



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur

Département de chimie

Mémoire

Présenté par

Abdelhakim CHADLI

Pour obtenir

Le diplôme de Magister

Option : chimie Théorique

Intitulé :

*«Étude théorique des clusters organométalliques à ligands
cyclopentadiényles riches en électrons»*

Soutenue le 12/06/2008 devant la commission d'examen :

- | | | | |
|---------------------|------------|-------------------------------|------------|
| • M. B. ZOUCOUNE | Professeur | C. U Oum-El-Bouaghi | Président |
| • M. A. BOUTARFAIA | Professeur | Université de Ouargla | Rapporteur |
| • M. J.-Y. SAILLARD | Professeur | Université de Rennes1. France | Examineur |
| • M. S. BELAIDI | Professeur | Université de Biskra | Examineur |
| • Mm. S. KAHLAL | Professeur | Université de Rennes1. France | Examineur |

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mon très cher père et ma très chère mère qui m'ont encouragé à tous moment de ma vie et qui ont sacrifié pour me voir réussir.*
- *Mes frères et sœurs et Radja surtout Ilhem pour aide, leurs conseils et leurs soutient morale, sans oublier Rachid, Ahmed, Souhaib et Rofaida.*
- *Tous mes amis Saïd, Hako, Okba, Samir et Adel, ainsi que mes collaborateurs dans le groupe de chimie théorique à l'Université de Biskra Faïza, Ome-Hani, Hanane, Sihem et Ismail.*

Hakim

REMERCIEMENTS

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été effectués en collaboration entre le Laboratoire de Sciences des Matériaux à l'Université Méd Khaled Biskra et le laboratoire de Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226–CNRS Université de Rennes 1 (France). Je tiens à remercier infiniment Monsieur J.-Y. SAILLARD Professeur à l'Université de Rennes 1 d'avoir m'accueillir et qui m'a aidé et encouragé pour réaliser ce travail.

Mes remerciements profonds au Monsieur A. BOUTARFAIA Professeur à l'Université de Ouargla et notre directeur de la poste graduation de chimie théorique d'avoir accepté de diriger ce mémoire, pour ses aides, ses conseils et ses encouragements constants, je lui dis Merci.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame S. KAHLAL maître de conférences à l'Université de Rennes 1 d'avoir m'aider pour réaliser ce travail, et pour la rédaction de ce mémoire, je la remercie pour ses conseils, ses attentions continuelles et pour ses encouragements illimités.

Je tiens à remercier Monsieur B. ZOUCHOUNE le Professeur au Centre Universitaire Oum-Bouaghi et le Directeur Scientifique de la poste graduation de chimie théorique à l'Université de Biskra d'avoir accepté de présider le jury d'examen de ce mémoire ainsi que pour ses aides et encouragements.

Je remercie vivement Monsieur S. BELAIDI Professeur à l'Université de Biskra d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur A. BOUCEKKINE Professeur à l'Université de Rennes1, J.-F. HALLET Directeur de Recherches à l'Université de Rennes 1, Madame S. KAHLAL maître de conférences à l'Université de Rennes 1 et Monsieur J.-Y. SAILLARD Professeur à l'Université de Rennes 1 qui m'ont aidé pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier les Professeures B. SLATENIA le Recteur de l'Université de Biskra, B. ACHOUR le Doyen de la Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur à l'Université de Biskra et M. OMMARI le Chef de Département de chimie à l'Université de Biskra d'avoir m'aidé pour réaliser ce travail

Enfin, j'exprime mes remerciements profonds à mes parents, mes frères et sœurs et Radja qui m'ont encouragé à réaliser ce mémoire, ainsi que tous les amis.

Table de matière

Abréviations	1
--------------------	---

Chapitre 1: **Introduction aux relations entre structure et nombre d'électrons en chimie**

I. Introduction	3
Principe de la configuration électronique à couche fermée	3
II. La règle des 18 électrons	5
Règle de l'octet	6
III. La règle des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PESP)	7
III. 1. Clusters boranes	7
III. 2. Extension aux clusters organométalliques	10
Analogie isalobale	10
III. 3. Comptage électronique dans les clusters organométalliques	12
Exemples de comptage électronique pour les clusters	14
Bibliographie	16

Chapitre 2: **Clusters à ligands cyclopentadiényles riches en électrons : Introduction**

I. Introduction	20
II. Les orbitales de l'anion cyclopentadiényle	24

III. Les orbitales moléculaires frontières du fragment $M(\eta^5\text{-Cp})$	26
IV. Comparaison entre les fragments NiCp et $\text{Fe}(\text{CO})_3$	29
Bibliographie	33

Chapitre 3:

Les clusters organométalliques octaédriques closo de squelette M_4E_2 riches en électrons

I. Introduction	37
II. Le cluster $\text{Co}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$	42
III. Le cluster $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$	49
IV. Les clusters hypothétiques $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{Se}_2$ et $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{S}_2$	53
V. Conclusion	58
Bibliographie	59

Chapitre 4:

Les clusters organométalliques octaédriques closo de squelette M_6 riches en électrons

I. Introduction	63
II. Les clusters octaédriques closo Ni_6Cp_6 et $[\text{Ni}_6\text{Cp}_6]^+$	65
III. Conclusions et perspectives	71
Bibliographie	74
Annexe générale	75
Résumée	79

ABBREVIATIONS

ADF	Amsterdam Density Function
DFT	Density Functional Theory
EHT	Extended Hückel Theory
EVM	Electron de Valence Métallique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
OMF	Orbitale Moléculaire Frontière
PES	Paire d'Electrons de Squelette
PESP	Paire d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres

CHAPITRE PREMIER

***Introduction aux relations entre structure et nombre
d'électrons en chimie organométallique***

I. Introduction

Les travaux décrits dans ce rapport de thèse portent sur l'étude théorique de la structure électronique de clusters organométalliques à ligands cyclopentadiényles riches en électrons. Ces clusters composés au sein desquels les atomes forment un arrangement polyédrique particulier, sont des systèmes chimiques où la liaison covalente est importante. Comme dans tout système covalent leur structure est gouvernée par leur nombre d'électrons. Ceci a permis d'établir des règles de décompte d'électrons qui tirent leur origine de règles préalablement mises en place pour des molécules plus simples. La plus simple est la règle de la configuration des gaz rares, à savoir la règle de l'octet pour les éléments principaux et la règle des 18 électrons pour les éléments de transition.¹⁻² Avant d'aborder les travaux que nous avons effectués au cours de cette thèse, nous rappelons brièvement l'origine de ces règles de décompte électronique, leur domaine d'application et leurs limites.

Principe de la configuration électronique à couche fermée

Toutes les règles de décompte électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO (écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et l'orbitale la plus basse vacante) est suffisamment grand.² Cette règle est illustrée schématiquement sur la figure 1. La non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO et donc à une instabilité de type Jahn-Teller. Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second ordre si cet écart est faible. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc

nécessaire pour garantir la stabilité d'une molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM liantes et non liantes sont occupées.

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

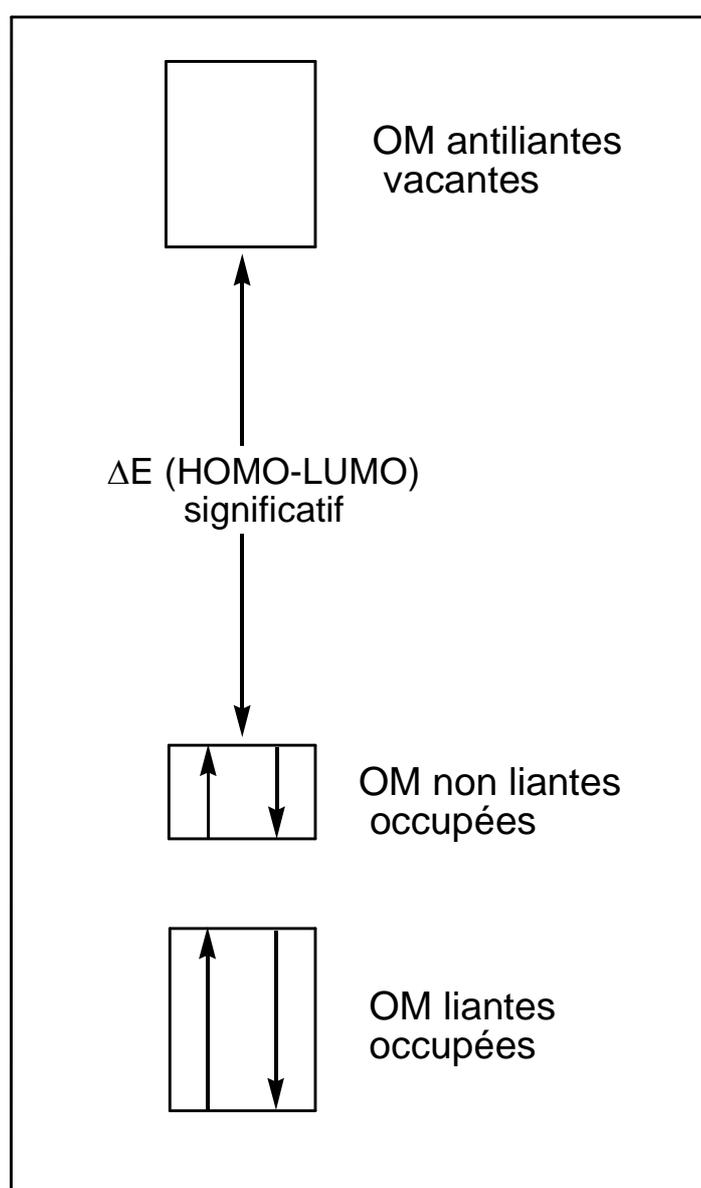


Figure 1 : Diagramme général d'OM d'une molécule stable selon le principe de la configuration électronique à couche fermée.

II. La règle des 18 électrons

Tout atome de métal de transition possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. Dans un complexe de coordination ML_n cet atome de métal est généralement entouré de n ligands L ($n \leq 9$). Selon le principe de la « couche fermée », le compte électronique qui confère à un édifice moléculaire sa plus grande stabilité est celui pour lequel les OM liantes et non liantes sont occupées, soit donc un total de 9 orbitales moléculaires occupées, conduisant par conséquent à un compte favorable de 18 électrons occupant des orbitales principalement localisées sur l'atome de métal. Le nombre de coordination dépend donc du nombre total d'électrons (voir figure 2).

