3M\}_2(C_9H_7)]^-$  avec  $M = Mn, Fe, Co$  et  $Ni$ , les composés ont été modélisés en deux configurations syn et anti. La conformation anti est plus stable que la conformation syn de 0.085, 0.069, 0.018 et 0.003 eV respectivement. Seuls les résultats obtenus pour la conformation anti sont donc discutés, les données calculées sont regroupées dans le Tableau 3, et les structures optimisées et les diagrammes d'OM sont représentées sur les Figures 10 et 11.

Les complexes anti- $[\{(CO)_3M\}_2(C_9H_7)]^-$  ( $M = Mn, Fe$  et  $Co$ ) montrent les excentrages de M1 et de M2, le premier en direction de carbone C2, et le deuxième en direction de centre de liaison C5-C6. Le complexe anti- $[\{(CO)_3Mn\}_2(C_9H_7)]^-$  est coordonné d'une façon  $(\eta^5, \eta^4)$ , avec deux excentrages correspondent aux  $\delta_1 = 10\%$  et  $\delta_2 = 37\%$ . L'écart HOMO-LUMO dans ce cas est 1.817 eV, synonyme de stabilité de ce complexe. L'anti- $[\{(CO)_3Fe\}_2(C_9H_7)]^-$  est coordonné d'une façon  $(\eta^3, \eta^4)$ , les excentrages calculés sont correspondent aux  $\delta_1 = 30\%$  et  $\delta_2 = 55\%$ . L'écart HOMO-LUMO est 0.774 eV, l'état fondamental est singulet calculé plus stable que l'état triplet. Le complexe  $[\{(CO)_3Co\}_2(C_9H_7)]^-$  est coordonné d'une façon  $(\eta^3, \eta^2)$ , avec  $\delta_1 = 45\%$  et  $\delta_2 = 59\%$ . L'état fondamentale est un singulet, dont l'écart HOMO-LUMO est 0.919 eV.

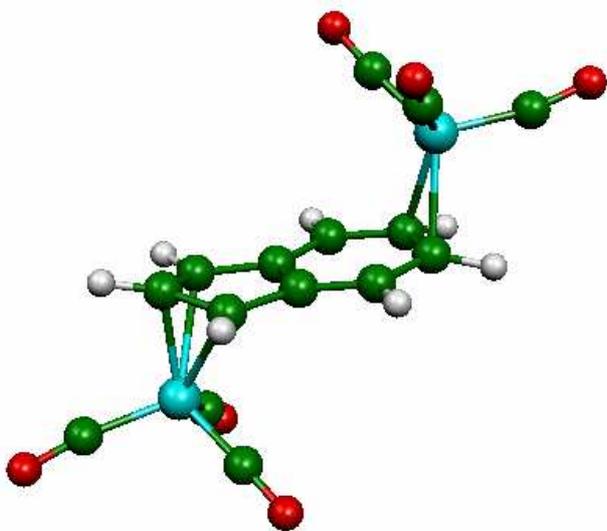
Dans le complexe anti- $[\{(CO)_3Ni\}_2(C_9H_7)]^-$  les centres métalliques ont été trouvés coordonnés d'une façon  $(\eta^2, \eta^2)$  dans les deux conformations syn et anti. L'écart HOMO-LUMO est 1.806 eV synonyme de la stabilité de ce complexe. On note les excentrages d'atomes de nickel en direction de centres de liaisons C1-C2 et C4-C5 où  $\delta_1 = 51\%$  et  $\delta_2 = 61\%$ .



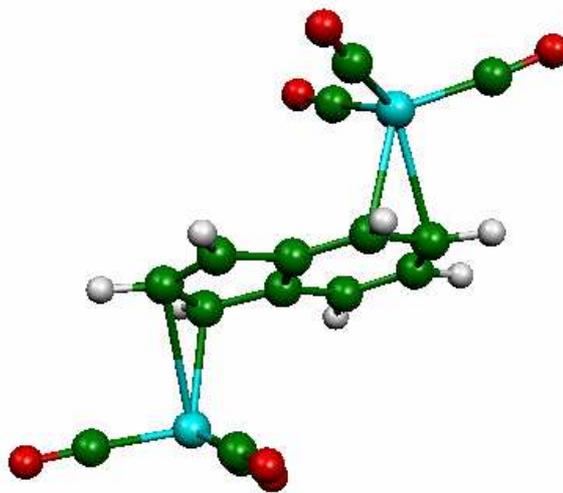
anti- $[\{(CO)_3Mn\}_2(\eta^5, \eta^4-C_9H_7)]^-$   
C<sub>S</sub>



anti- $[\{(CO)_3Fe\}_2(\eta^3, \eta^4-C_9H_7)]^-$   
C<sub>S</sub>

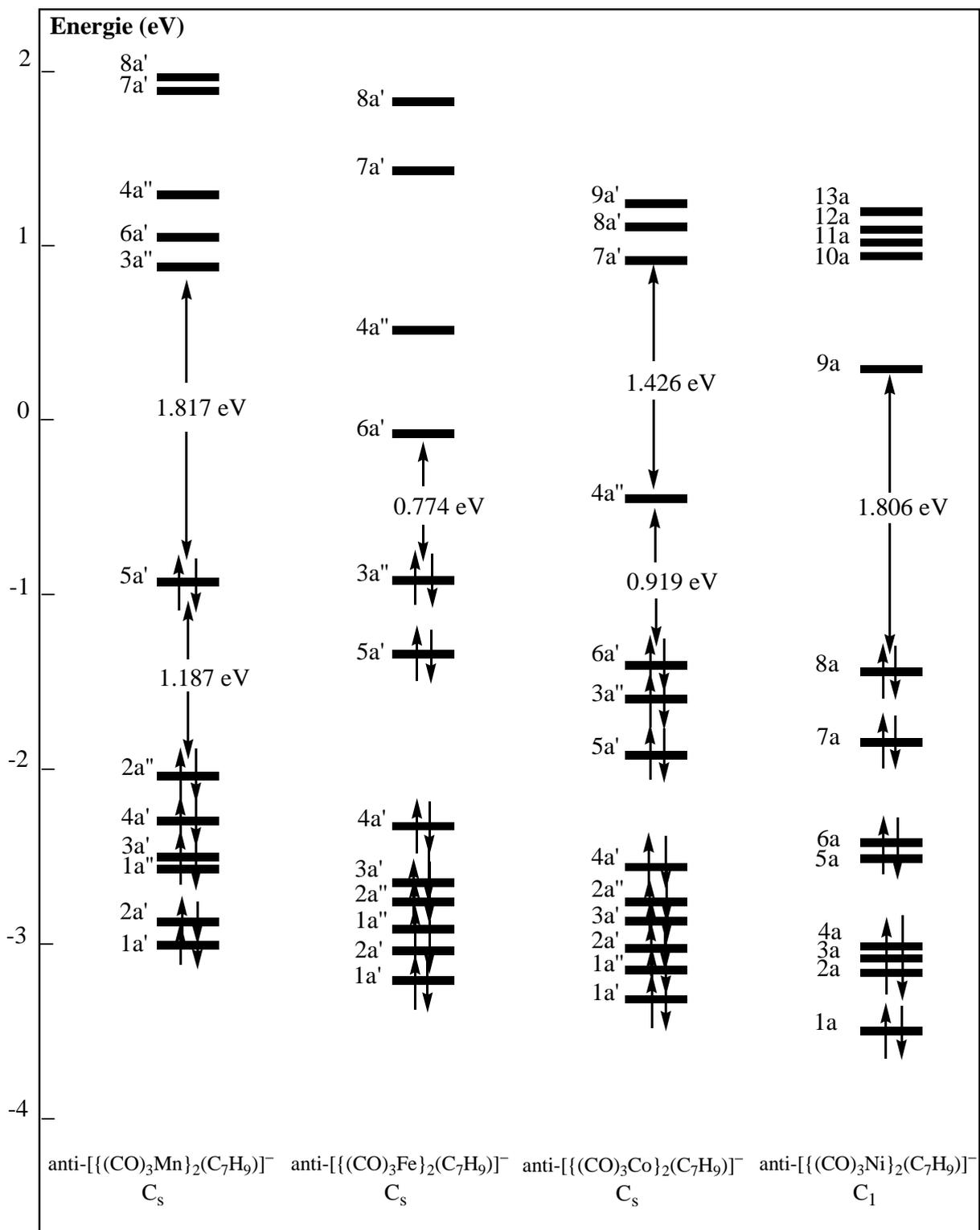


anti- $[\{(CO)_3Co\}_2(\eta^3, \eta^2-C_9H_7)]^-$   
C<sub>S</sub>



anti- $[\{(CO)_3Ni\}_2(\eta^2, \eta^2-C_9H_7)]^-$   
C<sub>1</sub>

**Figure 10 :** Géométries optimisées de complexes anti-  $[\{(CO)_3M\}_2(C_9H_7)]^-$   
(M = Mn, Fe, Co et Ni).



**Figure 11 :** Diagrammes d'OM de  $\text{anti}-[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\text{C}_9\text{H}_7)^-$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ ).

**Tableau 3** : principales données calculées pour les complexes anti- $[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ .

Composés	anti- $[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$							
	M = Mn S = 0 C <sub>S</sub>		M = Fe S = 0 C <sub>S</sub>		M = Co S = 0 C <sub>S</sub>		M = Ni S = 0 C <sub>1</sub>	
Ecart HOMO-LUMO [eV]	1.817		0.774		0.919		1.806	
M1-C9 (Å)	2.274		2.613		2.944		3.131	
M1-C1 (Å)	2.144		2.152		2.292		2.153	
M1-C2 (Å)	2.072		2.008		2.032		2.078	
M1-C3 (Å)							3.631	
M1-C8 (Å)							2.964	
δ <sub>1</sub> (%) [a]	10		30		45		51	
M2-C8 (Å)	2.877		3.197		3.558		3.795	
M2-C4 (Å)	2.201		2.685		3.010		2.302	
M2-C5 (Å)	2.100		2.056		2.236		2.352	
M2-C6 (Å)							3.192	
M2-C7 (Å)							3.825	
M2-C9 (Å)							3.098	
δ <sub>2</sub> (%) [a']	37		55		59		61	
M-C (Cp) (Å)								
Moyenne 1	1.769		1.770		1.771		1.792	
Intervalle 1	[1.766-1.773]		[1.768-1.772]		[1.764-1.778]		[1.786-1.799]	
Moyenne 2	1.766		1.766		1.767		1.787	
Intervalle 2	[1.765-1.768]		[1.766-1.767]		[1.765- 1.769]		[1.790-1.785]	
C-C (indényle) (Å)								
Moyenne' 1	1.419		1.442		1.432		1.419	
Moyenne' 2	1.423		1.425		1.409		1.404	
C1-C8	1.420		1.432		1.443		1.439	
C1-C2	1.427		1.425		1.418		1.431	
C2-C3							1.381	
C3-C9							1.416	
C8-C9	1.411		1.468		1.434		1.426	
C4-C9	1.448		1.371		1.366		1.410	
C4-C5	1.424		1.427		1.423		1.403	
C5-C6	1.410		1.435		1.416		1.410	
C6-C7							1.379	
C7-C8							1.395	
C3-C9-C8-C7 (°)	172.6		178.2		177.4		177.9	

[a] δ<sub>1</sub> = [(M1-C9)-(M1-C2)] / (M1-C2).

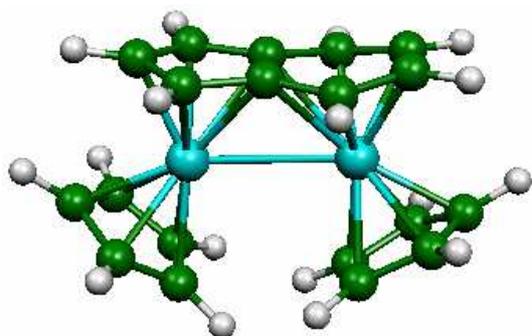
[a'] δ<sub>2</sub> = [(M2-C8)-(M2-C5)] / (M2-C5).

