

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° :215/DS/2018
Série :31/CH/2019

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES
Option : Chimie Inorganique

Présentée par
MENACER Rafik

**Contribution à l'étude de la nature de la liaison
métal-métal dans les complexes organométalliques**

Devant la commission d'examen formée de :09/12/2018

Mr D.E. ROUAG	Professeur	Université des Frères Mentouri Constantine	Président
Mr A. MOUSSER	Professeur	Université des Frères Mentouri Constantine	Directeur de thèse
Mr L. BELKHIRI	Professeur	Université des Frères Mentouri Constantine	Rapporteur
Mme N. OUDDAI	Professeur	Université de Hadj Lakhder Batna	Examinatrice
Mr N. BENALICHERIF	Professeur	Université de Abbes Laghrour Khenchela	Examinateur
Mr T. BENLECHEB	Professeur	Université de Abbes Laghrour Khenchela	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physico-chimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires (PACMOB), dirigé par Monsieur **MOUSSER Abdelhamid** professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine.

Il me tient à cœur d'accorder mon immense gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **MOUSSER Abdelhamid**, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine, qui par sa disponibilité, patience et ses avis pertinents a été un guide inestimable.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à tous les membres de jury pour le temps qu'ils m'ont accordé, ainsi que pour les remarques que j'accepte avec humilité: Le président de jury Mr **D.E. ROUAG** professeur à l'université Frères Mentouri Constantine. Mr **L. BELKHIRI** professeur à l'université Frères Mentouri Constantine, rapporteur. Mme **N. OUDDAI** professeur à l'université Hadj Lakhder Batna, examinatrice. Mr **N. BENALICHERIF** professeur à l'université Abbès Laghrour Khenchela, examinateur. Mr **T. BENLECHEB** professeur à l'université Abbès Laghrour Khenchela, examinateur.

Ma profonde gratitude et ma reconnaissance distinguée vont au professeur **BELKHIRI Lotfi** qu'il trouve ici l'expression de mes vifs et sincères remerciements pour ses conseils pertinents lors de la rédaction de l'article.

Je remercie vivement tous mes collègues qui m'ont éclairé d'une façon ou d'une autre particulièrement **MAY Abdelghani**.

A mes parents
A mes frères et sœurs
A ma future femme
A mes amis

*Je vous ai nommé trois métamorphoses de l'esprit :
Comment l'esprit devient chameau,
Comment l'esprit devient lion,
Et comment enfin le lion devient enfant
L'enfant est ... Un renouveau
Ainsi parlait Zarathoustra /
Les trois métamorphoses
Friedrich Nietzsche*

Liste des abréviations:

VBT	<i>Valence Bond Theory</i>
MO(T)	<i>Molecular Orbital (Theory)</i>
VSEPR	<i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>
PSEPT	<i>Polyedral Skeletal Electron Pair Theory</i>
CFT	<i>Crystal Field Theory</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
(MO) EHT	<i>(Molecular Orbital) Extended Hückel Calculations</i>
IQA	<i>Interacting Quantum Atoms</i>
ETS	<i>Extended Transition State</i>
EDA	<i>Energy Decomposition Analysis</i>
NOCV	<i>Natural Orbital Chemical Valence</i>
AIM	<i>Atoms In Molecules</i>
(QT)AIM:	<i>(Quantum Theory) of Atoms in Molecules</i>
ELF	<i>Fonction de Localisation des Electrons</i>
NCI	<i>Non-Covalent Interactions</i>
PSEPT	<i>Polyedral Skeletal Electron Pair Theory</i>
ADF	<i>Amsterdam Density Functional</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular orbital</i>
BP86	<i>Becke Perdew 86</i>
BLYP	<i>Becke parameters- Lee, Yang et Parr</i>
ZORA	<i>Zero-Order Regular Approximation</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>

Liste de figures:

Figure 1: Structures proposées des métaux carbonylés avant 1930	9
Figure 2: Quelques métaux carbonylés de différente nucléarité.	10
Figure 3: Phases de Chevrel $M'Mo_6S_8$	11
Figure 4: Quelques métaux carbonylés de haute nucléarité.	11
Figure 5: (a) $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ (b) $Fe_3(CO)_{12}$ [15]	12
Figure 6: Clusters en forme papillon (a) $Ru(CO)_{11}(M_4C_8H_{10})$ (b) $[Re_4(CO)_{16}]^{2-}$ [15]	12
Figure 7: (a)(b)(c) $Rh_3(CO)_{12}$ et $Co_3(CO)_{12}$ [15].....	12
Figure 8: Géométrie des clusters pentanucléaires, hexanucléaires et plus [15].	13
Figure 9: Diagramme énergétique qualitatif d'une molécule diamagnétique stable.	14
Figure 10: Diagramme d'interactions orbitales d'un complexe AH_n	15
Figure 11: Closo, nido et arachno boranes.	16
Figure 12: Tableau des éléments chimique de 1 à 20 selon <i>Lewis</i>	22
Figure 13: Quelques structures de <i>Lewis</i>	22
Figure 14: Modèle de l'atome cubique de <i>Lewis</i>	23
Figure 15: Modèle de l'atome cubique de <i>Lewis</i>	24
Figure 16: Les géométries VSEPR.....	25
Figure 17: Structures historiques du benzène.....	26
Figure 18: Recouvrement coaxial σ (a) : deux orbitales s, (b) : orbitale s et p, (c) deux orbitales p Recouvrement latéral π (d) : deux p	27
Figure 19 : Hybridation sp^3 du méthane.	28
Figure 20 : Liaisons liantes et antiliantes : σ , π et σ^* , π^*	31
Figure 21: Champ de ligands.....	32
Figure 22: Classification des liaisons chimiques selon l'échelle de Pauling d'électronégativité.	33
Figure 23: Liaisons (a) covalente non polaire (b) Covalente polaire et (c) Ionique.....	34
Figure 24: Liaisons hydrogène dans l'eau.....	36
Figure 25: Algorithme itératif pour la résolution des équations de <i>Kohn-Sham</i>	45
Figure 26: Analyse QTAIM : (a) Graphique moléculaire montrant les chemins de liaison entre les atomes en jaune. (b) Carte du contour de la densité électronique dans le plan des atomes Cl – N – C.	49
Figure 27: Représentation NCI de BH_3NH_3 tétramère dans (a) l'état gazeux (b) dans l'état solide	50

Figure 28: Représentation NCI de S_4N_4 , le conformère en bateau simple plus stable	50
Figure 29: Représentation NCI du complexe Cucurbit[7]uril-bicyclo[2,2,2]octane	51
Figure 30: Représentation ELF de B_4H_4 , $B_6H_6^{2-}$ et $B_{12}H_{12}^{2-}$	52
Figure 31: Représentation ELF de NaCl, Al, N_2 et le carbone dans l'état solide	52
Figure 31: Structures Moléculaire de $M_2(CO)_{10}$, $M=[Mn, Re, Tc]$	59
Figure 32: Orbitales moléculaires de Kohn–Sham de $Mn_2(CO)_{10}$	63
Figure 33: Les contours des paires NOCV dans $Mn_2(CO)_{10}$	65

Liste de tableaux:

Tableau 1: Hybridations et géométries.	29
Tableau 2: interactions intermoléculaires	36
Tableau 3: Les longueurs de liaison calculées et leurs valeurs RX (pm) correspondantes expérimentales des complexes $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$).....	60
Tableau 4: Composition des orbitales moléculaires en terme de fragments: Mn_1, Mn_2 et $(CO)_{10}$	61
Tableau 5: Composition des orbitales moléculaires en terme de fragments: Re_1, Re_2 et $(CO)_{10}$	61
Tableau 6: Composition des orbitales moléculaires en terme de fragments: Tc_1, Tc_2 et $(CO)_{10}$	62
Tableau 7: Energies d'interaction ETS-NOCV [kcal/mol] pour $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$).	64

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I :.....	6
Structures des métaux carbonylés et clusters	6
1 Introduction historique.....	7
2 Clusters et classifications.....	10
2.1 En fonction de la nature des ligands.....	10
2.1.1 Ligands accepteurs π	10
2.1.2 Ligands donneurs π	11
2.2 Clusters en fonction de la géométrie des atomes métalliques	12
2.2.1 Clusters binucléaires :.....	12
2.2.2 Clusters trinucléaires :	12
2.2.3 Clusters tetranucléaires :.....	12
2.2.4 Clusters pentanucléaires, hexanucléaires et plus :.....	13
3 Principe de <i>Jahn–Teller</i> de stabilité moléculaire.....	14
4 Règle des 18 électrons.....	15
5 Théorie PSEP : clusters des boranes.....	16
6 Référence :	17
Chapitre II :.....	19
Notions fondamentales sur la liaison chimique.....	19
1 Introduction.....	20
2 Structure de LEWIS	21
2.1 Théorie de l'atome cubique de Lewis	23
2.2 Règle de l'OCTET.....	24
2.3 Règle du DUET	24
2.4 Théorie VSEPR	24
2.5 Résonance.....	26

3	Théorie de la liaison de valence, Une approche de liaison localisée	27
3.1	Hybridation	28
4	Théorie de l'orbitale moléculaire, une approche de liaison délocalisée	30
5	Théories du champ cristallin et champs des ligands	32
5.1	Théorie du champ cristallin	32
5.2	Théorie des champs de ligands	32
6	Classification des liaisons chimiques intramoléculaires :	33
6.1	Liaison covalente non polaire	33
6.2	Liaison covalente polaire :	34
6.3	Liaison ionique ou électrovalente	35
7	Classification des liaisons chimiques intermoléculaires :	35
7.1	Liaison hydrogène	35
7.2	Autres interactions intermoléculaires	36
8	Références:	37
	Chapitre III : Théorie de la fonctionnelle de densité	39
1	Introduction	40
2	L'équation de Schrödinger	41
3	Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:	41
3.1	Méthode de <i>Hartree-Fock</i> :	41
3.2	Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:	42
4	Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	42
4.1	1 ^{er} théorème de <i>Hohenberg et Kohn</i> :	42
4.2	2 ^{ème} théorème de <i>Hohenberg et Kohn</i> :	43
4.3	Méthode de <i>Kohn et Sham</i> :	44
5	Approximations	45
5.1	Terme d'échange-corrélation :	45
5.2	Approximation de la densité locale (LDA)	46

5.3	Approximation du gradient généralisé (GGA)	47
6	Fonctionnelles hybrides	48
7	La DFT et la liaison chimique.....	48
7.1	La méthode QTAIM	48
7.2	La méthode NCI	49
7.3	La méthode ELF	51
8	Références:.....	53
Chapitre IV :		55
Nature de la liaison métal-métal dans les complexes $M_2(CO)_{10}$ $M = (Mn, Re, Tc)$: Etude EST-NOCV		55
1	Introduction.....	56
2	Méthodologie	57
3	Résultats et discussions:.....	59
4	Conclusion	66
5	Références.....	67
Conclusion générale		73
Résumés.....		74
Annexe.....		78

Introduction générale

Depuis les découvertes historiques des structures dinucléaires $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthétisées en 1957 par *Dahl et al.* [1] et leur congénère $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ en 1962 par *D. Wallach* [2], la nature de la liaison métal-métal dans les complexes organométalliques, a fait l'objet d'une recherche intense. Ceci est principalement dû à leur importance dans l'étude des interactions covalente en chimie organométallique et celle des clusters [3-7]. De plus, les systèmes comportant une liaison métal-métal trouvent de plus en plus des applications dans des domaines aussi variés que l'électronique moléculaire [7c], la catalyse organométallique [7d, e] et même dans les réactions enzymatiques [7f].

La chimie quantique, utilisant des calculs EHT (*Extended Hückel Theory*), a été utilisée pour décrire la nature de la liaison métal-métal dans des decacarbonyles dinucléaires [8]. Plus tard, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), a été très utile au cours des dernières décennies pour élucider les propriétés électroniques et structurales de tels complexes contenant des liaisons métal-métal [9-11]. La DFT comporte de nombreuses approches et concepts pour la description des propriétés donneur-accepteur et des liaisons chimiques, telles que la théorie QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecule*) [12-16], l'IQA (*Interacting Quantum Atom*), l'EDA (*Energy Decomposition Analysis*) [17-19], la NCI (*Non-Covalent Interactions*) [20-22], ELF (*electron localization function*) ainsi que l'ETS (*Extended Transition State*) [23,24].

Ce travail se consacre donc à l'étude des interactions métal-métal dans les complexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, ~~eee~~ au moyen des méthodes ETS et EDA combinées avec l'approche NOCV (*Natural Orbital Chemical Valence*).

Cette thèse se divise en quatre chapitres. Le premier se consacre à l'évolution historique de la compréhension des structures des clusters et des métaux-carbonyles. Le deuxième chapitre présente les théories fondamentales relatives à la liaison chimique en particulier la théorie de la liaison de valence et la théorie de l'orbitale moléculaire en plus de la classification de la liaison chimique. Le troisième chapitre est une courte introduction à l'équation de *Schrödinger* jusqu'aux approximations conduisant à la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et ses approches QTAIM, NCI et ELF, qui se sont avérées nécessaires pour une meilleure description de la structure des systèmes chimiques et la nature de la liaison métal-métal. Le quatrième chapitre comporte quant à lui, l'essentiel des résultats de nos travaux en appliquant l'approche ETS-NOCV dans l'étude de la nature de la liaison métal-métal dans les complexes binucléaires $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ $\text{M} = [\text{Mn}, \text{Re}, \text{Tc}]$. Les conclusions et perspectives de ce travail seront évoquées en conclusion générale.

Références

1. Dahl LF, Ishishi E, Rundle RE (1957) Polynuclear Metal Carbonyls. I. Structures of $Mn_2(CO)_{10}$ and $Re_2(CO)_{10}$. *J Chem Phys* 26:1750-1751. doi:10.1063/1.1743615
2. Wallach D (1962) Unit cell and space group of technetium carbonyl, $Tc_2(CO)_{10}$. *Acta Crystallographica* 15:1058. doi:doi:10.1107/S0365110X62002789
3. Nguyen T, Sutton AD, Brynda M et al (2005) Synthesis of a Stable Compound with Fivefold Bonding Between Two Chromium(I) Centers. *Science* 310:844-847. doi:10.1126/science.1116789
4. Hsu C-W, Yu J-SK, Yen C-H et al (2008) Quintuply-Bonded Dichromium(I) Complexes Featuring Metal–Metal Bond Lengths of 1.74 Å. *Angew Chem* 120:10081-10084. doi:10.1002/ange.200803859
5. Kreisel KA, Yap GPA, Dmitrenko O et al (2007) The Shortest Metal–Metal Bond Yet: Molecular and Electronic Structure of a Dinuclear Chromium Diazadiene Complex. *J Am Chem Soc* 129:14162-14163. doi:10.1021/ja076356t
6. Wagner FR, Noor A, Kempe R (2009) Ultrashort metal-metal distances and extreme bond orders. *Nat Chem* 1:529-536. doi:10.1038/nchem.359
7. Ghouami ARA A (2008) Symmetry of dimanganese decacarbonyl with D_{4d} point group. *IJC-A* 47A:225. (b) Li WK, Zhou GD, and Mak T (2008) Metal–Metal Bonds and Transition-Metal Clusters. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*; Oxford Ed., DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199216949.001.0001. ISBN-13: 9780199216949. (c) Georgiev VP, Mohan PJ, DeBrincat D and McGrady JE (2013) *Coord Chem Rev* 257: 290. (d) Doyle MP, Duffy R, Ratnikov M and Zhou L (2010) *Chem Rev* 110:704 (e) Davies HML and Denton JR (2009) *Chem Soc Rev* 38:3061 (f) Kampa M, Pandelia ME, Lubitz W, van Gastel M and Neese F (2013) *J Am Chem Soc* 135:3915.
8. Missner K, Korol'kov DV (1972) Electronic structure of the binuclear carbonyls $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, and $Re_2(CO)_{10}$. *J Struct Chem* 13:639-647. doi:10.1007/bf00739507

9. (a) Cotton FA, Murillo CA, Walton RA. Multiple bonds between metal atoms. Springer Science & Business Media, 2005. (b) Liddle, ST *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*, First Edition (2015) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
10. (b) Schultz NE, Zhao Y, Truhlar DG (2005) Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry. *J Phys Chem A* 109:11127-11143. doi:10.1021/jp0539223
11. Cukrowski I, de Lange JH, Mitoraj M (2014) Physical Nature of Interactions in ZnII Complexes with 2,2'-Bipyridyl: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Interacting Quantum Atoms (IQA), Noncovalent Interactions (NCI), and Extended Transition State Coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence (ETS-NOCV) Comparative Studies. *J Phys Chem A* 118:623-637. doi:10.1021/jp410744x
12. Bader RF. *Atoms in molecules: a quantum theory*, vol 22, International series of monographs on chemistry: Oxford Science, Oxford, 1990.
13. Bader RFW, MacDougall PJ, Lau CDH (1984) Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *J Am Chem Soc* 106:1594-1605. doi:10.1021/ja00318a009
14. Bader RFW (1998) A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J Phys Chem A* 102:7314-7323. doi:10.1021/jp981794v
15. Maelen JF, Cabeza JA (2016) A topological analysis of the bonding in [M₂(CO)₁₀] and [M₃(μ-H)₃(CO)₁₂] complexes (M = Mn, Tc, Re). *Theor Chem Acc* 135:1-11. doi:10.1007/s00214-016-1821-0
16. Bianchi R, Gervasio G, Marabello D (2000) Experimental Electron Density Analysis of Mn₂(CO)₁₀: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization. *Inorg Chem* 39:2360-2366. doi:10.1021/ic991316e
17. Blanco MA, Martín Pendás A, Francisco E (2005) Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *J Chem Theory Comput* 1:1096-1109. doi:10.1021/ct0501093
18. Pendás AM, Blanco MA, Francisco E (2007) Chemical fragments in real space: Definitions, properties, and energetic decompositions. *J Comput Chem* 28:161-184. doi:10.1002/jcc.20469

19. Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2006) A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules. *J Chem Theory Comput* 2:90-102. doi:10.1021/ct0502209
20. Gillet N, Chaudret R, Contreras-García J et al (2012) Coupling Quantum Interpretative Techniques: Another Look at Chemical Mechanisms in Organic Reactions. *J Chem Theory Comput* 8:3993-3997. doi:10.1021/ct300234g
21. Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S et al (2011) NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput* 7:625-632. doi:10.1021/ct100641a
22. Johnson ER, Keinan S, Mori-Sánchez P et al (2010) Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* 132:6498-6506. doi:10.1021/ja100936w
23. Ziegler T, Rauk A On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoretica chimica acta* 46:1-10. doi:10.1007/bf00551648
24. Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J Chem Theory Comput* 5:962-975. doi:10.1021/ct800503d

Chapitre I :

Structures des métaux carbonylés et clusters

1 Introduction historique

Bien que le nickel tétra-carbonyle et le fer penta-carbonyle étaient déjà préparés dans les années 1890, mais il fallait plus de trois décennies pour que la chimie des métaux carbonylés de transition puisse décoller. Sans aucun doute après la reconnaissance de la communauté chimique que des composés tels que $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sont particulièrement intéressants, notamment en raison de l'utilisation de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ pour la production du nickel métallique pur. Cependant, les carbonylés de métaux de transition sont restés toujours dans le cercle d'intérêt des chimistes [1] [2]. Parallèlement les chimistes trouvaient étrange le fait que le CO se combine directement avec certains métaux et ne classaient même pas les carbonylés métalliques parmi les composés organométalliques [3].

Donc 1890 était la date de la synthèse de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en régissant avec la lumière du soleil [4]. Quinze ans plus tard, en 1905 *James Dewar* et *Humphrey Owen Jones* ont déterminé la composition exacte de ce composé et ont également observé que le chauffage de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ou $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ produit un troisième fer carbonylé, supposé être $\text{Fe}(\text{CO})_4$ avec un rendement modéré [5]. Alors que *Dewar* et *Jones* pensaient que la molécule semble être de l'ordre de $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_{20}$ [6], il a été démontré plus tard par *Hieber* et *Becker* que la formule correcte est $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [7]. Encouragé par le succès dans la préparation de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$, *Ludwig Mond* et al. [8], ont également fait plusieurs tentatives de synthèse des carbonylés de tous les autres métaux qui étaient à leur disposition. *Ludwig Mond* avait probablement obtenu des carbonylés de cobalt, de ruthénium et de molybdène. Son fils *Robert L. Mond* a rapporté en 1910 la préparation sous haute pression et le chauffage du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [8, 9]. Puis *André Job* et son groupe dans les années 1920 en étudiant la réactivité de produits de *Grignard* avec des petites molécules à liaisons multiples, ont isolé le $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Par la suite, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ ont été préparés de manière similaire, en utilisant le MoCl_5 et WCl_5 comme réactifs de départ [10, 11]. Puis *Wilhelm Manchot* a démontré pour la première fois dans sa préparation de $\text{Ru}(\text{CO})_5$ qu'il est très sensible à la lumière, libérant du CO et formant du $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ comme $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. En suite *Walter Hieber* préparait les premiers métaux carbonylés anioniques $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$, et $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ et les premiers hydrides de métaux carbonylés tel que $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

En 1957 *Larry Dahl* avec *Robert Rundle* ont déterminé la structure $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et ont confirmé qu'au contraire à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, les deux moitiés $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ne sont pas connectées via des ponts CO, mais juste par une liaison métal-métal directe. La découverte de

cette liaison métal-métal directe a initié une croissance impressionnante dans le domaine de l'organométallique dans lequel *Albert Cotton* est devenu l'un des chercheurs les plus actifs [10, 11].

Avant la reconnaissance du mode de liaison des métaux carbonylés en particulier liaison métal-métal, les chercheurs proposaient des structures telles que $M-C-O-M$ au lieu d'une liaison métal-métal directe. Dans la **Figure 1** on peut voir des schémas proposés de quelques structures avant les années 1930.

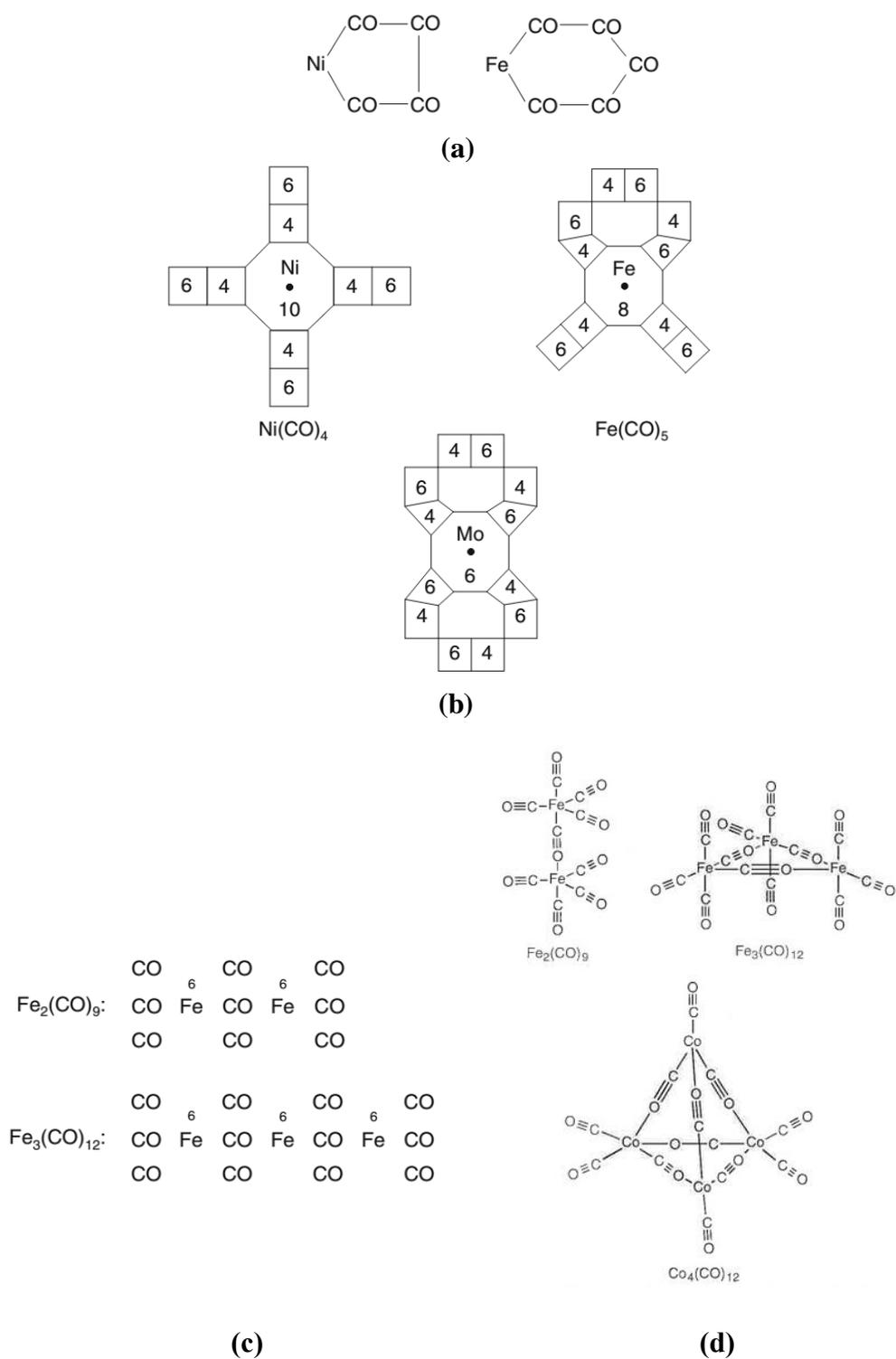


Figure 1: Structures proposées des métaux carbonylés avant 1930

- (a) Structure de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ proposées par *Ludwig Mond* en 1892.
 (b) Structures du $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6$, proposées par *Blanchard* et *Gilliland* en 1926
 (c) Structures de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ proposées par *Hieber* and *Becker*.
 (d) Propositions structurales avant la reconnaissance de la liaison métal-métal par *Sidgwick*.

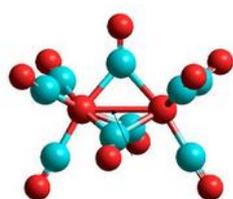
2 Clusters et classifications

2.1 En fonction de la nature des ligands

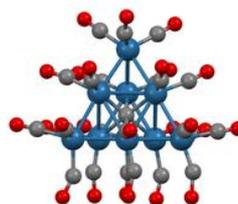
En fonction de la nature des ligands, les clusters de métaux de transition sont classés en deux principales familles : ceux des métaux de la gauche du tableau périodique des éléments qui sont stabilisés par la présence de ligands donneurs π et ceux des métaux de la droite du tableau périodique stabilisés par la présence de ligands accepteurs π .