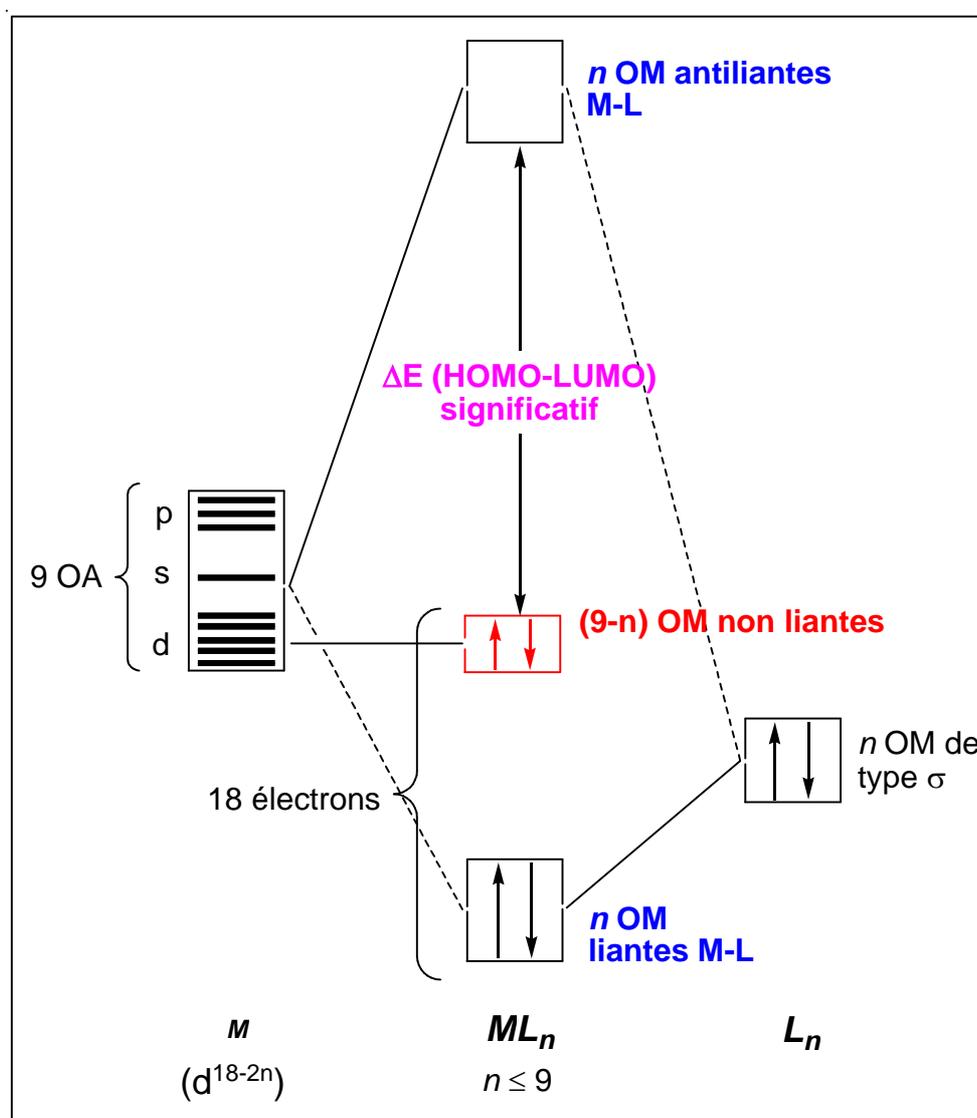


Figure 2 : Diagramme général d'interaction pour un complexe ML_n à 18 électrons.

A première vue, on comprend donc mal l'existence de complexes organométalliques à 19 (voire 20) électrons pour lesquels l'occupation d'une orbitale clairement antiliante devrait entraîner une instabilité.³

S'il existe des complexes à plus de 18 électrons, il existe également un grand nombre de complexes avec moins de 18 électrons et à couche ouverte ou à faible écart HOMO-LUMO.⁴ Ceci montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules. Ces exceptions à la règle des 18 électrons dépendent de plusieurs paramètres. Cela peut être dû à des effets de symétrie. A titre d'exemple, les complexes plans carrés possèdent une OA métallique p_z (non liante) perpendiculaire au plan de la molécule. Cette OA est trop haute en énergie pour être occupée et un compte à 16 électrons est alors observé dans ce cas. Les complexes linéaires ML_2 possèdent, quant à eux, deux OA métalliques p_x , p_y perpendiculaires à l'axe M-L. Ces orbitales sont trop hautes en énergie pour être occupées et un compte de 14 électrons est observé. Il y a également les effets d'électronégativité. Certains complexes ML_n où M est un métal électropositif ont moins de 18 électrons à cause de certaines OM non liantes à caractère d prépondérant qui sont trop hautes en énergie pour être occupées. Enfin des effets π métal-ligand peuvent intervenir. Certains complexes ML_n où L est un ligand donneur π possèdent moins de 18 électrons dans la sphère de coordination du métal à cause de la déstabilisation du bloc d non liant par les orbitales donatrices des ligands favorisant ainsi son dépeuplement total ou partiel (couche ouverte). Par contre la présence de ligands accepteurs π conduit à stabiliser le bloc non liant d (renforcement de la règle).

Règle de l'octet

En appliquant le même principe de configuration électronique à couche fermée aux éléments du groupe principal qui possèdent 4 OA de valence, une s et quatre p, on obtient n OM liantes et (4-n) OM non liantes occupées et n OM antiliantes vacantes, soit 4 OM occupées correspondant à 8 électrons.

III. La règle des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PESP)

Le terme « cluster » a été proposé pour la première fois au début des années 60 par F. Cotton,⁵ pour désigner plus particulièrement des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes M-M. Une autre définition plus générale a été proposée par le même auteur un peu plus tard: les clusters sont des composés dans lesquels un groupe d'atome forment un arrangement polygonal ou polyédrique et auxquels sont attachés des ligands situés à sa périphérie.⁶ Le terme « ligand » signifie de manière générale, un substituant quelconque lié de quelque façon que se soit aux atomes constituant la cage polyédrique.

La structure des clusters a depuis longtemps fascinée les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur mode de liaison.⁷⁻¹¹ La plupart de ces théories ont visé à établir une relation entre le compte électronique d'un cluster et sa géométrie.

Pour les clusters organométalliques, la règle des 18 électrons n'est pas toujours suffisante pour comprendre leurs géométries. Il faut alors faire appel à d'autres règles plus étendues. La théorie la plus utilisée est la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PESP, en anglais pour Polyhedral Electron Skeletal Pair), établie par Wade⁷ et développée plus tard par Mingos.⁸ Selon cette théorie, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la cage cluster au lieu d'être assignés à des liaisons biatomiques.

III.1) Clusters boranes

Les règles de la théorie PESP ont été établies tout d'abord pour les clusters boranes B_nH_m qui se divisent en quatre catégories : *closo*, *nido*, *arachno* et *hypho*¹² (figure 3). Tous ces clusters s'inscrivent dans des deltaèdres (polyèdres dont toutes les faces sont triangulaires).

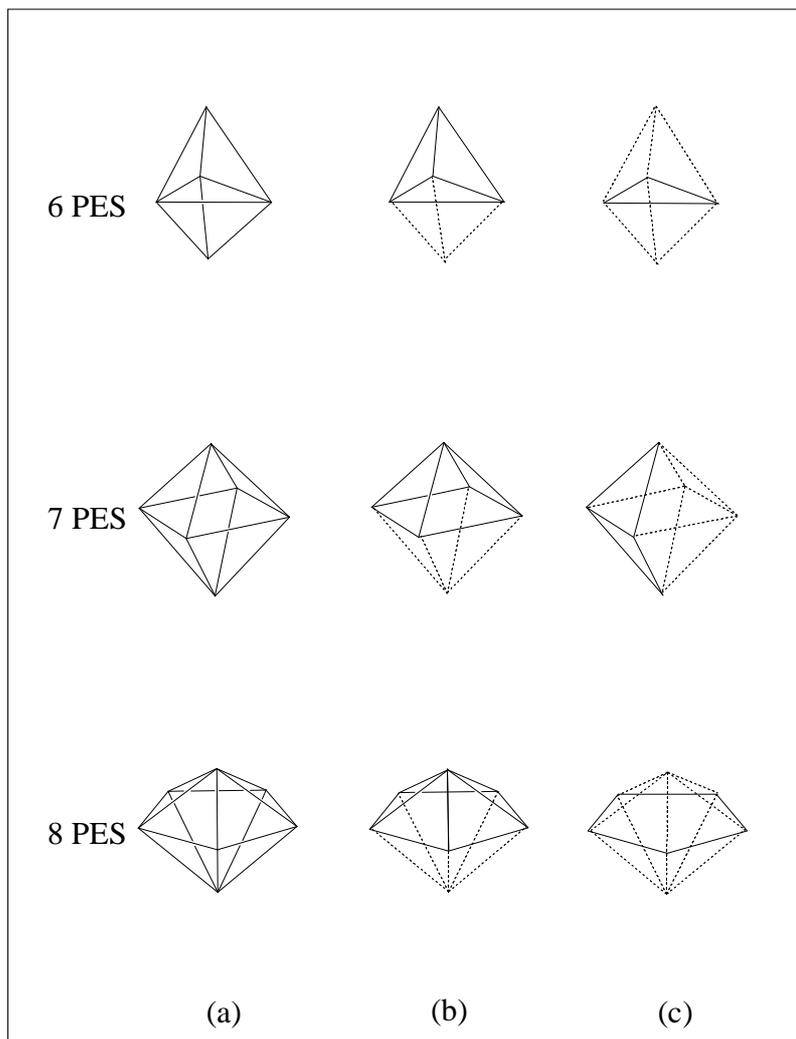


Figure 3: Exemples de polyèdres (a) *closo*, (b) *nido* et (c) *arachno*.

Les clusters boranes *closo* de formule générale $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6-12$) décrivent des polyèdres dont tous les sommets sont occupés par un fragment B-H et où l'axe de la liaison B-H est pointé vers le centre du polyèdre (voir schéma 1). Chaque fragment B-H possède un jeu de trois orbitales moléculaires frontières (OMFs) une de type σ et deux de type π et deux électrons. Ainsi, les clusters *closo* $B_nH_n^{2-}$ possèdent $4n+2$ électrons de valence : $2n$ pour assurer les n liaisons B-H, le reste $2n+2$ ($n+1$ paires d'électrons de squelette) occupe l'ensemble des OM qui servent à assurer les liaisons dans la cage cluster. Par conséquent, un cluster *closo* à n sommets est caractérisé par un compte électronique de $n+1$ PES.

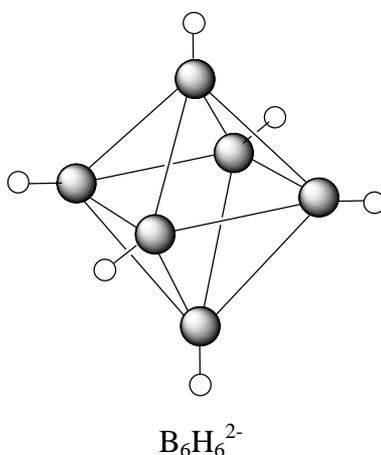


Schéma 1: Exemple du cluster borane *closo* octaédrique $B_6H_6^{2-}$.

Les autres catégories de clusters boranes de type *nido*, *arachno* et *hypho* ont des géométries plus ouvertes. Leurs formules générales sont respectivement B_nH_{n+4} ($B_nH_n^{4-}$), B_nH_{n+6} ($B_nH_n^{6-}$), et B_nH_{n+8} ($B_nH_n^{8-}$). Elles dérivent structurellement des clusters *closo*, avec un sommet vacant pour les clusters *nido*, deux sommets vacants pour les clusters *arachno* et trois sommets pour les clusters *hypho* (voir schéma 2). Dans tous ces clusters, $2n$ électrons servent à assurer les liaisons B-H et par conséquent, ils possèdent respectivement $2n+4$, $2n+6$ et $2n+8$ électrons de squelette soit $n+2$, $n+3$ et $n+4$ PES (n étant le nombre des sommets occupés). Tous ces clusters s'inscrivent dans le même deltaèdre et possèdent le même nombre de PES.

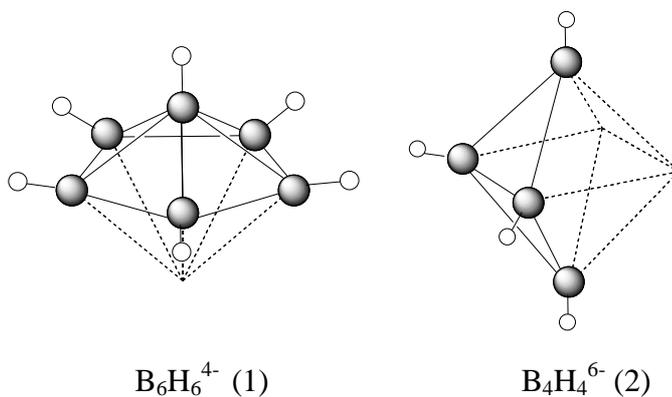


Schéma 2 : Exemples de clusters boranes *nido* (1) et *arachno* (2).

Tableau 1 : Résumé de la règle PSEP pour les clusters boranes.