### 6.3. Composés $[(L_3M)_2(C_9H_7)]^-$ (M = Cr, V, Ti)

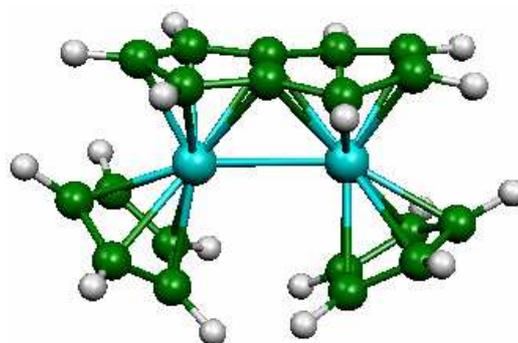
Les résultats de calculs montrent que des espèces de types  $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$  et  $[{(CO)_3M}_2(C_9H_7)]^-$  ont plus de 32 électrons, qui ne présentent pas de liaisons métal-métal, peuvent exister dans la conformation anti, cette dernière étant la plupart du temps favorisée pour des raisons stériques. Il est ne manifesté pas de même pour les espèces ont moins de 32 électrons. Pour étudier cette dernière cas nous avons réalisé des calculs DFT sur les séries des complexes  $syn-[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$  (M = Cr, V, Ti) et  $syn-[(CO)_3M}_2(C_9H_7)]^-$  (M = V, Ti).

#### 6.3.1. Complexes $syn-[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ (M = Cr, V, Ti)

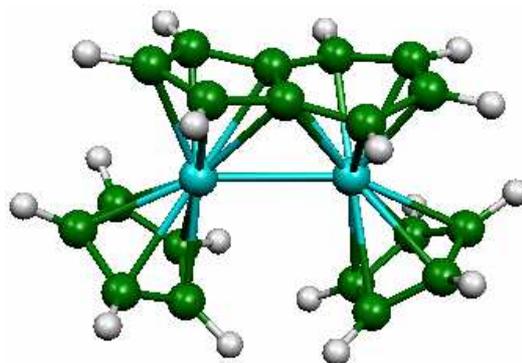
Les principales données calculées pour la série de complexes  $syn-[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$  (M = Cr, V, Ti) sont données dans le Tableau 4, et les géométries optimisées de symétrie  $C_1$ , sont présentées sur la Figure 12. Les diagrammes sont illustrés sur la Figure 13.



$\text{syn-}[(\text{CpCr})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$



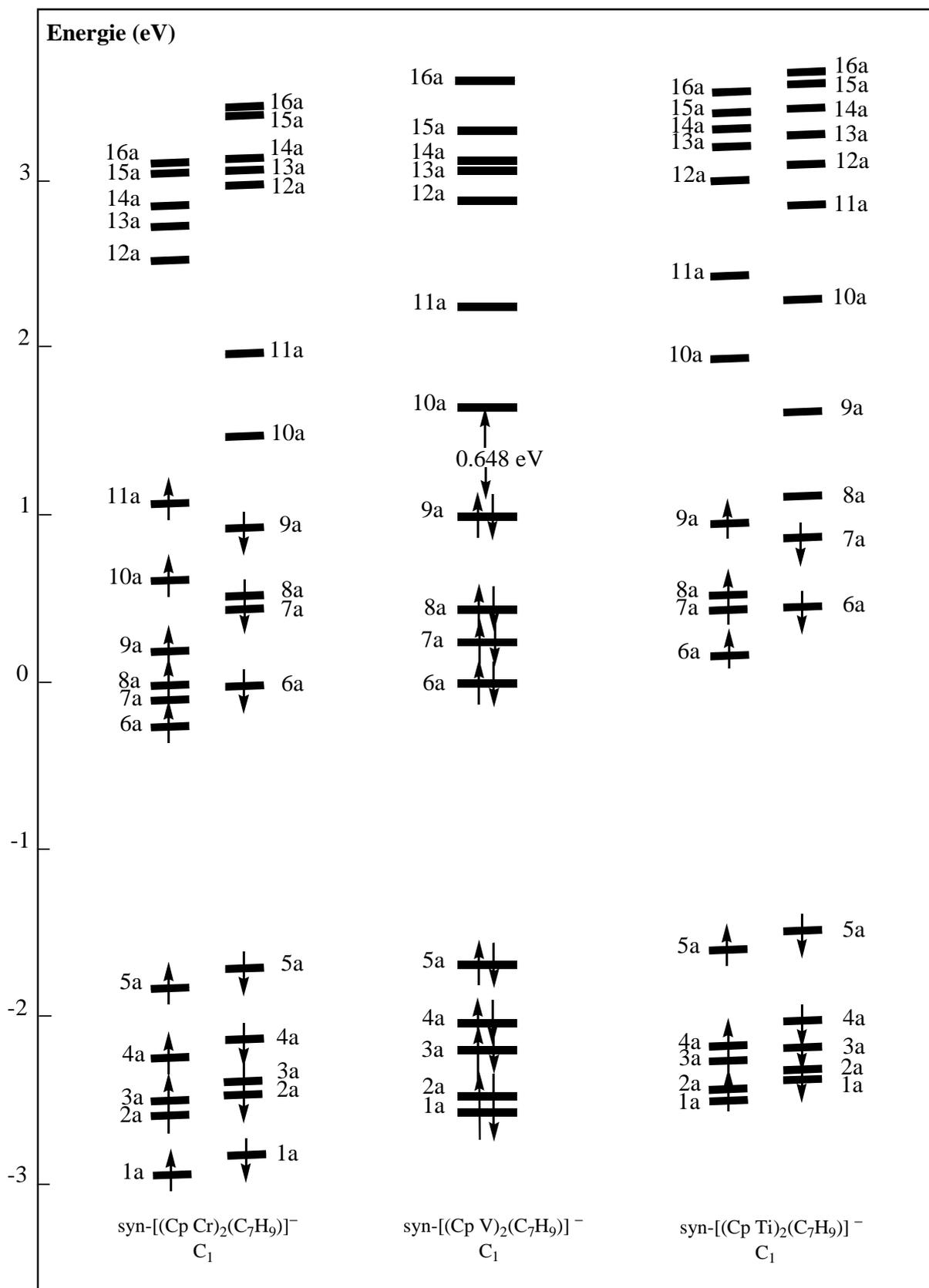
$\text{syn-}[(\text{CpV})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$



$\text{syn-}[(\text{CpTi})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$

**Figure 12:** Géométries optimisées de complexes  $\text{syn-}[(\text{CpM})_2(\eta^5, \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)]^-$  en symétrie  $\text{C}_1$ .

(M = Cr, V, Ti).



**Figure 13 :** Diagrammes d'OM de  $\text{syn}-[(\text{CpM})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}$ ).

**Tableau 4 :** principales données calculées pour les complexes  $\text{syn}-[(\text{CpM})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ .

Composés	$\text{syn}-[(\text{Cp M})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^- \text{ C}_1$				
	M = Cr		M = V	M = Ti	
	S = 0	S = 1	S = 0	S = 0	S = 1
Ecart HOMO-LUMO [eV]	0.135	–	0.648	0.139	–
Energie relative singulet triplet (eV)	0.142	0.000	–	0.04	0.000
M1-C9 (Å)	2.280	2.325	2.274	2.324	2.400
M1-C1 (Å)	2.099	2.101	2.117	2.240	2.228
M1-C2 (Å)	2.047	2.043	2.114	2.303	2.271
M1-C3 (Å)	2.110	2.117	2.134	2.302	2.312
M1-C8 (Å)	2.253	2.294	2.270	2.294	2.345
$\delta_1$ (%) [a]	11	14	7	1	6
M2-C8 (Å)	2.405	2.394	2.305	2.360	2.361
M2-C4 (Å)	2.151	2.118	2.130	2.207	2.201
M2-C5 (Å)	2.096	2.077	2.183	2.285	2.237
M2-C6 (Å)	2.107	2.085	2.189	2.280	2.256
M2-C7 (Å)	2.174	2.144	2.172	2.232	2.244
M2-C9 (Å)	2.376	2.362	2.277	2.352	2.347
$\delta_2$ (%) [a']	15	15	5	3	5
M-C (Cp) (Å)					
Moyenne 1	2.178	2.164	2.260	2.353	2.353
Intervalle 1	[2.121-2.235]	[2.121-2.207]	[2.217-2.304]	[2.320-2.386]	[2.334-2.373]
Moyenne 2	2.160	2.161	2.250	2.367	2.337
Intervalle 2	[2.119-2.202]	[2.133-2.189]	[2.226-2.275]	[2.338-2.397]	[2.316-2.358]
C-C (indényle) (Å)					
Moyenne' 1	1.432	1.436	1.440	1.432	1.434
Moyenne' 2	1.421	1.425	1.428	1.434	1.4338
C1-C8	1.426	1.430	1.437	1.444	1.442
C1-C2	1.428	1.435	1.436	1.417	1.422
C2-C3	1.429	1.435	1.437	1.408	1.413
C3-C9	1.430	1.432	1.442	1.435	1.436
C8-C9	1.448	1.449	1.450	1.454	1.457
C4-C9	1.419	1.421	1.433	1.443	1.444
C4-C5	1.414	1.421	1.424	1.429	1.429
C5-C6	1.408	1.415	1.408	1.405	1.411
C6-C7	1.410	1.419	1.418	1.426	1.423
C7-C8	1.425	1.428	1.434	1.447	1.439
C3-C9-C8-C7 (°)	174.4	175.5	175.6	176.1	177.5
M1-M2	2.792	2.938	2.634	2.673	2.740

[a]  $\delta_1 = [(M1-C9)-(M1-C2)] / (M1-C2)$ ,

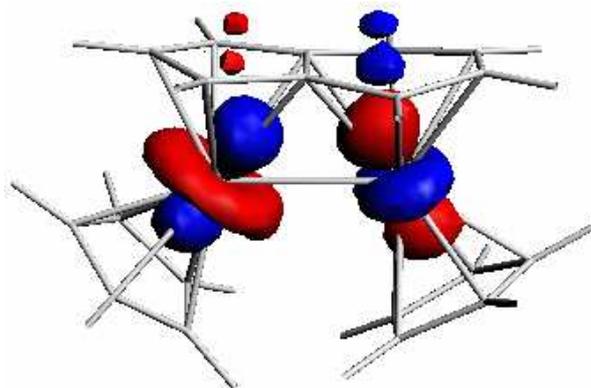
[a']  $\delta_2 = [(M2-C8)-(M2-C5)] / (M2-C5)$ .

Partant d'un complexe de conformation syn à 34 électrons, on peut envisager la création d'interactions liantes métal-métal par dépeuplement d'OM métalliques du groupe «  $t_{2g}$  ». Les comptes électroniques inférieurs à 34 sont possibles dans la mesure où ils correspondent au dépeuplement d'orbitales moléculaires antiliantes métal-métal et donc à la formation de liaisons métal-métal.