2.1.1 Ligands accepteurs π

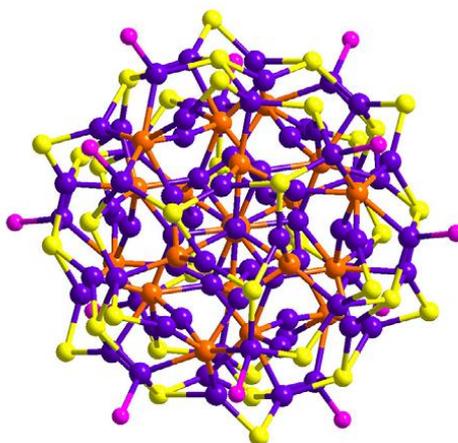
Dans le cas de la première famille, celle des clusters à ligands accepteurs π , les atomes métalliques forment un polyèdre à faces triangulaires entouré de ligands carbonyles, nitrosyles, isocyanures ou hydrures par exemple. Les clusters de métaux carbonylés constituent la classe la plus large allant des clusters à deux centres métalliques comme $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ [4], $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ [12, 13] jusqu'aux clusters à une centaine d'atomes métalliques, quelques exemples de nucléarité différente sont représentés sur la **Figure 2**.



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



$[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$



$[\text{Ag}_{74}\text{S}_{19}\{\text{Fc}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}_{18}(\text{dppp})_6]$

Figure 2: Quelques métaux carbonylés de différente nucléarité.

2.1.2 Ligands donneurs π

Concernant la deuxième famille, celle des clusters à ligands donneurs π qui s'enrichit de plus en plus, elle est essentiellement constituée de composés octaédriques comme les célèbres phases de Chevrel $M'Mo_6S_8$ représenté par la **Figure 3**.

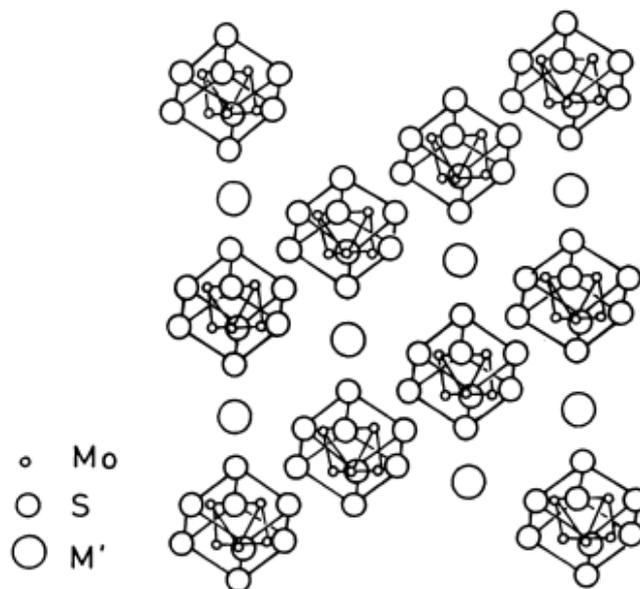


Figure 3: Phases de Chevrel $M'Mo_6S_8$.

La condensation de clusters à ligands donneurs π a conduit à des espèces de haute nucléarité, comme dans les clusters $[Ni_{24}(Ni_{12-x}Pt_x)Pt_{20}(CO)_{56}]^{6-}$ et $[HNi_{24}Pt_{17}(CO)_{25}(m-CO)_{21}]^{5-}$ [14] dans la **Figure 4**.

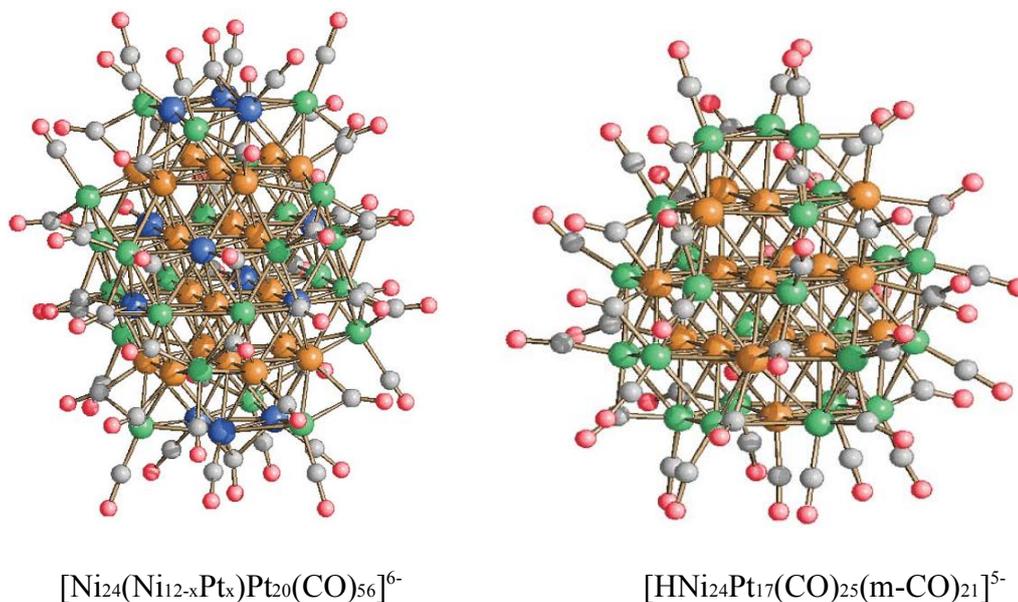


Figure 4: Quelques métaux carbonylés de haute nucléarité.

2.2 Clusters en fonction de la géométrie des atomes métalliques

2.2.1 Clusters binucléaires :

Comme $M_2(CO)_{12}$, $M = [Mn, Tc, Re]$ que nous avons étudié en détail dans le quatrième chapitre.

2.2.2 Clusters trinucléaires :

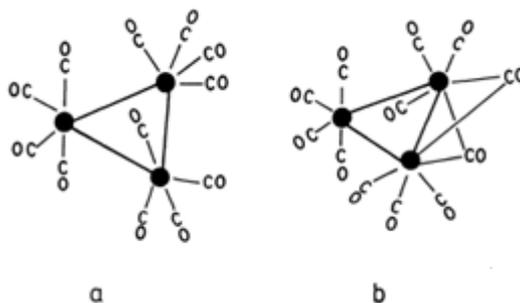


Figure 5: (a) $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ (b) $Fe_3(CO)_{12}$ [15]

2.2.3 Clusters tetranucléaires :

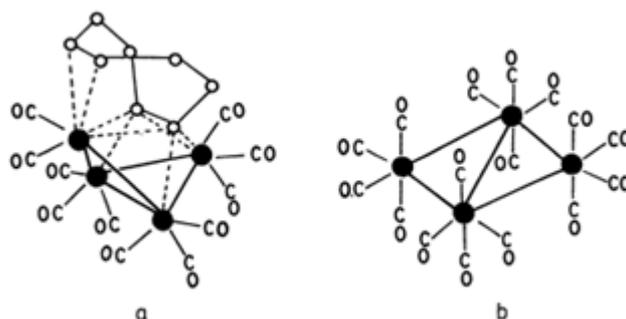


Figure 6: Clusters en forme papillon (a) $Ru(CO)_{11}$ ($M_4C_8H_{10}$) (b) $[Re_4(CO)_{16}]^{2-}$ [15]

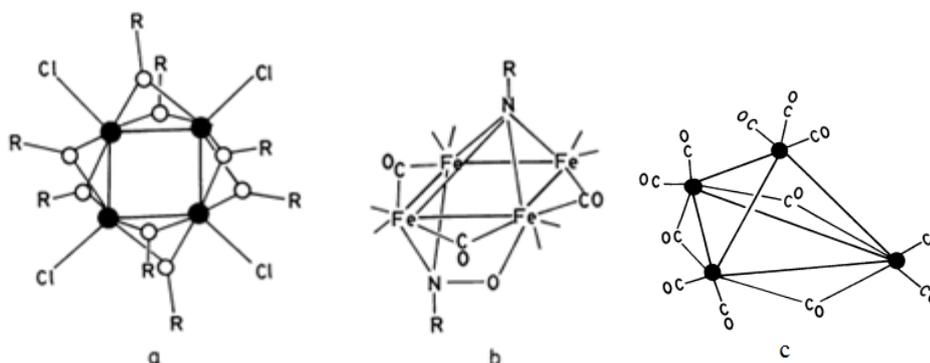


Figure 7:(a)(b)(c) $Rh_3(CO)_{12}$ et $Co_3(CO)_{12}$ [15]

2.2.4 Clusters pentanucléaires, hexanucléaires et plus :

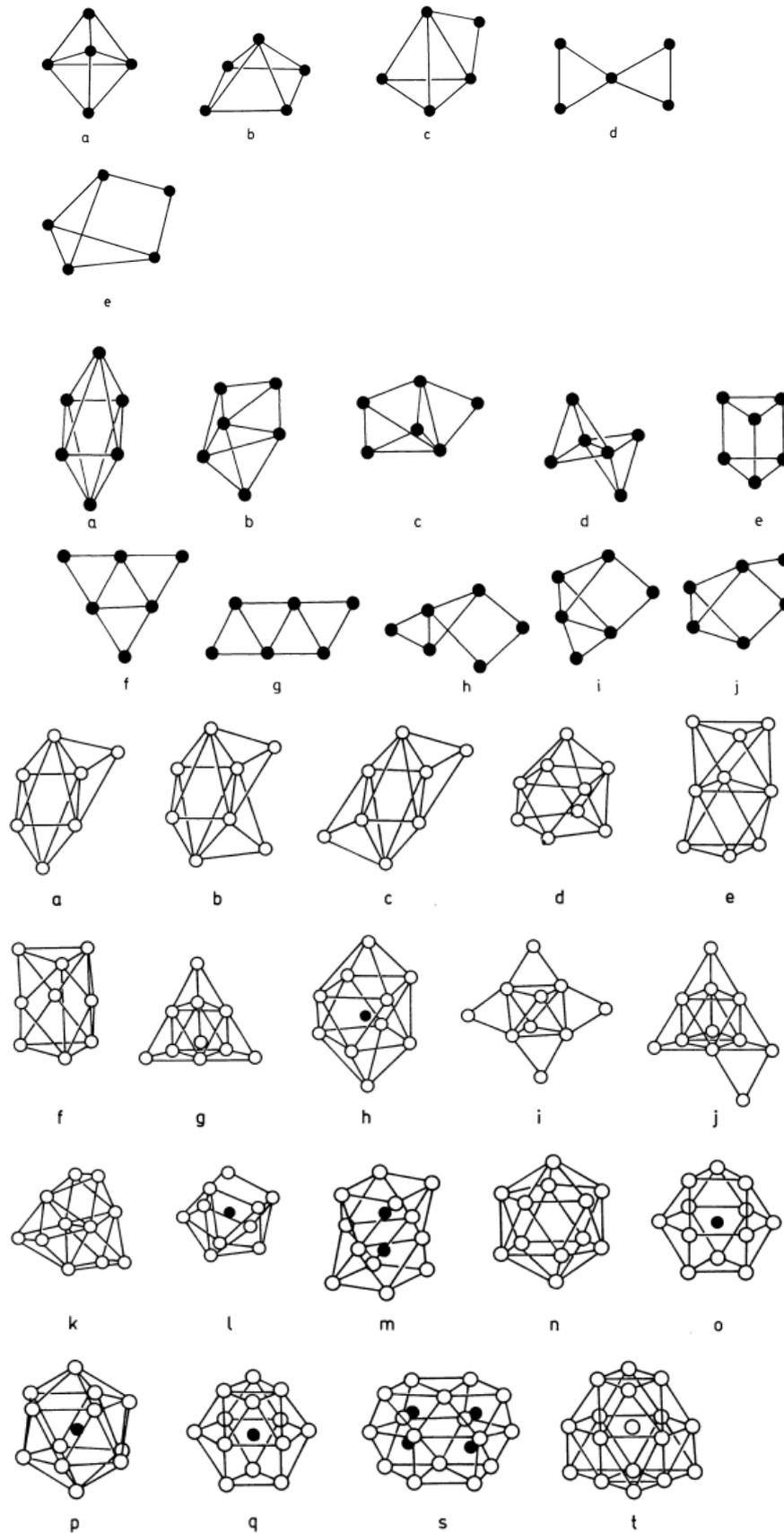


Figure 8: Géométrie des clusters pentanucléaires, hexanucléaires et plus [15].

3 Principe de *Jahn–Teller* de stabilité moléculaire

En premier, il est important de signaler que toute règle de comptage d'électrons doit obéir au principe de couche fermée ou « *Closed Shell* ». Ce principe stipule qu'une molécule stable doit avoir toutes ses orbitales liantes et non liantes totalement occupées alors que ses orbitales antiliantes doivent être vacantes, en outre d'un écart significatif entre HOMO et LUMO, Plus cet écart est grand, plus la molécule est stable. En effet, l'existence de cet écart fournit à la molécule la stabilité de *Jahn–Teller*. La **Figure 9** Schématise ce principe.

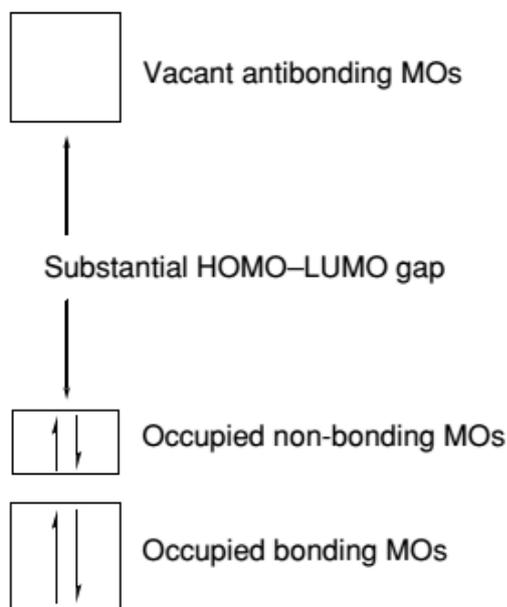


Figure 9: Diagramme énergétique qualitatif d'une molécule diamagnétique stable.

En effet, la stabilité de *Jahn–Teller* n'est autre qu'une stabilité thermodynamique, une dégénérescence HOMO-LUMO correspond à une instabilité de *Jahn–Teller* de premier ordre. Un gap petit mais non nul correspond à une instabilité de *Jahn–Teller* de second ordre. En effet, si une molécule est présumée dans une géométrie qui présente une instabilité de *Jahn–Teller* de premier ou de second ordre, ceci signifie qu'il est peu probable que cette molécule existe avec la géométrie spécifiée [16].

4 Règle des 18 électrons

La règle des 18 électrons est une règle très utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques. Cette règle a été proposée par le chimiste américain *Irving Langmuir* en 1921 [17]. La couche de valence d'un métal de transition peut accueillir 18 électrons : 2 électrons dans chacune des cinq orbitales d, 2 électrons dans chacun des trois orbitales p et 2 électrons dans l'orbitale s. En réalité, ces orbitales ne peuvent accepter de nouveaux électrons. Cependant, la combinaison de ces orbitales atomiques avec celles de ligands produit neuf orbitales moléculaires qui seront liantes ou non-liantes (à plus haute énergie, on trouve aussi des orbitales antiliantes). Le remplissage de ces neuf orbitales moléculaires par des électrons — du métal ou du ligand — est la base de la règle des 18 électrons. Lorsqu'un métal possède 18 électrons, il parvient à une configuration électronique équivalente à celle des gaz rares. Une représentation schématique simple de ce modèle est reportée sur la **Figure 10**.

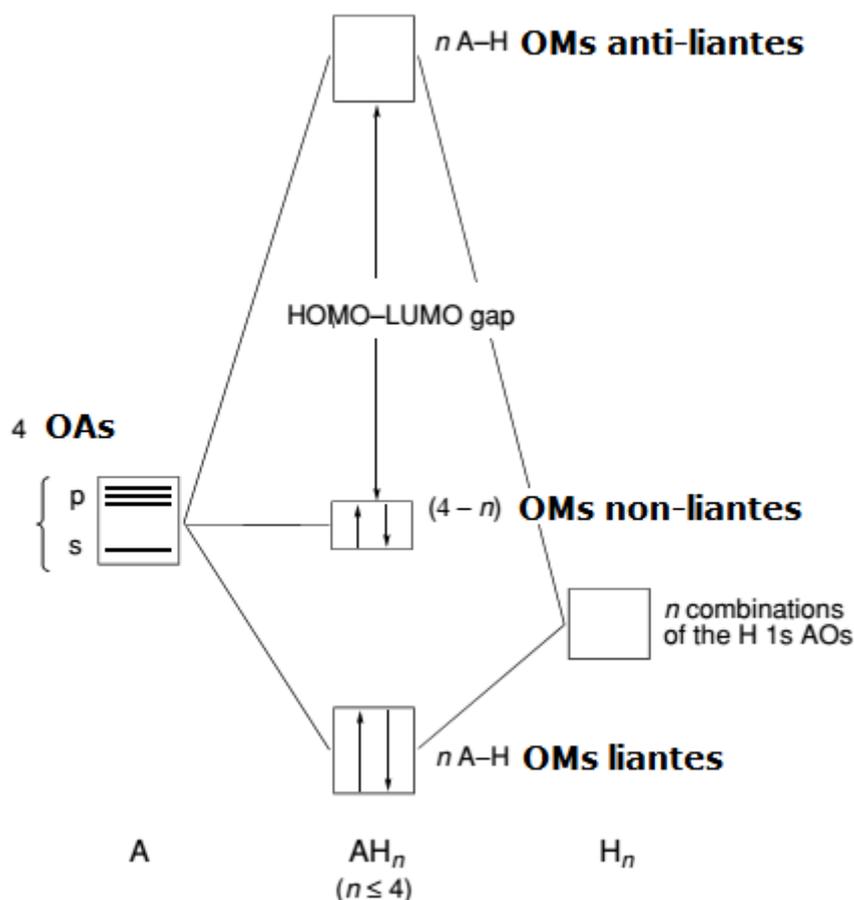


Figure 10: Diagramme d'interactions orbitales d'un complexe AH_n .

5 Théorie PSEP : clusters des boranes

En chimie, la théorie des paires électroniques de squelette dans les polyèdres PSEPT (*Polyedral Skeletal Electron Pair Theory*), fournit des règles de comptage d'électrons utiles pour prédire les structures de clusters tels que les clusters de borane et de carborane. Ces règles de comptage d'électrons ont été initialement formulées par *Kenneth Wade* [18] puis ont été développées par *Michael Mingos* et d'autres; ils sont parfois appelés règles de Wade ou règles de *Wade–Mingos*. Les règles sont basées sur un traitement orbital moléculaire de la liaison. Ces règles ont été étendues et unifiées sous la forme des règles *Jemmis mno* [19]. Les règles de cette théorie ont d'abord été établies pour les clusters de boranes et étendues ensuite à un très grand nombre de clusters.

Dans les clusters *nido*, *arachno*, *hypho* respectivement de formule générale B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} et B_nH_{n+8} , les hydrogènes qui n'appartiennent pas en propre à un groupement BH sont souvent ponteurs. Des exemples sont représentés sur la **Figure 11**.

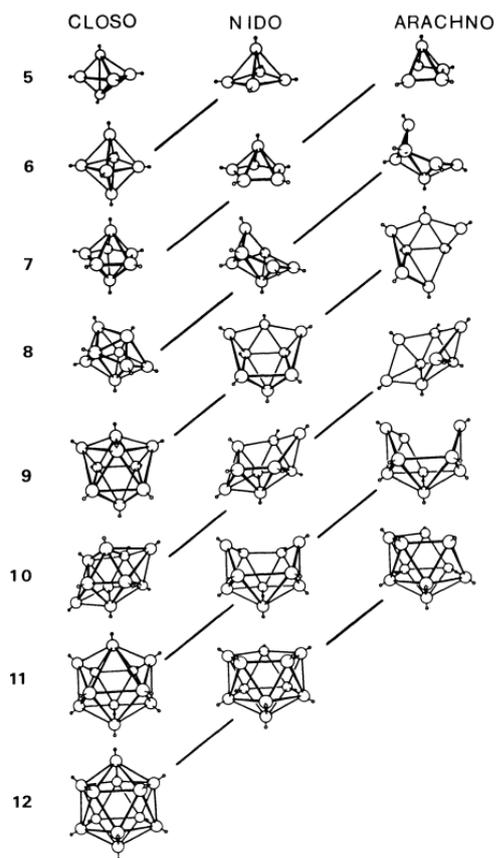


Figure 11: Closo, nido et arachno boranes.

6 Référence :

1. Werner, H., *Landmarks in organo-transition metal chemistry: a personal view* 2008: Springer Science & Business Media.
2. Werner, A., *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Vol. 8. 1920: F. Vieweg und sohn.
3. Krause, E. and A. von Grosse, *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen* 1937: Sändig.
4. Mond, L. and F. Quincke, *LIV.—Note on a volatile compound of iron with carbonic oxide*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1891. **59**: p. 604-607.
5. Dewar, J. and H.O. Jones, *The physical and chemical properties of iron carbonyl*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1905. **76**(513): p. 558-577.
6. Dewar, J. and H.O. Jones, *On a New Iron Carbonyl, and on the Action of Light and of Heat on the Iron Carbonyls*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1907. **79**(527): p. 66-80.
7. Hieber, W. and E. Becker, *Über Eisentetra- carbonyl und sein chemisches Verhalten (VIII. Mitteil. über Metallcarbonyle)*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1930. **63**(6): p. 1405-1417.
8. Mond, L., *The history of my process of nickel extraction*, 1990, Elsevier.
9. Mond, L., H. Hirtz, and M.D. Cowap, *LIV.—some new metallic carbonyls*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1910. **97**: p. 798-810.
10. Job, A. and A. Cassal, *Le chrome-carbonyle*. Bull. Soc. Chim. Fr, 1927. **41**: p. 1041-1046.
11. Job, A. and J. Rouvillois, *Préparation d'un tungstène-carbonyle par l'intermédiaire d'un magnésien*. Compt. rend, 1928. **187**: p. 564-565.
12. Lamb, H.H., et al., *Surface-mediated organometallic synthesis: preparation of osmium carbonyl clusters [Os₅C (CO) 14] 2- and [Os₁₀C (CO) 24] 2- on the basic magnesium oxide surface*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(22): p. 8367-8373.
13. Xie, Y.-P., et al., *High-nuclearity silver (I) chalcogenide clusters: A novel class of supramolecular assembly*. Coordination Chemistry Reviews, 2017. **331**: p. 54-72.
14. Femoni, C., et al., *New high-nuclearity Ni–Pt carbonyl clusters: synthesis and X-ray structure of the ordered [HNi₂₄ Pt₁₇ (CO) 46] 5- and the substitutionally Ni/Pt*

- disordered [Ni₃₂Pt₂₄(CO)₅₆]⁶⁻ cluster anions*. Chemical Communications, 2004(20): p. 2274-2275.
15. González-Moraga, G., *Cluster chemistry: introduction to the chemistry of transition metal and main group element molecular clusters* 2013: Springer Science & Business Media.
 16. Jahn, H., *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states II-Spin degeneracy*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1938. **164**(916): p. 117-131.
 17. Langmuir, I., *TYPES OF VALENCE*. Science, 1921. **54**(1386): p. 59-67.
 18. Wade, K., *The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds*. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, 1971(15): p. 792-793.
 19. Jemmis, E.D., M.M. Balakrishnarajan, and P.D. Pancharatna, *A Unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Boranes, Metallaboranes, and Metallocenes*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(18): p. 4313-4323.

Chapitre II :

Notions fondamentales sur la liaison chimique

1 Introduction

Les liaisons chimiques occupent une position centrale dans la chimie. Elles sont formées et rompues au cours des réactions et c'est sur elles que repose la nature des solides et des molécules. Les propriétés physiques des molécules individuelles et de la matière ont leur origine dans la nature de la liaison chimique.

Après la structure de *G.N Lewis*, deux théories de la mécanique quantique de la structure électronique des molécules ont été formulées: théorie des liaisons de valence VB (*Valence Bond*) et théorie de l'orbitale moléculaire MO (*Molecular Orbital*). Le point de départ de la VB est le concept de partage des paires d'électrons. La théorie introduit les concepts des liaisons σ , π , la promotion et l'hybridation. Alors que l'idée de MO est qu'il existe des orbitales (fonctions d'onde) qui s'étendent sur tous les atomes de la molécule. Comme dans les atomes, le principe d'*Aufbau* est utilisé pour déterminer la configuration électronique des molécules.

En 1916, G.N. Lewis proposa que l'interaction de deux électrons liants forme la liaison chimique il rapporta des molécules exemples comme des structures de Lewis. En 1927, la nouvelle théorie de Heitler-London permettait pour la première fois, en se basant sur des considérations quantiques, de calculer les propriétés de liaison de la molécule de dihydrogène H_2 . Walter Heitler utilisa la fonction d'onde de Schrödinger (1925) pour montrer comment les fonctions d'ondes de deux atomes d'hydrogène se joignent, avec des termes positifs, négatifs et d'échange afin de former une liaison covalente. Il collabora par la suite avec son collègue *Fritz London* et ils travaillèrent sur les détails de la théorie de valence [1-3].

Plus tard, *Linus Pauling* utilisa l'idée de la liaison par paire initiée par *Lewis* conjointement à la théorie de *Heitler-London* afin de développer deux concepts majeurs constituant la théorie de la liaison de valence : la résonance (1928) et l'hybridation orbitale (1930) [4]. Ces dernières idées marquent le début de la « théorie moderne de la liaison de valence », comme alternative robuste aux anciennes théories, qui se basent essentiellement sur la pré-mécanique ondulatoire. Mais dans les années 1950 la théorie de la résonance fut critiquée comme étant impuissante à expliquer des nouveaux faits scientifiques spécialement le spectre infrarouge du benzène [5].