Géométrie	Nombre de sommets vacants	Nombre de PES	Exemples
<i>closo</i>	0	n+1	B ₆ H ₆ ²⁻
<i>nido</i>	1	n+2	B ₅ H ₉
<i>arachno</i>	2	n+3	B ₄ H ₁₀
<i>hypho</i>	3	n+4	/

n : le nombre de sommets occupés du polyèdre fondamental dans lequel s'inscrit le cluster.

III.2) Extension aux clusters organométalliques

Analogie isolobale

On dit que deux entités ou deux fragments sont isolobaux s'ils présentent des jeux d'orbitales moléculaires frontières (OMF) identiques en nombre et d'énergie et formes voisines et occupées par le même nombre d'électrons. Ainsi, le fragment métallique Fe(CO)₃ et le fragment borane BH sont isolobaux (figure 4), chacun possède 3 OMF 1σ et 2π et deux électrons.

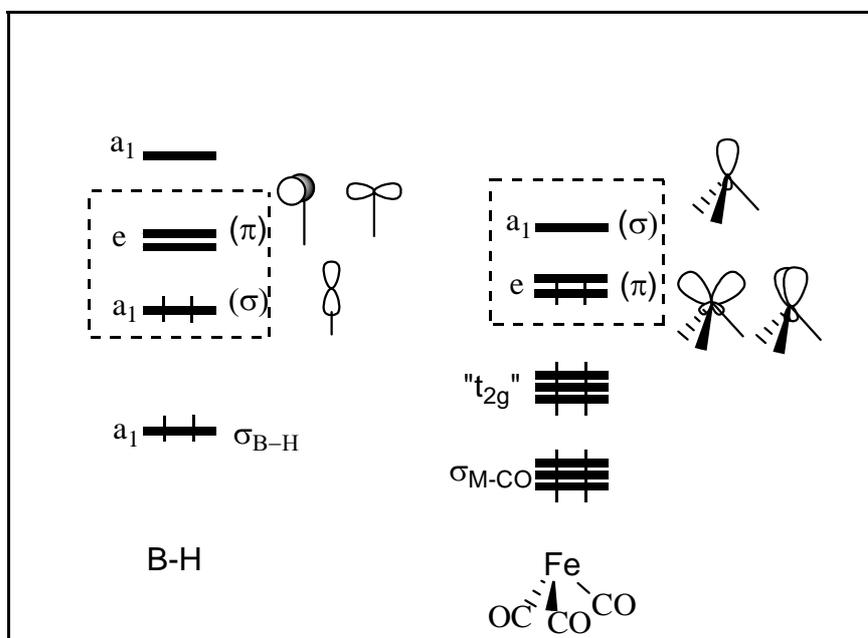


Figure 4 : Comparaison des fragments BH et Fe(CO)₃.

Comme nous avons dit précédemment, les règles de la théorie PESP ont été établies pour la première fois pour les clusters boranes puis ont été généralisées à d'autres clusters par les mêmes auteurs, Wade et Mingos, et en particulier aux clusters des métaux de transition,^{7,8} en se basant sur l'analogie isolobale entre le fragment borane B-H et le fragment métallique de type ML_3 pyramidal. De ce fait, la substitution d'un fragment B-H dans le composé borane déprotoné $[B_6H_6]^{4-}$ par le fragment $Fe(CO)_3$ ou $[C-H]^+$, affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. Ainsi, le composé métallo-carborane $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$ ¹³ et son analogue borane $[B_6H_6]^{4-}$ (voir schéma 3), s'inscrivent tous les deux dans une bipyramide pentagonale *nido* et présentent le même jeu d'OMF de squelette occupées par le même nombre de PES (8PES). De même, les trois clusters $[B_6H_6]^{2-}$, $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ ¹⁴ et $Fe_4(CO)_{12}(\mu_4-C_2Me_2)$ ¹⁵ (voir schéma 4) ont le même nombre de PES (7) et le même octaèdre de base.

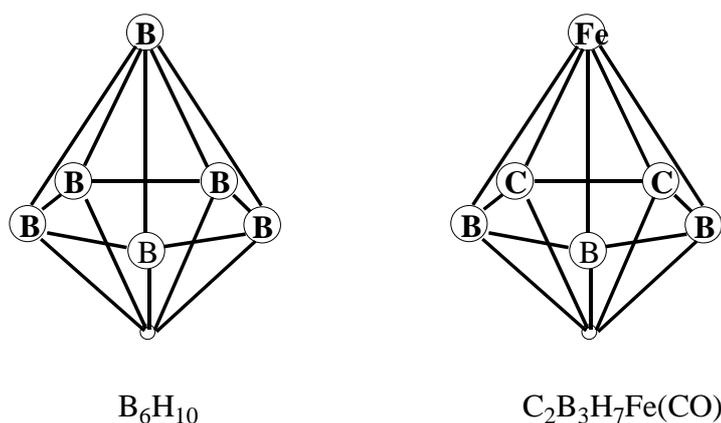


Schéma 3 : Le composé borane B_6H_{10} et son analogue métallo-carborane $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$.

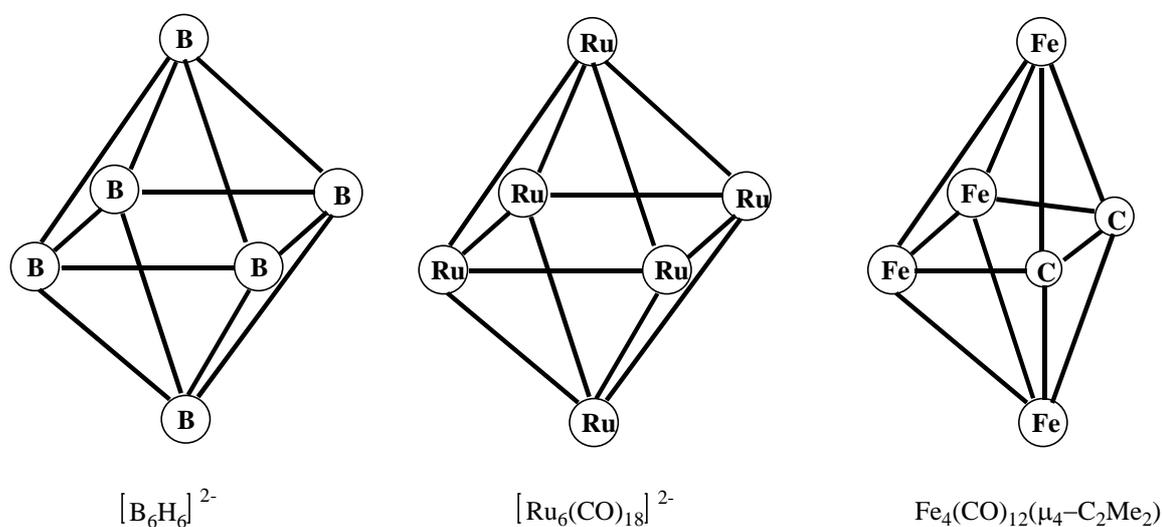


Schéma 4 : Les clusters isolobaux $[B_6H_6]^{2-}$, $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ et $Fe_4(CO)_{12}(\mu_4-C_2Me_2)$.

III.3) Comptage électronique dans les clusters organométalliques

Le diagramme général d'interactions orbitales d'un cluster à partir des OMF des fragments est représenté sur la figure 5. Les OMF des différents fragments constituant le cluster se combinent entre elles pour donner des OM de squelette localisées sur la cage cluster. Lorsque le cluster est stable, les combinaisons liantes et non liantes sont occupées. Elles contiennent les paires d'électrons de squelette (PES). Comme nous l'avons indiqué pour les boranes, une structure donnée correspond à un nombre de PES donné et réciproquement.

Une autre façon de compter les électrons est de considérer le nombre total d'électrons de valence du cluster qui par définition, inclut les électrons de squelette ainsi que les électrons périphériques. Par électrons périphériques, on entend les paires libres des atomes nus du groupe principal (OA s d'un fragment E), le doublet liant d'un fragment E-R (σ_{E-R}), les doublets non liants d métalliques et liants σ_{M-L} des fragments ML_n (voir figure 5). Il en résulte que pour obtenir le nombre total d'électrons de valence, il faut ajouter au nombre de PES 2 électrons pour chaque fragment E ou E-R et 12 électrons pour chaque fragment ML_n . Notons enfin qu'une autre façon de dénombrer les électrons est parfois utilisée en chimie organométallique, il s'agit du nombre total d'électrons de valence métalliques. Cette façon de compter ne considère pas les électrons périphériques des fragments E ou E-R. Toutes ces façons de compter les électrons sont équivalentes, mais il est important de savoir à chaque fois laquelle on utilise.

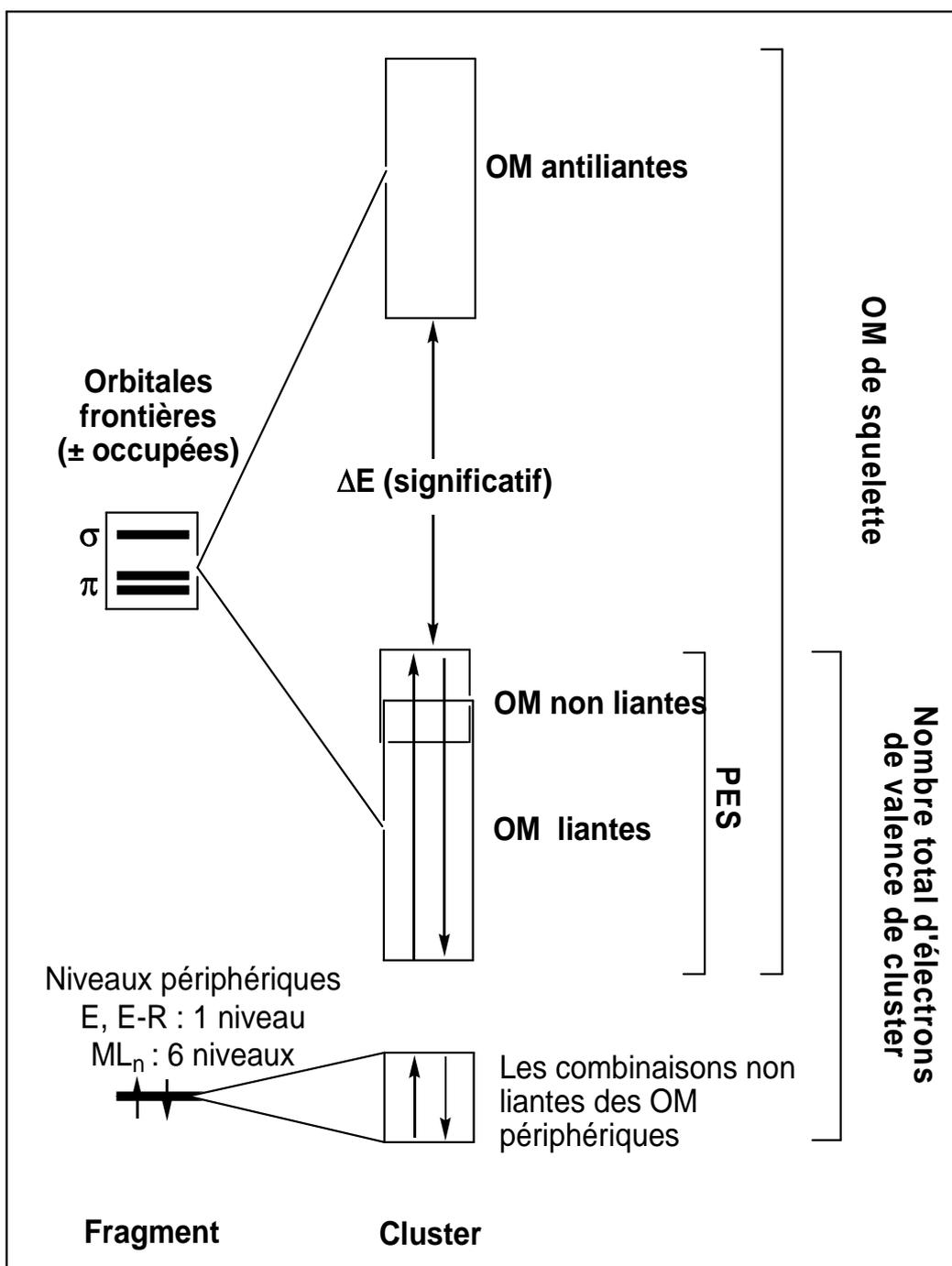


Figure 5 : Diagramme général d'interactions moléculaires d'un cluster.