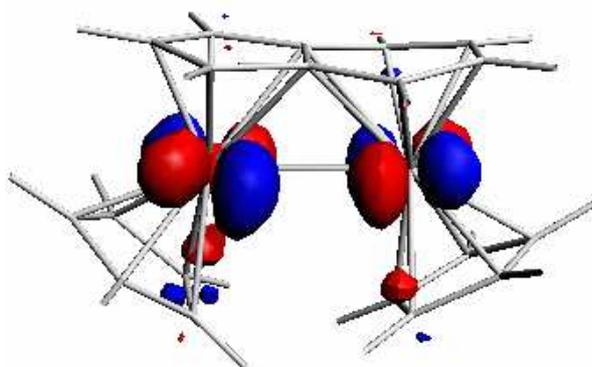
Dans le cas de syn-[(CpCr)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> de symétrie C<sub>1</sub>, on est en présence d'une espèce à 32 électrons. Deux électrons sont enlevés de deux OM différentes. Les OM mono-occupées sont de symétrie 11a( $\pi_{\perp}^*$ ) et 10a( $\sigma^*$ ) donc la configuration électronique associée aux niveaux issus du groupe «  $t_{2g}$  » est  $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta/\sigma)^2 (\delta^*/\sigma^*)^2 (\pi_{\perp}^*)^1 (\sigma^*)^1$  formellement une liaison d'ordre 1 (2 demi-liaisons). Ceci est en accord avec la distance Cr-Cr optimisée à l'état singulet (2.792 Å), géométriquement imposée par le mode de coordination ( $\eta^5, \eta^6$ ). La LUMO  $\pi_{\perp}^*(M-M)$  est représentée sur la Figure **14a**, son caractère antiliant n'est pas très fort, ce qui fait que la liaison Cr-Cr est relativement faible et que l'écart HOMO-LUMO, dans ce cas, est petit (0.135 eV). Il en résulte que l'état fondamental est un triplet calculé plus stable que le singulet de 0.142 eV. L'anion de l'indényle n'est par ailleurs pas rigoureusement plan, à l'état singulet l'angle entre les deux cycles étant de 174.4 ° avec deux excentrages de centres métalliques vers les liaisons C1-C2 et C4-C5.

Avec deux électrons en moins, la LUMO de syn-[(CpV)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> devient  $\sigma^*(M-M)$  (la Figure **14b**). En effet, l'écart HOMO-LUMO est dans ce cas modeste (0.636 eV). L'état fondamental est un singulet, calculé plus stable. La distance V-V optimisée (2.634 Å) est en accord avec une faible liaison formellement double. Les excentrages d'atomes de métal en direction de centres de liaisons C1-C2 et C4-C5 sont faible ( $\delta_1 = 7\%$  et  $\delta_2 = 5\%$ ), donc l'anion de l'indényle est coordonné d'une façon ( $\eta^5, \eta^6$ ).

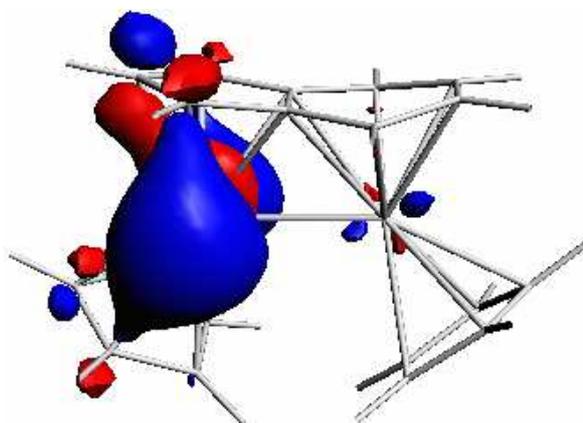
La configuration électronique associée aux niveaux issus du groupe «  $t_{2g}$  » de complexe syn-[(CpTi)<sub>2</sub>( $\eta^5, \eta^6$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> est  $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta/\sigma)^1 (\delta^*/\sigma^*)^1 (\pi_{\perp}^*)^0 (\sigma^*)^0$ . La LUMO ( $\delta^*/\sigma^*$ ) (M-M) est représentée sur la Figure **14c**. La distance Ti-Ti optimisée (2.673 Å) est en accord avec une faible triple liaison. L'écart HOMO-LUMO est petit (0.139 eV), de même que l'écart singulet-triplet (0.04 eV), l'état triplet étant le plus stable.



$\sigma^*$  (M-M) (a)



$\pi_{\perp}^*$ (M-M) (b)



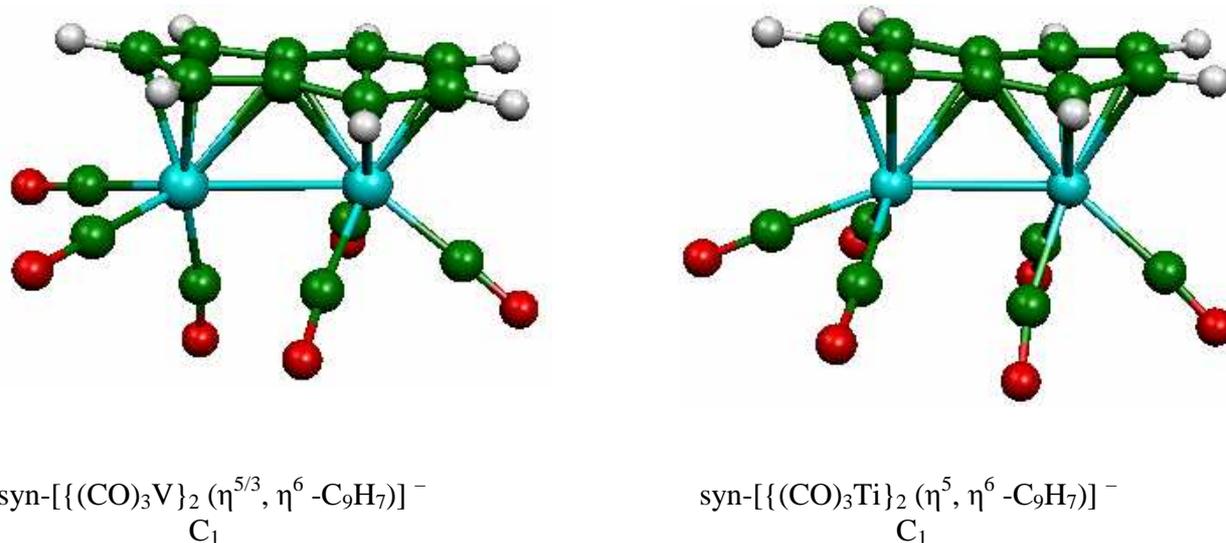
$\delta^*/\sigma^*$  (M-M) (c)

**Figure 14:** LUMO de *syn*-[(CpCr)<sub>2</sub>( $\eta^5$ ,  $\eta^6$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> (a), *syn*- [(CpV)<sub>2</sub>( $\eta^5$ ,  $\eta^6$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> (b), *syn*-[(CpTi)<sub>2</sub>( $\eta^5$ ,  $\eta^6$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> (c).

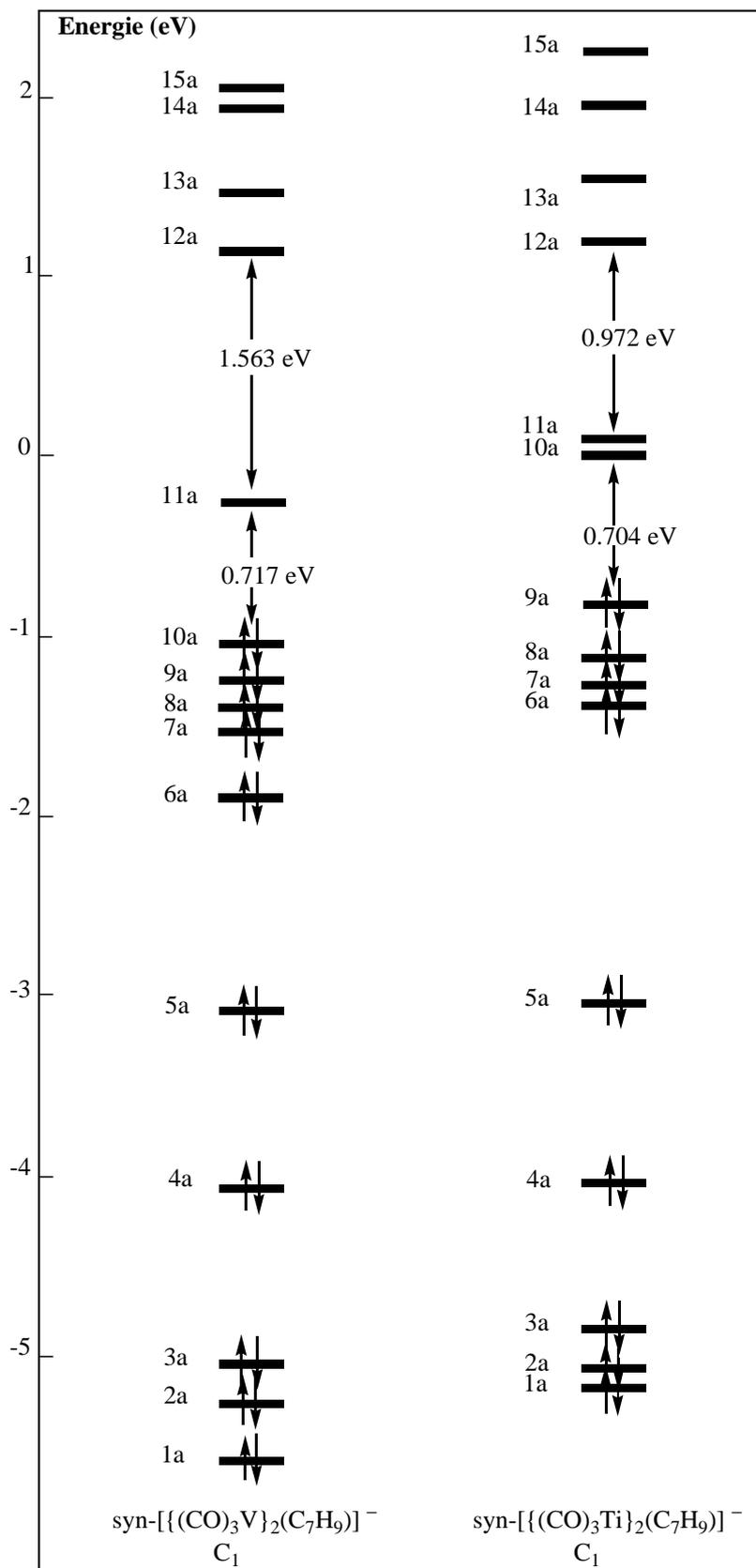
### 6.3.2. Complexes $\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$ )

Nous avons réalisé aussi des calculs DFT sur la série des complexes  $\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$ ). Leurs géométries optimisées de symétrie  $\text{C}_1$ , sont représentées sur la Figure 15, les diagrammes d'OM sont illustrés sur la Figure 16 et les principales données calculées sont données dans le Tableau 5.

Partant de  $\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2\text{C}_9\text{H}_7]^-$  à 34 électrons. Ce compte de 34 électrons est le maximum possible pour ce type de complexes. Les comptes électroniques inférieurs à 34 conduit à la formation de complexes stables dans la mesure où ils correspondent au dépeuplement d'orbitales moléculaires antiliantes métal-métal et former des liaisons liantes métal-métal.



**Figure 15:** Géométries optimisées de complexes  $\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$ ).



**Figure 16 :** Diagrammes d'OM de  $\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_7\text{H}_9)]^-$  ( $\text{M} = \text{V}$  et  $\text{Ti}$ ).

**Tableau 5 :** principales données calculées pour les complexes  $\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  (M = V et Ti).