La théorie de l'orbitale moléculaire MO est un des socles de la chimie théorique du 20ème siècle. Jusqu'alors, les chimistes théoriciens étaient limités par le modèle de la liaison covalente de *Lewis*. Les méthodes spectroscopiques du 20ème siècle ont montré les limites de

l'idée de liaisons localisées en résolvant des structures chimiques jusque-là inédites. Par exemple, la mésomérie (ou résonance) était expliquée comme le passage rapide d'une conformation à une autre (Résonance de *Kekulé*), ce qui n'était pas vérifié ni dans le spectre infrarouge ni dans la réactivité de molécules comme le benzène. En plus, le paramagnétisme de certaines molécules et complexes, notamment le dioxygène est inexplicable sans l'idée d'orbitale moléculaire. Dans cette théorie, les orbitales atomiques se combinent linéairement pour former un ensemble d'orbitales liantes, non-liantes et anti-liantes. La méthode formelle pour résoudre ce problème est la résolution numérique d'une version simplifiée de l'équation de Schrödinger (nommée équation de *Hartree-Fock*) par des méthodes *ab initio*.

2 Structure de LEWIS

Précédant la description mécanique quantique des structures moléculaires, il est utile de rappeler les traitements basés sur les approches introduites par *Richard Abegg* en 1903 et *G.N. Lewis* en 1916. La **figure 12** montre un tableau des éléments chimiques de 1 à 20 en points selon LEWIS. La loi d'*Abegg* formulée par *Richard Abegg* en 1904, indique que « la différence entre le maximum positif de valence et le maximum négatif d'un élément est fréquemment huit ». Dans le cas du soufre par exemple, sa valence négative maximale est -2 dans H_2S et sa valence positive maximale est +6 dans H_2SO_4 où la différence est égale à 8 [6]. Elle fut utilisée comme base d'argumentation lors du développement de la théorie de Lewis en 1916 [7], ce qui inspira aussi *Linus Pauling* lorsqu'il écrivit son célèbre livre « *The Nature of the Chemical Bond* » en 1938 [4]. *Gilbert Lewis* utilisa cette règle pour développer son modèle de l'atome cubique (voir la **figure 14**), qui fut plus tard développé en règle de l'octet. La loi d'*Abegg* est aussi appelée loi d'*Abegg* pour la valence et contre-valence. Mais il y a des exceptions à cette règle puisqu'il y a parfois plus de 8 électrons, parfois moins. De plus, cette théorie pourrait ne pas tenir compte de la forme des molécules, mais la théorie est remarquablement réussie, une fois couplé avec VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*), en prédisant la forme de répulsion des paires électroniques de la couche de valence, dans lequel on suppose que la forme d'une molécule est déterminée par les répulsions entre paires électroniques de la couche de valence.

Il est remarquable de noter que *Lewis* a déjà reconnu avant l'avènement de la théorie quantique qu'il existe deux principaux types de liaisons: les liaisons covalentes (dans lesquelles les électrons sont partagés) et ioniques (dans lesquelles la cohésion est due à l'attraction électrostatique entre les ions positifs et négatifs), La **figure 13** montre quelques structures de *Lewis*.

Lewis Dot Structures

PERIODIC TABLE ELEMENTS 1-20							
HYDROGEN 1 H ·							HELIUM 2 He ·
LITHIUM 3 Li ·	BERYLLIUM 4 Be ·	BORON 5 B ·	CARBON 6 C ·	NITROGEN 7 N ·	OXYGEN 8 O ·	FLUORINE 9 F ·	NEON 10 Ne ·
SODIUM 11 Na ·	MAGNESIUM 12 Mg ·	ALUMINUM 13 Al ·	SILICON 14 Si ·	PHOSPHORUS 15 P ·	SULFUR 16 S ·	CHLORINE 17 Cl ·	ARGON 18 Ar ·
POTASSIUM 19 K ·	CALCIUM 20 Ca ·						

Figure 12: Tableau des éléments chimique de 1 à 20 selon Lewis.

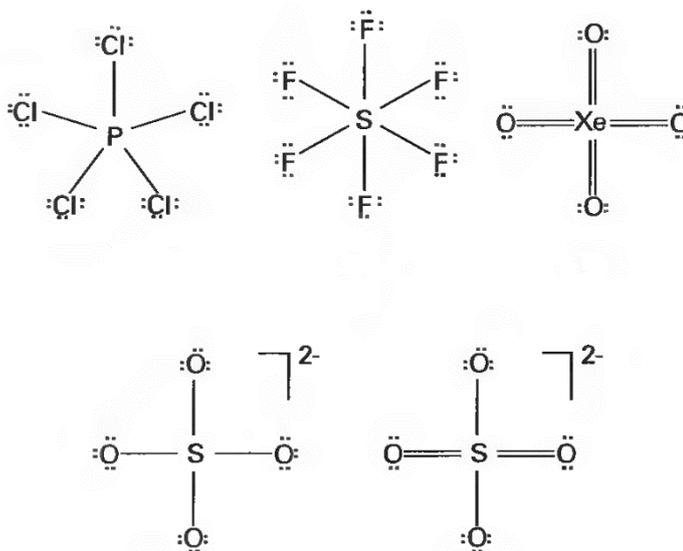


Figure 13: Quelques structures de Lewis

2.1 Théorie de l'atome cubique de Lewis

Cette théorie fut développée en 1902 par *G. N. Lewis* et publiée en 1916 dans son célèbre article (*The Atom and the Molecule*) [7] qui a été utilisée pour la description du phénomène de valence. En 1919 *Irving Langmuir* a pu la développer sous l'appellation du modèle d'atome à octet cubique. La **Figure 14** ci-dessous, montre les structures des éléments de la seconde période de la classification selon ce modèle d'atome cubique. Bien que le modèle cubique d'atome fut rapidement abandonné en faveur du modèle quantique basé sur l'équation de Schrödinger, et n'a plus depuis qu'un intérêt historique, il représenta une étape importante dans la compréhension de la liaison chimique. *Lewis* introduisait aussi le concept de paire électronique dans la liaison covalente.

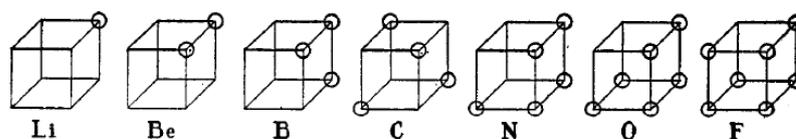


Figure 14: Modèle de l'atome cubique de *Lewis*

La théorie de l'atome cubique est l'un des premiers modèles atomiques dans lequel les électrons étaient positionnés aux huit sommets d'un cube pour un atome ou une molécule non polaire **Figure 15 (A)** : les liaisons simples covalentes sont formées dans ce modèle par deux atomes cubiques partageant un côté, voir **Figure 15 (B)**. Les doubles liaisons sont formées par le partage d'une face entre deux atomes cubiques, donnant un partage de quatre électrons. Les liaisons triples ne peuvent pas être prises en compte dans le modèle d'atome cubique, car il n'existe aucun moyen de partager 6 sommets entre deux cubes. *Lewis* suggéra que les paires d'électrons dans les liaisons atomiques montraient une attraction spécifique, qui pouvait résulter en une structure tétraédrique, comme indiqué dans la **Figure 15 (C)** ci-dessous (la nouvelle localisation des électrons est représentée par les cercles pointillés au milieu des arêtes en gras). Cela permet la formation d'une liaison simple par partage d'un sommet, une liaison double par partage d'une arête, et la triple en partageant une face. Cette hypothèse prend aussi en compte les rotations libres autour des liaisons simples et pour la géométrie tétraédrique du méthane

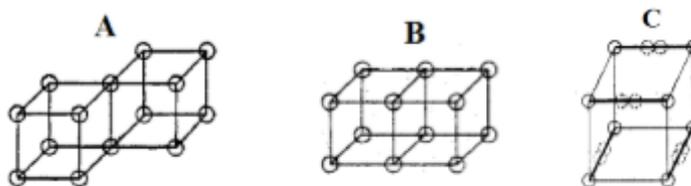


Figure 15: Modèle de l'atome cubique de Lewis

2.2 Règle de l'OCTET

Selon la règle de l'octet, la couche de valence d'un élément est dite pleine quand elle contient 8 électrons, ce qui correspond à une structure électronique $ns^2 np^6$. Cette configuration électronique qui correspond à celle des gaz nobles, est associée à une stabilité maximale.

2.3 Règle du DUET

La règle du duet concerne la première couche électronique des atomes ns^2 . Seuls l'hydrogène, l'hélium ou le lithium sont concernés par cette loi. Cette règle indique qu'un élément recherche à saturer cette couche en électrons pour obtenir la configuration électronique du gaz noble le plus proche qui est celle de l'hélium.

2.4 Théorie VSEPR

La théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) est une méthode destinée à prédire la géométrie des molécules en se basant sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence. Elle est aussi connue sous le nom de « théorie de Gillespie » ou théorie de *Nyholm-Gillespie*. En premier lieu, ce sont les Britanniques *Nevil Sidgwick* et *Herbert Powell* qui ont proposé en 1940 une corrélation entre la géométrie moléculaire et le nombre des électrons de valence. En 1957, *Ronald Gillespie* et *Ronald Sydney Nyholm* se sont appuyés sur cette idée pour proposer une théorie plus détaillée. Cette méthode est fondée sur un certain nombre de suppositions, notamment concernant la nature des liaisons entre atomes telle que la liaison de Lewis : les atomes dans une molécule sont liés par des paires d'électrons. La méthode VSEPR, **Figure 16**, adopte une notation de la forme: AX_nE_m ; A : l'atome central ; X : doublets liants, n : Nombre des doublets liants; E : nombre des doublets non-liants, m : nombre des doublets non-liants[8].

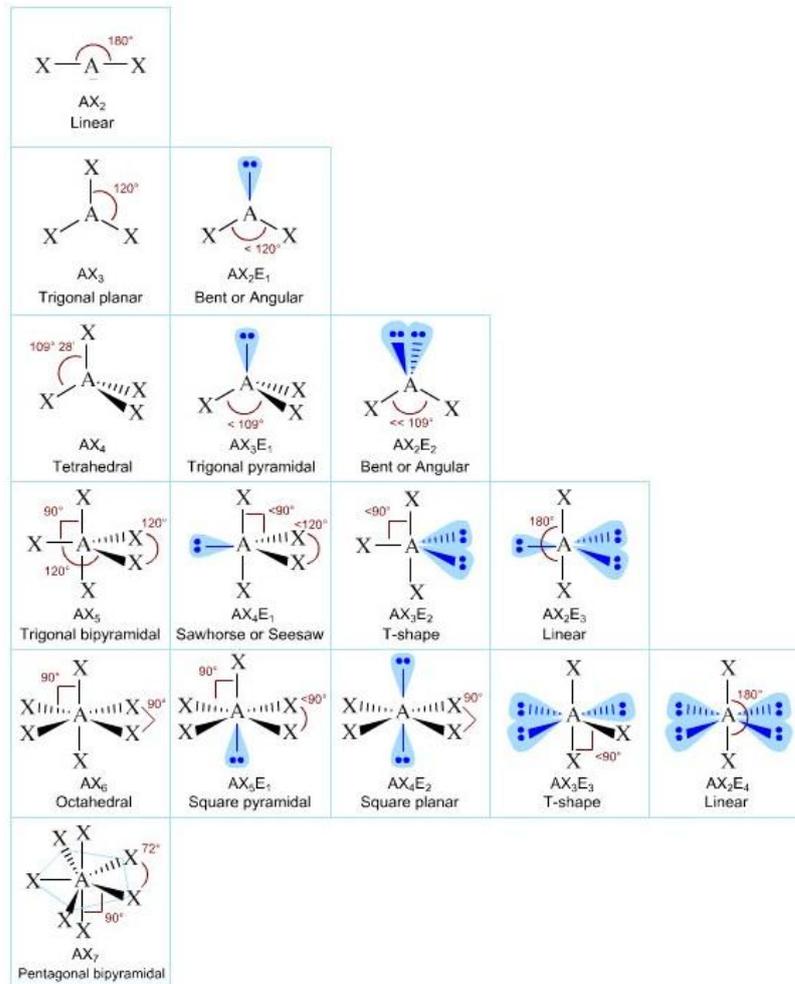


Figure 16: Les géométries VSEPR.

2.5 Résonance

Le concept est apparu pour la première fois en 1899 dans "*Partial Valence Hypothesis*" de *Johannes Thiele* [9] pour expliquer la stabilité inhabituelle du benzène que l'on ne pouvait attendre de la structure proposée en 1865 par *August Kekulé* [10], avec alternance de liaisons simples et doubles. Le benzène subit des réactions de substitution, plutôt que des réactions d'addition typiques des alcènes. Il a proposé que la liaison carbone-carbone dans le benzène soit intermédiaire entre une liaison simple et double.

On peut parfois écrire plusieurs formules de *Lewis* possibles pour un même assemblage d'atomes. Dans ces cas, la molécule n'est pas clairement décrite par une seule de ces formes, qui sont nommées formes limites, mais par une combinaison, un hybride de ces formes. La **Figure 17** représente les structures du benzène historiquement proposées par (1) *Claus* (1867), (2) *Dewar* (1867), (3) *Ladenburg* (1869), (4) *Armstrong* (1887), (5) *Thiele* (1899), (6) *Kekulé* (1865) et (7) proposé par d'autres chercheurs dans le cadre d'un modèle de liaison à trois électrons[11].

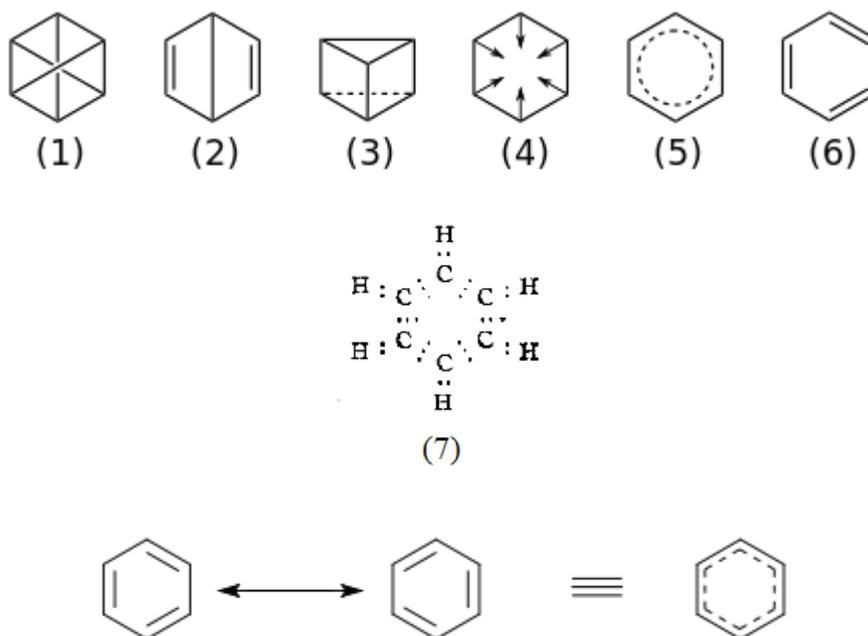


Figure 17: Structures historiques du benzène

3 Théorie de la liaison de valence, Une approche de liaison localisée

La structure de liaison de valence est une alternative à la structure de Lewis, lorsque cette dernière ne peut être utilisée, plusieurs structures de liaison de valence sont utilisées. Chacune de ces structures est une forme de Lewis. Cette combinaison de structures de liaisons de valence est la pierre angulaire de la théorie de la résonance. La théorie de la liaison de valence considère que la liaison chimique est la résultante de recouvrement des orbitales atomiques participants à elle-ci. En raison du recouvrement, les électrons sont plus probablement localisés dans la région entre les deux centres atomiques. La théorie de la liaison de valence est plus facile à employer pour des molécules dans l'état fondamental.

Les orbitales atomiques de recouvrement peuvent différer. Les deux types d'orbitales de recouvrement sont σ et π comme le montre la **figure 18** ci-dessous. Les liaisons σ se forment lorsque les orbitales atomiques de deux électrons se recouvrent face-à-face. Cependant les liaisons π se forment lorsque les deux orbitales atomiques se recouvrent latéralement. Un recouvrement entre deux électrons 's' donne une liaison σ car les deux sphères 's' sont toujours coaxiales. En termes d'ordre de liaison, une liaison simple est un recouvrement σ , la double liaison est un recouvrement σ et π et la triple consiste en un recouvrement σ et deux recouvrements π . Parfois, les orbitales atomiques liantes présentent plusieurs types de liaisons spécifiques (hybrides), La théorie des orbitales hybrides étudie les caractéristiques adéquates de ces liaisons par hybridation.

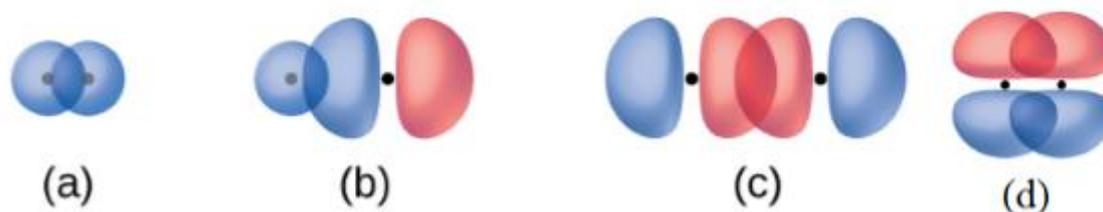


Figure 18: Recouvrement coaxial σ (a) : deux orbitales s, (b) : orbitale s et p, (c) deux orbitales p Recouvrement latéral π (d) : deux p

3.1 Hybridation

La théorie des orbitales hybrides a été développée par *Linus Pauling* pour expliquer la géométrie des molécules telles que le méthane CH_4 [4]. La difficulté de compréhension de cette dernière a pour cause les raisons suivantes : Il s'agit d'une molécule constituée d'un atome de carbone lié à quatre atomes d'hydrogène. La configuration électronique du carbone dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$; il semblerait que l'atome de carbone ne doit former que deux liaisons covalentes du fait de l'existence de deux orbitales 2p à moitié remplies. Cependant CH_2 , le méthylène, est instable et réagit facilement pour venir s'ajouter comme groupement à l'intérieur de molécules. Ce raisonnement ne permet pas d'expliquer l'existence du méthane.

Par ailleurs un raisonnement impliquant un état excité ne permettrait pas d'expliquer les propriétés du méthane. Si un électron de l'orbitale 2s est excité et occupe l'orbitale 2pz (promotion), le carbone peut alors être lié à quatre atomes d'hydrogène (4 orbitales du carbone sont à moitié remplies). Cependant, la forme des orbitales 2s et 2p étant très différentes, le recouvrement avec les orbitales des différents atomes d'hydrogène sera différent, et les quatre liaisons C-H n'auront pas la même énergie, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. De ce fait l'hybridation sp^3 fut une explication comme on peut le voir dans la **figure 19** ci-dessous.

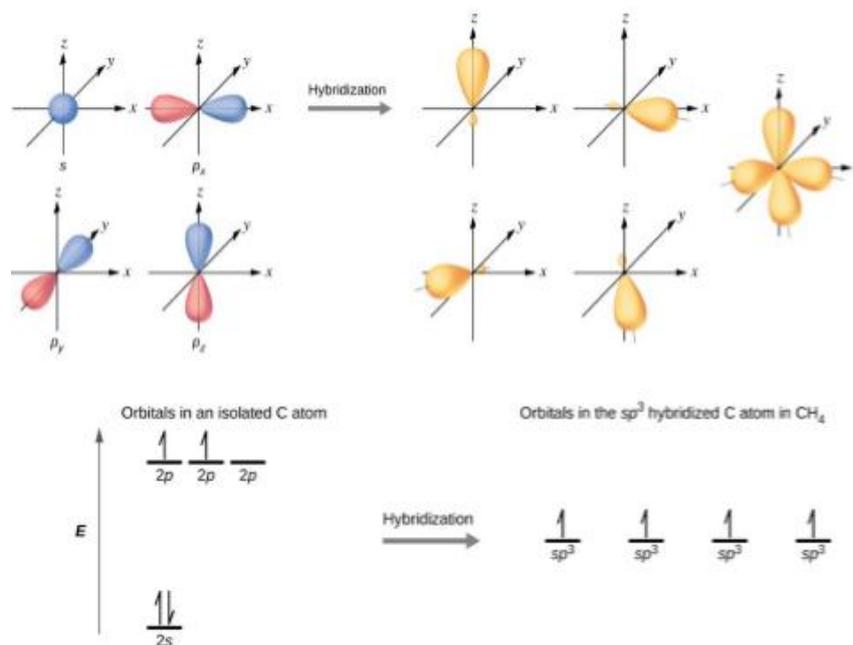
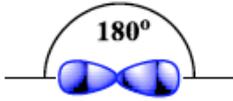
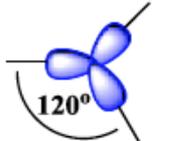
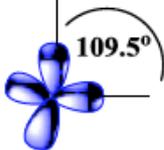
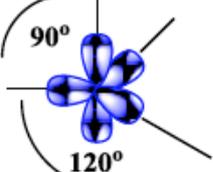
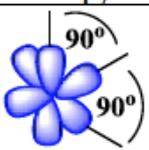


Figure 19 : Hybridation sp^3 du méthane.

Historiquement, ce concept est apparu pour expliquer les liaisons chimiques dans des systèmes simples tels que le méthane. Mais il s'est avéré ensuite que cette théorie est applicable plus largement et elle fait aujourd'hui partie des bases de la compréhension de la chimie organique.

L'hybridation des orbitales atomiques est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique pour former de nouvelles orbitales qui permettent mieux de décrire qualitativement la géométrie et les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides sont un outil très utile pour expliquer la forme des orbitales moléculaires. Bien que parfois enseignées avec la théorie VSEPR, liaison de valence et hybridation sont en fait indépendantes, le **tableau 1** montre les orbitales hybrides et leurs formes.

Tableau 1: Hybridations et géométries.

Hybrid Orbitals and Geometry			
Atomic Orbitals Used	Hybrid Orbitals Formed	Geometry	Example Compound
s,p	Two sp orbitals	 Linear	CO ₂
s,p,p	Three sp ² orbitals	 Trigonal Planar	SO ₃
s,p,p,p	Four sp ³ orbitals	 Tetrahedral	GeCl ₄
s,p,p,p,d	Five dsp ³ orbitals	 Trigonal Bipyramidal	PCl ₅
s,p,p,p,d,d	Six d ² sp ³ orbitals	 Octahedral	Mo(CO) ₆

4 Théorie de l'orbitale moléculaire, une approche de liaison délocalisée

La théorie de l'orbitale moléculaire a eu ses bases en premier lieu dans les travaux de *Friedrich Hund*, *Robert Mulliken*, *John C. Slater*, et *John Lennard-Jones* [12]. Elle a été tout d'abord appelée théorie de *Hund-Mulliken*. Le terme d'orbitale a été introduit par Mulliken en 1932 [12]. La première utilisation quantitative de la théorie de l'orbitale moléculaire était en 1929 par Lennard-Jones [13]. En 1938 *Charles Coulson* utilisait cette dernière pour étudier la molécule de dihydrogène [14]. En 1950, les orbitales moléculaires étaient définies comme fonctions propres (fonctions d'ondes de l'hamiltonien) ce qui a rendu cette approche rigoureuse est connue sous le nom de méthode de *Hartree-Fock* pour les molécules [15]. Les orbitales moléculaires sont développées en termes d'une base d'orbitales atomiques, conduisant ainsi aux équations de *Roothaan* [16]. Ces développements ont conduit à de nombreuses méthodes *ab initio*. En parallèle à ces développements, la théorie de l'orbitale moléculaire est aussi appliquée dans une forme approchée utilisant des paramètres établis de manière empirique dans ce qui est connu sous le nom de méthodes quantiques semi-empiriques [15].

La théorie des OM utilise une combinaison linéaire d'orbitales atomiques afin de former des orbitales moléculaires sur la molécule dans son ensemble. Elles sont classées en orbitales liantes, orbitales antiliantes, et orbitales non-liantes (voir la figure 21). Une orbitale moléculaire est une orbitale de Schrödinger incluant plusieurs, mais souvent seulement deux noyaux atomiques. Si cette orbitale est du type dans lequel les électrons de l'orbitale ont une plus grande probabilité de présence entre les noyaux qu'ailleurs, l'orbitale sera liante, et tendra à maintenir les noyaux ensemble. Si les électrons se situent plutôt dans une orbitale dans laquelle leur plus grande probabilité de présence est ailleurs qu'entre les deux noyaux, l'orbitale sera antiliante et affaiblira la liaison. Les électrons des orbitales non-liantes se situent plutôt dans des orbitales profondes associées dans leurs intégralités à un noyau ou à l'autre, ces électrons ne constituent pas la liaison chimique.

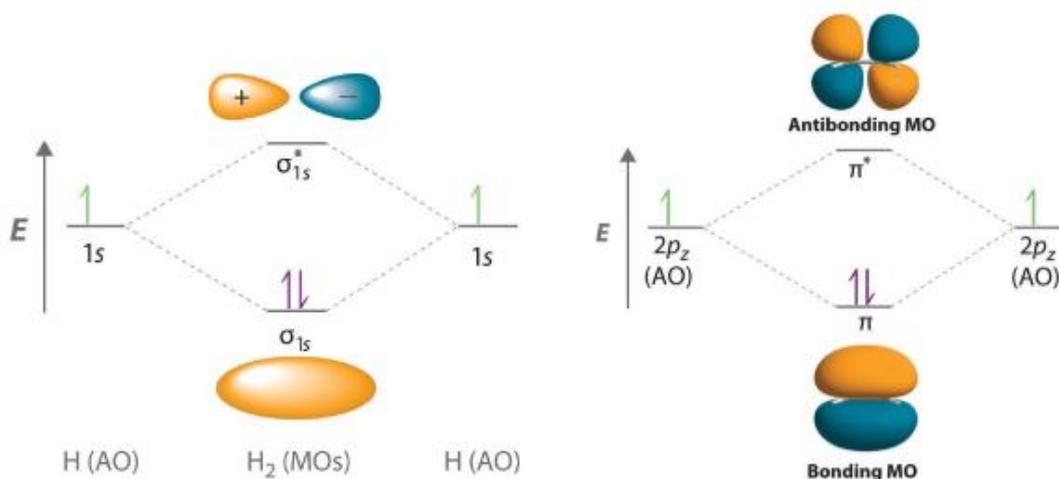


Figure 20 : Liaisons liantes et antiliantes : σ , π et σ^* , π^* .