Exemples de comptage électronique pour les clusters

Pour compter les électrons de squelette (PES) d'un cluster $(ML_n)_xE_y$, on doit tenir compte uniquement des électrons qui occupent les OF des fragments métalliques (ML_n) et des électrons qui occupent les OF de l'entité E. En ajoutant les électrons de combinaisons nonliantes des OM périphériques dans les fragments MCp pour le comptage des électrons de valence métalliques (EVM).

Le cluster $[Ni_6Cp_6]^+$

Ce cluster possède 6 fragments NiCp à trois OF occupées par trois électrons, soit donc 18 OMF occupées par $6 \times 3 = 18$ électrons, donc le nombre d'électrons de squelette est $18 - 1 = 17$ électrons soit 8,5 PES, et le nombre d'EVM est $17 + (6 \times 12) = 89$ électrons de valence métallique, comme il est montré ci-dessous :

	PES	EVM
6 NiCp	6x3	6x15
Charge	-1	-1
<hr/>		
$[Ni_6Cp_6]^+$	8,5 PES	89 EVM

Ni-Cp (ML_3)

Le cluster $\text{Co}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$

Ce cluster possède 4 fragments CoCp à trois OF occupées par deux électrons, soit donc 12 OMF occupées par $4 \times 2 = 8$ électrons, et l'entité $\text{S}\cdots\text{S}$ possède 6 OF occupées par 8 électrons, donc un total de $4 \times 2 + 8 = 16$ électrons de squelette soit 8 PES, et le nombre d'EVM est $16 + (4 \times 12) = 64$ électrons de valence métallique, comme il est montré ci-dessous :

	PES	EVM	
4 CoCp	4 x 2	4 x 14	
2 S	2 x 4	2 x 4	
<hr/>			
$\text{Co}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$	8 PES	64 EVM	<p>Co-Cp (ML_3)</p>

Bibliographie

- 1- Sidwick, N. V., *The Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press : Ithaca, 1927.
- 2- (a) Jean, Y., *Les orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés*, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.
(b) Fehlner, T. P.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y., *Molecular Clusters – A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge University Press : Cambridge, 2007.
- 3- (a) Astruc, D., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1189.
(b) Poli, R., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2135.
- 4- Cotton, F. A., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 389.
- 5- Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons : New York, 1990, 3^{ème} éd., 230.
- 6- (a) Wade, K. J., *chem.. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 792.
(b) Mason, R., *Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1.
(c) Wade, K., dans *Transition Metal Clusters*, Johnson, B. F. G., éd., John Wiley & Sons : New York, 1981, 193.
- 8- (a) Mingos, D. M. P., *Nature (London) Phys. Sci.*, **1972**, 236, 99.
(b) Mason, R.; Thomas, K. M.; Mingos, D. M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3802.
(c) Mingos, D. M. P., *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 311.
(d) Mingos, D. M. P.; Johnston, R. L., *Struc. Bond. (Verlag)*, **1987**, 68, 29.
(e) Mingos, D. M. P.; Wales, D. J., *Introduction to Cluster Chemistry.*, 1990, *Prentice-Hall International Editions*.
(f) Halet, J.-F.; Jaouen, G.; Mc Glinchey, M.; Saillard, J.-Y., *Actualité Chimique*, **1985**, 23.
- 9- Lauher, J. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 5305.
- 10- (a) Teo, B. K., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1251.

- (b) Teo, B. K.; Longoni, G.; Chung, F. R. K., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1257.
- (c) Teo, B. K., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1627.
- 11- (a) King, R. B.; Bouvray, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7834.
- (b) King, R. B., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 116, 99.
- (c) King, R. B., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 116, 119.
- (d) King, R. B., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 116, 125.
- 12- (a) Grafstein, D.; Dvorak, J., *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1128.
- (b) Papetti, S.; Heying, T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2295.
- 13- Brennan, J. P.; Grimmes, R. N.; Schäffer, R.; Sneddon, L. G.; *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2266.
- 14- Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; McPartlin, M.; Nelson, W. J. H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 735.
- 15- Bantel, H.; Hansert, B.; Powell, A.; Tasi M.; Vahrenkamp, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 28, 8.

Chapitre deuxième

Clusters à ligands cyclopentadiényles riches en électrons : introduction

I. Introduction

La théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres (PESP), établie par Wade et Mingos,¹ a prouvé son efficacité pour rationaliser, voire même prédire la topologie des clusters organométalliques et en particulier les clusters à ligands carbonyles.² Cependant, quelques composés clusters à ligands cyclopentadiényles ne sont pas en accord avec la théorie PESP.³⁻²⁴ Quelques exemples de cette famille, structurellement caractérisés, sont reportés dans le tableau 1. leurs cages sont représentées sur le schéma 1. Dans ces composés clusters, le métal de transition, M, est dans un environnement local $M(\eta^5\text{-Cp})$, $M(\eta^5\text{-Cp}')$ ou $M(\eta^5\text{-Cp}^*)$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ et $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) et E: est un élément du groupe principal (E = Se, S, ...).

Comme le montre le tableau 1, deux clusters de type I seulement, ayant des fragments $M(\eta^5\text{-Cp})$ sont connus : le cluster $\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6$ et son monocation $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$ synthétisés et caractérisés par Paquette et Dahl.³ La molécule neutre et son monocation possèdent, respectivement, 90 et 89 électrons de valence de cluster. Ils sont donc riches en électrons, par comparaison à la grande classe des clusters organométalliques octaédriques de formule $[\text{M}_6(\text{CO})_{18}]^{x-}$ qui possèdent 86 électrons de valence ou sept PES, en accord avec la théorie PSEP.¹ Le squelette métallique de $\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6$ est faiblement, mais significativement distordu d'une géométrie octaédrique régulière O_h à une géométrie tétragonale D_{4h} . A l'inverse, le squelette d'atomes de nickel du monocation adopte une géométrie octaédrique O_h régulière.

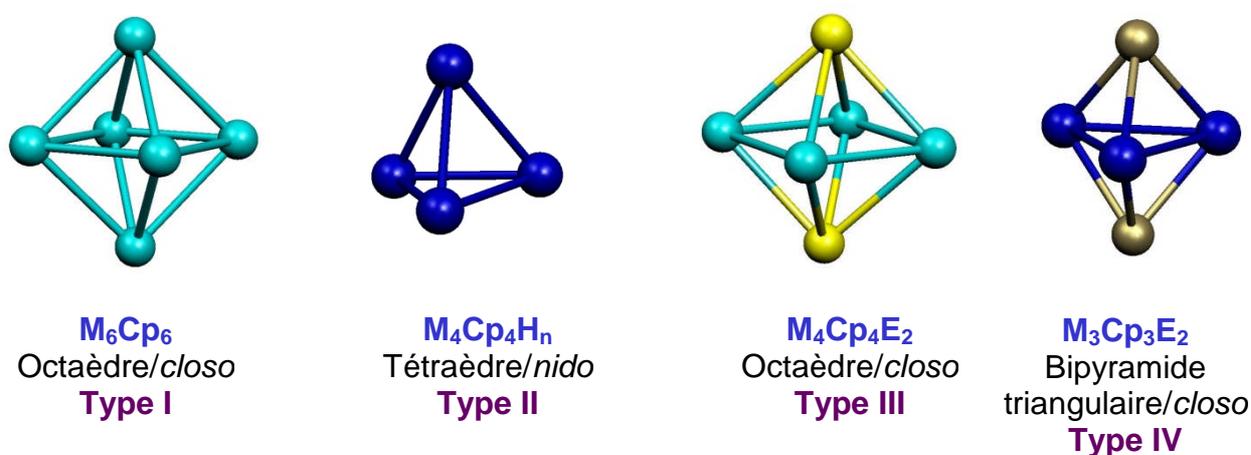


Schéma 1

Tableau 1. Quelques composés clusters métal-cyclopentadiényles structuralement caractérisés.

Composé	Type	Distances (Å)			PES observées	PESa attendues	Réf.
		M-M	M-Cp	M-E			
1 [Ni ₆ (η ⁵ -Cp) ₆]	I	2.419(2)	1.80b		9	7	3
2 [Ni ₆ (η ⁵ -Cp) ₆] ⁺	I	2.423(2)	1.78b		8.5	7	3
3 [Ni ₄ (η ⁵ -Cp) ₄ (μ ₃ -H) ₃]	II	2.477(8) 2.461(5)	1.763(3) ^b 1.777b		7.5	6	4
[Ni ₄ (η ⁵ -Cp) ₄ (μ ₃ -H) ₃] ^c	II	2.464(3)		1.678(6) 1.716(3)	7.5	6	5
4 [Co ₄ (η ⁵ -Cp) ₄ (μ ₃ -H) ₄]	II	2.467(2)	1.71b		6	6	6
5 [Co ₄ (η ⁵ -Cp) ₄ (μ ₄ -S) ₂]	III	2.4383(9)	2.072(5) 2.128(5)	2.225(1) 2.233(1)	8	7 or 8	7
6 [Ni ₄ (η ⁵ -Cp) ₄ (μ ₄ -Se) ₂]	III	2.570(1) 2.581(1)	2.124 2.172(6)	2.372 2.384(1)	10	7 or 8	8
7 [Ni ₄ (η ⁵ -Cp') ₃ (CO)Br(μ ₃ -Se) ₂]	III	2.528(2) 2.631(2)	2.105 2.161(1)	2.350 2.391(2)	9	7 or 8	9
8 [Ni ₆ (η ⁵ -Cp') ₅ Se ₄]	III	2.503(3) 2.629(3)	2.096(46) 2.224(46)	2.341(3) 2.382(2)	9.5	7 or 8	9
9 [Ni ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -S) ₂]	IV	2.801(5)	1.75b	2.172(6)	8.5	6	10
10 [Ni ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO) ₂]	IV	2.389(2)	1.74b		6.5	6	11
11 [Ni ₃ (η ⁵ -Cp*) ₃ (μ ₃ -CO) ₂]	IV				6.5	6	12
12 [Ni ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO) ₂] ⁻	IV			1.95	7	6	12
13 [Ni ₂ Co(η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO) ₂]	IV	2.358(2)		1.933	6	6	11
14 [Ni ₂ Co(η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO) ₂] ⁻	IV				6.5	6	11
15 [Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO) ₂]	IV	2.390	1.70b	1.973	5	6	13
16 [Co ₃ (η ⁵ -Cp*) ₃ (μ ₃ -CO) ₂]	IV	2.37	1.73b	1.951	5	6	14

17	[Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -S) ₂]	IV	2.691(4)	1.80 ^b	2.168(4)	7	6	15, 16
18	[Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -S) ₂] ⁺	IV	2.474(2) 2.649(1)			6.5	6	15
19	[Co ₃ (η ⁵ -Cp*) ₃ (μ ₃ -CO)(μ ₃ -NH)]	IV	2.428	1.72 ^b	1.833 1.835	6	6	17
20	[Co ₃ (η ⁵ -Cp*) ₃ (μ ₃ -CO)(μ ₃ -NRC(O)NH ₂)]	IV	2.400	1.69 ^b	1.953 1.835	6	6	18
21	[Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO)O]	IV	2.365(4)	1.69 ^b	2. 1.78	6	6	19
22	[Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CO)S]	IV	2.452(2)			6	6	15
23	[Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CS)S]	IV	2.44			6	6	19
24	[Co ₃ (η ⁵ -Cp*) ₃ (μ ₃ -CMe) ₂]	IV	2.369(3)		1.936(18)	6	6	20
25	[Co ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -CSiMe ₃)(μ ₃ -CC ₂ SiMe ₃)]	IV	2.383		1.873	6	6	21
26	[Rh ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -Cp)(μ ₃ -H)]	IV	2.715 2.730			6	6	22, 23
27	[Co ₃ (η ⁵ -Cp*) ₃ (μ ₃ -NO)(μ ₃ -NH)] ⁺	IV	2.406		1.835 1.869	6	6	17
28	[Ni ₃ (η ⁵ -Cp) ₃ (μ ₃ -C-CH ₃)]	V	2.325 2.349	2.082 2.121	1.840 1.836	6	6	24

^aPES : nombre de paires d'électrons de squelette selon les règles PSEP ; ^bDistance métal-centre du Cp; ^ccaractérisé par diffraction de neutrons.