Composés	$\text{syn-}[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^- \text{ C}_1$	
	M = V S = 0	M = Ti S = 0
Ecart HOMO-LUMO [eV]	0.717	0.704
M1-C9 (Å)	2.526	2.425
M1-C1 (Å)	2.255	2.341
M1-C2 (Å)	2.199	2.367
M1-C3 (Å)	2.279	2.361
M1-C8 (Å)	2.538	2.406
$\delta_1$ (%) [a]	15	2
M2-C8 (Å)	2.336	2.447
M2-C4 (Å)	2.288	2.288
M2-C5 (Å)	2.225	2.341
M2-C6 (Å)	2.231	2.363
M2-C7 (Å)	2.246	2.358
M2-C9 (Å)	2.379	2.427
$\delta_2$ (%) [a']	5	4
M-C (Cp) (Å)		
Moyenne 1	1.912	2.003
Intervalle 1	[1.876 -1.948]	[1.995-2.011]
Moyenne 2	1.901	2.015
Intervalle 2	[1.884 -1.918]	[2.008-2.023]
C-C (indényle) (Å)		
Moyenne' 1	1.427	1.423
Moyenne' 2	1.418	1.424
C1-C8	1.431	1.431
C1-C2	1.420	1.404
C2-C3	1.411	1.406
C3-C9	1.426	1.428
C8-C9	1.445	1.446
C4-C9	1.416	1.439
C4-C5	1.408	1.409
C5-C6	1.408	1.411
C6-C7	1.410	1.399
C7-C8	1.421	1.438
C3-C9-C8-C7 (°)	177.9	175.3
M-M	2.828	2.715

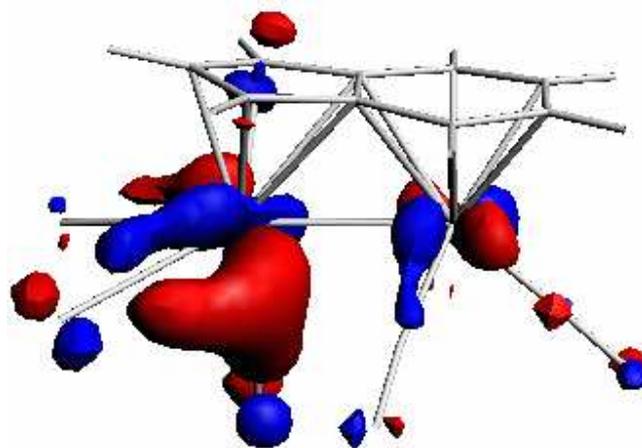
[a]  $\delta_1 = [(M1-C9)-(M1-C2)] / (M1-C2)$ .

[a']  $\delta_2 = [(M2-C8)-(M2-C5)] / (M2-C5)$ .

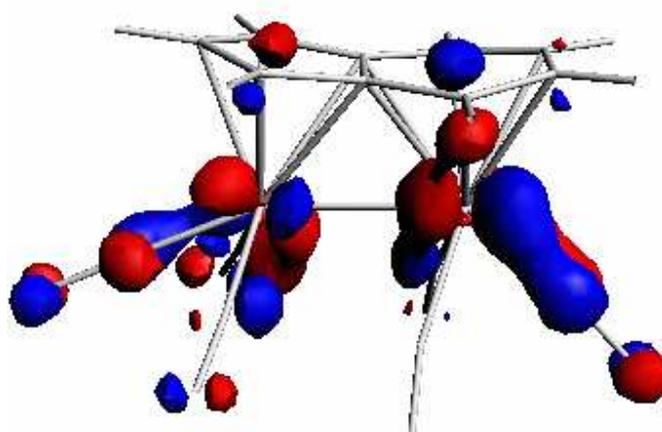
Les géométries optimisées de conformation syn présentent, les unités  $[M(CO)_3]$  tournent autour d'axes ternaires de telle façon qu'ils évitent de se toucher mutuellement. Cette réorientation minimise la répulsion. L'anion de l'indényle n'est par ailleurs pas rigoureusement plan, les angles entre les cycles étant de  $177.9^\circ$  et  $175.3^\circ$  pour  $\text{syn-}[\{(CO)_3V\}_2(C_9H_7)]^-$  et  $\text{syn-}[\{(CO)_3Ti\}_2(C_9H_7)]^-$ , avec des excentrages en direction de  $C_1-C_2$  et  $C_4-C_5$ .

La configuration électronique associée aux niveaux issus du groupe «  $t_{2g}$  » obtenue pour l'état singulet de complexe  $\text{syn-}[\{(CO)_3V\}_2(\eta^{5/3}, \eta^6-C_9H_7)]^-$  correspond à  $(\sigma)^2 (\pi)^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^2 (\sigma^*/\delta^*)^0$ . Le caractère mixte  $\sigma^*/\delta^*$  de la LUMO est clairement identifiable sur la Figure **17a**. La distance V-V optimisée ( $2.828 \text{ \AA}$ ) est en accord avec une liaison simple ( $\sigma$ ). L'écart HOMO-LUMO ( $0.717 \text{ eV}$ ) est dans ce cas suffisamment grand pour que l'état fondamental soit l'état singulet.

Dans le cas de  $\text{syn-}[\{(CO)_3Ti\}_2(\eta^5, \eta^6-C_9H_7)]^-$ , la distance Ti-Ti optimisée à l'état singulet ( $2.715 \text{ \AA}$ ) suggère l'existence d'une liaison formellement double ( $\sigma/\pi$ ). Ceci est en accord avec la configuration électronique associée aux niveaux issus du groupe «  $t_{2g}$  » qui est  $(\sigma)^2 (\pi)^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^0 (\sigma^*/\delta^*)^0$ . Sa LUMO est représentée sur la Figure **17b**. L'écart HOMO-LUMO est  $0.704 \text{ eV}$ , donc l'état singulet est calculé plus stable.



$\sigma^*/\delta^*$  (M-M) (a)



$\pi^*$ (M-M) (b)

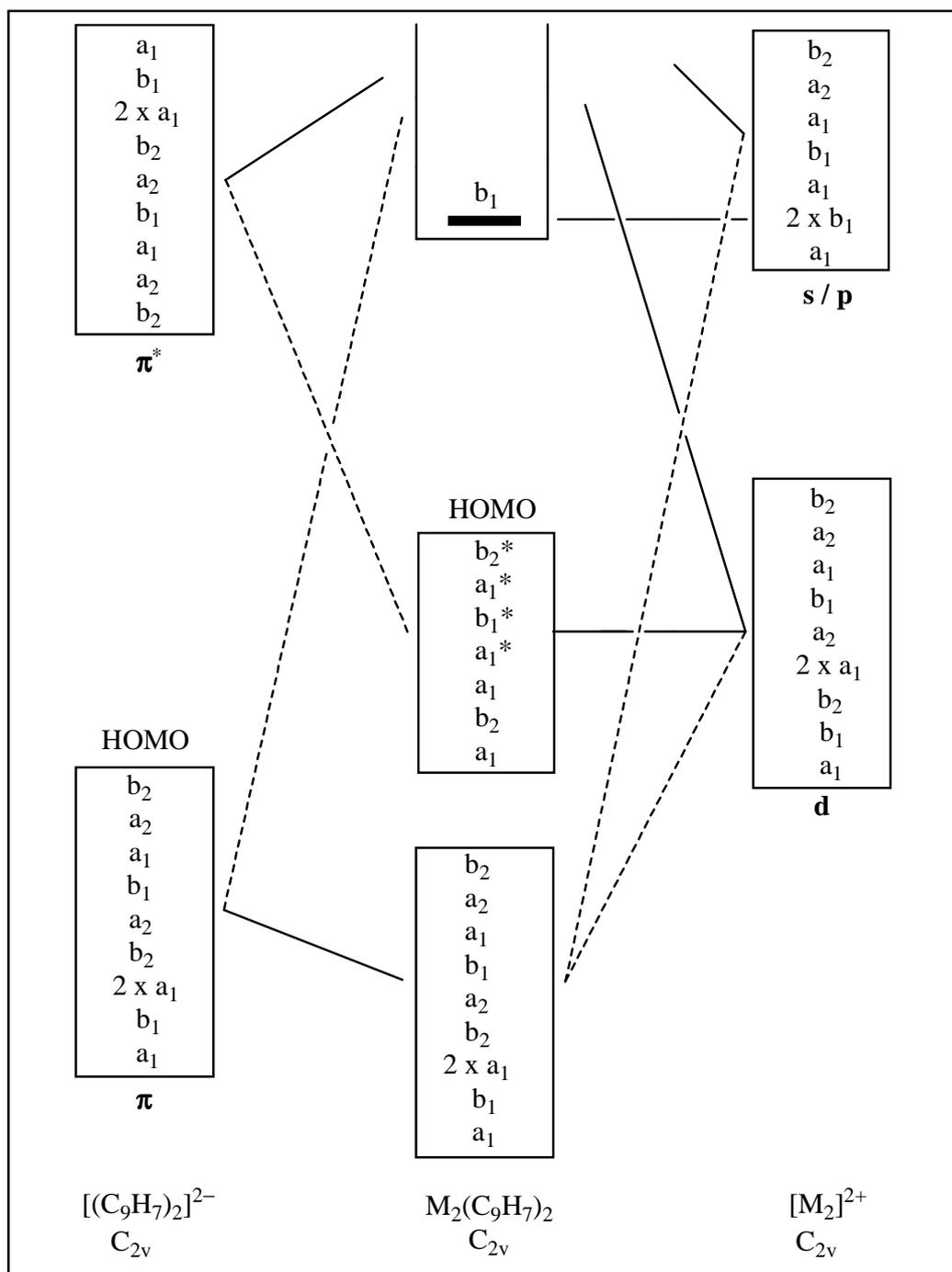
**Figure 17:** LUMO de  $syn-[\{(CO)_3V\}_2(\eta^{5/3}, \eta^6-C_9H_7)]^-$  (a),  $syn-[\{(CO)_3Ti\}_2(\eta^5, \eta^6-C_9H_7)]^-$  (b).

## 7. Complexes $M_2(C_9H_7)_2$

Il est possible de construire le diagramme simplifié d'orbitales moléculaires  $\pi$  d'un complexe sandwich de type  $M_2(\eta^5, \eta^6-C_9H_7)_2$  de compte électronique 34 et de symétrie  $C_{2v}$ . Ce diagramme est représenté sur la Figure 18. Les interactions entre les 10 combinaisons d'orbitales frontières occupées de fragment  $[(C_9H_7)_2]^{2-}$  avec les 18 orbitales hybrides de fragment  $[M_2]^{2+}$  conduisent à la formation de 10 combinaisons liantes et de 10 combinaisons antiliantes de même symétrie que les 10 OF de fragment  $[(C_9H_7)_2]^{2-}$ . Ces 10 combinaisons correspondent aux représentations irréductibles suivantes :  $b_2 + a_2 + a_1 + b_1 + a_2 + b_2 + 2 \times a_1 + b_1 + a_1$ .

Il en résulte que 8 combinaisons bimétalliques restent non liantes. Sachant que les OA métalliques de type  $s$  et  $p$  donnent 8 combinaisons hybrides sont prioritairement interagissent avec les orbitales frontières de fragment  $[(C_9H_7)_2]^{2-}$ , on peut en conclure qu'une seule combinaison de type  $s/p$  et de symétrie  $b_1$ , sera non liante. Bien que non liante, elle est située à relativement haute énergie en raison de sa nature d'hybride  $s/p$ . Les sept autres orbitales non liantes correspondent aux représentations irréductibles suivantes :  $b_2 + a_1 + b_1 + 2 \times a_1 + b_2 + a_1$ , sont de type  $d$ , plus ou moins, stabilisées par les orbitales de type  $\pi^*$  de fragment  $[(C_9H_7)_2]^{2-}$ . Quatre entre elles présentent un caractère antiliant métal-métal  $b_2$  ( $\pi_{\perp}^*$ ),  $a_1$  ( $\sigma^*$ ),  $b_1$  ( $\pi_{//}^*$ ),  $a_1$  ( $\delta^*$ ). L'importance du caractère antiliant de ces orbitales dépend de la distance métal-métal, si le recouvrement correspond est faible, les sept orbitales sont globalement non liantes.