Les orbitales moléculaires sont aussi classées selon les types d'orbitales atomiques combinées pour former une liaison. Ces orbitales sont le résultat des interactions électron-noyau causées principalement par la force fondamentale électromagnétique. Les produits chimiques au cours d'une réaction forment une liaison si leurs orbitales deviennent plus basses en énergie lorsqu'elles interagissent ensemble. Les différentes liaisons chimiques se distinguent par la forme de leur nuage électronique et leurs niveaux d'énergies (voir la **figure 20**).

Dans la théorie des OM, tout électron de la molécule peut être localisé partout sur la molécule, les conditions quantiques permettant aux électrons de se déplacer sous l'influence d'un grand nombre arbitraire de noyaux. Dans la théorie des OM certaines orbitales moléculaires peuvent comprendre des électrons qui sont localisés spécifiquement entre certaines paires d'atomes moléculaires, d'autres orbitales comprennent des électrons dispersés plus uniformément sur la molécule. De fait, les liaisons sont plus délocalisées dans la théorie des OM que ce qui est indiqué par la théorie de la liaison de valence : Ceci rend la théorie des OM plus pratique pour la description des systèmes étendus tels que benzène et le méthane.

La délocalisation des électrons est plus appropriée pour la description des propriétés d'ionisation et spectroscopiques. Lors d'une ionisation, un électron unique est pris à la molécule dans son ensemble, comme dans le cas du He_2^+ , c'est un seul électron qui maintient les deux atomes. De manière similaire pour le cas des molécules excitées, l'électron excité est délocalisé sur la molécule dans son ensemble et non pas localisé sur une liaison spécifique.

5 Théories du champ cristallin et champs des ligands

5.1 Théorie du champ cristallin

Bethe et Van Vleck ont développé la théorie du champ cristallin CFT (*Crystal Field Theory*) au début des années 1930 [17]. Cette approche CFT traite les composés de coordination comme composés ioniques simples. La liaison dans les composés de coordination est due aux forces électrostatiques entre les ions métalliques chargés positivement et les ligands chargés négativement, dans le cas de ligands neutres, elle est due aux forces électrostatiques entre dipôles. Cette théorie convient bien aux complexes d'ions métalliques avec des ligands petits et hautement électronégatifs, tels que F^- , Cl^- , H_2O , mais ça ne marche pas bien avec des ligands de moindre polarité, tels que le monoxyde de carbone CO. CFT a également besoin de modification pour expliquer la différence entre les spectres de métal libre et ses cations dans les complexes [18].

5.2 Théorie des champs de ligands

Le premier article sur la théorie des champs de ligands LFT (*Ligands Field Theory*) a été élaboré en 1957 par Orgel et Griffith [19]. Cette théorie examine les contributions des deux liaisons: ionique et covalente pour la comptabilisation des propriétés des composés de coordination. La théorie des champs de ligands est une combinaison de la théorie des OM et celle des champs de ligands LFT. Le cation métallique (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique ainsi six ligands entourent le centre métallique (voir la **figure 21**), les ligands créent un champ électrostatique qui influence les 5 orbitales d du cation. Les métaux de transition forment un grand nombre de complexes ayant divers propriétés. Toutes ces propriétés ne peuvent pas être expliquer que par l'étude de leurs structures électroniques, spectres et propriétés magnétiques [18].

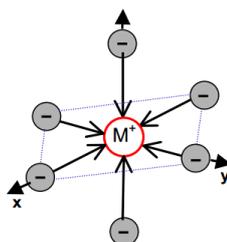


Figure 21: Champ de ligands.

6 Classification des liaisons chimiques intramoléculaires :

Les liaisons chimiques intramoléculaires peuvent se situer entre deux extrêmes: être complètement non polaire ou complètement polaire. Une liaison totalement non polaire se produit lorsque les électronégativités sont identiques. Une liaison complètement polaire est souvent appelée liaison ionique et se produit lorsque la différence entre les électronégativités est suffisamment grande pour qu'un atome prenne réellement un électron de l'autre. Les termes "polaire" et "non polaire" sont généralement appliqués aux liaisons covalentes. La polarité de la liaison classifie trois types de liaison qui sont vaguement basés sur la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés. Selon l'échelle de Pauling:

Les liaisons non polaires se produisent généralement lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est inférieure à 0,4. Les liaisons polaires se produisent généralement lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est comprise entre 0,4 et 1,8. Les liaisons ioniques se produisent généralement lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure à 1,8. La **Figure 22** récapitule cette classification selon Pauling.

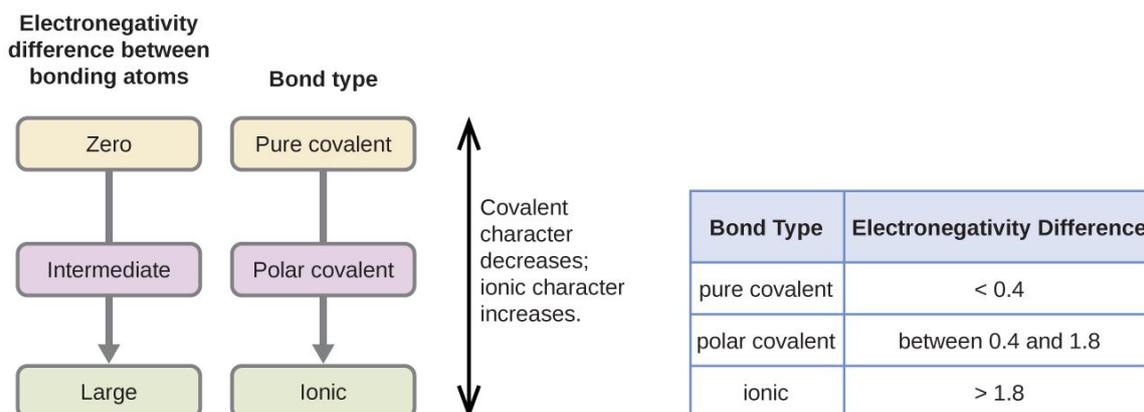


Figure 22: Classification des liaisons chimiques selon l'échelle de Pauling d'électronégativité.

6.1 Liaison covalente non polaire

Si les atomes qui forment une liaison covalente sont identiques, comme dans H_2 , Cl_2 et d'autres molécules diatomiques, les électrons de la liaison doivent être partagés également. Nous appelons celle-ci une liaison covalente non polaire ou pure. Les électrons partagés dans des liaisons covalentes pures ont la même probabilité de présence près de chaque noyau.

La notion de la liaison covalente remonte à *Lewis*, qui décrit le partage de paires d'électrons entre atomes identiques comme on peut voir Cl_2 dans la **Figure 23-(a)**. Une paire d'électrons partagée entre les atomes représentent une liaison covalente simple et les paires multiples représentent des liaisons doubles ou triples. Cependant la mécanique quantique est nécessaire pour analyser la nature de ces liaisons.

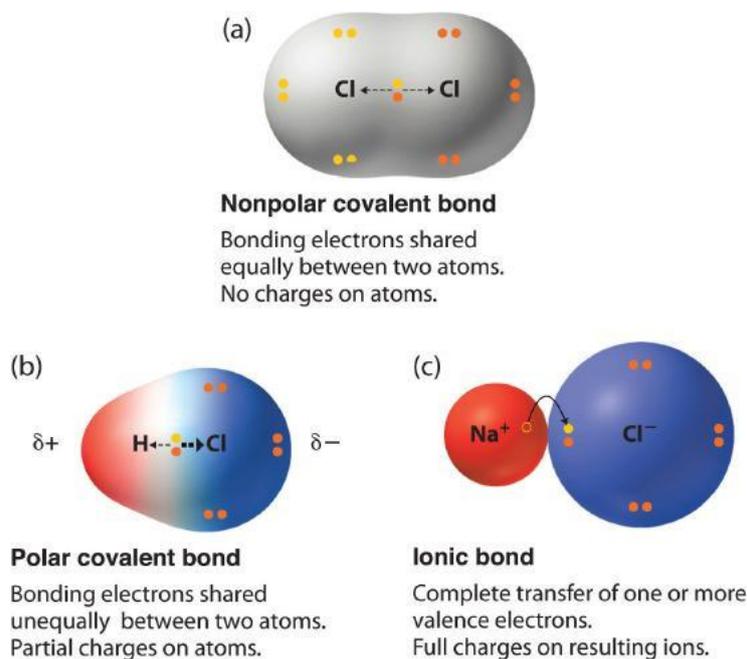


Figure 23: Liaisons (a) covalente non polaire (b) Covalente polaire et (c) Ionique.

6.2 Liaison covalente polaire :

Lorsque les atomes liés par une liaison covalente sont différents, les électrons de liaison sont partagés, mais ne sont plus égaux. Au lieu de cela, les électrons de liaison sont plus attirés par un atome que par l'autre, provoquant un décalage de la densité électronique vers cet atome. Cette répartition inégale des électrons est connue sous le nom de liaison covalente polaire, caractérisée par une charge positive partielle sur un atome et une charge partielle négative sur l'autre. L'atome qui attire les électrons acquiert plus fortement la charge négative partielle et vice versa. Par exemple, les électrons de la liaison $\text{H}-\text{Cl}$ d'une molécule de chlorure d'hydrogène passent plus de temps près de l'atome de chlore que près de l'atome d'hydrogène. Ainsi, dans une molécule d' HCl , l'atome de chlore porte une charge négative partielle (δ^-) et l'atome d'hydrogène présente une charge positive partielle (δ^+). Comme on peut voir l' HCl dans la **Figure 23-(b)**.

6.3 Liaison ionique ou électrovalente

La liaison ionique est un type de liaison chimique qui implique l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposées et constitue la principale interaction se produisant dans les composés ioniques. Les anions sont des atomes qui ont gagné un ou plusieurs électrons et les cations sont ceux qui ont perdu un ou plusieurs électrons chargés positivement. Ce transfert d'électrons est appelé électrovalence contrairement à la covalence. Dans le cas le plus simple, le sel NaCl (Na^+ , Cl^-) Comme on peut le voir dans la **Figure 23-(c)**. Il est important de mentionné que la liaison ionique propre - dans laquelle un atome ou une molécule transfère complètement un électron à un autre ne peut pas exister: tous les composés ioniques ont un certain degré de liaison covalente, ou partage d'électrons. Ainsi, le terme "liaison ionique" est donné lorsque le caractère ionique est plus grand que le caractère covalent, c'est-à-dire qu'il existe une grande différence d'électronégativité entre les deux atomes, ce qui fait que la liaison est plus polaire (ionique) que dans liaison covalente où les électrons sont partagés plus équitablement. Les liaisons à caractère partiellement ionique et partiellement covalent sont appelées liaisons covalentes polaires.

Les composés ioniques conduisent l'électricité en fusion ou en solution, généralement sous forme de solide. Les composés ioniques ont généralement un point de fusion élevé, en fonction de la charge des ions qui les composent. Plus les charges sont élevées, plus les forces de cohésion sont fortes et plus le point de fusion est élevé. Ils ont également tendance à être solubles dans l'eau; plus les forces de cohésion sont fortes, plus la solubilité est faible.

7 Classification des liaisons chimiques intermoléculaires :

7.1 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote ou le fluor. L'énergie d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de *London* (*Van Der Waals*). L'origine de cette liaison hydrogène est électrostatique. Pour que cette liaison s'établisse, il faut la présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur ainsi que les deux hétéroatomes doivent se trouver à une distance d'environ 0,25 nm. La **Figure 24** montre les liaisons hydrogène entre les molécules H_2O .

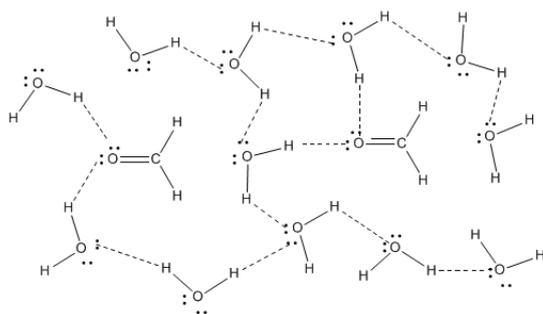


Figure 24: Liaisons hydrogène dans l'eau.

7.2 Autres interactions intermoléculaires

Les Autres interactions intermoléculaires sont résumées[20] dans le **Tableau 2**

Tableau 2: interactions intermoléculaires

Type d'interaction	Facteur de dépendance de l'énergie potentielle vis-à-vis la distance	Energie Caractéristique KJ mol ⁻¹	Remarque
Ion-ion	$1/r$	250	Uniquement entre Ions
Ion-dipôle	$1/r^2$	15	Entre ions et molécules polaires
Dipôle- Dipôle	$1/r^3$	2	Entre molécules polaires stationnaires
	$1/r^6$	0.3	Entre molécules polaires en rotation
London (dispersion de)	$1/r^6$	2	Entre tous types de molécules

8 Références:

1. Heitler, W. and F. London, *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik*. Zeitschrift für Physik, 1927. **44**(6-7): p. 455-472.
2. Linder, B., *Elementary physical chemistry* 2011: World Scientific.
3. Hofmann, A., *Physical Chemistry Essentials* 2018: Springer.
4. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*. Vol. 260. 1960: Cornell university press Ithaca, NY.
5. Coulson, C.A., *Valence* 1956: Clarendon Press.
6. Abegg, R., *Die valenz und das periodische system. versuch einer theorie der molekularverbindungen*. Zeitschrift für anorganische Chemie, 1904. **39**(1): p. 330-380.
7. Lewis, G.N., *THE ATOM AND THE MOLECULE*. Journal of the American Chemical Society, 1916. **38**(4): p. 762-785.
8. Gillespie, R.J. and I. Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry* 2013: Courier Corporation.
9. Thiele, J., *Ein neuer Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1907. **40**(1): p. 996-997.
10. Kekulé, A., *Untersuchungen über aromatische Verbindungen Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen. I. Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1866. **137**(2): p. 129-196.
11. Pauling, L., *THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. II. THE ONE-ELECTRON BOND AND THE THREE-ELECTRON BOND*. Journal of the American Chemical Society, 1931. **53**(9): p. 3225-3237.
12. Hall, G.G., *The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of molecular orbital theory*, in *Advances in quantum chemistry* 1991, Elsevier. p. 1-6.
13. Hückel, E., *Theory of free radicals of organic chemistry*. Transactions of the Faraday Society, 1934. **30**(0): p. 40-52.
14. Coulson, C.A., *Self-consistent field for molecular hydrogen*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1938. **34**(2): p. 204-212.
15. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry* 2017: John wiley & sons.
16. Roothaan, C.C.J., *New developments in molecular orbital theory*. Reviews of modern physics, 1951. **23**(2): p. 69.
17. Van Vleck, J., *Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group*. Physical Review, 1932. **41**(2): p. 208.

18. Bhatt, V., *Essentials of Coordination Chemistry: A Simplified Approach with 3D Visuals* 2015: Academic Press.
19. Griffith, J.S. and L.E. Orgel, *Ligand-field theory*. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1957. **11**(4): p. 381-393.
20. Atkins, P.W., *Éléments de chimie physique* 1998: De Boeck Supérieur.

Chapitre III :

Théorie de la fonctionnelle de densité

1 Introduction

En se basant sur l'équation de *Schrödinger* et quelques approximations, la DFT est une des méthodes les plus répandues dans la chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Ceci est dû principalement à la puissance croissante de l'informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants. Il est actuellement possible de caractériser avec précision les propriétés des matériaux en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*).

La DFT repose sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*, dont le premier stipule que toute densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, est régit au principe variationnel. Ainsi, les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*, postule qu'on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant seulement sa densité électronique : ceci en minimisant l'énergie du système pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental.

La théorie *Hartree-Fock* et les approches dérivées de ce formalisme, se basent sur une fonction d'onde multiélectronique. Le but primordial de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que grandeur de base pour les calculs. Par conséquent si la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité dépend seulement des trois variables d'espace x, y, z ; ce qui est mathématiquement plus facile à traiter.

2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1] qui est l'équation fondamentale pour décrire une structure d'un système formé de N noyaux et n électrons s'écrit :

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

Ψ : sont les fonctions propres de H.

E : sont les valeurs propres de H.

Pour une molécule, l'hamiltonien H total est défini par les 5 termes suivants :

1. Terme cinétique des électrons :	$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i$
2. Terme cinétique des noyaux :	$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K$
3. Terme de répulsions électrons-électrons :	$H_3 = +\sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$
4. Terme de répulsions noyaux-noyaux :	$H_4 = +\sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}}$
5. Terme d'attractions électrons-noyaux :	$H_5 = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{KI}}$

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 \quad (2)$$

En utilisant l'approximation de *Born et Oppenheimer* [3], l'hamiltonien H peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{KI}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

3 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

3.1 Méthode de *Hartree-Fock* :

En tenant compte des principes d'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde totale ψ s'écrit sous forme d'un déterminant de Slater [4], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est :

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{n!^{1/2}} \left| \Phi(1)\bar{\Phi}(2) \dots \bar{\Phi}(2m-1)\bar{\Phi}(2m) \right| \quad (4)$$

Avec:

$$\Phi_1(1) = \Phi_1(1) \alpha(1) \quad (5)$$

$$\bar{\Phi}_1(1) = \Phi_1(2) \beta(2) \quad (6)$$

Φ est une orbitale moléculaire mono-électronique. α et β sont les fonctions de spin.

3.2 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

En introduisant l'approximation MO-LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) et en procédant par la méthode de variations, on aboutit aux équations de *Roothaan* définies par le système séculaire suivant [5] :

$$\sum_{r=1}^N C_{Kr} (F_{rs} - \epsilon_K S_{rs}) = 0 \quad S = 1,2,\dots,N \quad (7)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{ 2 \langle rs|pq \rangle - \langle rq|ps \rangle \} \\ S_{rs} = \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \Phi_r^s(i) h^c \Phi_s(i) d\tau_i \end{array} \right. \quad (8)$$

Le défaut majeur de la méthode de *Hartree-Fock-Roothann* réside dans le fait qu'elle ne tient pas compte de la corrélation électronique chose qui est corrigée dans les méthodes DFT.

4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

4.1 1^{er} théorème de *Hohenberg et Kohn* :

Enoncé :

« L'énergie moléculaire, 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 $\rho_0(x, y, z)$ ». [6]

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r)_i \quad (9)$$

Avec:

$$v(r_i) = - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (10)$$

$v(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i . Ce potentiel correspond à l'attraction de l' e^- (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

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

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (11)$$

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

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (12)$$

Avec:

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (13)$$

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

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (14)$$

Avec :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (15)$$

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

4.2 2^{ème} 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 : $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$ » (16)

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

4.3 Méthode de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 [7]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (17)$$

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

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-1/2 \nabla_i^2 + v_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (18)$$

Avec :

$$h_i^{KS} = -1/2 \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (19)$$

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

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (20)$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

La **Figure 25** représente l'algorithme Itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

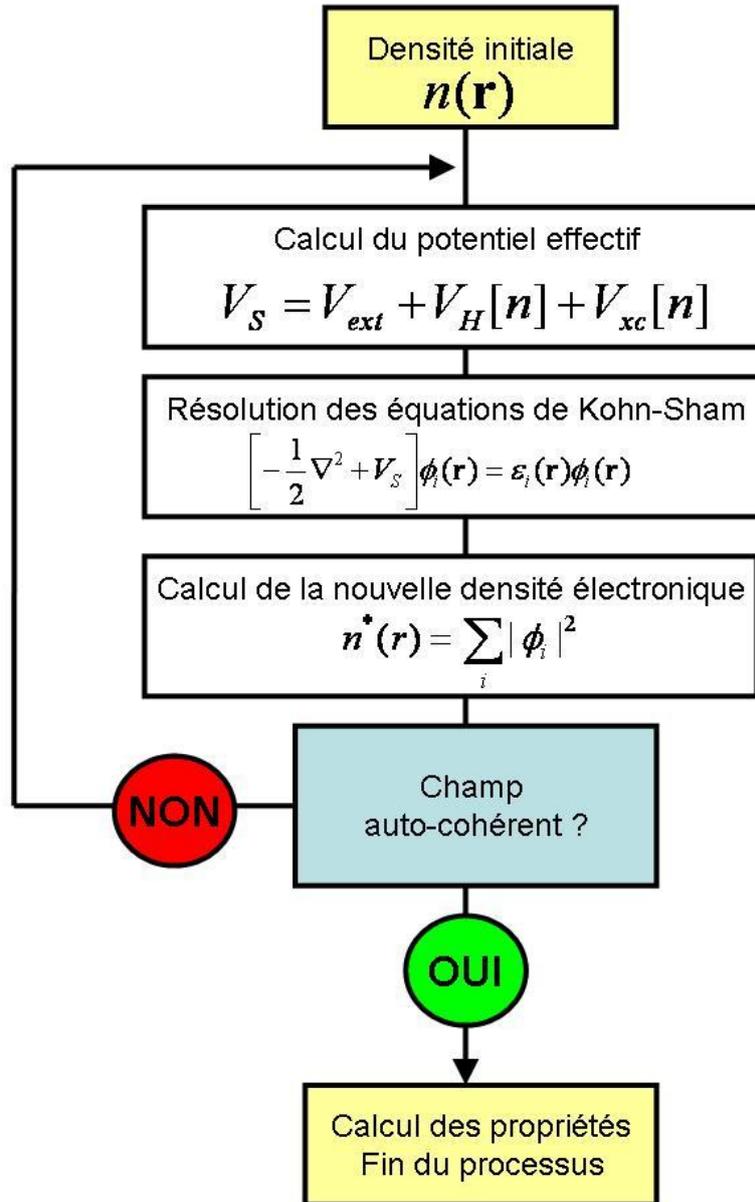


Figure 25: Algorithme itératif pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*

5 Approximations

5.1 Terme d'échange-corrélation :

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant) :

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (21)$$

$$\text{et} \quad \Delta V_{ee} = \Delta V_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (22)$$

ΔV_{ee} est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r) v(r) + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (23)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (24)$$

5.2 Approximation de la densité locale (LDA)

L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité dont la forme générale est:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] d\vec{r} \quad (25)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange et corrélation par électron.

L'énergie d'échange et corrélation par électron peut être séparée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (26)$$

L'approximation de la densité locale ou *LDA (Local Density Approximation)*, consiste à exprimer ces deux termes comme étant ceux du gaz d'électrons libres. C'est l'approximation la plus ancienne qui fut développée en 1965 par *W. Kohn* et *L.J. Sham* [7]. Elle utilise l'énergie d'échange calculée selon le modèle développé en 1927 par *Thomas* et *Fermi* [8, 9]. L'énergie d'échange est connue de façon exacte dans ce cas et s'exprime de façon très simple:

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (27)$$

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (28)$$

L'expression du terme de corrélation, $\varepsilon_c[\rho]$ n'est pas connue analytiquement. Plusieurs approximations ont été réalisées via des simulations *Monte-Carlo* quantiques du gaz d'électrons libres [10] et des formes analytiques ont été proposées par *S.H. Vosko, L. Wilke et M. Nusair* [11] ainsi que *J.P. Perdew-Y. Wang* [12].

L'approximation LDA implémentée dans la méthode de *Kohn-Sham*, permet d'obtenir des résultats satisfaisants non seulement sur des systèmes métalliques dont la densité électronique des électrons de valence varie peu, mais également pour des systèmes moléculaires ayant une forte inhomogénéité de charge. Dans cette approximation, les géométries d'équilibre, les énergies de liaisons covalentes ainsi que les fréquences harmoniques sont assez bien évaluées quoique surestimées de façon assez systématique [13]. Par contre, les liaisons hydrogènes sont mal décrites [13].

5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les résultats encourageants obtenus dans le cadre de la LDA ont conduit au développement de fonctionnelles plus performantes. En effet, afin de prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique autour des noyaux, une dépendance suivant le gradient de la densité électronique $\nabla\rho(\vec{r})$ a été introduite :

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho] d\vec{r} \quad (29)$$

Ces fonctionnelles portent le nom de GGA (*Generalized Gradient Approximation*) et répondent toutes au même schéma :

$$E_X^{GGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int F_X(S) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (30)$$

$F_X(S)$: le facteur d'exaltation (ou *enhancement factor*) dépendant du gradient réduit

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (31)$$

$F_X(S)$ permet de différencier les différentes fonctionnelles GGA rencontrées dans la littérature. On notera en particulier que pour $F_X(S) = 1$, le résultat LDA est retrouvé.

A titre d'exemple, *A.D. Becke* propose en 1996 la forme suivante pour $F_X(S)$ [14] :

$$F_X(S) = 1 + K - \frac{K}{1 + \frac{\mu S^2}{K}} \quad (32)$$

Dans laquelle les coefficients K et μ sont ajustés de façon empirique : $K_{B86} = 0.967, \mu_{B86} = 0.235$ (en unité atomique).

6 Fonctionnelles hybrides

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par *Axel Becke* [14], utilisé au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de *Hartree-Fock* (HF) [4] dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes *ab-initio*, soit semi-empirique. Se basant sur un schéma simple d'amélioration, elles sont considérées comme les fonctionnelles les plus précises disponibles, exemple : B3LYP, BLYP, M06-2X,

7 La DFT et la liaison chimique

7.1 La méthode QTAIM

Développée par le professeur Richard Bader début des années 1960 [15], l'approche QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecule*) ou théorie quantique des atomes dans les molécules, est un modèle de chimie quantique décrivant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité de charge.

Dans la méthode QTAIM, un atome est défini comme un système propre ouvert, c'est-à-dire un système pouvant transporter de l'énergie et de la densité électronique localisée dans l'espace tridimensionnel. Chaque atome est un attracteur de la densité électronique, ce qui peut se définir en termes de courbures locales de la densité électronique. L'étude mathématique de ces comportements est référée dans la littérature comme topologie de densité de charge. On

peut voir dans la **figure 26**, une analyse QTAIM [16] montrant les points critiques (points bleus) et les points critiques des cycles (points orange). Dans la région (a), est décrit un graphique moléculaire montrant les chemins de liaison entre les atomes en jaune, et pour (b) une carte du contour de la densité électronique dans le plan des atomes Cl – N – C, illustrant la variation de la densité électronique.