La structure du cluster paramagnétique $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_3\text{-H})_3$ de type **II** a été caractérisée par diffraction des neutrons et des rayons X.^{4,5} Le squelette Ni_4 consiste en un tétraèdre régulier dont trois de ses faces sont coiffées par les trois atomes d'hydrogène. Cependant, comme prévu par la théorie PESP,¹ une telle géométrie devrait posséder 60 électrons de valence, soit 6 PES, or elle en possède 63 et est donc en désaccord avec les règles de comptage électronique.¹ Un exemple typique de composé M_4Cp_4 de type structural **II** et qui vérifie les règles de la théorie PSEP est $\text{Co}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_3\text{-H})_4$ ⁶ à 6 PES.

Deux clusters contenant un carré métallique M_4 dans lequel chaque métal est lié à un cycle $\eta^5\text{-Cp}$ et deux ligands $\mu_4\text{-E}$ sont connus : $\text{Co}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-S})_2$ ⁷ et $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-Se})_2$.⁸ Pour ces clusters de type **III** (voir schéma 1) la théorie PSEP prévoit un compte de sept PES, bien que des calculs EH ont montré qu'un compte de huit PES est aussi possible.²⁵ C'est le cas du cluster $\text{Co}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-S})_2$ qui avec 8 PES, appartient à cette famille de clusters organométalliques octaédriques M_4E_2 .⁷ Par contre, le cluster $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-Se})_2$ avec quatre électrons en plus, n'est du tout en accord avec les comptes attendus. Notons que les deux autres clusters de type **III** figurant dans le tableau 1 [$\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp}')_3(\text{CO})\text{Br}(\mu_3\text{-Se})_2$] et [$\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp}')_5\text{Se}_4$], ayant des ligands Cp' ,⁹ sont aussi très riches en électrons. Ils constituent donc aussi des exceptions à l'intérieur de la classe des clusters M_4E_2 octaédriques *closo*.

La théorie PSEP prévoit un compte de 6 PES pour les clusters M_3E_2 à géométrie bipyramidale trigonale *closo*. Les clusters de type **IV** (voir schéma 1) reportés dans le tableau 1, possèdent tous plus d'électrons que prévu par les règles de Wade et Mingos. Nous devrions nous attendre à des géométries plus ouvertes telle que celle du cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ possédant 7 PES, qui consiste en une bipyramide tétragonale *nido*. Ceci n'est pas le cas de tous ces clusters riches en électrons qui ont des structures *closo* de type **IV**.

La question qui se pose donc concerne l'origine de la richesse en électrons de ces clusters : est-elle due à l'encombrement stérique entre les ligands cyclopentadiényles qui empêche ces structures d'être plus ouvertes ou à la nature particulière des orbitales moléculaires frontières des fragments MCp ?

Dans ce chapitre, nous allons essayer de rationaliser les structures électroniques de ces clusters possédant des fragments MCp. Ceci se fera d'abord à l'aide de calculs semi-empiriques en méthode de Hückel étendue suivi d'une étude quantitative à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous tenterons d'expliquer pourquoi certains d'entre eux sont différents de leurs homologues qui possèdent des fragments coniques $M(CO)_3$. Pour ce faire, nous comparons pour commencer les propriétés électroniques des deux unités MCp et $M(CO)_3$.

II. Les orbitales de l'anion cyclopentadiényle

L'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$ est un système aromatique constitué de 3 doublets π dont 2 liants et un non liant. Ses différentes formules de Lewis mésomères sont représentées sur le schéma 2. Pour stabiliser ce système aromatique, il suffit de le complexer à l'aide de métaux de transition ou d'éléments du groupe principal.²⁶ Cp^- peut, à priori, se coordonner à un métal de différentes manières illustrées sur le schéma 3. Le nombre d'électrons donnés par le ligand cyclopentadiényle (Cp^-) dépend de son hapticité. Il est donneur de 2 électrons en modes de coordination η^1 ou η^2 , de 4 électrons en coordination η^3 ou η^4 et de 6 électrons en coordination η^5 .

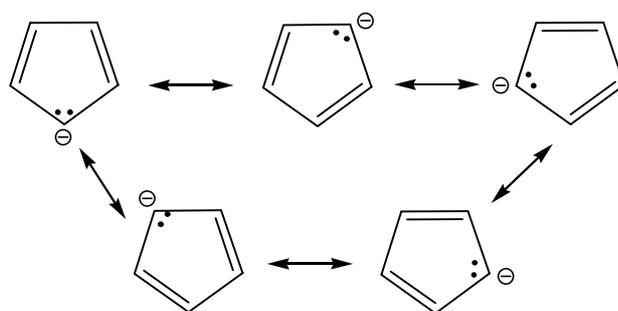


Schéma 2

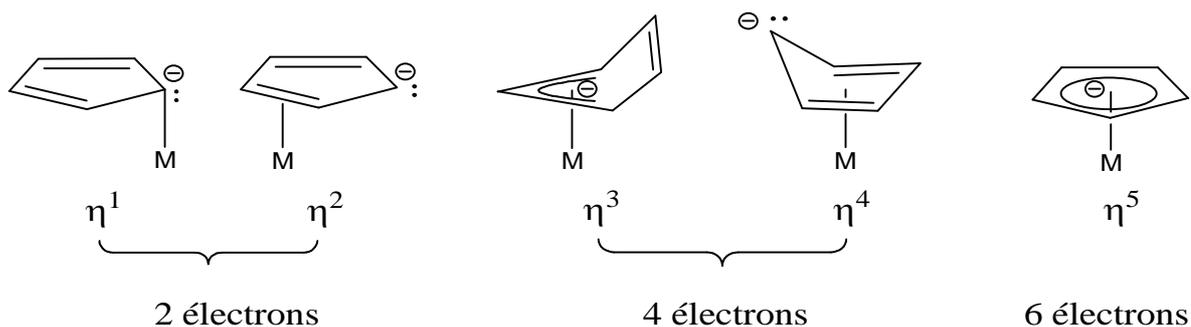


Schéma 3

Afin de pouvoir comparer les distances optimisées dans les clusters que nous allons étudier par la suite, nous avons reporté sur la figure 1 les longueurs de liaison (en Å) optimisés par la méthode DFT pour $C_5H_5^-$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux charges nettes atomiques calculées.

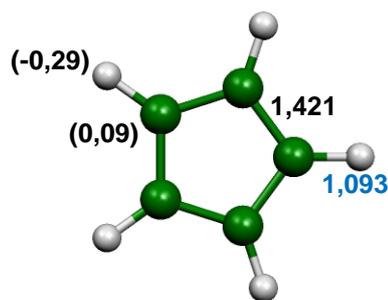


Figure 1 : Géométrie optimisée en méthode DFT du ligand Cp^- (D_{5h}).

Les OM π et π^* de l'anion cyclopentadiényle libre sont représentées sur la figure 2. Elles sont au nombre de cinq, trois liantes a_2'' et e_1'' et deux antiliantes, e_2'' .

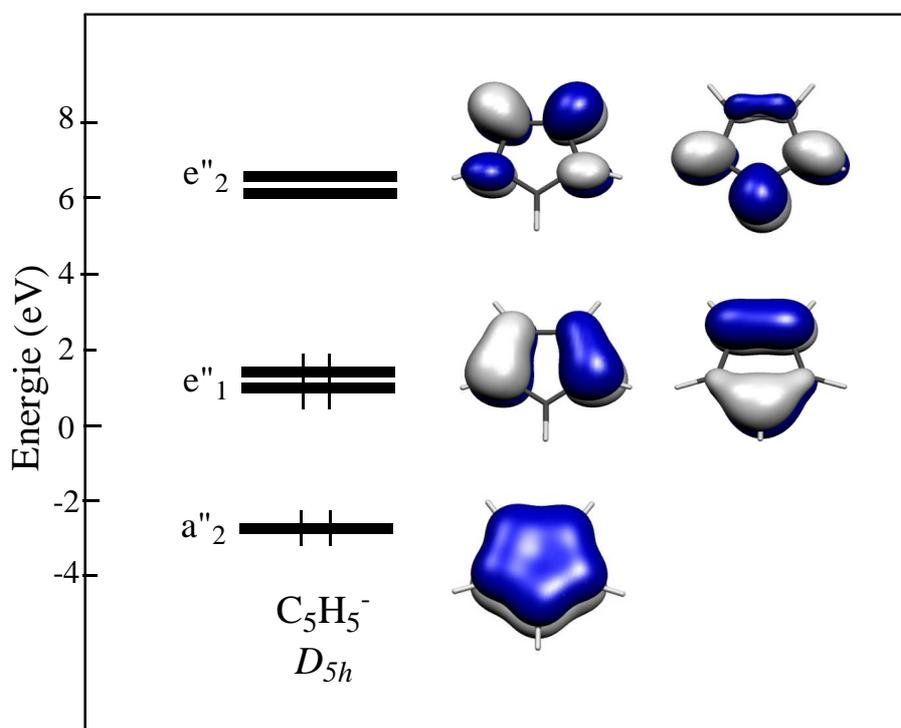


Figure 2: Diagramme des OM π du ligand Cp⁻ (D_{5h}).

III. Les orbitales moléculaires frontières du fragment M(η^5 -Cp)

Une comparaison entre les fragments M(CO)_n et M(C_nH_n) (n = 3 - 8) a déjà été faite par Hoffmann et Mingos.²⁷ Afin de bien comprendre, nous reprenons les principaux résultats sur le modèle NiCp.

Les orbitales moléculaires du fragment NiCp de symétrie C_{5v} sont construites sur la figure 3 à partir de l'interaction entre les orbitales d'un atome de nickel et d'un ligand Cp. Le ligand Cp⁻ présente un jeu de cinq orbitales moléculaires frontières, a₁ + e₁ de type π , occupées et e₂ de type π^* vacantes, en symétrie C_{5v}, susceptibles d'interagir avec les 9 orbitales atomiques du métal. Le plus bas niveau π , a₁, est stabilisé par les orbitales atomiques s et p_z du métal et le groupe e₁ est principalement stabilisé par les orbitales métalliques d_{xz} et d_{yz} et un peu (à cause du grand écart énergétique) par les orbitales p_x et p_y de même symétrie. Ceci conduit à la formation de trois orbitales occupées de basse énergie, 1a₁ et 1e₁ (voir figure 3).

Les orbitales $2e_1$ de NiCp sont les combinaisons antiliantes résultant de l'interaction entre les orbitales atomiques métalliques dxz et dyz avec les orbitales e_1 du ligand Cp de type π . Cependant, un mélange au second ordre de façon liante intervient entre les orbitales moléculaires e_1 du ligand Cp et les orbitales atomiques px et py , empêchant les premières d'être très déstabilisées. Ce mélange conduit à l'hybridation des orbitales atomiques du métal de façon à ce que leurs lobes pointent loin du ligand Cp, (voir schéma 4). Le pourcentage métallique de ces OM $2e_1$ étant de 36% d'après nos calculs EHT, elles sont donc fortement délocalisées sur le ligand Cp.