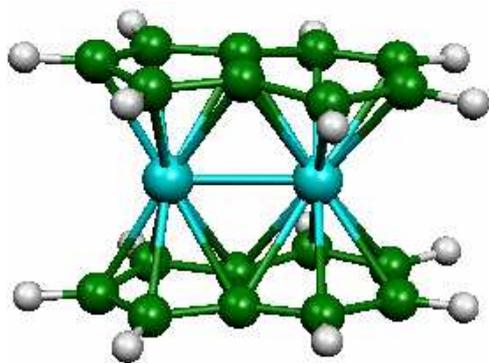
Dans ce cas, on est en présence d'une insaturation modérée, car deux électrons délocalisée sur chacun des deux sites métalliques, liée au fait qu'une OM métallique de symétrie  $b_1$ , combinaison  $s/p$  non liante de haute énergie, ne peut être occupée. Le compte de 34 électrons est le maximum possible. Comme dans le cas des complexes  $[(ML_3)_2(C_9H_7)_2]^-$ , ajouter des électrons supplémentaires provoque une décoordination partielle de deux anions de deux indényles. Des comptes électroniques inférieurs à 34 sont possibles en cas de dépeuplement d'OM antiliantes métal-métal et donc à la formation de liaisons métal-métal.



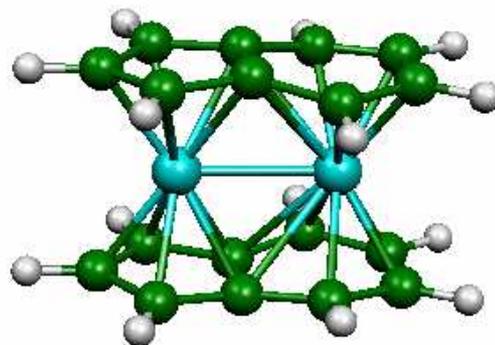
**Figure 18:** Diagramme d'OM qualitatif de complexe  $M_2(\eta^5, \eta^6-C_9H_7)_2$  à 34 électrons.

Afin d'étudier ce type de complexes, nous avons réalisé des calculs DFT sur les complexes de type  $M_2(C_9H_7)_2$  où les métaux de transition sont V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Re, Ru, Rh et Pd. Les géométries optimisées sont présentées sur les Figures **19** et **20**, les diagrammes d'OM sont représentées sur les Figures **21, 22, 23, 24** et les principales distances calculées sont données dans les Tableaux **6** et **7**.

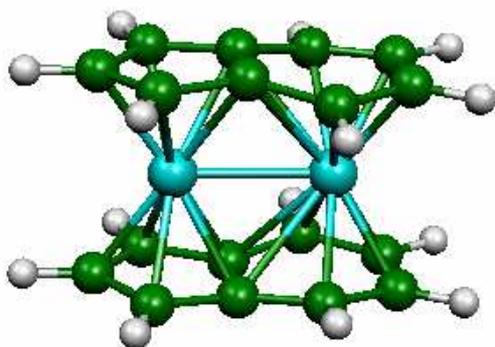
En cas de  $Fe_2(C_9H_7)_2$  et son homologue  $Ru_2(C_9H_7)_2$ , on est en présence de deux complexes à 34 électrons correspondent à la situation généralisée schématisée sur la Figure **18**. Les deux écarts HOMO-LUMO sont significatifs 1.303 et 1.895 eV respectivement, ce qui confère la stabilité aux deux complexes. La configuration électronique associée à l'interaction métal-métal (bloc d) correspond au complexe  $Fe_2(C_9H_7)_2$  est la suivante :  $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\pi_{//})^2 (\sigma^*)^2 (\pi_{\perp}^*)^2$  et il n'y a donc pas formellement de liaison, en dépit d'une séparation intermétallique assez courte (2.629 Å). Cette courte distance non liante est géométriquement imposée par le mode de coordination ( $\eta^5, \eta^{6/4}$ ) des ligands. Cette coordination est d'ailleurs dissymétrique, avec deux excentrages des centres métalliques vers le carbone C2 et le centre de liaison C5-C6 ( $\delta_1 = 8 \%$ ,  $\delta_2 = 19 \%$ ). Donc l'anion de l'indényle n'est par ailleurs pas rigoureusement plan, l'angle entre les deux cycles étant de 170.2°. La configuration électronique correspond au complexe  $Ru_2(C_9H_7)_2$  est la suivante :  $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\pi_{//})^2 (\sigma^*)^2 (\pi_{\perp}^*)^2$  et il n'y a pas formellement de liaison. La distance Ru...Ru (2.805 Å) confirme l'absence de liaison métal-métal. Le mode de coordination est ( $\eta^5, \eta^{6/4}$ ) où les excentrages de centres métalliques sont correspond aux  $\delta_1 = 9 \%$ ,  $\delta_2 = 20 \%$  et l'angle entre les deux cycles de l'anion indénylique est 173 °.



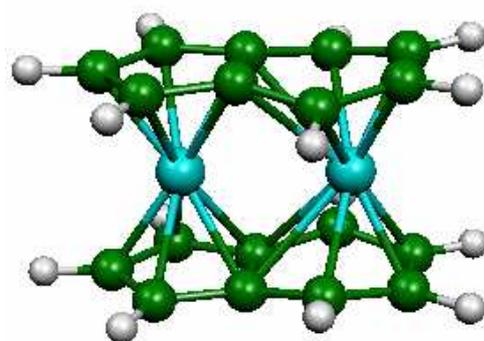
$V_2(\eta^5, \eta^6 - C_9H_7)_2$



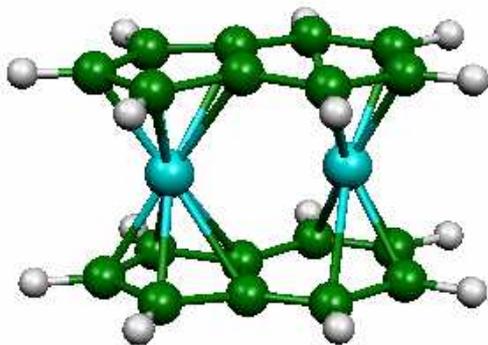
$Cr_2(\eta^5, \eta^6 - C_9H_7)_2$



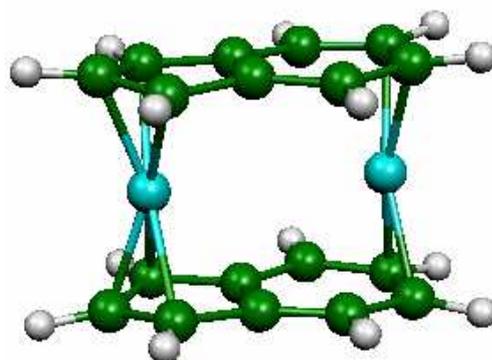
$Mn_2(\eta^5, \eta^6 - C_9H_7)_2$



$Fe_2(\eta^5, \eta^{6/4} - C_9H_7)_2$

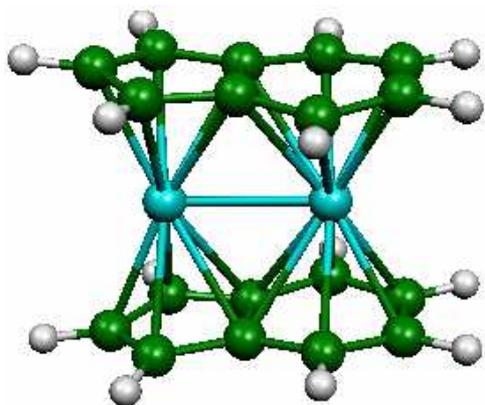


$Co_2(\eta^5, \eta^4 - C_9H_7)_2$

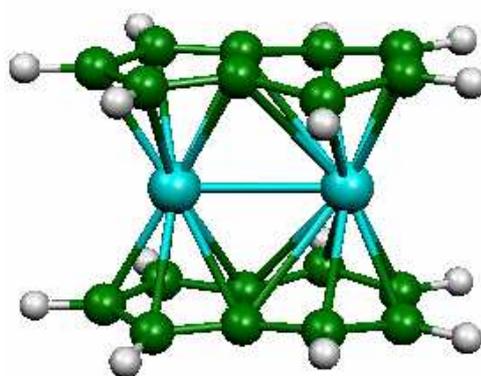


$Ni_2(\eta^3, \eta^{2/4} - C_9H_7)_2$

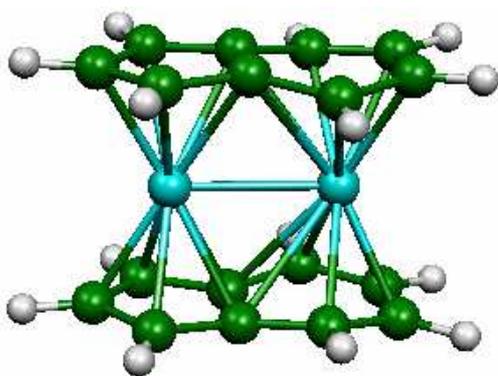
**Figure 19:** Géométries optimisées de  $M_2(C_9H_7)_2$  de symétrie  $C_{2v}$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ).



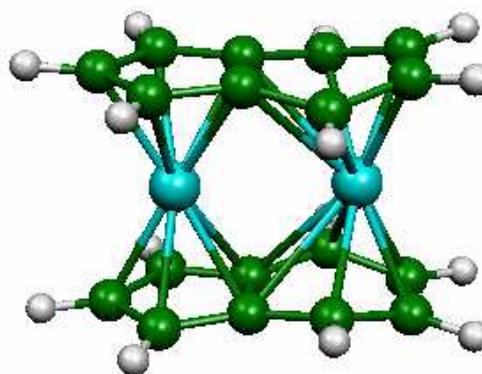
$\text{Nb}_2(\eta^5, \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)_2$



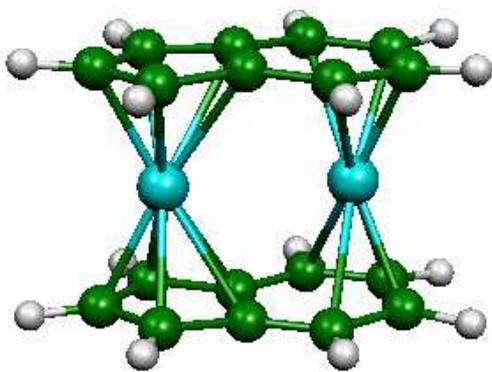
$\text{Mo}_2(\eta^5, \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)_2$



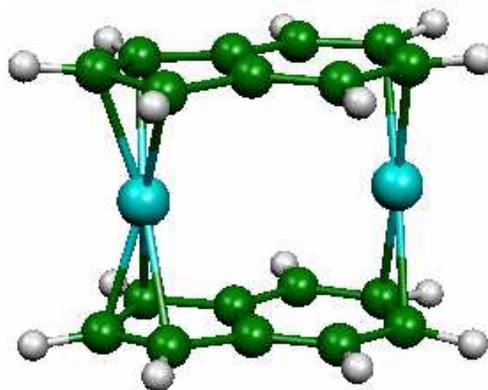
$\text{Re}_2(\eta^5, \eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)_2$



$\text{Ru}_2(\eta^5, \eta^{6/4}\text{-C}_9\text{H}_7)_2$



$\text{Rh}_2(\eta^5, \eta^4\text{-C}_9\text{H}_7)_2$



$\text{Pd}_2(\eta^3, \eta^2\text{-C}_9\text{H}_7)_2$

**Figure 20:** Géométries optimisées de  $\text{M}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  de symétrie  $\text{C}_{2v}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ).