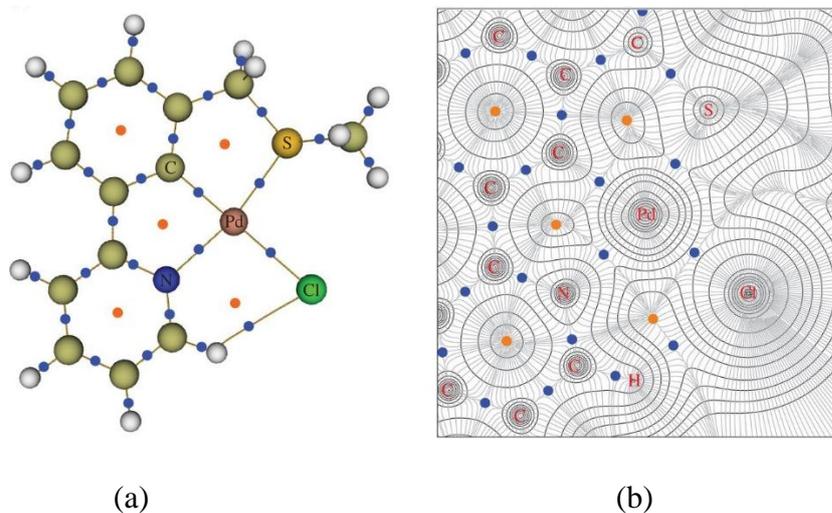


Figure 26: Analyse QTAIM :

- (a) Graphique moléculaire montrant les chemins de liaison entre les atomes en jaune.
- (b) Carte du contour de la densité électronique dans le plan des atomes Cl – N – C.

7.2 La méthode NCI

L'indice d'interactions non covalentes, couramment appelé NCI (*Non-Covalent Interactions*), est un indice de visualisation basé sur la densité électronique (ρ) et les gradients de densité réduits (s). Dans cette approche les NCI peuvent être associées aux régions à faible gradient de densité réduit (à des densités électroniques faibles). En chimie quantique, NCI est utilisé pour visualiser les interactions non covalentes dans un espace tridimensionnel [17]. Sa représentation visuelle résulte des isosurfaces du gradient de densité réduit coloré par une échelle de force (croissante du bleu-vert-orange rouge) comme on peut voir dans la **figure 27**. une représentation des NCI dans l'espace tridimensionnel c'est-à-dire les liaisons hydrogène et les interactions stériques [18] [19].

Cette approche s'avère très utile pour visualiser les interactions non covalentes attractives ou répulsives. L'approche peut mettre en évidence les interactions dans un cristal

comme le montre la **figure 27** BH_3NH_3 tétramère dans (a) l'état gazeux (b) dans l'état solide. Très utile en recherche conformationnelle comme le montre la **figure 28** S_4N_4 , le conformère en bateau (a) semble plus stable à cause d'une interaction attractive S...S. L'approche NCI peut aussi visualiser d'une façon claire les interactions très complexes telles que dans des complexes Host-Guest. La **figure 29** montre les interactions du complexe Host-Guest Cucurbit [7] uril-bicyclo[2,2,2]octane [20].

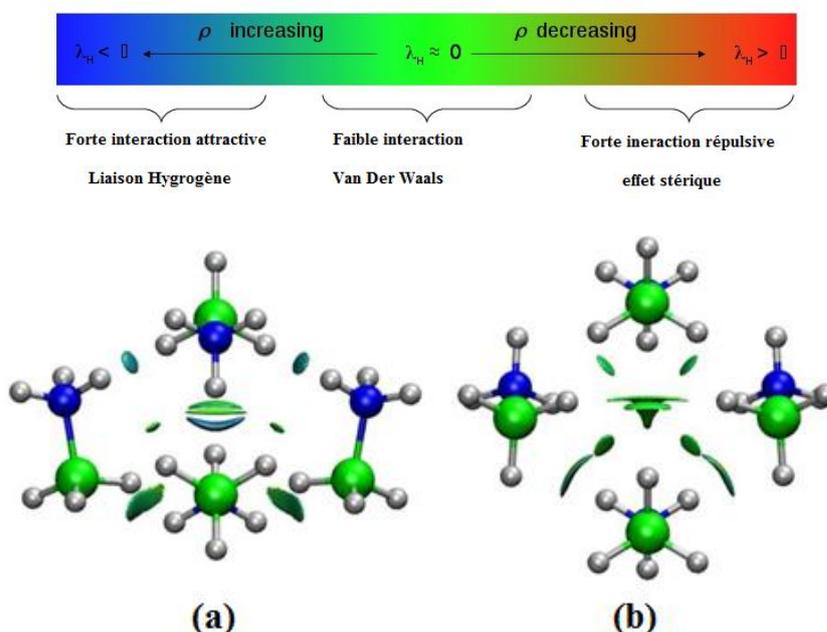


Figure 27: Représentation NCI de BH_3NH_3 tétramère dans (a) l'état gazeux (b) dans l'état solide

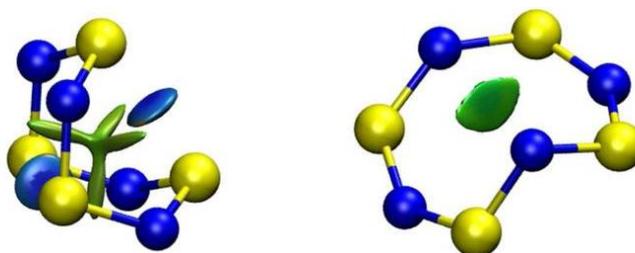


Figure 28: Représentation NCI de S_4N_4 , le conformère en bateau semble plus stable

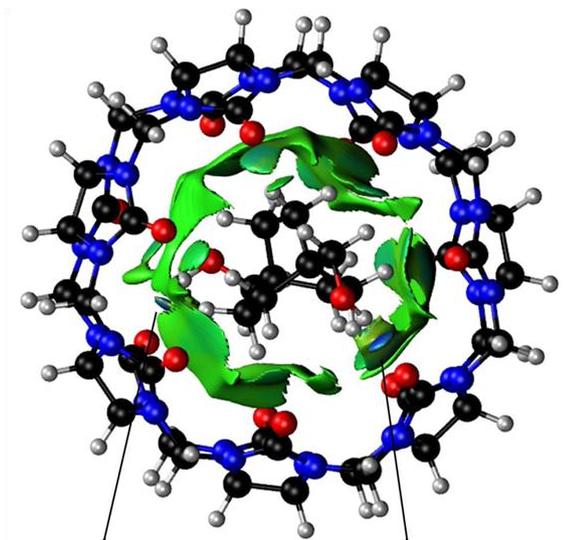


Figure 29: Représentation NCI du complexe Cucurbit[7]uril-bicyclo[2,2,2]octane

7.3 La méthode ELF

Becke et Edgecombe [21] ont proposé une fonction mathématique indépendante des orbitales et basée sur la probabilité de paires. La fonction de localisation électronique, *the Electron Localization Function* (ELF) est une mesure de la probabilité de trouver un électron dans le voisinage d'un électron de référence à un point donné et avec le même spin. La fonction ELF mesure, d'un point de vue physique, l'augmentation de la localisation spatiale de l'électron (on parle alors de bassin de localisation). Cette approche fournit une méthode cartographique pour la probabilité de présence d'une paire électronique pour un système multiélectronique.

Une analyse ELF permet de distinguer les couches de valence impliquées dans les propriétés chimiques, les liaisons covalentes et les doublets non liant, elle reproduit une visualisation fidèle de la théorie VSEPR. L'ELF reste invariante par rapport à une transformation des orbitales moléculaires.

Dans la **figure 30** on peut voir des représentations ELF de B_4H_4 , $B_6H_6^{2-}$ et $B_{12}H_{12}^{2-}$ [22] et dans la **figure 31** NaCl, Al, N_2 et le carbone dans l'état solide [23].

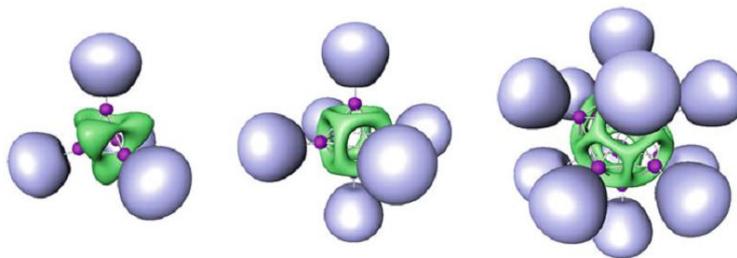


Figure 30: Représentation ELF de B₄H₄, B₆H₆²⁻ et B₁₂H₁₂²⁻

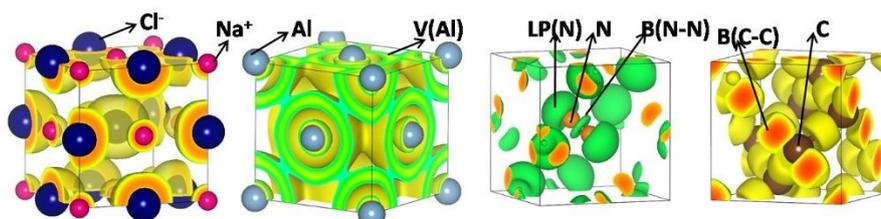


Figure 31: Représentation ELF de NaCl, Al, N₂ et le carbone dans l'état solide

8 Références:

1. E.Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig., 76 (1926) 361.
2. M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84 (1927) 457.
3. J. C. Slater, Phys. Rev., 34 (1929) 1293; 38 (1931) 38.
4. C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 69.
5. P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B846.
6. W. Khon and L.J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
7. W. Kohn et L. J. Sham, « Self- Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev*, vol. 140, nov 1965. A1133.
8. L. H. Thomas, « The Calculation of Atomic Fields », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc*, vol , 1927, 23. 542- 548.
9. E. Fermi, « Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol , 1927. 602- 607.
10. D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », *Phys. Rev. Lett.*, vol. août 1980, 45, 566- 569.
11. S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, « Accurate spin- dependent electron liquid Correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », *Can. J. Phys*, vol. août 1980, 58, 1200- 1211.
12. J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy », *Phys. Rev. B*, vol. juin 1992 45, 13244- 13249.
13. W. Koch et M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim, FRG: Wiley- VCH Verlag GmbH, 2001.
14. A. D. Becke, « Density functional calculations of molecular bond energies », *J. Chem. Phys*, vol. 1986. 84, 4524.
15. Bader, R.F.W., *Atoms in molecules*. Accounts of Chemical Research, 1985. **18**(1): p. 9- 15.
16. Roffe, G.W., et al., *A synthetic, catalytic and theoretical investigation of an unsymmetrical SCN pincer palladacycle*. Royal Society Open Science, 2016. **3**(4).

17. Pastorczak, E. and C. Corminboeuf, *Perspective: Found in translation: Quantum chemical tools for grasping non-covalent interactions*. The Journal of Chemical Physics, 2017. **146**(12): p. 120901.
18. Johnson, E.R., et al., *Revealing Noncovalent Interactions*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(18): p. 6498-6506.
19. Saleh, G., et al., *Revealing Non-covalent Interactions in Molecular Crystals through Their Experimental Electron Densities*. Chemistry – A European Journal, 2012. **18**(48): p. 15523-15536.
20. Contreras-García, J., et al., *NCIPLOT: a program for plotting non-covalent interaction regions*. Journal of chemical theory and computation, 2011. **7**(3): p. 625-632.
21. Becke, A.D. and K.E. Edgecombe, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*. The Journal of Chemical Physics, 1990. **92**(9): p. 5397-5403.
22. Silvi, B., *The Relevance of the ELF Topological Approach to the Lewis, Kossel, and Langmuir Bond Model*, in *The Chemical Bond II: 100 Years Old and Getting Stronger*, D.M.P. Mingos, Editor 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 213-247.
23. Contreras-García, J. and J.M. Recio, *On Bonding in Ionic Crystals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(1): p. 257-263.

Chapitre IV :

Nature de la liaison métal-métal dans les complexes

$M_2(CO)_{10}$ $M = (Mn, Re, Tc)$: Etude EST-NOCV

1 Introduction

La nature de la liaison métal-métal dans les complexes organométalliques a fait l'objet d'une recherche intense depuis les découvertes historiques des structures dinucléaires $Mn_2(CO)_{10}$ et $Re_2(CO)_{10}$ synthétisées en 1957 par Dahl et al. [1] et leur congénère $Tc_2(CO)_{10}$ par D. Wallach en 1962 [2]. Récemment, les recherches sur les composés moléculaires comportant des liaisons métal-métal directes ont pris une place prépondérante dans la chimie organométallique et la chimie des clusters des métaux de transition. Ceci est principalement dû à leur importance dans la compréhension des interactions covalente [3-7]. De plus, les systèmes comportant une liaison métal-métal trouvent de plus en plus des applications dans des domaines divers tels que l'électronique moléculaire [7c], la catalyse organométallique [7d, e] et même dans les réactions enzymatiques [7f].

La chimie quantique, en commençant par les calculs EHT (*Extended Hückel Theory*) [8], a été utilisée pour décrire la nature de la liaison métal-métal dans ces dinucléaires decacarbonyles. Plus tard, la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, a été très utile au cours des dernières décennies pour élucider les propriétés électroniques et structurales de tels complexes contenant des liaisons métal-métal [9-11]. La DFT comporte de nombreuses approches et concepts pour la description des propriétés donneur-accepteur et des liaisons chimiques, telles que la théorie QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecule*) [12-16], l'IQA (*Interacting Quantum Atom*), l'EDA (*Energy Decomposition Analysis*) [17-19], la NCI (*Non-Covalent Interactions*) [20-22] ainsi que l'ETS (*Extended Transition State*) [23,24].

Récemment, une nouvelle théorie, connue sous son acronyme NOCV (*Natural Orbitals for Chemical Valence*) a été introduite [25], donnant une description plus explicite de la liaison chimique en terme de seulement quelques orbitales localisées dans la région de la liaison. Cette approche NOCV combinée avec ETS (*Extended Transition State*) a été utilisée avec succès pour décrire la nature de la liaison chimique ainsi que la réaction chimique [26-31]. En effet, cette théorie ETS-NOCV combinée s'est avérée être un outil puissant pour analyser quantitativement la nature de la liaison chimique; celle-ci a permis d'extraire les contributions de la densité électronique de déformation provenant de différentes composantes σ , π ou δ de la liaison. La méthode ETS-NOCV a permis de mieux analyser les divers types de liaisons chimiques incluant le modèle Dewar-Chatt-Duncanson [24-26,32-34], les interactions covalentes [35], les interactions agostiques intramoléculaires [24,27] et les liaisons hydrogène intermoléculaires [36,37].

La méthode ETS-NOCV peut être aussi utilisée avec succès en tant qu'outil d'analyse pour évaluer la structure électronique des complexes de métaux de transition comportant une liaison directe métal-métal. Par conséquent, le but principal de la présente étude est d'appliquer l'approche ETS-NOCV pour élucider la nature de la liaison métal-métal dans les complexes organométalliques de métaux de transition de formule [M₂(CO)₁₀] (M = Mn, Re et Tc). Les interactions de liaison métal-métal dans les systèmes considérés, ont été étudiées pour la première fois au moyen des méthodes ETS et EDA combinées avec NOCV.

2 Méthodologie

Toutes les optimisations de géométrie ont été réalisées à l'aide de la DFT grâce au logiciel de densité fonctionnelle d'Amsterdam ADF 2014.07 (*Amsterdam Density Functional*) [44-46]. Les fonctionnelles GGA, BP86 [47, 48], BP86D [49], ainsi que BLYP [50] et BLYPD [51], ont été utilisées pour générer des orbitales moléculaires (MO) de type Slater STO (*Slater Type Orbital*). L'approximation du noyau figé a été appliquée pour les orbitales jusqu'à 1s pour le carbone et l'oxygène, 3p pour le manganèse, 4p pour le technétium et 4f pour le rhénium. Les effets relativistes pour les métaux Mn, Tc et Re ont été inclus au niveau relativiste scalaire dans l'approximation ZORA (*Zero-Order Regular Approximation*) tels que intégrés dans le programme ADF [52]. Les compositions des orbitales moléculaires et les populations de recouvrement entre les fragments moléculaires ont été calculées en utilisant AOMix [53]. Les contours des orbitales moléculaires ont été générés à l'aide du programme ADFGUI [54].

Comme mentionné ci-dessus, l'approche ETS-NOCV a permis de séparer les contributions de densité de déformation provenant des différentes composantes des liaisons σ , π et δ , ce qui a fourni des estimations de transfert de charge et d'énergie correspondantes. Les interactions entre les deux fragments M(CO)₅ (M = Mn, Re et Tc) ont été analysées au moyen des méthodes ETS (*Extended Transition State*) et l'EDA (*Energy Decomposition Analysis*) combinées à la NOCV (*Natural Orbitals for Chemical Valence*) [55].

Dans cette méthode, l'énergie de liaison totale (ΔE_t) est définie comme la somme de deux termes:

$$\Delta E_t = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} \quad (1)$$

Le premier terme représente l'énergie de préparation (ΔE_{prep}) nécessaire pour changer les structures des fragments libres à la forme qu'ils prennent dans le complexe. Le second terme traduit l'énergie d'interaction (ΔE_{int}) entre les fragments, qui est ensuite décomposée en trois composantes chimiquement significatives:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{els}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (2)$$

ΔE_{pauli} représente l'énergie des interactions répulsives à quatre électrons entre les orbitales occupées, ΔE_{els} se réfère à l'énergie de l'interaction électrostatique classique entre les fragments, et enfin, le terme ΔE_{orb} représente l'énergie des interactions stabilisantes entre les orbitales moléculaires occupées sur un fragment avec les orbitales moléculaires inoccupées de l'autre fragment. Il convient de noter que le dernier terme, à savoir, ΔE_{orb} , comprend également le mélange d'orbitales occupées et virtuelles dans le même fragment (polarisation de fragments internes).

Les NOCV ψ_i ont été dérivés de la théorie de valence de *Nalewajski-Mrozek* [56-62] en tant que vecteurs propres de la matrice de densité de déformation sur la base des orbitales des fragments.

$$\Delta \rho \psi_i = v_i \psi_i \quad (3)$$

Par conséquent, la densité de déformation peut être exprimée via la NOCV comme une somme de paires de vecteurs complémentaires propres (ψ_{-k} , ψ_{+k}) correspondant aux valeurs propres $-v_k$ et $+v_k$ avec la même valeur absolue mais ayant des signes opposés [31, 51, 63, 64]:

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{M/2} v_k [-\psi_{-k}^2(\vec{r}) + \psi_{+k}^2(\vec{r})] = \sum_{k=1}^{M/2} \Delta \rho_k(\vec{r}) \quad (4)$$

La valeur propre v_k représente le nombre des électrons transférés des orbitales 'anti-liant' ψ_{-k} aux orbitales 'liant' pendant la formation de la liaison. Dans le schéma combiné ETS-NOCV [30, 33], le terme d'interaction (ΔE_{orb}) est exprimé en termes de valeurs propres de NOCV, (v_i):

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_k \Delta E_{\text{orb}}^k = \sum_{k=1}^{M/2} v_k [T_{k,k}^{TS} - T_{-k,-k}^{TS}] \quad (5)$$

$T_{-k,-k}^{TS}$ et $T_{k,k}^{TS}$ sont des éléments de matrice *Kohn-Sham* à l'état de transition diagonale correspondant aux NOCV avec des valeurs propres ν_k et ν_{-k} . Les composantes ci-dessus ΔE_{orb}^k fournissent une estimation énergétique de $\Delta\rho_k$, caractérisant ainsi l'importance d'un canal d'écoulement d'électrons particulier pour la liaison entre les fragments moléculaires considérés [8].

3 Résultats et discussions:

Les longueurs de liaison métal-métal et ligand-métal calculées par les méthodes BP86, BP86D-BLYP-BLYPD, et les distances expérimentales RX, sont reportées dans le **tableau 3**. La géométrie optimisée DFT/BP86D du complexe $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc$ ou Re) est représentée dans la **figure 32**.

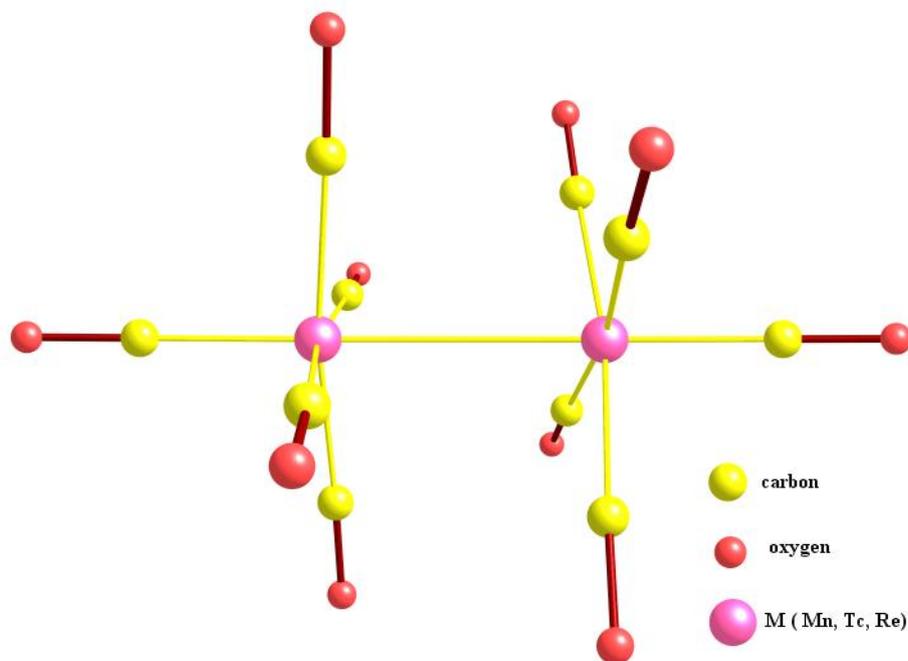


Figure 32: Structures Moléculaire de $M_2(CO)_{10}$, $M=[Mn, Re, Tc]$

Tableau 3: Les longueurs de liaison calculées et leurs valeurs RX (pm) correspondantes expérimentales des complexes M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Tc, Re).

Bond (pm)	Méthode	Mn ₂ (CO) ₁₀	Tc ₂ (CO) ₁₀	Re ₂ (CO) ₁₀
M–M	X-ray	292^[8]	302.8^[57]	304^[58]
	BP86	298.7	312.4	316.2
	BLYP	311.2	323.9	326
	BP86D	293.3	306.2	309.6
	BLYPD	301.8	314.3	316
M–CO _{eq}	X-ray	183^[8]	199.7^[57] - 2.00^[8]	200^[8]
	BP86	187.1	201.6	201
	BLYP	189.8	204	196.7
	BP86D	186.9	201	201
	BLYPD	189.4	201.3	202.6
M–CO _{ax}	X-ray	179^[8]	190^[8] - 194.6^[57]	190^[8]
	BP86	181.9	195.9	201
	BLYP	184.5	198.2	202.8
	BP86D	182.2	196.5	195.7
	BLYPD	185.1	196.4	197.5

Comme attendu, les paramètres géométriques calculés pour les systèmes M₂(CO)₁₀ considérés en phase gazeuse sont systématiquement plus élevés que ceux observés. En effet, la comparaison des longueurs des liaisons Mn-Mn, Tc-Tc et Re-Re calculées avec celles de la DRX, révèle que l'écart n'est respectivement que de 1,3, 3,4 et 5,16 pm pour la méthode BP86D et 6,7, 9,6 et 12,2 pm pour la méthode BP86; En revanche, les longueurs de liaison métal-métal calculées par BLYP et BLYPD sont surestimées de 9,8 à 22 pm par rapport aux mesures par DRX.

Il est clair que la méthode BP86D a conduit aux résultats les plus en accord avec les données expérimentales. De plus, les distances de liaison M-CO calculées au niveau de BP86D sont en bon accord avec les valeurs DRX. Par conséquent, la discussion suivante sur les propriétés géométriques et électroniques concernera exclusivement la méthode BP86D/TZP.

Afin de mieux comprendre l'interaction métal-métal dans les complexes M₂(CO)₁₀, la contribution de M1, M2 et (CO)₁₀ dans les orbitales moléculaires avec la population de recouvrement entre les deux métaux Mn₁ et Mn₂ en interaction, sont reportées dans le **Tableau 4**. Les résultats des systèmes Re₂ et Tc₂ sont affichés respectivement dans le **tableau 5** et le **tableau 6**. La **figure 33** montre les orbitales moléculaires dominants les interactions de la liaison Mn-Mn.

Tableau 4: Composition des orbitales moléculaires en terme de fragments: Mn₁, Mn₂ et (CO)₁₀

MOs	Energy (eV)	composition de MO	Recouvrement population
		% {Mn ₁ /Mn ₂ /(CO) ₁₀ }	Mn ₁ -Mn ₂
LUMO	-3.49	24/24/50.26	-0.244
HOMO	-6.49	28.75/28.75/42.50	0.061
HOMO-1,2	-6.69	36.40/36.40/27.25	-0.016
HOMO-3,4	-7.15	33.10/33.15/33.76	0.018
HOMO-5	-7.35	61.47/3.68/34.85	0.00
HOMO-6	-7.36	3.68/61.48/34.68	0.00

Tableau 5: Composition des orbitales moléculaires en terme de fragments: Re₁, Re₂ et (CO)₁₀

Orbitales	Energie (eV)	composition of MO	population
		Re ₁ %/Re ₂ %/[CO] ₁₀ %	Re ₁ -Re ₂
LUMO	-3.10	8.95/8.94/82.13	-0.147
HOMO	-6.46	27.24/27.23/45.53	0.116
HOMO-1,2	-6.79	33.33/33.34/33.33	-0.052
HOMO-3,4	-7.43	33.10/33.15/33.76	0.048
HOMO-5	-7.56	39.66/22.02/38.31	0.001
HOMO-6	-7.56	22.00/39.65/38.35	0.002

Tableau 6: Composition des orbitales moléculaires en terme de fragments: Tc₁, Tc₂ et (CO)₁₀

Orbitales	énergie (eV)	composition of MO	population
		Tc ₁ %/Tc ₂ %/[CO] ₁₀ %	Tc ₁ -Tc ₂
LUMO	-2.90	4.30/4.30/91.44	-0.192
HOMO	-6.15	28.19/28.20/43.61	0.070
HOMO-1,2	-6.66	35.75/35.79/28.46	-0.052
HOMO-3,4	-7.27	33.72/33.72/32.57	0.041
HOMO-5	-7.41	28.20/37.89/33.92	0.001
HOMO-6	-7.51	37.87/28.17/33.97	0.002

Nous rappelons ici que la population de recouvrement est un outil très utile pour prédire qualitativement la nature de l'interaction entre deux orbitales, groupes ou atomes. Les valeurs positives et négatives indiquent que l'interaction est liante ou anti-liante, respectivement, et la valeur est nulle pour l'interaction non-liante.