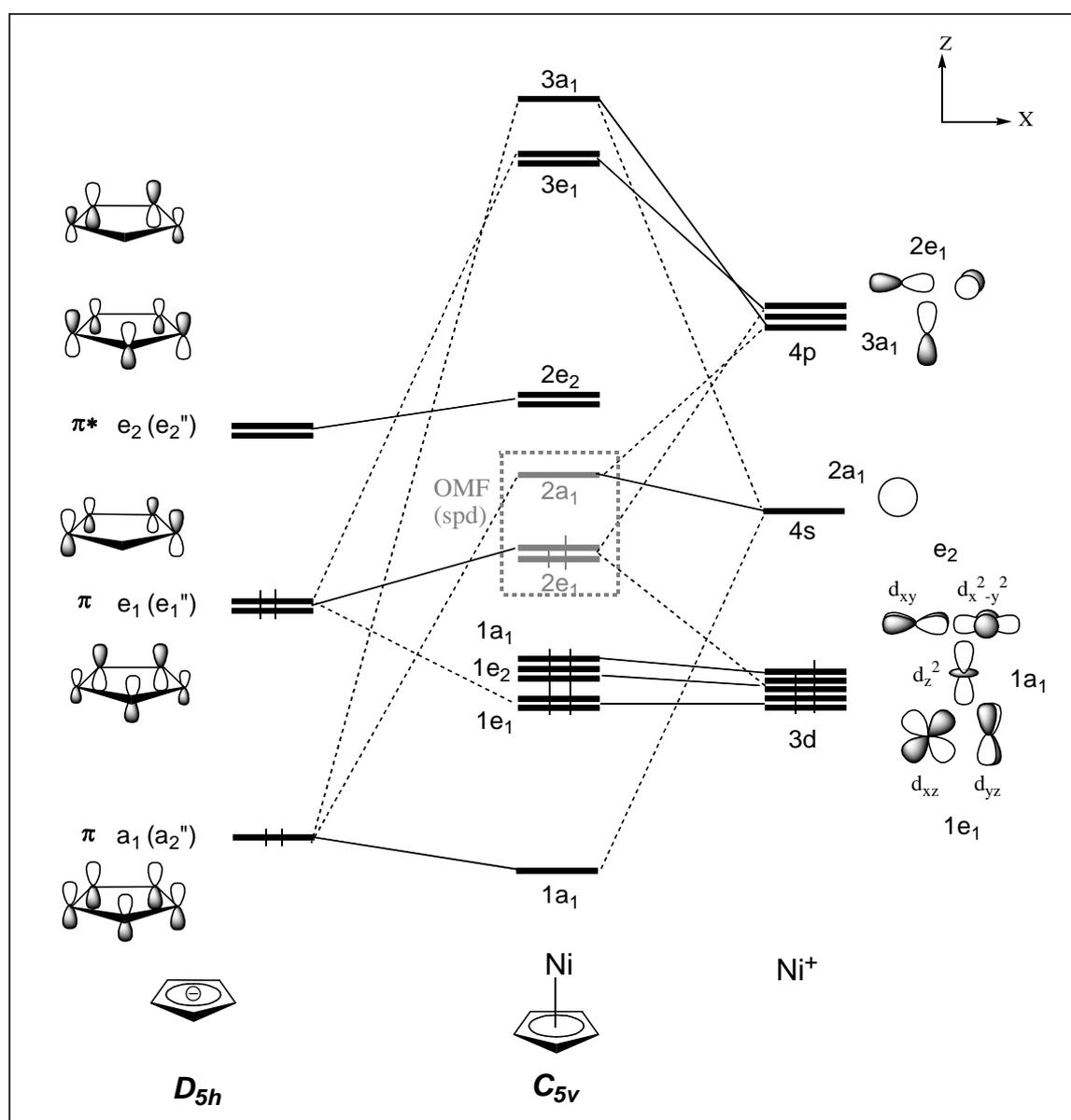


Figure 3 : Diagramme d'OM qualitatif du fragment NiCp.

L'examen de la figure 3 montre une OM $2a_1$ pas très haute en énergie. Elle résulte d'une interaction antiliante, au premier ordre, entre l'orbitale atomique métallique s et l'orbitale moléculaire π (a_1) de Cp et d'une interaction liante, au second ordre, avec l'orbitale métallique p_z . Cette orbitale moléculaire résultante, (voir schéma 5), est principalement non-liante métallique (94%). Elle s'étend de l'autre côté du ligand Cp.

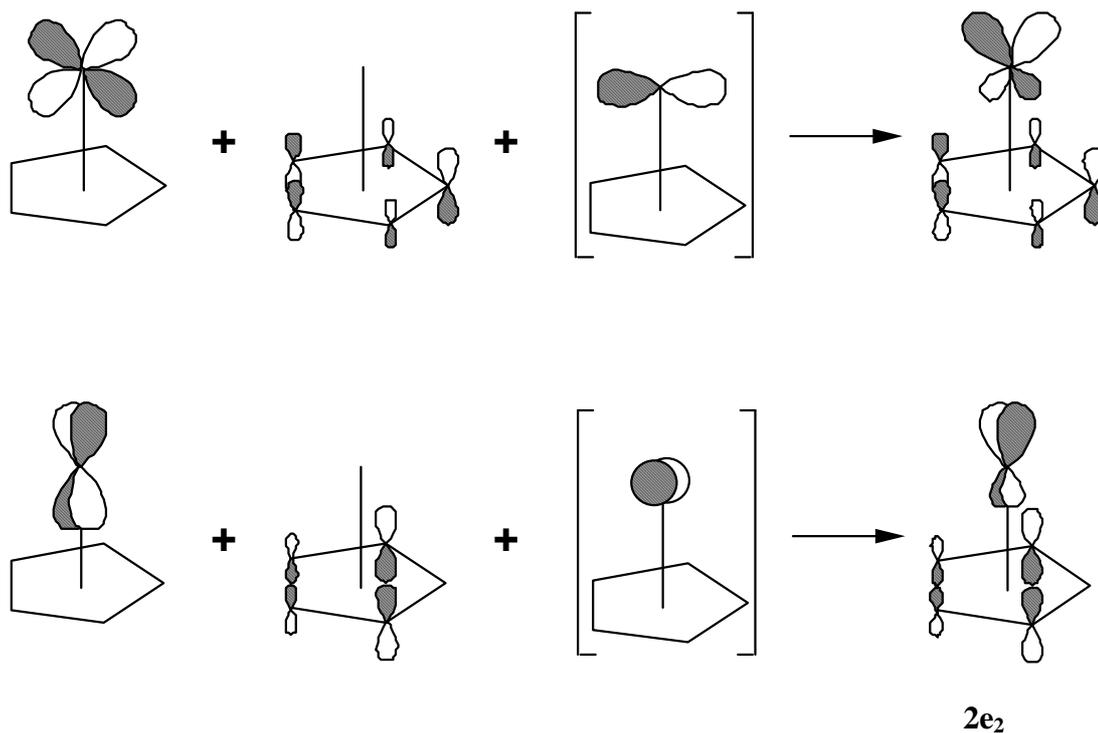


Schéma 4

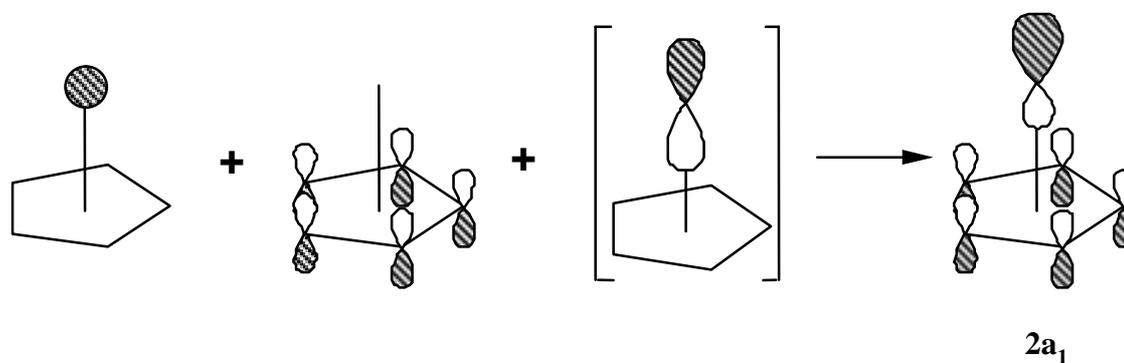


Schéma 5

Les orbitales atomiques métalliques $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} sont très peu perturbées par les orbitales moléculaires e_2 du ligand. Ceci est dû à leur recouvrement de type δ et leur large écart énergétique. Le niveau π , a_1 , du ligand Cp est à peu près dans le plan nodal de l'orbitale métallique d_z^2 et par conséquent leur interaction est très faible. L'orbitale d_z^2 reste alors principalement non-liante (97% métallique). Les orbitales métalliques $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} et d_z^2 constituent le groupe " t_{2g} ". A plus haute énergie se trouvent les niveaux NiCp antiliants, principalement p_x , p_y et p_z métalliques ainsi que le groupe $2e_2$ localisé sur le Cp qui est quelque peu déstabilisé par les orbitales métalliques $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} .

IV. Comparaison entre les fragments NiCp et $[Fe(CO)_3]^-$

Une comparaison des fragments NiCp et $[Fe(CO)_3]^-$ montrent qu'ils ont chacun un groupe de trois orbitales frontières de symétries $2a_1 + 2e_1$ en symétrie C_{5v} pour NiCp et $3a_1 + 3e$ en symétrie C_{3v} pour $[Fe(CO)_3]^-$. Elles sont dirigées loin des ligands et peuvent être convenablement décrites comme étant un groupe de trois hybrides idéalement préparées pour interagir avec d'autres ligands ou fragments organométalliques pour compléter la sphère de coordination du métal. La principale différence entre les fragments NiCp et $[Fe(CO)_3]^-$ réside dans l'énergie du groupe des orbitales " t_{2g} ". Dans $[Fe(CO)_3]^-$, les orbitales moléculaires " t_{2g} " sont stabilisées par les orbitales π^* de $(CO)_3$ de symétries $2a_1 + 2e$ en symétrie C_{3v} , tandis que dans NiCp elles sont très peu perturbées. Cette différence réside dans le fait que le fragment $(CO)_3$ possède un groupe d'orbitales π^* acceptrices basses en énergie, $2a_1$ et $2e$, tandis que dans Cp les π^* sont très hautes en énergie. Les orbitales moléculaires $3a_1$ de NiCp et $3a_1$ de $[Fe(CO)_3]^-$ montrent des différences significatives. Dans NiCp, elle est presque une hybride pure des orbitales atomiques métalliques s et p_z , tandis que dans $[Fe(CO)_3]^-$, un caractère métallique d_z^2 est aussi présent. De plus, elle est quelque peu délocalisée vers les ligands $(CO)_3$.

Pour terminer cette comparaison, nous avons représenté sur la figure 4 les OMF σ et π et les orbitales " t_{2g} " de quelques fragments MCp et $M(CO)_3$ ainsi que leur pourcentage métalliques. Nous remarquons que plus l'atome métallique est électro-négatif, plus le pourcentage métallique dans les trois OMF σ et π diminue. Ceci est dû à la nature

des orbitales atomiques du métal de transition ainsi qu'à leurs énergies. L'interaction entre deux orbitales i et j de deux fragments est proportionnelle au rapport $S_{ij}^2/(E_i - E_j)$. Cette interaction diminue quand leur différence d'énergie augmente, et de surcroît, plus les orbitales sont contractées, plus leur recouvrement est faible d'où une faible interaction et par conséquent un faible pourcentage métallique dans ces orbitales moléculaires frontières. Ces analyses effectuées à partir de calculs EHT conduisent à conclure qu'en interagissant avec un autre fragment, le fragment MCp possède une forte interaction σ . Mais, à cause de leur faible pourcentage métallique, les orbitales moléculaires frontières de type π vont interagir plus faiblement dans les clusters. Par conséquent, leurs combinaisons antiliantes ne seront pas très hautes en énergie et pourront donc être partiellement ou totalement occupées.