Passer de  $\text{Fe}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  à  $\text{Co}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  revient à ajouter deux électrons supplémentaires dans la LUMO  $a_2$  qui est antiliante métal-anion indénylique. Il en résulte donc une décoordination partielle de deux anions indényliques qui devient coordonné d'une façon  $(\eta^5, \eta^4)$  avec deux excentrages de centres métalliques correspond aux  $\delta_1 = 12 \%$  et  $\delta_2 = 27 \%$ . La distance  $\text{Co}\dots\text{Co}$  (2.746 Å) est en accord avec l'absence d'interaction significative. On est donc en présence d'un complexe à 32 électrons, soit de deux centres à 16 électrons. L'écart HOMO-LUMO est 0.893 eV, l'état fondamental est un singulet.

Pour l'homologue  $\text{Rh}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ , l'écart HOMO-LUMO est 1.148 eV. On note les excentrages d'atomes de métal en direction de C2 et de centres de liaisons C4-C5 sont correspond aux  $\delta_1 = 13 \%$  et  $\delta_2 = 28 \%$ , dans ce cas les deux anions de deux indényles sont coordonnés d'une façon  $(\eta^5, \eta^4)$ . La distance  $\text{Rh}\dots\text{Rh}$  est 2.940 Å, indique l'absence de liaison M-M.

Passer de  $\text{Co}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  à  $\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  revient à ajouter deux autres électrons. la coordination de  $\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  est  $(\eta^3, \eta^2)$ , comme le montre la géométrie optimisée, avec deux excentrages de centres métalliques correspondent aux  $\delta_1 = 25 \%$ ,  $\delta_2 = 46 \%$ . La distance  $\text{Ni}\dots\text{Ni}$  est 3.713 Å, indique l'absence de liaison M-M. L'écart HOMO-LUMO est significatif (1.111 eV). Ces données sont en accord avec le fait que ce composé, tout comme son homologue au palladium, sont stable, avec un écart HOMO-LUMO égal à 1.677 eV. La distance  $\text{Pd}\dots\text{Pd}$  optimisée est 3.981 Å, indique l'absence de liaison. On note deux importants excentrages d'atomes de palladium ( $\delta_1 = 21 \%$ ,  $\delta_2 = 48 \%$ ), dans ce cas les deux anions de l'indényle sont coordonnés d'une façon  $(\eta^3, \eta^2)$ .

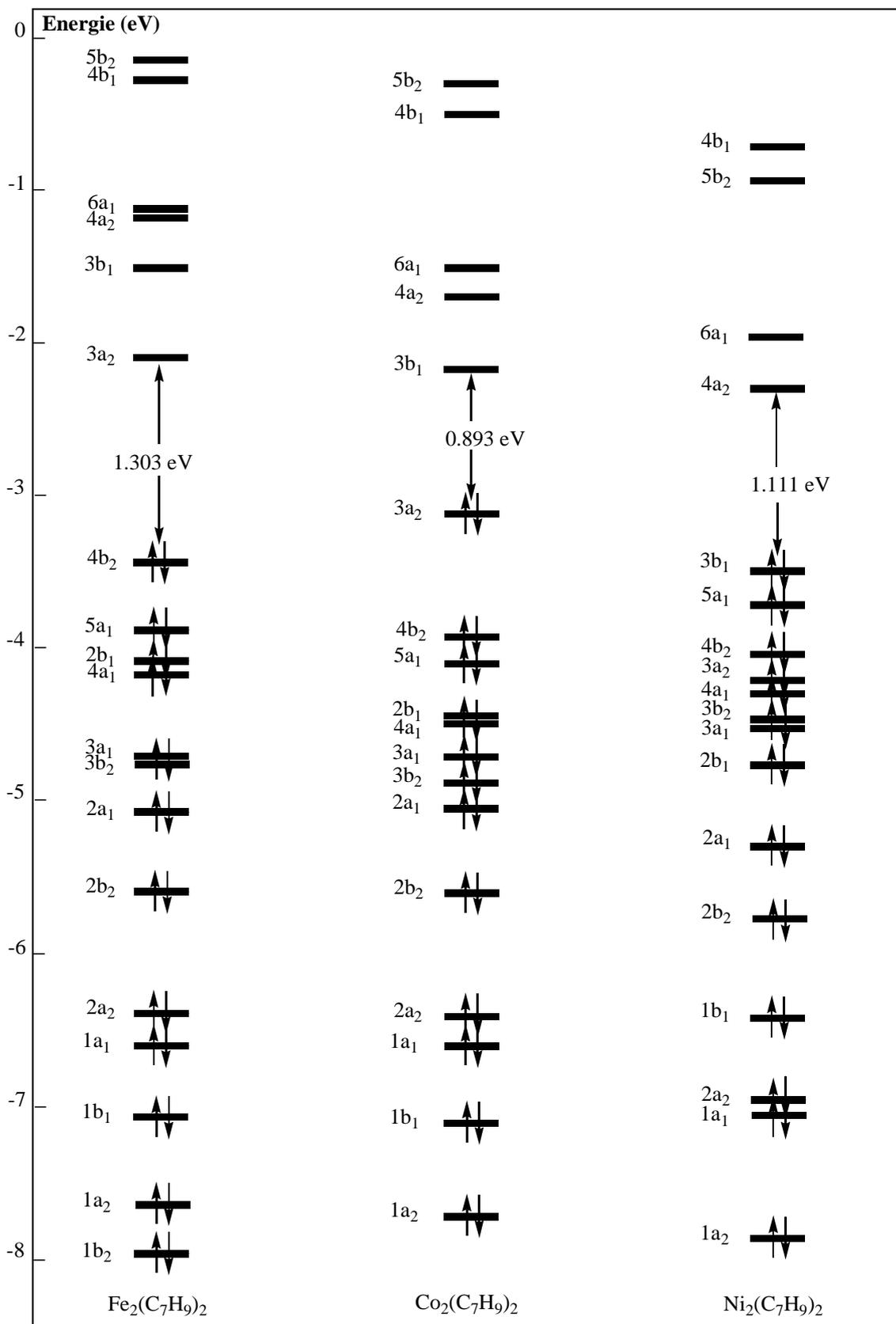


Figure 21 : Diagrammes d'OM de complexes  $\text{M}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (M = Fe, Co et Ti).

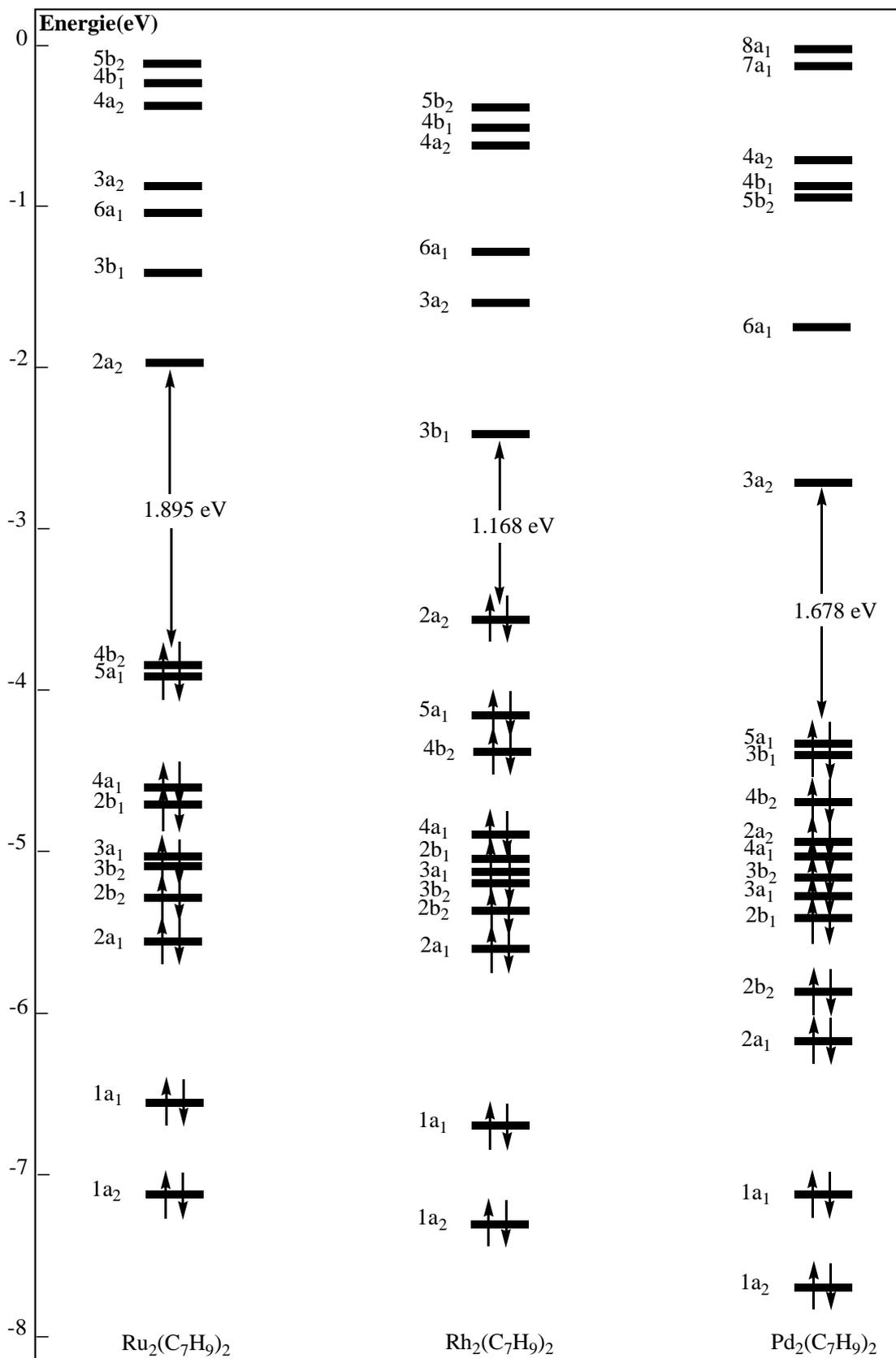


Figure 22 : Diagrammes d'OM de complexes  $M_2(C_9H_7)_2$  (M = Ru, Rh et Pd).