La composition des orbitales moléculaires de Mn₂(CO)₁₀ est reportée dans le tableau 4, et les formes orbitales moléculaires *Kohn Sham* sont illustrées dans la **figure 33**, montrant que HOMO-5 et HOMO-6 sont des interactions métal-métal de type δ non-liante, alors que le caractère π des orbitales HOMO-3 et HOMO-4 est annulé par leurs analogues π^* anti-liant HOMO-1, HOMO-2. Ces résultats signifient que les composants π et δ ne contribuent pas significativement à la liaison métal-métal. Nous concluons que la liaison Mn-Mn est principalement une interaction du type σ . Effectivement, dans la **figure 33**, la HOMO a la forme d'une liaison σ provenant de la combinaison symétrique des orbitales métalliques Pz et d_{z²}.

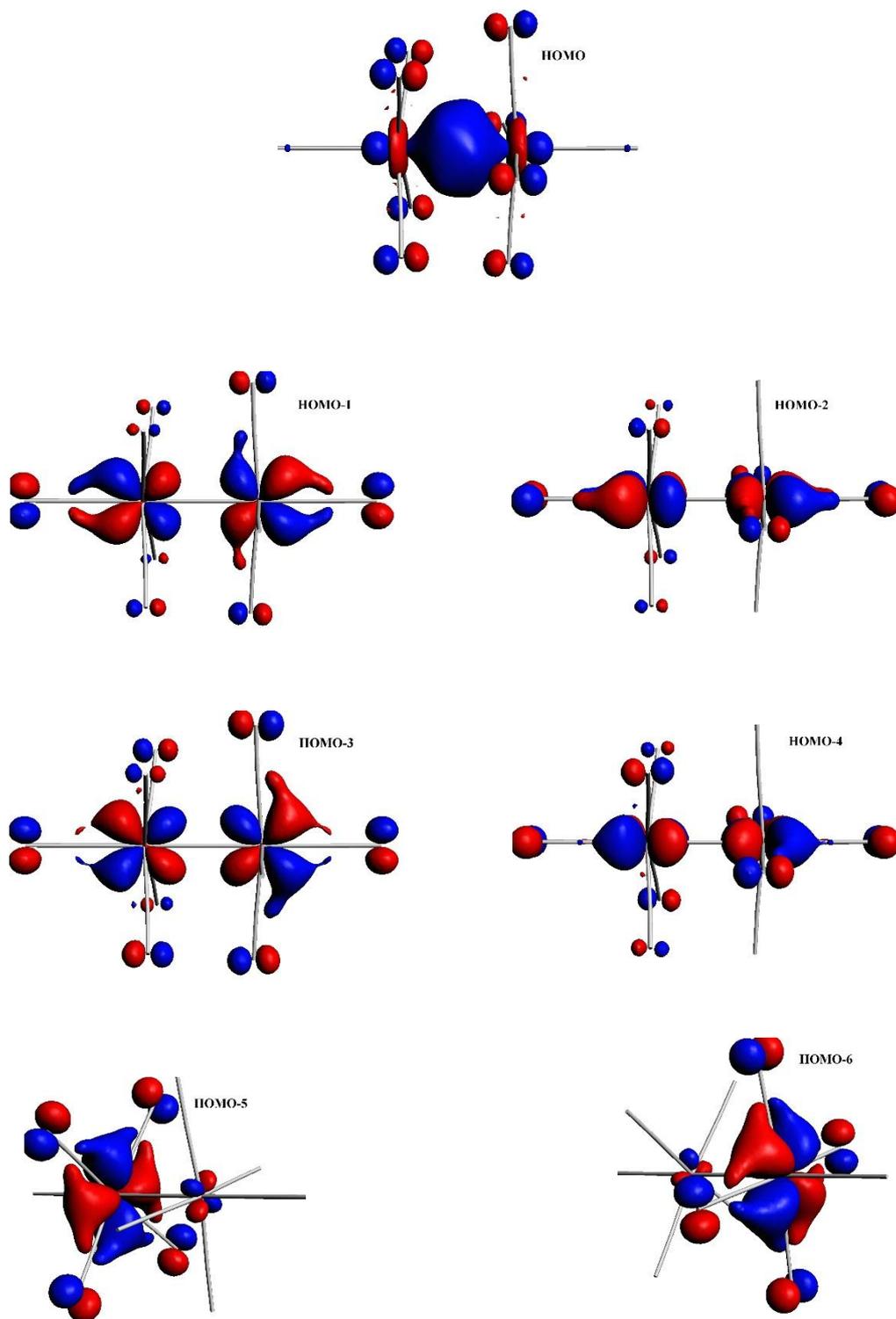


Figure 33: Orbitales moléculaires de Kohn–Sham de $Mn_2(CO)_{10}$.

Les résultats correspondants aux complexes Tc₂(CO)₁₀ et Re₂(CO)₁₀ sont indiqués dans les **tableaux 5 et 6** et montrent clairement le caractère covalent dominant de la liaison métal-métal.

Pour obtenir une vue plus nette des interactions métal-métal, des calculs « *Single Point* » à partir des structures optimisées avec la fonctionnelle BP86D ont été réalisés en utilisant l'approche combinée ETS-NOCV. Les résultats de décomposition énergétique obtenus avec l'approche ETS-NOCV sont reportés dans le **tableau 7**. Les orbitales NOCV et la densité de déformation $\Delta\rho$ sont représentées sur la **figure 34**.

Tableau 7: Energies d'interaction ETS-NOCV [kcal/mol] pour M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Tc, Re).

Terme	Mn ₂ (CO) ₁₀	Tc ₂ (CO) ₁₀	Re ₂ (CO) ₁₀
ΔE_{paul}	48.19	61.79	63.5
ΔE_{els}	-31.18 (39.5 %)	-48.72 (48.0%)	-49.49 (45.9%)
ΔE_{orb}	-47.78 (60.5%)	-52.75 (52.0 %)	-58.3 (54.1%)
ΔE_{int}	-30.77	-39.68	-44.29

Le tableau 7 montre que l'interaction totale des énergies est dominée par la composante orbitaire (ΔE_{orb}), ce qui met en évidence le caractère covalent dominant des interactions métal-métal dans les complexes étudiés. Il est à noter que le Tc₂(CO)₁₀, présente le caractère covalent le plus faible et le terme électrostatique le plus élevé en comparaison avec les systèmes binucléaires Mn₂, Re₂. Le système Mn₂(CO)₁₀ est le système ayant donc le caractère covalent (ΔE_{orb}) le plus important avec une contribution de (60,5%) et le plus bas terme électrostatique ou ionique (39,5%).

De plus, les résultats du tableau 3 montrent une diminution du caractère covalent de la liaison métal-métal dans l'ordre Mn > Re > Tc et un caractère électrostatique croissant de manière opposée Mn < Re < Tc.

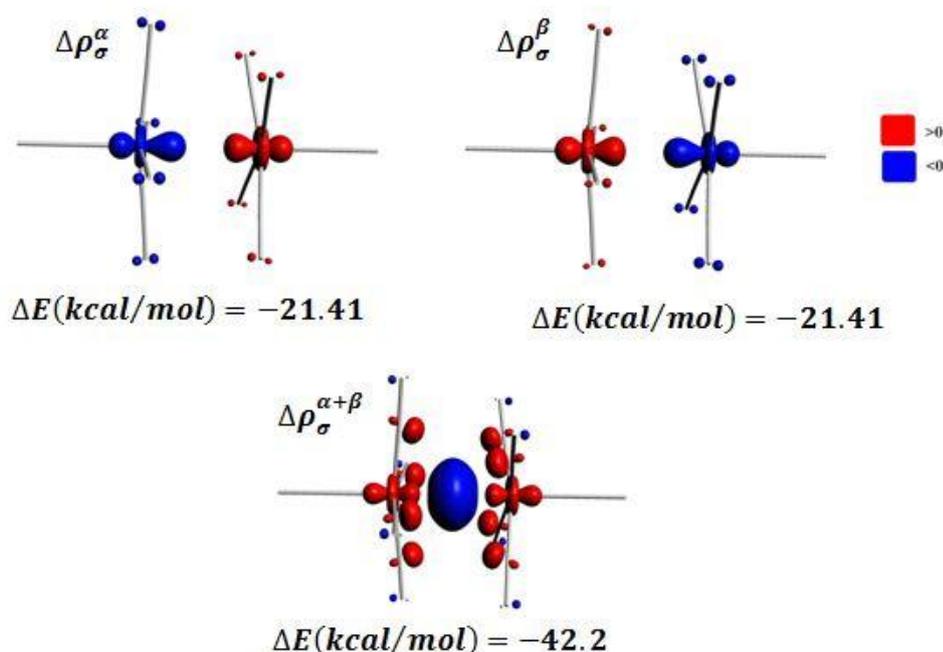


Figure 34: Les contours des paires NOCV dans $Mn_2(CO)_{10}$

La **figure 34** représente les contours des orbitales NOCV les plus important de $Mn_2(CO)_{10}$ et la densité de déformation correspondante, $\Delta\rho_\sigma^\alpha$ et $\Delta\rho_\sigma^\beta$ et $\Delta\rho_\sigma^{\alpha+\beta}$ avec l'énergie d'interaction orbitalaire (ΔE_{orb}) ayant des valeurs propres supérieures à zéro ($|v| > 0.1$). Plus intéressant, cette figure montre clairement que dans l'espèce $Mn_2(CO)_{10}$, il y a une paire complémentaire orbitale NOCV α et β et un caractère σ avec une contribution énergétique nettement élevée ($\Delta E = -42,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) pour l'orbitale (tableau 3). Cette dernière orbitale NOCV, manifestant un caractère σ , est clairement représentée par une sortie d'électrons des orbitales Pz et dz^2 et une accumulation de densité électronique au niveau de la région entre les deux atomes métalliques. Ce qui confirme que les liaisons métal-métal dans les complexes étudiés ont un caractère σ dominant avec une composante π ou δ quasi-nulle.

4 Conclusion

Dans ce travail des calculs DFT ont été conduits, en utilisant l'approche ETS et EDA combinées avec NOCV, pour étudier la nature de liaison métal-métal dans complexes M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Re, Tc). Les géométries optimisées à différents niveaux de la théorie DFT, à savoir BP86, BLYP, BLYPD et BP86D ont révélé que la méthode BP86D conduit à des structures en bon accord avec les données expérimentales DRX. Les résultats de l'ETS ont montré que les deux termes : orbitalaire ΔE_{orb} et électrostatique E_{els} diminuent et augmentent, respectivement selon les tendances suivantes : Mn>Re>Tc vs. Mn<Re<Tc, respectivement.

Aussi les liaisons métal-métal dans les complexes M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Re, Tc) sont dominées par le caractère σ covalent avec 60.5% pour le système Mn₂, représentant le pourcentage covalent le plus élevé par rapport à ses congénères : Re₂ (54.1%) et Tc₂ (52.0%).

5 Références

1. Dahl LF, Ishishi E, Rundle RE (1957) Polynuclear Metal Carbonyls. I. Structures of Mn₂(CO)₁₀ and Re₂(CO)₁₀. *J Chem Phys* 26:1750-1751. doi:10.1063/1.1743615
2. Wallach D (1962) Unit cell and space group of technetium carbonyl, Tc₂(CO)₁₀. *Acta Crystallographica* 15:1058. doi:doi:10.1107/S0365110X62002789
3. Nguyen T, Sutton AD, Brynda M et al (2005) Synthesis of a Stable Compound with Fivefold Bonding Between Two Chromium(I) Centers. *Science* 310:844-847. doi:10.1126/science.1116789
4. Hsu C-W, Yu J-SK, Yen C-H et al (2008) Quintuply-Bonded Dichromium(I) Complexes Featuring Metal–Metal Bond Lengths of 1.74 Å. *Angew Chem* 120:10081-10084. doi:10.1002/ange.200803859
5. Kreisel KA, Yap GPA, Dmitrenko O et al (2007) The Shortest Metal–Metal Bond Yet: Molecular and Electronic Structure of a Dinuclear Chromium Diazadiene Complex. *J Am Chem Soc* 129:14162-14163. doi:10.1021/ja076356t
6. Wagner FR, Noor A, Kempe R (2009) Ultrashort metal-metal distances and extreme bond orders. *Nat Chem* 1:529-536. doi:10.1038/nchem.359
7. Ghouami ARA A (2008) Symmetry of dimanganese decacarbonyl with D_{4d} point group. *IJC-A* 47A:225. (b) Li WK, Zhou GD, and Mak T (2008) Metal–Metal Bonds and Transition-Metal Clusters. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*; Oxford Ed., DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199216949.001.0001. ISBN-13: 9780199216949. (c) Georgiev VP, Mohan PJ, DeBrincat D and McGrady JE (2013) *Coord Chem Rev* 257: 290. (d) Doyle MP, Duffy R, Ratnikov M and Zhou L (2010) *Chem Rev* 110:704 (e) Davies HML and Denton JR (2009) *Chem Soc Rev* 38:3061 (f) Kampa M, Pandelia ME, Lubitz W, van Gestel M and Neese F (2013) *J Am Chem Soc* 135:3915.
8. Missner K, Korol'kov DV (1972) Electronic structure of the binuclear carbonyls Mn₂(CO)₁₀, Tc₂(CO)₁₀, and Re₂(CO)₁₀. *J Struct Chem* 13:639-647. doi:10.1007/bf00739507
9. (a) Cotton FA, Murillo CA, Walton RA. Multiple bonds between metal atoms. Springer Science & Business Media, 2005. (b) Liddle, ST *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*, First Edition (2015) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

10. (b) Schultz NE, Zhao Y, Truhlar DG (2005) Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry. *J Phys Chem A* 109:11127-11143. doi:10.1021/jp0539223
11. Cukrowski I, de Lange JH, Mitoraj M (2014) Physical Nature of Interactions in ZnII Complexes with 2,2'-Bipyridyl: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Interacting Quantum Atoms (IQA), Noncovalent Interactions (NCI), and Extended Transition State Coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence (ETS-NOCV) Comparative Studies. *J Phys Chem A* 118:623-637. doi:10.1021/jp410744x
12. Bader RF. *Atoms in molecules: a quantum theory*, vol 22, International series of monographs on chemistry: Oxford Science, Oxford, 1990.
13. Bader RFW, MacDougall PJ, Lau CDH (1984) Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *J Am Chem Soc* 106:1594-1605. doi:10.1021/ja00318a009
14. Bader RFW (1998) A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J Phys Chem A* 102:7314-7323. doi:10.1021/jp981794v
15. Maelen JF, Cabeza JA (2016) A topological analysis of the bonding in [M₂(CO)₁₀] and [M₃(μ-H)₃(CO)₁₂] complexes (M = Mn, Tc, Re). *Theor Chem Acc* 135:1-11. doi:10.1007/s00214-016-1821-0
16. Bianchi R, Gervasio G, Marabello D (2000) Experimental Electron Density Analysis of Mn₂(CO)₁₀: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization. *Inorg Chem* 39:2360-2366. doi:10.1021/ic991316e
17. Blanco MA, Martín Pendás A, Francisco E (2005) Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *J Chem Theory Comput* 1:1096-1109. doi:10.1021/ct0501093
18. Pendás AM, Blanco MA, Francisco E (2007) Chemical fragments in real space: Definitions, properties, and energetic decompositions. *J Comput Chem* 28:161-184. doi:10.1002/jcc.20469
19. Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2006) A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules. *J Chem Theory Comput* 2:90-102. doi:10.1021/ct0502209
20. Gillet N, Chaudret R, Contreras-García J et al (2012) Coupling Quantum Interpretative Techniques: Another Look at Chemical Mechanisms in Organic Reactions. *J Chem Theory Comput* 8:3993-3997. doi:10.1021/ct300234g

21. Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S et al (2011) NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput* 7:625-632. doi:10.1021/ct100641a
22. Johnson ER, Keinan S, Mori-Sánchez P et al (2010) Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* 132:6498-6506. doi:10.1021/ja100936w
23. Ziegler T, Rauk A On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoretica chimica acta* 46:1-10. doi:10.1007/bf00551648
24. Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J Chem Theory Comput* 5:962-975. doi:10.1021/ct800503d
25. Mitoraj M, Michalak A (2007) Natural orbitales for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *J Mol Model* 13:347-355. doi:10.1007/s00894-006-0149-4
26. Mitoraj MP, Parafiniuk M, Srebro M et al (2011) Applications of the ETS-NOCV method in descriptions of chemical reactions. *J Mol Model* 17:2337-2352. doi:10.1007/s00894-011-1023-6
27. Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and β -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV). *Organometallics* 28:3727-3733. doi:10.1021/om900203m
28. Mitoraj MP, Michalak A (2012) Theoretical description of halogen bonding – an insight based on the natural orbitales for chemical valence combined with the extended-transition-state method (ETS-NOCV). *J Mol Model* 19:4681-4688. doi:10.1007/s00894-012-1474-4
29. Dyduch K, Mitoraj MP, Michalak A (2012) ETS-NOCV description of σ -hole bonding. *J Mol Model* 19:2747-2758. doi:10.1007/s00894-012-1591-0
30. Kan Y-H (2009) Covalent or not? Energy decomposition analysis of metal–metal bonding in alkaline-Earth dimetallocene complexes. *J Mol Struct Theochem* 894:88-92. doi:10.1016/j.theochem.2008.10.004
31. Pandey KK (2007) Structure and energy decomposition analysis of metal–metal bonding in [PhM–MPh] and [ClM–MCl] ($M = Zn, Cd, Hg$). *J Mol Struct Theochem* 823:59-64. doi:10.1016/j.theochem.2007.08.013

32. Pandey KK (2007) Energy analysis of metal–metal bonding in [RM–MR] (M = Zn, Cd, Hg; R = CH₃, SiH₃, GeH₃, C₅H₅, C₅Me₅). *J Organomet Chem* 692:1058-1063. doi:10.1016/j.jorganchem.2006.10.067
33. Kan Y (2007) The nature of metal–metal bond of the dimetallocene complexes [M₂(η⁵-C₅R₅)₂] (M = Zn, Cd, Hg; R = H, Me): An energy decomposition analysis. *J Mol Struct Theochem* 805:127-132. doi:10.1016/j.theochem.2006.11.007
34. Mitoraj M, Michalak A (2007) Donor–Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence. *Organometallics* 26:6576-6580. doi:10.1021/om700754n
35. Mitoraj M, Michalak A (2008) Applications of natural orbitales for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules. *J Mol Model* 14:681-687. doi:10.1007/s00894-008-0276-1
36. Mitoraj MP, Kurczab R, Boczar M et al (2010) Theoretical description of hydrogen bonding in oxalic acid dimer and trimer based on the combined extended-transition-state energy decomposition analysis and natural orbitales for chemical valence (ETS-NOCV). *J Mol Model* 16:1789-1795. doi:10.1007/s00894-010-0740-6
37. Mitoraj MP (2011) Bonding in Ammonia Borane: An Analysis Based on the Natural Orbitals for Chemical Valence and the Extended Transition State Method (ETS-NOCV). *J Phys Chem A* 115:14708-14716. doi:10.1021/jp209712s
38. (a) ADF2014.07, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com> (b) Guerra CF, Snijders J G, te Velde G, Baerends E J (1998) Towards an order-N DFT method, *Theor Chem Acc* 99:391 (c) te Velde G, Bickelhaupt FM, van Gisbergen SJA, Guerra CF, Baerends E J, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *Jour Comput Chem* 22:931.
39. Becke AD (1986) Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation. *Phys Rev A* 33:2786-2788.
40. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098-3100.
41. Grimme S (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 27:1787-1799. doi:10.1002/jcc.20495.
42. Velde G te, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Guerra CF van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931-967. doi:10.1002/jcc.1056.

43. Chang C, Pelissier M, Durand P (1986) Regular 2-component pauli-like effective-hamiltonians in dirac theory. *Phys Scr* 34:394-404. doi:10.1088/0031-8949/34/5/007.
44. Van Lenthe E, Baerends EJ (2003) Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118. *J Comput Chem* 24:1142-1156. doi:10.1002/jcc.10255
45. Gorelsky SI (2010) AOMix Program for Molecular Orbital Analysis, University of Ottawa.
46. ADF-GUI, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
47. Ziegler T, Rauk A (1979) Theoretical-study of the ethylene-metal bond in complexes between Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Pt⁰, or Pt²⁺ and ethylene, based on the hartree-fock-slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1558-1565. doi:10.1021/ic50196a034.
48. Nalewajski RF, Formosinho SJ, Varandas AJC, Mrozek J (1994) Quantum mechanical valence study of a bond-breaking–bond-forming process in triatomic systems. *Int J Quantum Chem* 52:1153-1176. doi:10.1002/qua.560520504.
49. Nalewajski RF, Mrozek J (1994) Modified valence indices from the two-particle density matrix. *Int J Quantum Chem* 51:187-200. doi:10.1002/qua.560510403.
50. Nalewajski RF, Mrozek J (1996) Hartree-Fock difference approach to chemical valence: Three-electron indices in UHF approximation. *Int J Quantum Chem* 57:377-389. doi:10.1002/(sici)1097-461x.
51. Nalewajski RF, Mrozek J, Mazur G (1996) Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach. *Can J Chem* 74:1121-1130. doi:doi:10.1139/v96-126.
52. Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A (1997) Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitales. *Int J Quantum Chem* 61:589-601. doi:10.1002/(sici)1097-461x.
53. Michalak A, DeKock RL, Ziegler T (2008) Bond Multiplicity in Transition-Metal Complexes: Applications of Two-Electron Valence Indices. *J Phys Chem A* 112:7256-7263. doi:10.1021/jp800139g.
54. Nalewajski RF, Michalak A (1998) Exploring Bonding Patterns of Molecular Systems Using Quantum Mechanical Bond Multiplicities. *Pol J Chem* 72:1779–1791.
55. Michalak A, Mitoraj M, Ziegler T (2008) Bond Orbitals from Chemical Valence Theory. *J Phys Chem A* 112:1933-1939. doi:10.1021/jp075460u.
56. Broclawik E, Załucka J, Kozyra P et al (2011) Formaldehyde activation by Cu(I) and Ag(I) sites in ZSM-5: ETS-NOCV analysis of charge transfer processes. *Catal Today* 169:45-51. doi:10.1016/j.cattod.2010.08.020.

57. Xu B, Li Q-S, Xie Y et al (2008) Binuclear manganese and rhenium carbonyls M₂(CO)_n (n = 10, 9, 8, 7): comparison of first row and third row transition metal carbonyl structures. Dalton Trans:2495-2502. doi:10.1039/b715211f.
58. Gapotchenko NI, Struchkov YT, Alekseev NV et al Electron-diffraction investigation of the structure of the dirhenium decacarbonyl molecule in the gas phase. J Struct Chem 14:383-387. doi:10.1007/bf00746985.

Conclusion générale

L'étude de la nature de la liaison chimique constitue l'essence de la chimie et de la diversité de notre univers. Sans celle-ci notre univers serait que des atomes d'un peu plus d'une centaine d'éléments. Depuis les années 1890, les chimistes ont tenté de comprendre la structure et le mode de liaison qui dominent dans les molécules en particulier dans les métaux carbonyles de transition et clusters. Mais ce qui les a intensément intriguée est l'existence de la liaison métal-métal dans les complexes organométalliques, spécialement après la synthèse des composés dinucléaires $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthétisées par *Dahl et al.* En 1957 et leur congénère $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ par *D. Wallach* en 1962. Depuis ce temps, beaucoup de tentatives ont été essayées pour étudier la nature de cette curieuse liaison métal-métal en commençant par des calculs EHT *Extended Hückel Calculations*, EDA *Energy Decomposition Analysis* (EDA) et ETS *Extended Transition State* ainsi que d'autre approches quantiques, ceci sans pouvoir trancher de quelle nature est cette liaison métal-métal. Dans cet étude nous avons dû utiliser ETS et EDA combiné avec NOCV *Natural Orbital Chemical Valence* pour évaluer le caractère des interactions métal-métal dans les complexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$.

Au terme de cette étude nous rappelons ses principaux résultats. Les géométries optimisées et calculées à différents niveaux de la théorie BP86, BLYP, BLYPD et BP86D ont révélé que cette dernière méthode BP86D a conduit à des structures en meilleur accord avec les données expérimentales DRX. L'étude a montré que les interactions métal-métal dans les complexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ sont dominées par le caractère covalent. Les résultats de l'ETS-NOCV ont montré que les liaisons métal-métal dans les complexes $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ (M = Mn, Re, Tc) sont dominées par le caractère covalent avec 60.5% pour le système $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, présentant un caractère covalent métal-métal le plus prédominant entre ses congénères, 54.1% pour $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ et 52.0% pour $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$.

Résumés

Résumé

La liaison métal-métal dans les complexes organométalliques a été étudiée de façon intense depuis les années cinquante du siècle dernier. Ceci dû principalement à l'importance de cette interaction métal-métal en biologie et en synthèse chimique ce qui fait que la nature de ces interactions est encore sous une intense investigation. La nature de la liaison métal-métal dans les complexes dinucléaires decarboxyles $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re, Tc$) a été étudiée pour la première fois en utilisant l'approche de l'orbitale naturelle de la valence chimique (NOCV) combinée avec l'état de transition étendu (ETS) pour l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA). Les géométries ont été optimisées avec différentes fonctionnelles DFT BP86, BLYP, BLYPD et BP86D, cette dernière méthode à savoir BP86D, donne la meilleure concordance avec les mesures expérimentales DRX. Les résultats ETS-NOCV/BP86D/TZP ont révélé que le caractère covalent de la liaison métal-métal est de 60,5%, 54,1% et 52,0% pour Mn-Mn, Re-Re et Tc-Tc, respectivement.

Abstract

Metal–metal bond in organometallic complexes have been investigated intensively since the fifties of the last century. Despite of the importance of such metal-metal interaction in biology and synthesis, the nature of these interactions still misunderstood and under investigation. The nature of the chemical metal-metal bonding in $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re, Tc$) dinuclear decacarbonyls complexes was investigated for the first time using the natural orbital chemical valence (NOCV) approach combined with the extended transition state (ETS) for energy decomposition analysis (EDA). The optimized geometries carried out at different levels of theory BP86, BLYP, BLYPD and BP86D, showed that the latter method, i.e., BP86D, led to the best agreement with X-ray experimental measurements. The ETS-NOCV/BP86D/TZP results revealed that the metal-metal interactions are mainly covalent with a contribution of 60.5%, 54.1% and 52.0% for Mn–Mn, Re–Re and Tc–Tc, respectively.