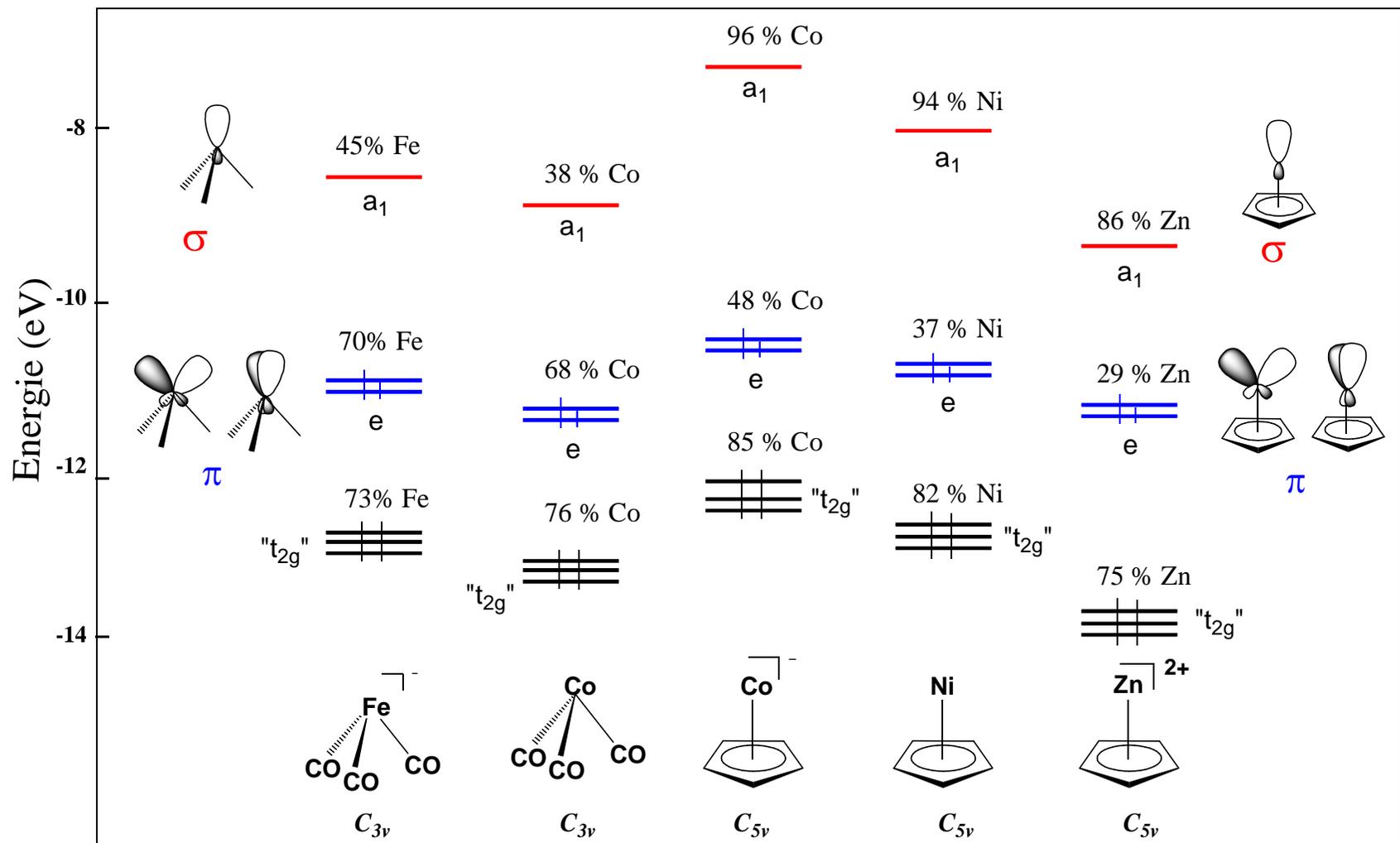


Figure 4 : OMF de quelques fragments MCp et M(CO)₃.

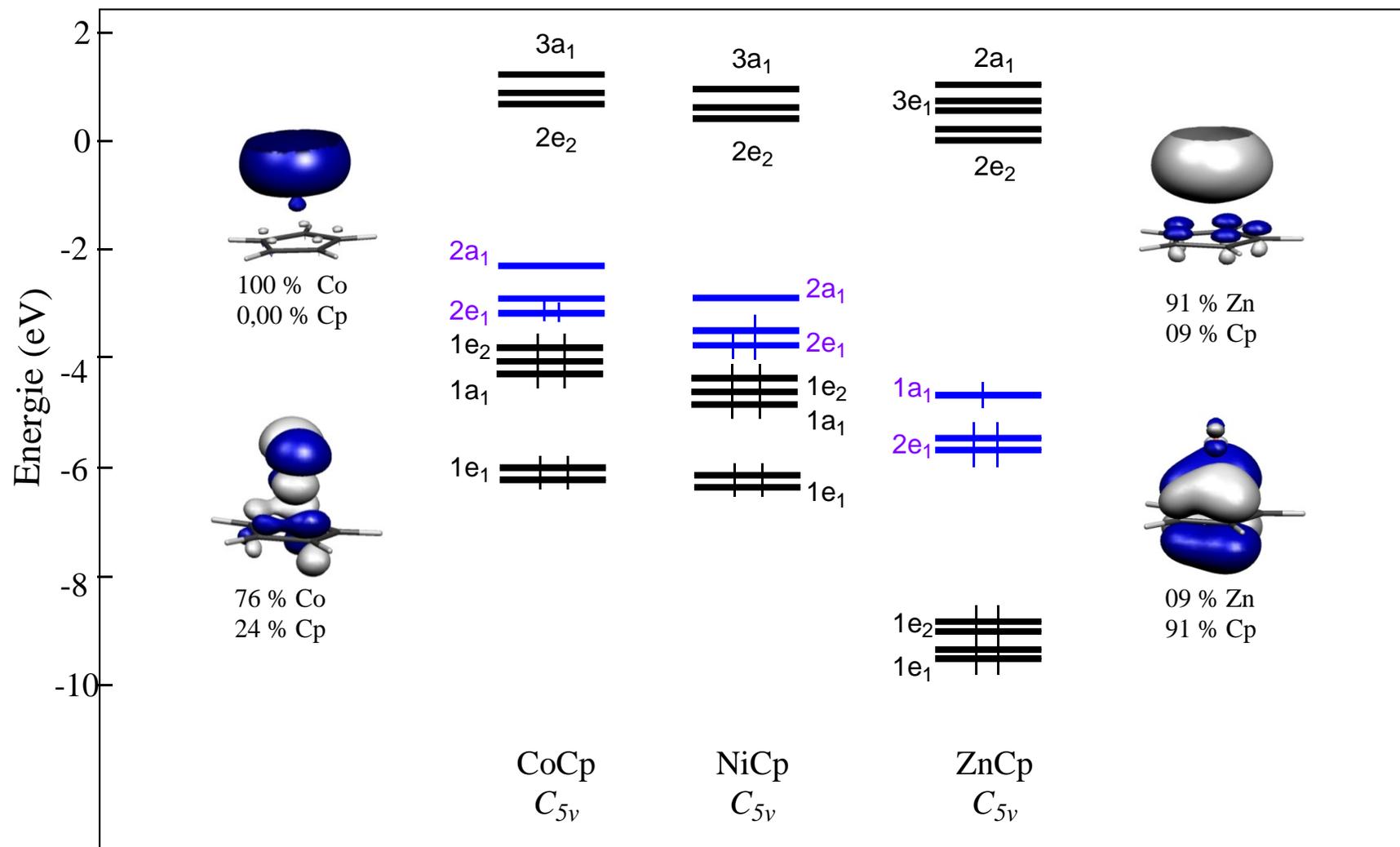


Figure 5 : Diagramme d'OM calculé en DFT des fragments CoCp, NiCp et ZnCp.

Bibliographie

- 1- (a) Wade, K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792.
(b) Mingos, D.M.P., *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, 236, 99.
(c) Wade, K., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
(d) Wade, K., in "*Transition Metal Clusters*", Ed. Johnson, B.F.G. Wiley and Sons, **1980**, 193.
(e) Mingos, D.M.P., *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311.
- 2- Pour une discussion générale sur l'analogie isolobale: Hoffmann, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711.
- 3- Dahl L. F.; Paquette M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6621.
- 4- (a) Müller, J.; Dorner, H.; Huttner G.; Lorenz H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 1005.
(b) Huttner G.; Lorenz H., *Chem. Ber.* **1974**, 107, 996.
(c) Mueller, J.; Dorner, H.; Huttner, G.; Lorenz, H., *Angewandte Chemie*, **1973**, 85(24), 1117.
(d) Huttner, G.; Lorenz, H., *Chemische Berichte*, **1974**, 107(3), 996.
- 5- Koetzle, T. F.; Mueller, J.; Tipton, D. L.; Hart, D. W.; Bau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5631.
- 6- (a) Mueller, J.; Dorner, H., *Angewandte Chemie*, **1973**, 85(19), 867.
(b) Müller J.; Dorner H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 843.
(c) Huttner G.; Lorenz H., *Chem. Ber.* **1975**, 108, 973.
- 7- Jiang, F.; Lei X.; Huang, Z.; Hong, M.; Kang, B.; Wu, D.; Liu, H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1655.
- 8- Fenske, D.; Hollnagel, A.; Merzweiler, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 965.
- 9- Fenske, D.; Hollnagel, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1390.
- 10- Vahrenkamp, H.; Vernon A. Uchtman, Lawrence F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3272.
- 11- Byers, L. R.; Uchtman, V. A.; Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1942.

- 12- Maj, J. J.; Rae, A. D.; Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3054.
- 13- Barnes, C. E.; Orvis, J. A.; Staley, D. L.; Rheingold, A. L.; Johnson, D. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4992.
- 14- Obsen, W. L.; Stacy, A. M.; Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7646.
- 15- Frisch, P. D.; Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5082.
- 16- Nagao, K.; Tokunosuke, W., *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1979**, *35*, 2537.
- 17- Bedard, R. L.; Rae, A. D.; Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5924.
- 18- Uchtman, V. A.; Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3763.
- 19- Werner, H.; Leonhard, K.; Kolb, O.; Roettinger, E.; Vahrenkamp, H., *Chem Ber*, **1980**, *113*, 1654.
- 20- Pardy, R. B. A.; Smith, G. W.; Vickers, M. E., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *252*, 341.
- 21- Fritch, J. R.; Vollhardt, K. P. C.; Thompson, M. R.; Day, V. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2768.
- 22- Fischer, E. O.; Wawersik, H., *Chem Ber*, **1968**, *101*, 150.
- 23- Fischer, E. O.; Mills, O. S.; Paulus, E. F.; Wawersik, H., *Chem. Comm.*, **1967**, *13*, 643.
- 24- Lehmkuhl, H.; Krüger, C.; Pasynkiewicz, S.; Poplawska, *Organomet.*, **1988**, *7*, 2038.
- 25- a) Halet, J.-F.; Hofmann, R.; Saillard, J.-Y., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1695.
b) Halet, J.-F.; *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 637.
- 26- Butenschön, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1695.
- 27- Elian, M.; Chen, M. M. L.; Mingos, D. M. P.; Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1148.