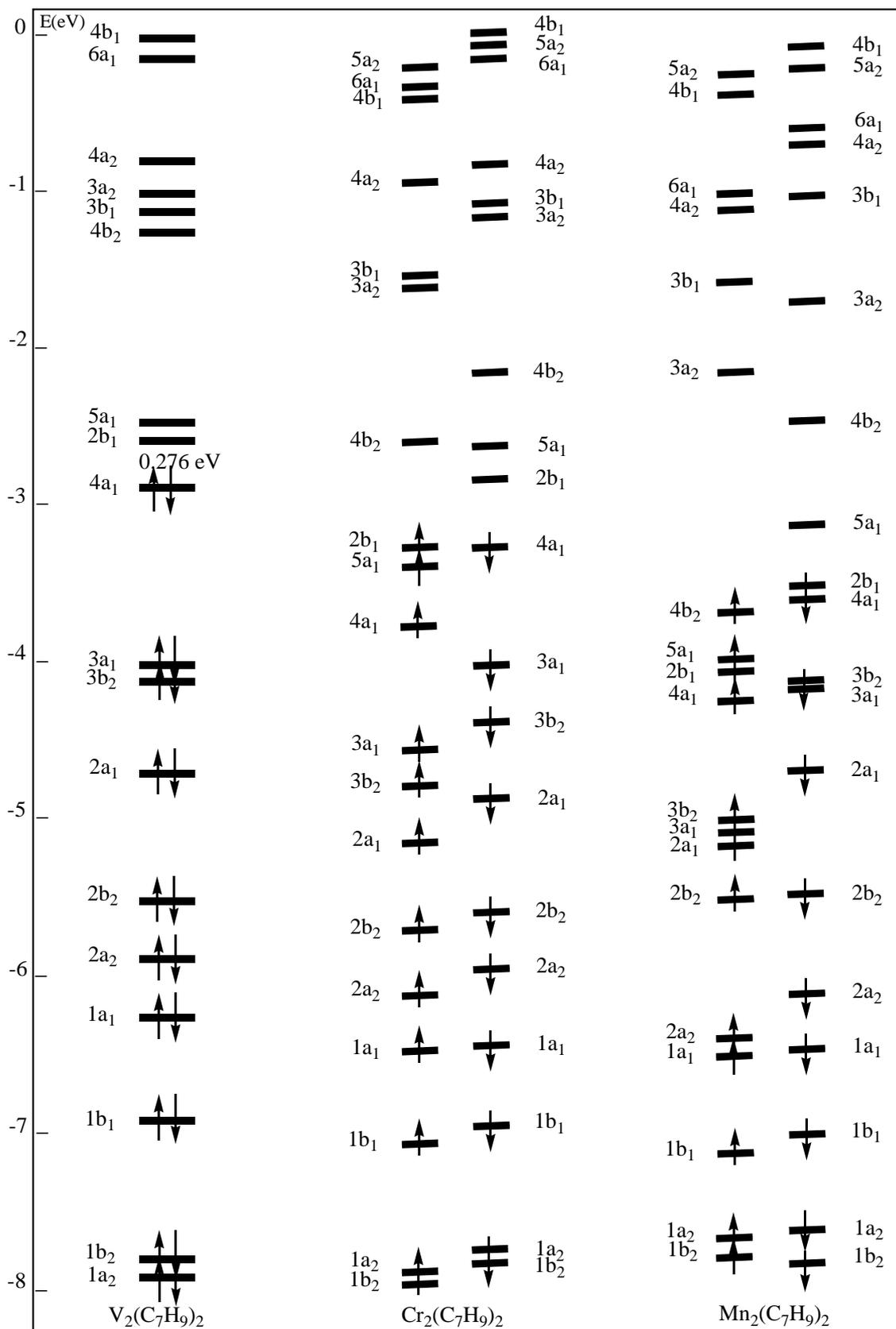
En cas de comptes électroniques inférieurs à 34, correspondent au dépeuplement d'OM non liantes métal-métal de type  $t_{2g}$  et donc la formation de liaisons M-M.

En effet, les deux états fondamentaux de complexes  $Mn_2(C_9H_7)_2$  et  $Re_2(C_9H_7)_2$  sont triplets, calculés plus stables que l'états singulets de 0.205 et 0.13 eV respectivement. A l'état singulet, les écarts HOMO-LUMO calculés sont petits (0.087 et 0.149 eV). Deux électrons sont enlevés de chaque complexe de deux OM différentes. Les OM mono-occupées sont de symétrie  $b_2(\pi_{\perp}^*)$  et  $a_1(\sigma^*)$  donc la configuration électronique associée à l'interaction métal-métal du bloc d correspond est :  $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi_{//}^*)^2(\sigma^*)^1(\pi_{\perp}^*)^1$  formellement une liaison d'ordre 1 (2 demi-liaisons). A l'état singulet les distances optimisées Mn-Mn (2.430 Å) et Re-Re (2.626 Å), sont en accord avec l'existence de deux faibles liaisons simples. On note deux faibles excentrages d'atomes métalliques, dans ces deux cas les anions de l'indényle sont coordonnés d'une façon ( $\eta^5, \eta^6$ ).

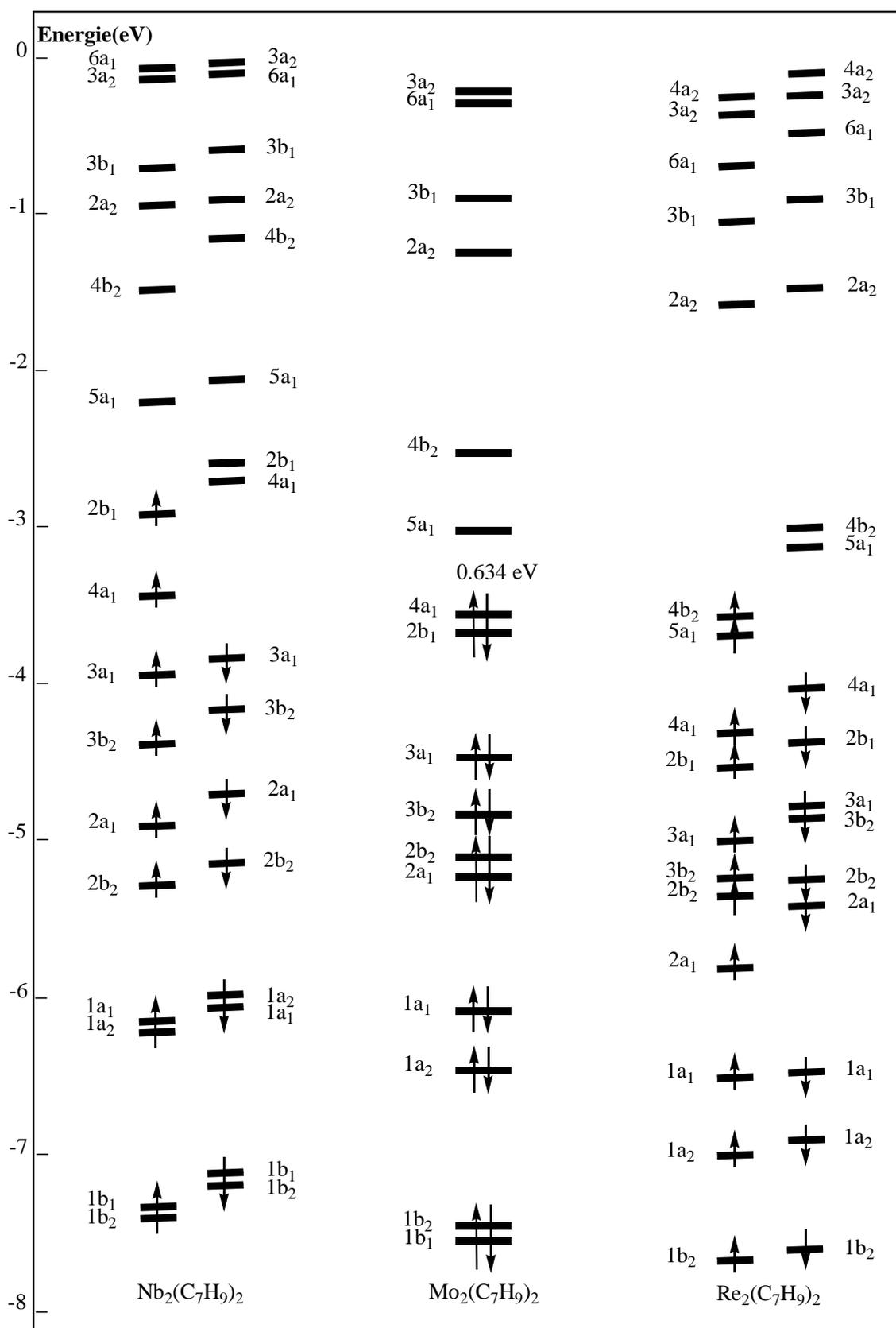
Les deux complexes  $Cr_2(C_9H_7)_2$  et  $Mo_2(C_9H_7)_2$  ont un compte électronique égal à 30. L'écart HOMO-LUMO est 0.36 eV pour  $Cr_2(C_9H_7)_2$ , donc l'état triplet calculé plus stable que l'état singulet de 0.316 eV. Par contre, en cas de molybdène l'écart HOMO-LUMO est modeste (0.63 eV) et l'état singulet calculé plus stable. A l'état singulet, les deux orbitales mono-occupées sont de symétrie  $a_1(\sigma^*)$  et  $b_1(\pi_{//}^*)$ , ce qui correspond à la configuration  $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi_{//}^*)^1(\sigma^*)^1(\pi_{\perp}^*)^0$ . L'OM mono-occupée  $\pi_{//}^*$  n'ayant pas de contrepartie liante dans le bloc d, un ordre de liaison Cr-Cr égal à  $1,5 + \alpha/2$  ( $\alpha < 1$ ) peut être proposé, où  $\alpha$  représente l'ordre de liaison impliquant les OA  $\pi_{//}$  qui résulte d'une interaction liante dite de type « through-bond » en anglais. Cet ordre formel de liaison multiple ne doit pas occulter le fait que la liaison est faible, comme le montrent le caractère paramagnétique et la distance optimisée Cr-Cr (2.341 Å). En cas de  $Mo_2(C_9H_7)_2$ , la distance Mo-Mo (2.653 Å), est en accord avec une faible liaison formellement double. Ceci est en accord avec la configuration électronique associée à l'interaction métal-métal (bloc d) est  $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi_{//}^*)^2(\sigma^*)^0(\pi_{\perp}^*)^0$ . On note des faibles excentrages de chrome et de molybdène (Tableaux 6 et 7), donc les deux anions de l'indényle sont coordonnés d'une façon ( $\eta^5, \eta^6$ ).

Passer de  $\text{Cr}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  à  $\text{V}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  revient à enlever deux électrons. La coordination de  $\text{V}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  est  $(\eta^5, \eta^6)$ , comme le montre la géométrie optimisée, avec deux excentrages de centres métalliques correspondant aux  $\delta_1 = 3\%$  et  $\delta_2 = 3\%$  à l'état singulet. La distance V-V est  $2.302 \text{ \AA}$ , indique l'existence d'une faible liaison formellement triple. Ceci est en accord avec la configuration électronique associée à l'interaction métal-métal (bloc d) est  $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta)^2 (\delta^*)^2 (\pi_{//})^0 (\sigma^*)^0 (\pi_{\perp}^*)^0$ . L'écart HOMO-LUMO est  $(0.276 \text{ eV})$ , et l'état singulet calculé plus stable que l'état triplet de seulement  $0.051 \text{ eV}$ .

Avec encore deux électrons de moins, la configuration calculée pour  $\text{Nb}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  est  $(\sigma)^2 (\pi_{\perp})^2 (\delta)^2 (\delta^*)^1 (\pi_{//})^1 (\sigma^*)^0 (\pi_{\perp}^*)^0$ , est en accord avec une faible liaison formellement triple. La distance optimisée Nb-Nb est  $2.497 \text{ \AA}$ . L'écart HOMO-LUMO est  $0.038 \text{ eV}$ , donc l'état triplet calculé plus stable que l'état singulet de seulement  $0.03 \text{ eV}$ . On note deux faibles excentrages d'atomes métalliques, donc les anions de l'indényle sont coordonnés d'une façon  $(\eta^5, \eta^6)$ .