ملخص

الرابعة معدن معدن كانت محل بحث كثيف منذ خمسينات القرن الماضي. على الرغم من أهمية مثل هذه الرابطة المعدنية معدنية في علم الأحياء والكيمياء، فإن طبيعة هذه الرابطة ما زالت لم تفهم تمام الفهم وهي قيد الدراسة الى يومنا هذا. تمت دراسة طبيعة الرابطة المعدنية المعدنية في $M_2(CO)_{10}(M = Mn, Re, Tc)$ في المعقدات decacarbonyls dinuclear لأول مرة باستخدام (NOCV) جنباً إلى جنب مع (ETS) و (EDA). أظهرت الأشكال الهندسية المثلى على مستويات مختلفة من النظرية BP86 و BLYP و BLYPD و BP86D أن الطريقة الأخيرة، أي BP86D ، أدت إلى أفضل توافق مع القياسات التجريبية للأشعة السينية. كشفت نتائج ETS-NOCV/BP86D/TZP أن المساهمة التساهمية المحسوبة في رابطة المعدن-المعدن هي 60.5% ، 54.1% و 52.0% لـ Mn-Mn ، Re-Re ، و Tc-Tc ، على التوالي.

Annexe



Electronic structure and bonding of the dinuclear metal $M_2(CO)_{10}$ decacarbonyls: applications of natural orbitals for chemical valence

Rafik Menacer^{1,2} · Abdelghani May³ · Lotfi Belkhiri⁴ · Abdelhamid Mousser¹

Received: 15 August 2017 / Accepted: 6 November 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2017

Abstract

The nature of the chemical metal–metal bond in $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re, Tc$) dinuclear decacarbonyls complexes was investigated for the first time using the natural orbital chemical valence (NOCV) approach combined with the extended transition state (ETS) for energy decomposition analysis (EDA). The optimized geometries carried out at different levels of theory BP86, BLYP, BLYPD and BP86D, showed that the latter method, i.e., BP86D, led to the best agreement with X-ray experimental measurements. The BP86D/TZP results revealed that the computed covalent contribution to the metal–metal bond are 60.5%, 54.1% and 52.0% for Mn–Mn, Re–Re and Tc–Tc, respectively. The computed total interaction energies resulting from attractive terms (ΔE_{orb} and ΔE_{cles}), correspond well to experimental predictions, based on bond lengths and energy interaction analysis for the studied complexes.

Keywords Bimetallic complexes · Metal–metal bond · DFT · NOCV · Covalence

Introduction

The nature of the chemical metal–metal bond in organometallic complexes has been the subject of intense research since the landmark discoveries decades ago, including the $Mn_2(CO)_{10}$ and $Re_2(CO)_{10}$ dinuclear structures synthesized by Dahl et al. in 1957 [1] and the $Tc_2(CO)_{10}$ congener by D. Wallach in 1962 [2]. Recently, investigations into molecular compounds that feature direct metal–metal bonds have gained a prominent position in organometallic chemistry and transition-metal

clusters. This is mainly because of their importance in covalent interactions, including aurophilicity, argentophilicity, metal string molecules, bond valence, and metal-based infinite chains and networks [3–12]. Moreover, metal–metal bonded systems are increasingly finding applications in fields as diverse as molecular electronics [9], organometallic catalysis [10, 11] and even in enzyme-mediated transformations [12].

Quantum chemical methods, starting with extended Hückel molecular orbital extended Hückel theory (MO EHT) calculations [13] were used early on to describe the nature of the chemical metal–metal bond in these dinuclear metal decacarbonyls. Lately, density functional theory (DFT) was very helpful in recent decades to elucidate the electronic and structural properties of such complexes containing metal–metal bonds, including interaction-energy partitioning schemes [14–17]. Within the DFT method, numerous approaches and concepts were applied in a description of donor–acceptor properties and chemical bonds, such as the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [18–22], the interacting quantum atoms (IQA) with energy decomposition analysis (EDA) [23–25], the non-covalent interactions (NCI) method [26–28] and the extended transition state (ETS) for energy decomposition scheme [29, 30].

The interesting natural orbitals for chemical valence (NOCV) approach was first introduced in 2007 [31], and aimed at a more compact description of bonding in terms of only a few and localized orbitals in the bond region.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-017-3523-5>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Lotfi Belkhiri
lotfi.belkhiri@umc.edu.dz

¹ Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires LPACMOB, Département de Chimie, Université Frères Mentouri, 25017 Constantine, Algeria

² Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC, BP 384, Zone Industrielle, Bou-ismail, Tipaza RP 42004, Algeria

³ Département de Chimie, Université Frères Mentouri, Route de Ain El Bey, 25017 Constantine, Algeria

⁴ URCEMMS, Département de Chimie, Université Frères Mentouri, Route de Ain El Bey, 25017 Constantine, Algeria

Furthermore, the NOCV approach, coupled to ETS for energy decomposition scheme, was used successfully to describe the nature of chemical bonding and reaction [32–37]. Indeed, this ETS-NOCV recipe has since proved to be a powerful tool in analyzing quantitatively the chemical bonding, allowing contributions to the deformation electronic density originating from different σ , π or δ components of the bond to be extracted: the ETS-NOCV method allows the various types of chemical bonds to be determined, including donor-acceptor related to the Dewar-Chatt-Duncanson model [30–32, 38–40], covalent [41], intra-molecular agostic interactions [30, 33] and inter-molecular hydrogen bonding [42, 43].

Thus, the ETS-NOCV method can be used successfully as an analysis' tool for assessing the electronic structure of transition metal complexes involving a direct metal–metal bond.

Consequently, the main purpose of the present study is to apply the ETS-NOCV approach in a description of metal–metal bonding in transition metal (TM). The example set of TM complexes discussed here comprises the decacarbonyl $[M_2(CO)_{10}]$ ($M = Mn, Re, Tc$) complexes. The metal–metal bonding interactions in the considered systems were investigated for the first time by means of the ETS method for EDA combined with NOCV.

Materials and methods

Theory and computational details

All geometry optimizations were carried out using the DFT method with the Amsterdam density functional (ADF) 2014.07 software package [44–46]. The GGA functional BP86 [47, 48], BP86D [49], as well as BLYP [50] and BLYPD [51], were used to generate expanded molecular orbitals (MOs) in a large uncontracted set of Slater type orbitals (STOs) with triple- ζ quality augmented with one p function for all atoms. The frozen core approximation was applied for orbitals up to 1 s for carbon and oxygen, 3p for manganese, 4p for Technetium and 4f for Rhenium. Relativistic effects for Mn, Tc and Re metals were included at the scalar relativistic level within the ZORA approximations as implemented in the ADF program [52]. Compositions of molecular orbitals and overlap populations between molecular fragments were calculated using AOMix [53]. Molecular orbital plots were generated using the ADFGUI program [54].

As mentioned above, the ETS-NOCV-based approach allowed the separation of deformation density contributions originating from different components of σ , π and δ bonds, which provides the corresponding charge-flow and energy estimations. The bonding interactions between the two monomeric fragments $M(CO)_5$, were analyzed by means of the ETS method for EDA combined with NOCV [55].

In this method, the total bonding energy (ΔE) is defined as the sum of two terms:

$$\Delta E = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} \quad (1)$$

The first is the preparation energy (ΔE_{prep}), which is needed to change non-interacting fragments to the form they take in the complex. The second transduces the interaction energy (ΔE_{int}) between the fragments, which is further decomposed into three chemically meaningful components:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{pauli} + \Delta E_{els} + \Delta E_{orb} \quad (2)$$

ΔE_{pauli} gives the repulsive four-electron interactions between occupied orbitals, ΔE_{els} refers to the classical electrostatic interaction between the fragments as they are brought to their positions in the final complex, and, finally, the ΔE_{orb} term represents the stabilizing interactions between the occupied MOs on one fragment with the unoccupied MOs of the other fragment. It is noteworthy that the last term i.e., ΔE_{orb} includes also the mixing of occupied and virtual orbitals within the same fragment (inner-fragment polarization).

The NOCV ψ_i have been derived from the Nalewajski-Mrozek valence theory [56–62] as eigenvectors of the deformation density matrix on the basis of the fragment orbitals.

$$\Delta \rho \psi_i = \nu_i \psi_i \quad (3)$$

Therefore, the deformation density $\Delta \rho$ can be expressed in the NOCV representation as a sum of pairs of complementary eigenvectors (ψ_{-k}, ψ_{+k}) corresponding to eigenvalues $-\nu_k$ and $+\nu_k$ with the same absolute value but opposite signs [31, 51, 63, 64]:

$$\begin{aligned} \Delta \rho(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^{M/2} \nu_k \left[-\psi_{-k}^2(\vec{r}) + \psi_{+k}^2(\vec{r}) \right] \\ &= \sum_{k=1}^{M/2} \Delta \rho_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4)$$

Where the sum is over all the occupied and virtual MOs on the two fragments and the eigenvalue ν_k represents the number of electrons transferred from the 'antibonding' ψ_{-k} orbitals to the 'bonding' ψ_{+k} ones during the bond formation.

In the combined ETS-NOCV scheme [30, 33], the orbital interaction term (ΔE_{orb}) is expressed in terms of NOCV eigenvalues (ν_i) as:

$$\Delta E_{orb} = \sum_k \Delta E_{orb}^k \sum_{k=1}^{M/2} \nu_k \left[T_{k,k}^{TS} - T_{-k,-k}^{TS} \right] \quad (5)$$

Here, $T_{-k,-k}^{TS}$ and $T_{k,k}^{TS}$ are diagonal transition-state Kohn-Sham matrix elements corresponding to NOCVs with eigenvalues ν_k and ν_{-k} . The above components E_{orb}^k provide energetic estimation of $\Delta \rho_k$, thus, they characterize the

importance of a particular electron flow channel for the bonding between the considered molecular fragments [13].

Results and discussion

Electronic structures calculations

The DFT/BP86D optimized geometry of the $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$) complex is depicted in Fig. 1. The calculated DFT/BP86D metal–metal and metal–ligand bond distances, and the relative available X-ray data are reported in Table 1.

As expected, almost all the computed geometrical parameters for the considered dinuclear $M_2(CO)_{10}$ systems in the gas-phase were systematically longer than those observed due to the omitted packing-crystal forces. Indeed, comparison of the computed Mn–Mn, Tc–Tc and Re–Re bond lengths with the X-ray data, reveals that the discrepancy is only 1.3 pm, 3.4 pm and 5.6 pm, respectively, for the BP86D method and 6.7 pm, 9.6 pm and 12.2 pm for the BP86 method, whereas the corresponding BLYP- and BLYPD-computed metal–metal bond lengths are overestimated by 9.8–22 pm compared to the X-ray measurements.

It appears that the BP86D method led to the most reliable results relative to experimental data. In addition, the calculated metal–CO bond distances at the BP86D level were in good agreement with experimental values. Therefore, the following discussion of geometrical and electronic properties will focus mainly on the BP86D/TZP method.

In order to gain more insight into the metal–metal interaction in these complexes, fragment MO composition of M_1 , M_2 and $(CO)_{10}$ moieties were carried out using BP86D/TZP calculations in an attempt to examine the Kohn-Sham MOs of the

Table 1 Computed BP86D/TZP and available X-ray bond distances (pm) for the $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Tc, Re$) complexes

Bond (pm)	Method	$Mn_2(CO)_{10}$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Re_2(CO)_{10}$
M–M	X-ray	292 [13]	302.8 [65]	304 [66]
	BP86	298.7	312.4	316.2
	BLYP	311.2	323.9	326
	BP86D	293.3	306.2	309.6
	BLYPD	301.8	314.3	316
M–CO _{eq}	X-ray	183 [13]	199.7 [65]–2.00 [13]	200 [13]
	BP86	187.1	201.6	201
	BLYP	189.8	204	196.7
	BP86D	186.9	201	201
	BLYPD	189.4	201.3	202.6
M–CO _{ax}	X-ray	179 [13]	190 [13]–194.6 [65]	190 [13]
	BP86	181.9	195.9	201
	BLYP	184.5	198.2	202.8
	BP86D	182.2	196.5	195.7
	BLYPD	185.1	196.4	197.5

$M_2(CO)_{10}$ complexes. Their nature and composition for $Mn_2(CO)_{10}$ complex, with orbital overlap population between the two interacting Mn_1 and Mn_2 metals, are reported in Table 2. The results of both Tc₂ and Re₂ binuclear carbonyl congeners are reported in the supplementary information. In the Mn_2 system, the MOs relevant to the Mn–Mn bonding interactions are shown in Fig. 2.

We remind the reader that the overlap population is a very useful tool with which to predict qualitatively the nature of interactions between two orbitals, groups or atoms. Positive and negative values indicate bonding and anti-bonding

Fig. 1 Density functional theory (DFT) molecular structure of $M_2(CO)_{10}$

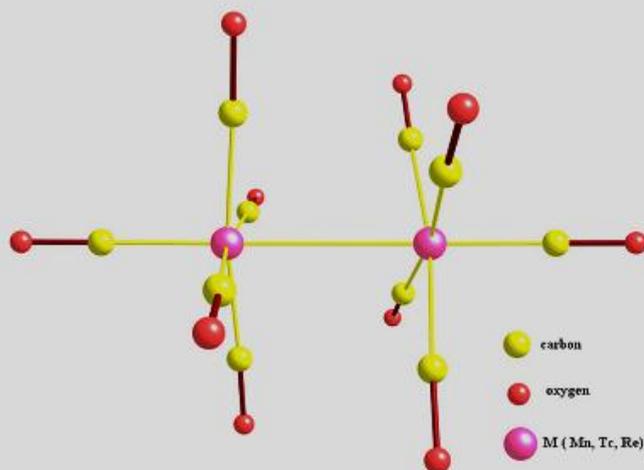


Table 2 The fragment molecular orbital (MO) composition of Mn₁, Mn₂ and (CO)₁₀. LUMO Lowest unoccupied molecular orbital, HOMO highest occupied molecular orbital

MO	Energy (eV)	MO composition % {Mn ₁ /Mn ₂ /(CO) ₁₀ }	Overlap population Mn ₁ -Mn ₂
LUMO	-3.49	24.1/24.1/50.2	-0.244
HOMO	-6.49	28.7/28.7/42.5	0.061
HOMO-1,2	-6.69	36.4/36.4/27.2	-0.016
HOMO-3,4	-7.15	33.1/33.1/33.7	0.018
HOMO-5	-7.35	61.4/73.6/34.8	0.00
HOMO-6	-7.36	3.6/61.4/34.6	0.00

interactions, respectively, and zero value for nonbonding interactions.

The Mn₂(CO)₁₀ MOs composition data reported in Table 2, and their shapes depicted in Fig. 2, show that HOMO-5 and HOMO-6 are δ metal-metal nonbonding interaction, whereas the π bonding character of HOMO-3 and HOMO-4 are canceled

Table 3 Extended transition-state energy decomposition bond analysis and natural orbitals for chemical valence (ETS-NOCV) interaction analysis (kcal mol⁻¹) results for M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Tc, Re). Values in parentheses give the percentage contribution to the total ΔE_{int} attractive interaction

Term	Mn ₂ (CO) ₁₀	Tc ₂ (CO) ₁₀	Re ₂ (CO) ₁₀
ΔE _{Paul}	48.19	61.79	63.5
ΔE _{cta}	-31.18 (39.5%)	-48.72 (48.0%)	-49.49 (45.9%)
ΔE _{orb}	-47.78 (60.5%)	-52.75 (52.0%)	-58.3 (54.1%)
ΔE _{int}	-30.77	-39.68	-44.29

out by their corresponding π* antibonding HOMO-1, HOMO-2. These results signify that the π and δ components do not contribute significantly to the metal-metal bond. We conclude that the Mn-Mn bonding is mainly of the σ interaction type transcuded by the HOMO with a formal Mn-Mn single bond. Indeed, the HOMO is a σ orbital derived from the symmetric combination of the P_z and d_{z²} metallic orbitals.

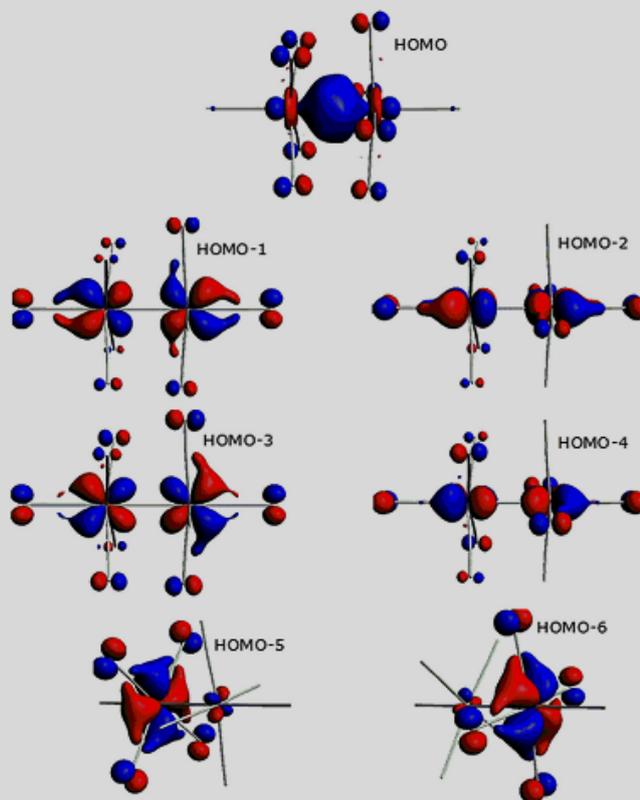
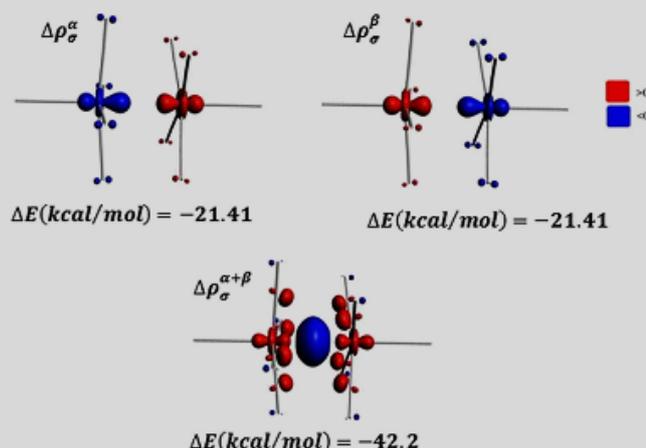
Fig. 2 DFT Kohn-Sham molecular orbital (MO) representation of the Mn₂(CO)₁₀ frontier MOs

Fig. 3 Natural orbitals for chemical valence (NOCV) pairs contours in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



The corresponding results for the Tc_2 and Re_2 dinuclear complexes are reported in Tables S1 and S2 (see supplementary information), and show clearly that the order, nature and overlap population of the frontier orbitals (HOMO-6 to HOMO) are nearly the same as those of the corresponding Mn_2 congener, which means that they have the same metal–metal interaction nature.

To obtain a more clear cut-vision of the metal–metal interactions, single-point calculations based on the BP86D-optimized structures with a relativistic all-electron TZP basis set were performed, using the combined ETS-NOCV approach. In our analysis, each molecule is divided into two $\text{M}(\text{CO})_5$ fragments. Consequently, energy decomposition results obtained using the ETS-NOCV approach are reported in Table 3. The natural orbitals with the largest contribution to the metal–metal bond and the corresponding contributions to the deformation density $\Delta\rho$ are presented in Fig. 3.

As shown in Table 3, it appears that the total interaction energies are dominated by the orbital component (ΔE_{orb}), which highlights the dominant covalent character in metal–metal interactions in these species. It is noteworthy that the ditechneium $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ complex, shows the lowest degree of covalent bonding and the highest electrostatic term comparing to the other binuclear systems ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$). Furthermore, these results show that the $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ system reveals to be the most covalent system with the highest orbital term (ΔE_{orb}) contribution (60.5%) and the lowest electrostatic (ionic) term (39.5%). Moreover, the results in Table 3 show a decreasing of the covalent metal–metal character with the order $\text{Mn} > \text{Re} > \text{Tc}$ and an increasing electrostatic character in opposite way $\text{Mn} < \text{Re} < \text{Tc}$.

Figure 3 shows the contours of the most important $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ NOCV pairs and corresponding deformation density ($\Delta\rho_\sigma^\alpha$, $\Delta\rho_\sigma^\beta$ and $\Delta\rho_\sigma^{\alpha+\beta}$) with the orbital interaction

energy (ΔE) of eigenvalues higher than zero ($|v| > 0.1$). More interestingly, this figure shows clearly that, in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ species, there is one pair of complementary α and β orbitals NOCV and one natural of major σ -character with energy contribution significantly higher ($\Delta E = -42.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) for the orbital ΔE_{orb} term (Table 3). This latter natural orbital exhibiting σ -character is clearly represented by an outflow of electrons from the occupied P_z and d_{z^2} orbitals and accumulation of electron density in the metal–metal bonding regions. Conversely, the deformation densities, $\Delta\rho_\sigma^\alpha$ and $\Delta\rho_\sigma^\beta$, indicate the charge flow of α and β electrons in the σ -type orbital of one fragment to the other. The values resulting from ETS-NOCV analysis is fully consistent with the above Kohn-Sham MO analysis, which suggests a formal σ metal–metal single bond, with no π or δ components.

Conclusions

In this work, a computational DFT study combining the ETS for EDA and NOCV approaches was carried out to investigate the metal–metal bonding nature in $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Tc}$) complexes. The optimized geometries computed at different BP86, BLYP, BLYPD and BP86D levels of theory revealed that the latter method led to structures in better agreement with experimental X-ray data. The results showed that the metal–metal bond $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Tc}$) complexes are dominated by the covalent character with the Mn_2 system, exhibiting the most metal–metal covalent bond, mainly of σ character. The ETS results showed that the two attractive terms: orbital ΔE_{orb} and electrostatic ΔE_{es} decrease and increase, respectively, in the following trends: $\text{Mn} > \text{Re} > \text{Tc}$ vs. and $\text{Mn} < \text{Re} < \text{Tc}$, respectively.

Acknowledgments The authors are grateful to Pr. Agustí Lledós, Pr. Gregori Ujaque, Dr. Manuel A. Ortuno, and all the members of their group for their valuable help during the internship at the Autonomous University of Barcelona, and to Kaouther Boudjemaa for her technical assistance. The financial support of the Mentouri University of Constantine is also acknowledged.

References

- Dahl LF, Ishishi E, Rundle RE (1957) Polynuclear metal carbonyls. I. Structures of $Mn_2(CO)_{10}$ and $Re_2(CO)_{10}$. *J Chem Phys* 26: 1750–1751. <https://doi.org/10.1063/1.1743615>
- Wallach D (1962) Unit cell and space group of technetium carbonyl, $Tc_2(CO)_{10}$. *Acta Crystallogr* 15:1058. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62002789>
- Nguyen T, Sutton AD, Brynda M et al (2005) Synthesis of a stable compound with fivefold bonding between two chromium(I) centers. *Science* 310:844–847. <https://doi.org/10.1126/science.1116789>
- Hsu C-W, Yu J-SK, Yen C-H et al (2008) Quintuply-bonded dichromium(I) complexes featuring metal–metal bond lengths of 1.74 Å. *Angew Chem* 120:10081–10084. <https://doi.org/10.1002/ange.200803859>
- Kreisel KA, Yap GPA, Dmitrenko O et al (2007) The shortest metal–metal bond yet: molecular and electronic structure of a dinuclear chromium diazadiene complex. *J Am Chem Soc* 129:14162–14163. <https://doi.org/10.1021/ja076356t>
- Wagner FR, Noor A, Kempe R (2009) Ultrashort metal–metal distances and extreme bond orders. *Nat Chem* 1:529–536. <https://doi.org/10.1038/nchem.359>
- Ghoulami A, Ashrafi AR (2008) Symmetry of dimanganese decacarbonyl with D_{4d} point group. *Indian J Chem A* 47:225
- Li WK, Zhou GD, Mak T (2008) Metal–metal bonds and transition-metal clusters. In: Li WK, Zhou GD, Mak T (eds) *Advanced structural inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford.
- Georgiev VP, Mohan PJ, DeBrincat D, McGrady JE (2013). *Coord Chem Rev* 257:290
- Doyle MP, Duffy R, Ratnikov M, Zhou L (2010). *Chem Rev* 110: 704
- Davies HML, Denton JR (2009). *Chem Soc Rev* 38:3061
- Kampa M, Pandelia ME, Lubitz W, van Gestel M, Neese F (2013). *J Am Chem Soc* 135:3915
- Missner K, Korol'kov DV (1972) Electronic structure of the binuclear carbonyls $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, and $Re_2(CO)_{10}$. *J Struct Chem* 13:639–647. <https://doi.org/10.1007/bf00739507>
- Cotton FA, Murillo CA, Walton RA (2005) *Multiple bonds between metal atoms*. Springer, New York
- Liddle ST (2015) *Molecular metal–metal bonds: compounds, synthesis, properties*. 1st edn. Wiley-VCH, Weinheim
- Schultz NE, Zhao Y, Truhlar DG (2005) Density functionals for inorganometallic and organometallic chemistry. *J Phys Chem A* 109:11127–11143. <https://doi.org/10.1021/jp0539223>
- Cukrowski I, de Lange JH, Mitoraj M (2014) Physical nature of interactions in ZnII complexes with 2,2'-Bipyridyl: quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), interacting quantum atoms (IQA), noncovalent interactions (NCI), and extended transition state coupled with natural orbitals for chemical valence (ETS-NOCV) comparative studies. *J Phys Chem A* 118:623–637. <https://doi.org/10.1021/jp410744x>
- Bader RF (1990) *Atoms in molecules: a quantum theory*, vol 22, international series of monographs on chemistry. Oxford Science, Oxford
- Bader RFW, MacDougall PJ, Lau CDH (1984) Bonded and non-bonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *J Am Chem Soc* 106:1594–1605. <https://doi.org/10.1021/ja00318a009>
- Bader RFW (1998) A bond path: a universal indicator of bonded interactions. *J Phys Chem A* 102:7314–7323. <https://doi.org/10.1021/jp981794v>
- Maelen JF, Cabeza JA (2016) A topological analysis of the bonding in $[M_2(CO)_{10}]$ and $[M_3(\mu-H)_3(CO)_{12}]$ complexes (M = Mn, Tc, re). *Theor Chem Accounts* 135:1–11. <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1821-0>
- Bianchi R, Gervasio G, Marabello D (2000) Experimental electron density analysis of $Mn_2(CO)_{10}$: metal–metal and metal–Ligand bond characterization. *Inorg Chem* 39:2360–2366. <https://doi.org/10.1021/ic991316e>
- Blanco MA, Martín Pendás A, Francisco E (2005) Interacting quantum atoms: a correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. *J Chem Theory Comput* 1: 1096–1109. <https://doi.org/10.1021/ct0501093>
- Pendás AM, Blanco MA, Francisco E (2007) Chemical fragments in real space: definitions, properties, and energetic decompositions. *J Comput Chem* 28:161–184. <https://doi.org/10.1002/jcc.20469>
- Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2006) A molecular energy decomposition scheme for atoms in molecules. *J Chem Theory Comput* 2:90–102. <https://doi.org/10.1021/ct0502209>
- Gillet N, Chaudret R, Contreras-García J et al (2012) Coupling quantum interpretative techniques: another look at chemical mechanisms in organic reactions. *J Chem Theory Comput* 8:3993–3997. <https://doi.org/10.1021/ct300234g>
- Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S et al (2011) NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions. *J Chem Theory Comput* 7:625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>
- Johnson ER, Keinan S, Mori-Sánchez P et al (2010) Revealing noncovalent interactions. *J Am Chem Soc* 132:6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
- Ziegler T, Rauk A (1977) On the calculation of bonding energies by the Hartree-Fock Slater method. *Theor Chim Acta* 46:1–10. <https://doi.org/10.1007/bf00551648>
- Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis. *J Chem Theory Comput* 5:962–975. <https://doi.org/10.1021/ct800503d>
- Mitoraj M, Michalak A (2007) Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *J Mol Model* 13:347–355. <https://doi.org/10.1007/s00894-006-0149-4>
- Mitoraj MP, Parafiniuk M, Srebro M et al (2011) Applications of the ETS-NOCV method in descriptions of chemical reactions. *J Mol Model* 17:2337–2352. <https://doi.org/10.1007/s00894-011-1023-6>
- Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) On the nature of the Agostic bond between metal Centers and β -hydrogen atoms in alkyl complexes. An analysis based on the extended transition state method and the natural Orbitals for chemical valence scheme (ETS-NOCV). *Organometallics* 28:3727–3733. <https://doi.org/10.1021/om900203m>
- Mitoraj MP, Michalak A (2012) Theoretical description of halogen bonding—an insight based on the natural orbitals for chemical valence combined with the extended-transition-state method (ETS-NOCV). *J Mol Model* 19:4681–4688. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1474-4>
- Dyduch K, Mitoraj MP, Michalak A (2012) ETS-NOCV description of σ -hole bonding. *J Mol Model* 19:2747–2758. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1591-0>
- Kan Y-H (2009) Covalent or not? Energy decomposition analysis of metal–metal bonding in alkaline-earth dimetallocene complexes. *J*