**Figure 23:** Diagrammes d'OM de complexes  $M_2(C_9H_7)_2$  ( $M = V, Cr, Mn$ ).



**Figure 24:** Diagrammes d'OM de complexes  $\text{M}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Re}$ ).

**Tableau 6 :** Principales données calculées pour les complexes  $M_2(C_9H_7)_2$   
(M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

Composés	$V_2(C_9H_7)_2$ $C_{2v}$		$Cr_2(C_9H_7)_2$ $C_{2v}$		$Mn_2(C_9H_7)_2$ $C_{2v}$		$Fe_2(C_9H_7)_2$ $C_{2v}$	$Co_2(C_9H_7)_2$ $C_{2v}$	$Ni_2(C_9H_7)_2$ $C_{2v}$
	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=0	S=0
Ecart (eV) HOMO-LUMO	0.276	–	0.36	–	0.087	–	1.303	0.893	1.111
Énergie relative Singulet triplet(eV)	0.00	0.051	0.316	0.00	0.205	0.000	–	–	–
M1-C9 (Å)	2.250	2.288	2.200	2.210	2.161	2.168	2.208	2.228	2.490
M1-C1 (Å)	2.165	2.235	2.120	2.130	2.086	2.096	2.053	2.053	2.094
M1-C2 (Å)	2.187	2.255	2.128	2.114	2.049	2.051	2.021	1.987	1.987
$\delta_1$ (%) [a]	3	1	3	4	5	6	9	12	25
M2-C8 (Å)	2.301	2.327	2.344	2.354	2.409	2.447	2.447	2.527	2.946
M2-C4 (Å)	2.209	2.217	2.173	2.174	2.143	2.124	2.072	2.269	2.489
M2-C5 (Å)	2.222	2.203	2.138	2.137	2.086	2.071	2.048	1.985	2.012
$\delta_2$ (%) [a']	3	6	10	10	15	18	19	27	46
C-C (indenyle) (Å)									
Moyenne' 1	1.44	1.433	1.435	1.435	1.430	1.431	1.432	1.4406	1.433
Moyenne' 2	1.425	1.424	1.424	1.424	1.422	1.425	1.428	1.429	1.414
C1-C8	1.442	1.438	1.434	1.433	1.427	1.423	1.422	1.422	1.441
C1-C2	1.429	1.413	1.429	1.428	1.427	1.430	1.429	1.428	1.421
C8-C9	1.449	1.447	1.443	1.443	1.437	1.441	1.445	1.472	1.437
C4-C9	1.431	1.429	1.433	1.433	1.433	1.435	1.440	1.404	1.389
C4-C5	1.405	1.414	1.410	1.410	1.412	1.413	1.415	1.411	1.412
C5-C6	1.415	1.408	1.411	1.412	1.406	1.413	1.414	1.431	1.420
C3-C9-C8-C7 (°)	172.5	176.4	169.87	170.1	168.1	169.8	170.2	172.2	174.4
M1-M2	2.302	2.412	2.341	2.363	2.430	2.591	2.629	2.746	3.713

[a]  $\delta_1 = [(M1-C9)-(M1-C2)] / (M1-C2)$ .

[a']  $\delta_2 = [(M2-C8)-(M2-C5)] / (M2-C5)$ .

**Tableau 7 :** Principales données calculées pour les complexes  $M_2(C_9H_7)_2$   
(M = Nb, Mo, Re, Ru, Rh, Pd).

Composés	$Nb_2(C_9H_7)_2$		$Mo_2(C_9H_7)_2$		$Re_2(C_9H_7)_2$		$Ru_2(C_9H_7)_2$		$Rh_2(C_9H_7)_2$		$Pd_2(C_9H_7)_2$	
	S=0	$C_{2v}$ S=1	S=0	$C_{2v}$ S=1	S=0	$C_{2v}$ S=1	S=0	$C_{2v}$	S=0	$C_{2v}$	S=0	$C_{2v}$
Ecart (eV) HOMO-LUMO	0.038	–	0.634		0.149	–	1.895		1.148		1.677	
Énergie relative singulet triplet (eV)	0.03	0.00	–		0.13	0.00	–		–		–	
M1-C9 (Å)	2.447	2.459	2.357		2.355	2.337	2.369		2.433		2.671	
M1-C1 (Å)	2.348	2.392	2.298		2.267	2.281	2.225		2.233		2.296	
M1-C2 (Å)	2.357	2.402	2.242		2.216	2.232	2.174		2.158		2.200	
$\delta_1$ (%) [a]	4	2	5		6	5	9		13		21	
M2-C8 (Å)	2.480	2.515	2.663		2.628	2.685	2.623		2.748		3.285	
M2-C4 (Å)	2.385	2.388	2.345		2.305	2.289	2.213		2.477		2.795	
M2-C5 (Å)	2.393	2.371	2.276		2.272	2.251	2.188		2.148		2.223	
$\delta_2$ (%) [a']	4	6	17		16	19	20		28		48	
C-C (indényle) (Å)												
Moyenne' 1	1.438	1.431	1.430		1.433	1.431	1.431		1.440		1.429	
Moyenne' 2	1.425	1.425	1.4257		1.427	1.430	1.431		1.430		1.409	
C1-C8	1.440	1.436	1.422		1.429	1.421	1.423		1.422		1.440	
C1-C2	1.428	1.415	1.432		1.436	1.434	1.430		1.428		1.415	
C8-C9	1.447	1.443	1.437		1.434	1.439	1.440		1.471		1.432	
C4-C9	1.434	1.436	1.442		1.445	1.448	1.447		1.400		1.383	
C4-C5	1.405	1.415	1.409		1.419	1.416	1.419		1.412		1.407	
C5-C6	1.416	1.408	1.415		1.409	1.419	1.418		1.437		1.415	
C3-C9-C8-C7(°)	177.0	178.3	171.1		170.1	171.5	173		174.6		176	
M1-M2	2.497	2.553	2.653		2.626	2.787	2.805		2.940		3.981	

[a]  $\delta_1 = [(M1-C9)-(M1-C2)] / (M1-C2)$ .

[a']  $\delta_2 = [(M2-C8)-(M2-C5)] / (M2-C5)$ .

## 8. Conclusion

Dans ce travail nous avons entrepris des calculs de structures moléculaires et électroniques, dont le but est la détermination de relation structure / compte électronique, et la stabilité en fonction de la variation des ligands. En effet, nous avons optimisés des complexes bimétalliques de type  $[(\text{CpM})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$ ,  $[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  et  $\text{M}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  avec différents comptes électroniques.

Selon les comptes électroniques et la nature du métaux, les modes de coordinations  $(\eta^5, \eta^6)$ ,  $(\eta^5, \eta^4)$ ,  $(\eta^3, \eta^4)$ ,  $(\eta^3, \eta^2)$ ,  $(\eta^2, \eta^2)$ , ou des modes de coordinations intermédiaires sont adoptés.

Un compte électronique égal à 34 électrons est plus souvent favorisé. Les résultats montrent que des espèces de types  $[(\text{CpM})_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  et  $[\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_9\text{H}_7)]^-$  à plus de 34 électrons, existent dans les conformations syn et anti, cette dernière étant la plupart du temps favorisée pour des raisons stériques. Il est ne manifesté pas de même pour les espèces à moins de 34 électrons. Les comptes électroniques inférieurs à 34 sont possibles s'ils correspondent au dépeuplement d'orbitales moléculaires antiliantes métal-métal et donc à la formation des liaisons métal-métal. Les géométries optimisées de conformation syn présentent, une orientation des trépieds  $\text{ML}_3$  telle que leurs pseudo-axes ternaires ne sont pas perpendiculaire au plan indénylique. Cette réorientation minimise la répulsion.

Les comptes électroniques inférieurs à 34 dans les complexes type  $\text{M}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  sont aussi possibles dans la mesure où ils correspondent au formations des liaisons métal-métal.

## Références

- [1] Y. Jean, F. Volatron, *Structure électronique des molécules. De l'atome aux molécules simples*. 1993, p. 149,150.
- [2] (a) M. Garric, *Chimie générale*. 1983, p. 90, 12.  
(b) N. Glinka, *Chimie générale (tome 2)*. 1983, p. 311,313.
- [3] Y. Jean, F. Volatron, *Structure électronique des molécules. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel*. 1994, p.1, 101.
- [4] S. Bendjaballah, « *Etude théorique de complexes organométalliques du pentalène et d'arènes* ». Université de Rennes 1. 2004.
- [5] L. Fadel, « *Structure électronique de complexes inorganiques* ». Université de Constantine. 2006.

# **Conclusion générale**

Les travaux décrits dans cette thèse rapportent une étude en méthode DFT de structures moléculaires et électroniques de complexes organométalliques, l'étude des relations entre le compte électronique et la structure moléculaire et la stabilité en fonction de la variation des ligands.

Notre étude théorique a particulièrement montré que les modes de coordinations de l'anion de l'indényle, avec des greffons  $ML_n$  riches en électrons, où M est un métal de transition, sont  $(\eta^5, \eta^6)$ ,  $(\eta^5, \eta^4)$ ,  $(\eta^3, \eta^4)$ ,  $(\eta^3, \eta^2)$ ,  $(\eta^2, \eta^2)$ , ou des modes de coordination intermédiaires, selon le compte électronique et la nature du métal. Le ligand ne peut donc pas donner plus que 6 électrons.

Dans le cas des complexes binucléaires, avec ou sans liaison métal-métal, un compte électronique égal 34 est plus favorisé, une majorité des complexes dont nous avons étudiés leurs structures électroniques respectent les règles de stabilité. Il n'en reste pas moins que les structures qu'ils adoptent ne sont pas toujours à priori prévisibles ou compréhensibles et seules des études de leurs structures électroniques peuvent élucider les relations structure/nombre d'électrons existant au sein de leurs familles.

La chimie des complexes dinucléaires, quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal. Nous espérons que les progrès rapides de la chimie organométallique dans le domaine des techniques de caractérisation d'espèces réactives, diamagnétiques devraient conduire à la confirmation expérimentale de résultats calculés de certains complexes stables.

# Annexe

## Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité ont été réalisées avec le programme ADF (*Amsterdam Density functional*) sous les versions 2.3 et 2000.02 [1]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation LDA utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [2]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation utilisées sont respectivement les fonctionnelles Becke88 et Perdew86 [3] (BP). Les éléments des matrices de Fock  $F$  et de Recouvrement  $S$  ont été calculés par l'intégration numérique développée par Te Velde et coll [4]. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [5].

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. Les travaux de cette thèse ont été effectués en utilisant la base VI, c'est à dire, donner des détails pour chaque atome utilisé.

Le programme ADF permet l'incorporation des éléments «lourds» par la méthode ZORA (*Zeroth Order Regular Approximation*) [6]. L'approche ZORA donne généralement des meilleurs résultats.

## Références

- [1] E. J. Baerends et al. Amsterdam Density Function (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, 1997.
- [2] S. D. Vosko; L. Wilk; M. Nusair. *Can. J. Chem.* 1990, 58, 1200.
- [3] (a) A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 4524.  
(b) A. D. Becke. *Phys. Rev. A.* 1988, 38, 3098.  
(c) J. P. Perdew. *Phys. Rev. B.* 1986, 33, 8882.
- [4] (a) P.M. Boerrigter; G. te Velde; E. J. Baerends. *Int. J. Quantum Chem.* 1988, 33, 87.  
(b) G. Te Velde; E. J. Baerends. *J. Comput. Phys.* 1992, 99, 84.
- [5] L. Verluis; T. Ziegler. *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 322.
- [6] S. J. A. Van Gisbergen ; J. G. Snijders; E. J. Baerends. *J. Comput. Phys.* 1999, 118, 119.

## Résumé

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique de complexes inorganiques, et l'étude des relations entre le compte électronique et la structure moléculaire.

Les systèmes de formule générale  $[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ ,  $[(Co)_3M]_2(C_9H_7)^-$  et  $M_2(C_9H_7)_2$  (M : métal de transition), ont fait l'objet d'une analyse théorique. Il en résulte que la chimie structurale de cette famille est encore plus riche que ce que l'on constate au vu des données expérimentales, avec des modes de coordination de l'anion de l'indényle variant de  $(\eta^2, \eta^2)$  à  $(\eta^5, \eta^6)$ . La chimie des complexes binucléaires, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auquel des propriétés magnétiques sont souvent associées.

**Mots-Clés** : calcul DFT ; mode de coordination ; compte d'électrons ; anion d'indényle ; métaux de transition.

## ملخص

هذا البحث هو دراسة للبنية الهندسية و الإلكترونية للمركبات اللاعضوية ذات الصيغ التالية:

$[(CpM)_2(C_9H_7)]^-$ ,  $[(Co)_3M]_2(C_9H_7)^-$ ,  $M_2(C_9H_7)_2$  ; المعادن المستعملة انتقالية .

الدراسة أجريت اعتمادا على نظرية دالة الكثافة (DFT)

الكلمات الدالة : طريقة الربط - العدد الكلي للإلكترونات - شاردة الأند نيل - المعادن الإنتقالية .