- Mol Struct THEOCHEM 894:88–92. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.10.004>
37. Pandey KK (2007) Structure and energy decomposition analysis of metal–metal bonding in [PhM–MPh] and [CIM–MCI] (M = Zn, Cd, hg). *J Mol Struct THEOCHEM* 823:59–64. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.08.013>
 38. Pandey KK (2007) Energy analysis of metal–metal bonding in [RM–MR] (M = Zn, Cd, hg; R = CH₃, SiH₃, GeH₃, C₅H₅, C₅Me₅). *J Organomet Chem* 692:1058–1063. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.10.067>
 39. Kan Y (2007) The nature of metal–metal bond of the dimetalloocene complexes [M₂(η⁵-C₅R₅)₂] (M = Zn, Cd, hg; R = H, me): an energy decomposition analysis. *J Mol Struct THEOCHEM* 805:127–132. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.11.007>
 40. Mitoraj M, Michalak A (2007) Donor–acceptor properties of Ligands from the natural orbitals for chemical valence. *Organometallics* 26:6576–6580. <https://doi.org/10.1021/om700754n>
 41. Mitoraj M, Michalak A (2008) Applications of natural orbitals for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules. *J Mol Model* 14:681–687. <https://doi.org/10.1007/s00894-008-0276-1>
 42. Mitoraj MP, Kurczab R, Boczar M et al (2010) Theoretical description of hydrogen bonding in oxalic acid dimer and trimer based on the combined extended-transition-state energy decomposition analysis and natural orbitals for chemical valence (ETS-NOCV). *J Mol Model* 16:1789–1795. <https://doi.org/10.1007/s00894-010-0740-6>
 43. Mitoraj MP (2011) Bonding in ammonia borane: an analysis based on the natural orbitals for chemical valence and the extended transition state method (ETS-NOCV). *J Phys Chem A* 115:14708–14716. <https://doi.org/10.1021/jp209712s>
 44. ADF2014.07, SCM; Theoretical Chemistry. Vrije University, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
 45. Guerra CF, Snijders JG, te Velde G, Baerends EJ (1998) Towards an order-N DFT method. *Theor Chem Accounts* 99:391
 46. te Velde G, Bickelhaupt FM, van Gisbergen SJA, Guerra CF, Baerends EJ, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931
 47. Becke AD (1986) Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation. *Phys Rev A* 33:2786–2788
 48. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100
 49. Grimme S (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 27:1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
 50. te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Guerra CF, van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931–967. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
 51. Chang C, Pelissier M, Durand P (1986) Regular 2-component pauli-like effective-hamiltonians in dirac theory. *Phys Scr* 34:394–404. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/34/5/007>
 52. Van Lenthe E, Baerends EJ (2003) Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118. *J Comput Chem* 24:1142–1156. <https://doi.org/10.1002/jcc.10255>
 53. Gorelsky SI (2010) AOMix program for molecular orbital analysis. University of Ottawa, Canada
 54. ADF-GUI, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
 55. Ziegler T, Rauk A (1979) Theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Pt⁰, or Pt²⁺ and ethylene, based on the hartree-fock-slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1558–1565. <https://doi.org/10.1021/ic50196a034>
 56. Nalewajski RF, Formosinho SJ, Varandas AJC, Mrozek J (1994) Quantum mechanical valence study of a bond-breaking–bond-forming process in triatomic systems. *Int J Quantum Chem* 52:1153–1176. <https://doi.org/10.1002/qua.560520504>
 57. Nalewajski RF, Mrozek J (1994) Modified valence indices from the two-particle density matrix. *Int J Quantum Chem* 51:187–200. <https://doi.org/10.1002/qua.560510403>
 58. Nalewajski RF, Mrozek J (1996) Hartree-Fock difference approach to chemical valence: three-electron indices in UHF approximation. *Int J Quantum Chem* 57:377–389. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-461x](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-461x)
 59. Nalewajski RF, Mrozek J, Mazur G (1996) Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach. *Can J Chem* 74:1121–1130. <https://doi.org/10.1139/v96-126>
 60. Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A (1997) Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitals. *Int J Quantum Chem* 61:589–601. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-461x](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-461x)
 61. Michalak A, DeKock RL, Ziegler T (2008) Bond multiplicity in transition-metal complexes: applications of two-electron valence indices. *J Phys Chem A* 112:7256–7263. <https://doi.org/10.1021/jp800139g>
 62. Nalewajski RF, Michalak A (1998) Exploring bonding patterns of molecular systems using quantum mechanical bond multiplicities. *Pol J Chem* 72:1779–1791
 63. Michalak A, Mitoraj M, Ziegler T (2008) Bond orbitals from chemical valence theory. *J Phys Chem A* 112:1933–1939. <https://doi.org/10.1021/jp075460u>
 64. Broclawik E, Załucka J, Kozyra P et al (2011) Formaldehyde activation by Cu(I) and Ag(I) sites in ZSM-5: ETS-NOCV analysis of charge transfer processes. *Catal Today* 169:45–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.020>
 65. Xu B, Li Q-S, Xie Y et al (2008) Binuclear manganese and rhenium carbonyls M₂(CO)_n (n = 10, 9, 8, 7): comparison of first row and third row transition metal carbonyl structures. *Dalton Trans* 14:2495–2502. <https://doi.org/10.1039/b715211f>
 66. Gapotchenko NI, Struchkov YT, Alekseev NV et al (1973) Electron-diffraction investigation of the structure of the dirhenium decacarbonyl molecule in the gas phase. *J Struct Chem* 14:383–387. doi:<https://doi.org/10.1007/bf00746985>

Références

A. D. Becke, « Density functional calculations of molecular bond energies », *J. Chem. Phys.*, vol. 1986.84, 4524.

ADF-GUI, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

ADF2014.07, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com> (b) Guerra CF, Snijders J G, te Velde G, Baerends E J (1998) Towards an order-N DFT method, *Theor Chem Acc* 99:391 (c) te Velde G, Bickelhaupt FM, van Gisbergen SJA, Guerra CF, Baerends E J, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *Jour Comput Chem* 22:931.

Abegg, R., Die valenz und das periodische system. versuch einer theorie der molekularverbindungen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1904. 39(1): p. 330-380.

Atkins, P.W., *Éléments de chimie physique* 1998: De Boeck Supérieur.

Bader RF. *Atoms in molecules: a quantum theory*, vol 22, International series of monographs on chemistry: Oxford Science, Oxford, 1990.

Bader RFW (1998) A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J Phys Chem A* 102:7314-7323. doi:10.1021/jp981794v

Bader RFW, MacDougall PJ, Lau CDH (1984) Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *J Am Chem Soc* 106:1594-1605. doi:10.1021/ja00318a009

Bader, R.F.W., *Atoms in molecules*. *Accounts of Chemical Research*, 1985. 18(1): p. 9-15.

Becke AD (1986) Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation. *Phys Rev A* 33:2786-2788.

Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098-3100.

Becke, A.D. and K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 1990. 92(9): p. 5397-5403.

Bhatt, V., *Essentials of Coordination Chemistry: A Simplified Approach with 3D Visuals* 2015: Academic Press.

Bianchi R, Gervasio G, Marabello D (2000) Experimental Electron Density Analysis of Mn₂(CO)₁₀: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization. *Inorg Chem* 39:2360-2366. doi:10.1021/ic991316e

Blanco MA, Martín Pendás A, Francisco E (2005) Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *J Chem Theory Comput* 1:1096-1109. doi:10.1021/ct0501093

Broclawik E, Załucka J, Kozyra P et al (2011) Formaldehyde activation by Cu(I) and Ag(I) sites in ZSM-5: ETS-NOCV analysis of charge transfer processes. *Catal Today* 169:45-51. doi:10.1016/j.cattod.2010.08.020.

Chang C, Pelissier M, Durand P (1986) Regular 2-component pauli-like effective-hamiltonians in dirac theory. *Phys Scr* 34:394-404. doi:10.1088/0031-8949/34/5/007.

Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S et al (2011) NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput* 7:625-632. doi:10.1021/ct100641a

Contreras-García, J. and J.M. Recio, On Bonding in Ionic Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(1): p. 257-263.

Cotton FA, Murillo CA, Walton RA. Multiple bonds between metal atoms. Springer Science & Business Media, 2005. (b) Liddle, ST Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties, First Edition (2015) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Coulson, C.A., Self-consistent field for molecular hydrogen. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1938. 34(2): p. 204-212.

Coulson, C.A., *Valence* 1956: Clarendon Press.

Cukrowski I, de Lange JH, Mitoraj M (2014) Physical Nature of Interactions in ZnII Complexes with 2,2'-Bipyridyl: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Interacting Quantum Atoms (IQA), Noncovalent Interactions (NCI), and Extended Transition State Coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence (ETS-NOCV) Comparative Studies. *J Phys Chem A* 118:623-637. doi:10.1021/jp410744x

D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », *Phys. Rev. Lett.*, vol. août 1980, 45, 566–569.

Dahl LF, Ishishi E, Rundle RE (1957) Polynuclear Metal Carbonyls. I. Structures of $Mn_2(CO)_{10}$ and $Re_2(CO)_{10}$. *J Chem Phys* 26:1750-1751. doi:10.1063/1.1743615

Dewar, J. and H.O. Jones, On a New Iron Carbonyl, and on the Action of Light and of Heat on the Iron Carbonyls. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1907. 79(527): p. 66-80.

Dewar, J. and H.O. Jones, The physical and chemical properties of iron carbonyl. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1905. 76(513): p. 558-577.

Dyduch K, Mitoraj MP, Michalak A (2012) ETS-NOCV description of σ -hole bonding. *J Mol Model* 19:2747-2758. doi:10.1007/s00894-012-1591-0

E. Fermi, « Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol , 19276. 602–607.

E.Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, 76 (1926) 361.

Femoni, C., et al., New high-nuclearity Ni–Pt carbonyl clusters: synthesis and X-ray structure of the ordered $[HNi_{24}Pt_{17}(CO)_{46}]^{5-}$ and the substitutionally Ni/Pt disordered $[Ni_{32}Pt_{24}(CO)_{56}]^{6-}$ cluster anions. *Chemical Communications*, 2004(20): p. 2274-2275.

Francisco E, Martín Pendás A, Blanco MA (2006) A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules. *J Chem Theory Comput* 2:90-102. doi:10.1021/ct0502209

Gapotchenko NI, Struchkov YT, Alekseev NV et al Electron-diffraction investigation of the structure of the dirhenium decacarbonyl molecule in the gas phase. *J Struct Chem* 14:383-387. doi:10.1007/bf00746985.

Ghoulami ARA A (2008) Symmetry of dimanganese decacarbonyl with D_{4d} point group. *IJC-A* 47A:225. (b) Li WK, Zhou GD, and Mak T (2008) Metal–Metal Bonds and Transition-Metal Clusters. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*; Oxford Ed., DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199216949.001.0001. ISBN-13: 9780199216949. (c) Georgiev VP, Mohan PJ, DeBrincat D and McGrady JE (2013) *Coord Chem Rev* 257: 290. (d) Doyle MP, Duffy R, Ratnikov M and Zhou L (2010) *Chem Rev* 110:704 (e) Davies HML and Denton JR (2009) *Chem Soc Rev* 38:3061 (f) Kampa M, Pandelia ME, Lubitz W, van Gestel M and Neese F (2013) *J Am Chem Soc* 135:3915.

Gillespie, R.J. and I. Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry*2013: Courier Corporation.

Gillet N, Chaudret R, Contreras-García J et al (2012) Coupling Quantum Interpretative Techniques: Another Look at Chemical Mechanisms in Organic Reactions. *J Chem Theory Comput* 8:3993-3997. doi:10.1021/ct300234g

González-Moraga, G., Cluster chemistry: introduction to the chemistry of transition metal and main group element molecular clusters 2013: Springer Science & Business Media.

Gorelsky SI (2010) AOMix Program for Molecular Orbital Analysis, University of Ottawa.

Griffith, J.S. and L.E. Orgel, Ligand-field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1957. 11(4): p. 381-393.

Grimme S (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 27:1787-1799. doi:10.1002/jcc.20495.

Hall, G.G., The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of molecular orbital theory, in *Advances in quantum chemistry* 1991, Elsevier. p. 1-6.

Heitler, W. and F. London, Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 1927. 44(6-7): p. 455-472.

Hieber, W. and E. Becker, Über Eisentetra-carbonyl und sein chemisches Verhalten (VIII. Mitteil. über Metallcarbonyle). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1930. 63(6): p. 1405-1417.

Hofmann, A., *Physical Chemistry Essentials* 2018: Springer.

Hsu C-W, Yu J-SK, Yen C-H et al (2008) Quintuply-Bonded Dichromium(I) Complexes Featuring Metal–Metal Bond Lengths of 1.74 Å. *Angew Chem* 120:10081-10084. doi:10.1002/ange.200803859

Hückel, E., Theory of free radicals of organic chemistry. *Transactions of the Faraday Society*, 1934. 30(0): p. 40-52.

J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34 (1929) 1293; 38 (1931) 38.

J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », *Phys. Rev. B*, vol. juin 1992 45, 13244–13249.

Jahn, H., Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states II-Spin degeneracy. Proc. R. Soc. Lond. A, 1938. 164(916): p. 117-131.

Jemmis, E.D., M.M. Balakrishnarajan, and P.D. Pancharatna, A Unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Boranes, Metallaboranes, and Metallocenes. Journal of the American Chemical Society, 2001. 123(18): p. 4313-4323.

Jensen, F., Introduction to computational chemistry 2017: John Wiley & Sons.

Job, A. and A. Cassal, Le chrome-carbonyle. Bull. Soc. Chim. Fr, 1927. 41: p. 1041-1046.

Job, A. and J. Rouvillois, Preparation d'un tungstène-carbonyle par l'intermédiaire d'un magnésien. Compt. rend, 1928. 187: p. 564-565.

Johnson ER, Keinan S, Mori-Sánchez P et al (2010) Revealing Noncovalent Interactions. J Am Chem Soc 132:6498-6506. doi:10.1021/ja100936w

Kan Y (2007) The nature of metal–metal bond of the dimetallocene complexes $[M_2(\eta^5-C_5R_5)_2]$ ($M = Zn, Cd, Hg; R = H, Me$): An energy decomposition analysis. J Mol Struct Theochem 805:127-132. doi:10.1016/j.theochem.2006.11.007

Kan Y-H (2009) Covalent or not? Energy decomposition analysis of metal–metal bonding in alkaline-Earth dimetallocene complexes. J Mol Struct Theochem 894:88-92. doi:10.1016/j.theochem.2008.10.004

Kekulé, A., Untersuchungen über aromatische Verbindungen Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen. I. Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1866. 137(2): p. 129-196.

Krause, E. and A. von Grosse, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen 1937: Sändig.

Kreisel KA, Yap GPA, Dmitrenko O et al (2007) The Shortest Metal–Metal Bond Yet: Molecular and Electronic Structure of a Dinuclear Chromium Diazadiene Complex. J Am Chem Soc 129:14162-14163. doi:10.1021/ja076356t

L. H. Thomas, « The Calculation of Atomic Fields », Math. Proc. Camb. Philos. Soc, vol , 1927, 23. 542–548.

Lamb, H.H., et al., Surface-mediated organometallic synthesis: preparation of osmium carbonyl clusters $[\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ and $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ on the basic magnesium oxide surface. *Journal of the American Chemical Society*, 1989. 111(22): p. 8367-8373.

Langmuir, I., TYPES OF VALENCE. *Science*, 1921. 54(1386): p. 59-67.

Lewis, G.N., THE ATOM AND THE MOLECULE. *Journal of the American Chemical Society*, 1916. 38(4): p. 762-785.

Linder, B., *Elementary physical chemistry* 2011: World Scientific.

M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 84 (1927) 457.

Maelen JF, Cabeza JA (2016) A topological analysis of the bonding in $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ and $[\text{M}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ complexes (M = Mn, Tc, Re). *Theor Chem Acc* 135:1-11. doi:10.1007/s00214-016-1821-0

Michalak A, DeKock RL, Ziegler T (2008) Bond Multiplicity in Transition-Metal Complexes: Applications of Two-Electron Valence Indices. *J Phys Chem A* 112:7256-7263. doi:10.1021/jp800139g.

Michalak A, Mitoraj M, Ziegler T (2008) Bond Orbitals from Chemical Valence Theory. *J Phys Chem A* 112:1933-1939. doi:10.1021/jp075460u.

Missner K, Korol'kov DV (1972) Electronic structure of the binuclear carbonyls $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, and $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. *J Struct Chem* 13:639-647. doi:10.1007/bf00739507

Mitoraj M, Michalak A (2007) Donor–Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence. *Organometallics* 26:6576-6580. doi:10.1021/om700754n

Mitoraj M, Michalak A (2007) Natural orbitales for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *J Mol Model* 13:347-355. doi:10.1007/s00894-006-0149-4

Mitoraj M, Michalak A (2008) Applications of natural orbitales for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules. *J Mol Model* 14:681-687. doi:10.1007/s00894-008-0276-1

Mitoraj MP (2011) Bonding in Ammonia Borane: An Analysis Based on the Natural Orbitals for Chemical Valence and the Extended Transition State Method (ETS-NOCV). *J Phys Chem A* 115:14708-14716. doi:10.1021/jp209712s

Mitoraj MP, Kurczab R, Boczar M et al (2010) Theoretical description of hydrogen bonding in oxalic acid dimer and trimer based on the combined extended-transition-state energy decomposition analysis and natural orbitales for chemical valence (ETS-NOCV). *J Mol Model* 16:1789-1795. doi:10.1007/s00894-010-0740-6

Mitoraj MP, Michalak A (2012) Theoretical description of halogen bonding – an insight based on the natural orbitales for chemical valence combined with the extended-transition-state method (ETS-NOCV). *J Mol Model* 19:4681-4688. doi:10.1007/s00894-012-1474-4

Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J Chem Theory Comput* 5:962-975. doi:10.1021/ct800503d

Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and β -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV). *Organometallics* 28:3727-3733. doi:10.1021/om900203m

Mitoraj MP, Parafiniuk M, Srebro M et al (2011) Applications of the ETS-NOCV method in descriptions of chemical reactions. *J Mol Model* 17:2337-2352. doi:10.1007/s00894-011-1023-6

Mond, L. and F. Quincke, LV.—Note on a volatile compound of iron with carbonic oxide. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1891. 59: p. 604-607.

Mond, L., H. Hirtz, and M.D. Cowap, LIV.—some new metallic carbonyls. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1910. 97: p. 798-810.

Mond, L., *The history of my process of nickel extraction*, 1990, Elsevier.

Nalewajski RF, Formosinho SJ, Varandas AJC, Mrozek J (1994) Quantum mechanical valence study of a bond-breaking–bond-forming process in triatomic systems. *Int J Quantum Chem* 52:1153-1176. doi:10.1002/qua.560520504.

Nalewajski RF, Michalak A (1998) Exploring Bonding Patterns of Molecular Systems Using Quantum Mechanical Bond Multiplicities. *Pol J Chem* 72:1779–1791.

Nalewajski RF, Mrozek J (1994) Modified valence indices from the two-particle density matrix. *Int J Quantum Chem* 51:187-200. doi:10.1002/qua.560510403.

Nalewajski RF, Mrozek J (1996) Hartree-Fock difference approach to chemical valence: Three-electron indices in UHF approximation. *Int J Quantum Chem* 57:377-389. doi:10.1002/(sici)1097-461x.

Nalewajski RF, Mrozek J, Mazur G (1996) Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach. *Can J Chem* 74:1121-1130. doi:doi:10.1139/v96-126.

Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A (1997) Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitales. *Int J Quantum Chem* 61:589-601. doi:10.1002/(sici)1097-461x.

Nguyen T, Sutton AD, Brynda M et al (2005) Synthesis of a Stable Compound with Fivefold Bonding Between Two Chromium(I) Centers. *Science* 310:844-847. doi:10.1126/science.1116789

P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B846.

Pandey KK (2007) Energy analysis of metal–metal bonding in [RM–MR] (M = Zn, Cd, Hg; R = CH₃, SiH₃, GeH₃, C₅H₅, C₅Me₅). *J Organomet Chem* 692:1058-1063. doi:10.1016/j.jorganchem.2006.10.067

Pandey KK (2007) Structure and energy decomposition analysis of metal–metal bonding in [PhM–MPh] and [ClM–MCl] (M = Zn, Cd, Hg). *J Mol Struct Theochem* 823:59-64. doi:10.1016/j.theochem.2007.08.013

Pastorczyk, E. and C. Corminboeuf, Perspective: Found in translation: Quantum chemical tools for grasping non-covalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 2017. 146(12): p. 120901.

Pauling, L., THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. II. THE ONE-ELECTRON BOND AND THE THREE-ELECTRON BOND. *Journal of the American Chemical Society*, 1931. 53(9): p. 3225-3237.

Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*. Vol. 260. 1960: Cornell university press Ithaca, NY.

Pendás AM, Blanco MA, Francisco E (2007) Chemical fragments in real space: Definitions, properties, and energetic decompositions. *J Comput Chem* 28:161-184. doi:10.1002/jcc.20469

Roffe, G.W., et al., A synthetic, catalytic and theoretical investigation of an unsymmetrical SCN pincer palladacycle. *Royal Society Open Science*, 2016. 3(4).

Roothaan, C.C.J., New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 1951. 23(2): p. 69.

S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid Correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », *Can. J. Phys*, vol. août 1980, 58, 1200–1211.

Saleh , G., et al., Revealing Non-covalent Interactions in Molecular Crystals through Their Experimental Electron Densities. *Chemistry – A European Journal*, 2012. 18(48): p. 15523-15536.

Schultz NE, Zhao Y, Truhlar DG (2005) Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry. *J Phys Chem A* 109:11127-11143. doi:10.1021/jp0539223

Silvi, B., The Relevance of the ELF Topological Approach to the Lewis, Kossel, and Langmuir Bond Model, in *The Chemical Bond II: 100 Years Old and Getting Stronger*, D.M.P. Mingos, Editor 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 213-247.

Thiele, J., Ein neuer Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1907. 40(1): p. 996-997.

Van Lenthe E, Baerends EJ (2003) Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118. *J Comput Chem* 24:1142-1156. doi:10.1002/jcc.10255

Van Vleck, J., Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 1932. 41(2): p. 208.

Velde G te, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Guerra CF van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931-967. doi:10.1002/jcc.1056.

W. Koch et M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev*, vol. 140, nov 1965. A1133.

Wade, K., The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1971(15): p. 792-793.

Wagner FR, Noor A, Kempe R (2009) Ultrashort metal-metal distances and extreme bond orders. *Nat Chem* 1:529-536. doi:10.1038/nchem.359

Wallach D (1962) Unit cell and space group of technetium carbonyl, $Tc_2(CO)_{10}$. *Acta Crystallographica* 15:1058. doi:doi:10.1107/S0365110X62002789

Werner, A., *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Vol. 8. 1920: F. Vieweg und sohn.

Werner, H., *Landmarks in organo-transition metal chemistry: a personal view* 2008: Springer Science & Business Media.

Xie, Y.-P., et al., High-nuclearity silver (I) chalcogenide clusters: A novel class of supramolecular assembly. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017. 331: p. 54-72.

Xu B, Li Q-S, Xie Y et al (2008) Binuclear manganese and rhenium carbonyls $M_2(CO)_n$ ($n = 10, 9, 8, 7$): comparison of first row and third row transition metal carbonyl structures. *Dalton Trans*:2495-2502. doi:10.1039/b715211f.

Ziegler T, Rauk A On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoretica chimica acta* 46:1-10. doi:10.1007/bf00551648

Ziegler T, Rauk A (1979) Theoretical-study of the ethylene-metal bond in complexes between Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pt^0 , or Pt^{2+} and ethylene, based on the hartree-fock-slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1558-1565. doi:10.1021/ic50196a034.