CHAPITRE TROISIEME

*Les clusters organométalliques octaédriques closo
de squelette M_4E_2 riches en électrons.*

I. Introduction

Les règles PSEP que nous avons décrites précédemment (Chapitre premier) constituent un outil extrêmement performant de compréhension et de prédiction de la structure des clusters moléculaires puisqu'elles permettent d'associer une structure de squelette donné à un nombre d'électron donné et réciproquement. Cependant, comme toutes les grandes règles dans le domaine des sciences expérimentales, elles ont un domaine de validité hors duquel elles ne s'appliquent pas ou s'appliquent mal. C'est le cas des clusters "mixtes" dont le squelette est composé d'atomes de types différents, comme par exemple des atomes de métaux de transition et des atomes du groupe principal. Dans ce type de cluster, le squelette "mixte" présente une symétrie plus basse que dans le cas des clusters de squelette homogène qui ont une symétrie pseudo-sphérique. Hors, les règles PSEP sont tirées d'une théorie qui assume que la cage du cluster est pseudo-sphérique. Il s'en suit que des exceptions aux règles PSEP se produisent souvent dans le cas de ce type de clusters mixtes.

Un exemple simple de déviation aux règles PSEP est illustré par les deux clusters représentés sur le schéma 1. Ces deux composés présentent le même squelette octaédrique M_4E_2 (carré M_4 bicoiffé par deux sommets E). Ils diffèrent seulement par leur nombre de ligands carbonyles (ligand à 2 électrons) et possèdent donc des comptes d'électrons différents, à savoir 68 EVM ou 8 PES pour $Fe_4(CO)_{12}(PR)_2$ et 66 EVM ou 7 PES pour $Fe_4(CO)_{11}(PR)_2$. Il existe des dizaines de clusters de ces deux types connus et caractérisés structurellement.

La question qui se pose donc est de savoir pourquoi ce squelette M_4E_2 octaédrique est stable pour deux comptes d'électrons différents et pas pour un seul, 7 PES, comme les règles de comptage électronique de la PESP le prévoient. Comment deux comptes d'électron différents peuvent-ils correspondre à la même géométrie ?

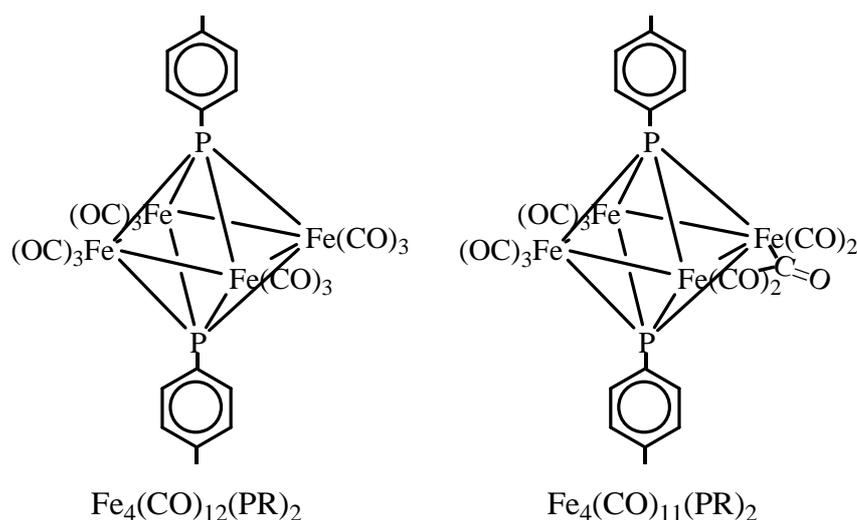


Schéma 1 : Exemples de clusters de squelette M_4E_2 , $Fe_4(CO)_{12}(PR)_2$ et $Fe_4(CO)_{11}(PR)_2$.

Pour comprendre ce phénomène, il faut partir d'un cluster de squelette octaédrique pseudo-sphérique E_6 ou M_6 , et donc de symétrie parfaite O_h . A l'aide de la théorie des orbitales frontières et de la théorie des groupes (voir Figure 1). Il est possible de construire le diagramme d'OM qualitatif de ce type de cluster, sachant que chaque fragment conique E ou M possède 3 orbitales frontières dont une est de type σ et deux sont de type π . Les 6 orbitales frontières σ interagissent entre elles pour donner 1 combinaison liante a_{1g} , 3 combinaisons non liantes t_{1u} et 2 combinaisons antiliantes e_g . Les 12 orbitales frontières π donnent 3 combinaisons liantes t_{2g} , 3 combinaisons non liantes t_{1u} et 6 combinaisons antiliantes de symétrie t_{1g} et t_{2u} . Le niveau triplement dégénéré t_{1u} qui dérive des orbitales σ , et le niveau triplement dégénéré t_{1u} qui dérive des orbitales π se repoussent entre eux, le plus bas en énergie devenant liant et l'autre encore plus antiliant. Il en résulte que cette architecture octaédrique possède 7 orbitales de squelette liantes de symétrie a_{1g} , t_{1u} et t_{2g} et aucune orbitale non liante. Le compte favorable de 7 PES peut donc être prévu, en accord avec les règles PSEP (nombre de PES

= nombres de sommets + 1 = 6 + 1 = 7). Ce compte électronique est par exemple celui de $B_6H_6^{2-}$ (type E_6) et de $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ (type M_6). Il est associé à un écart énergétique important séparant les 7 OM liantes du plus bas niveau antiliant qui est de symétrie t_{2u} . Cette LUMO triplement dégénérée est dessinée sur la Figure 2 dans le cas d'un cluster E_6 . Pour un cluster M_6 , il suffit de remplacer les orbitales atomiques p_π par des orbitales atomiques d_π .

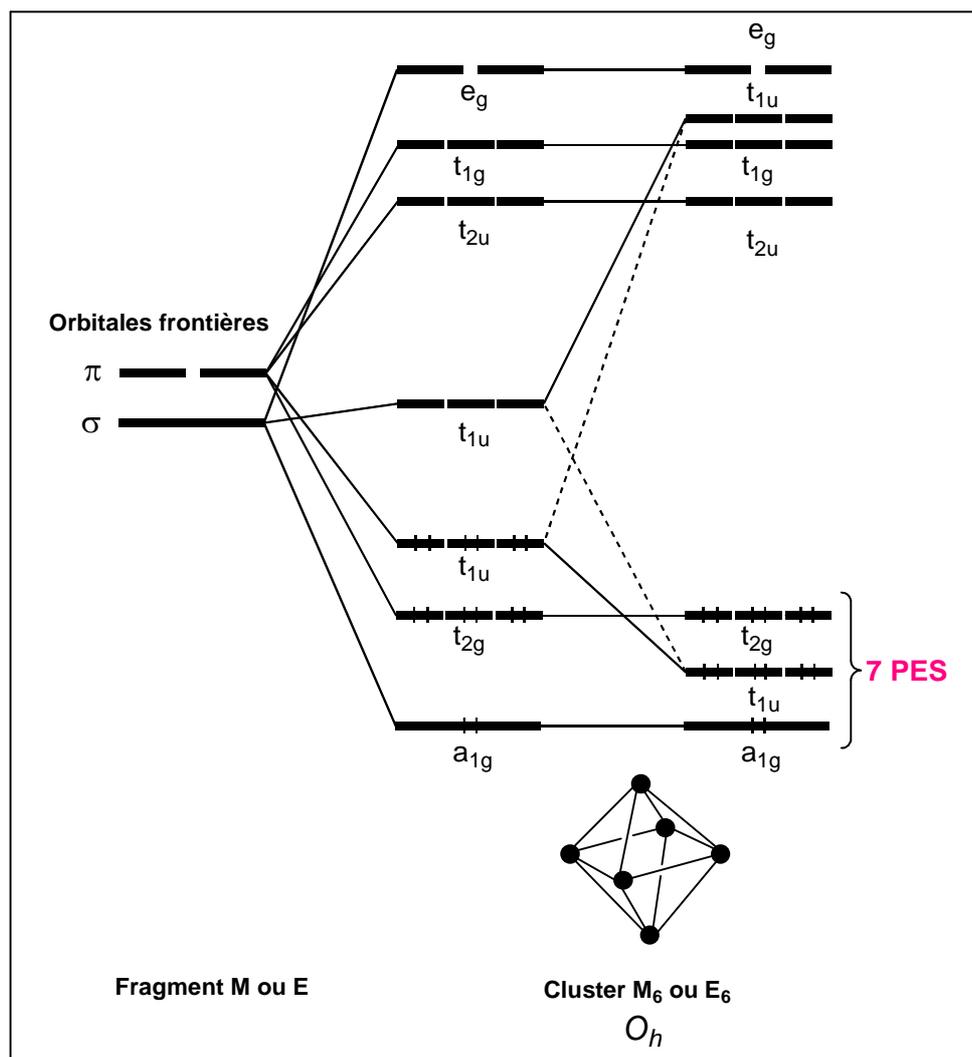


Figure 1: Diagramme d'OM qualitatif d'un cluster de squelette E_6 ou M_6 octaédrique.

On peut voir sur la Figure 2 que chacune des trois composantes de cette LUMO t_{2u} peut être décrite comme une orbitale moléculaire de type π^* (antiliante) localisée exclusivement sur un carré E_4 (ou M_4). Les trois orbitales correspondent chacune à chacun des trois carrés qui, lorsqu'ils sont assemblés, reconstituent l'octaèdre complet.

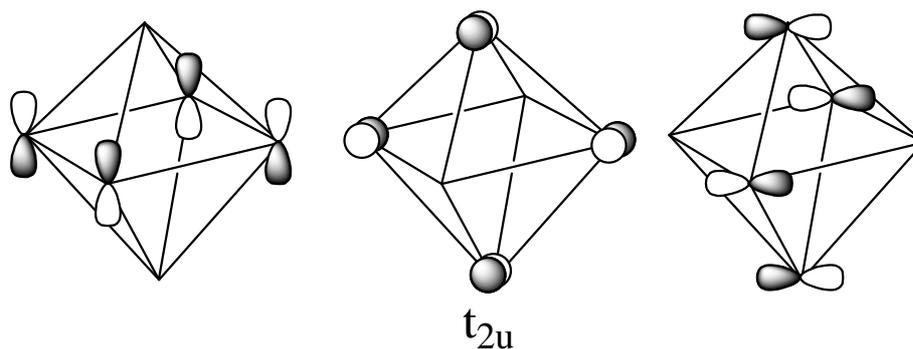


Figure 2 : Les orbitales t_{2u} d'un cluster E_6 .

L'addition de deux électrons à un cluster E_6 ou M_6 à 7 PES induit une distorsion de Jahn-Teller. Le cluster octaédrique s'ouvre pour produire d'une bipyramide à base pentagonale *nido*, qui satisfait les règles de comptage électronique (à gauche de la Figure 3).

Pourquoi la même situation de distorsion de Jahn-Teller ne se produit-elle pas dans le cas du cluster $Fe_4(CO)_{12}(PR)_2$ à 8 PES ? Pourquoi ce cluster n'adopte t'il pas une géométrie de bipyramide pentagonale *nido* dérivant de l'octaèdre après ouverture de l'une des arêtes ? La réponse se trouve dans le fait que la levée de dégénérescence est déjà présente dans le diagramme orbitalaire de l'octaèdre M_4E_2 , en raison de l'abaissement de symétrie lorsqu'on substitue deux sommets M de la cage M_6 (symétrie O_h) par deux sommets non-voisins E (symétrie D_{4h}) dans M_4E_2 . Ceci est illustré sur le côté droit de la Figure 3. Les trois orbitales π^* (antiliante) localisée sur 4 atomes formant le carré ne sont donc plus dégénérées. Deux d'entre elles sont localisées sur des carrés M_2E_2 et restent dégénérées (e_u en symétrie D_{4h}) alors que la troisième est localisées sur un carré M_4 (b_{2u} en symétrie D_{4h}). De part la nature purement métallique de cette orbitale, son caractère antiliant est particulièrement faible car sur un carré on ne peut construire avec des orbitales d_π qu'une OM dont la nature antiliante est en fait intermédiaire entre π^* et δ^* . L'orbitale se trouvera donc à plus basse énergie que le niveau e_u . Il faut par ailleurs se rendre compte que cette levée de dégénérescence est importante en raison des propriétés électroniques différentes des fragments M et E . On est donc loin dans M_4E_2 d'une presque symétrie O_h .

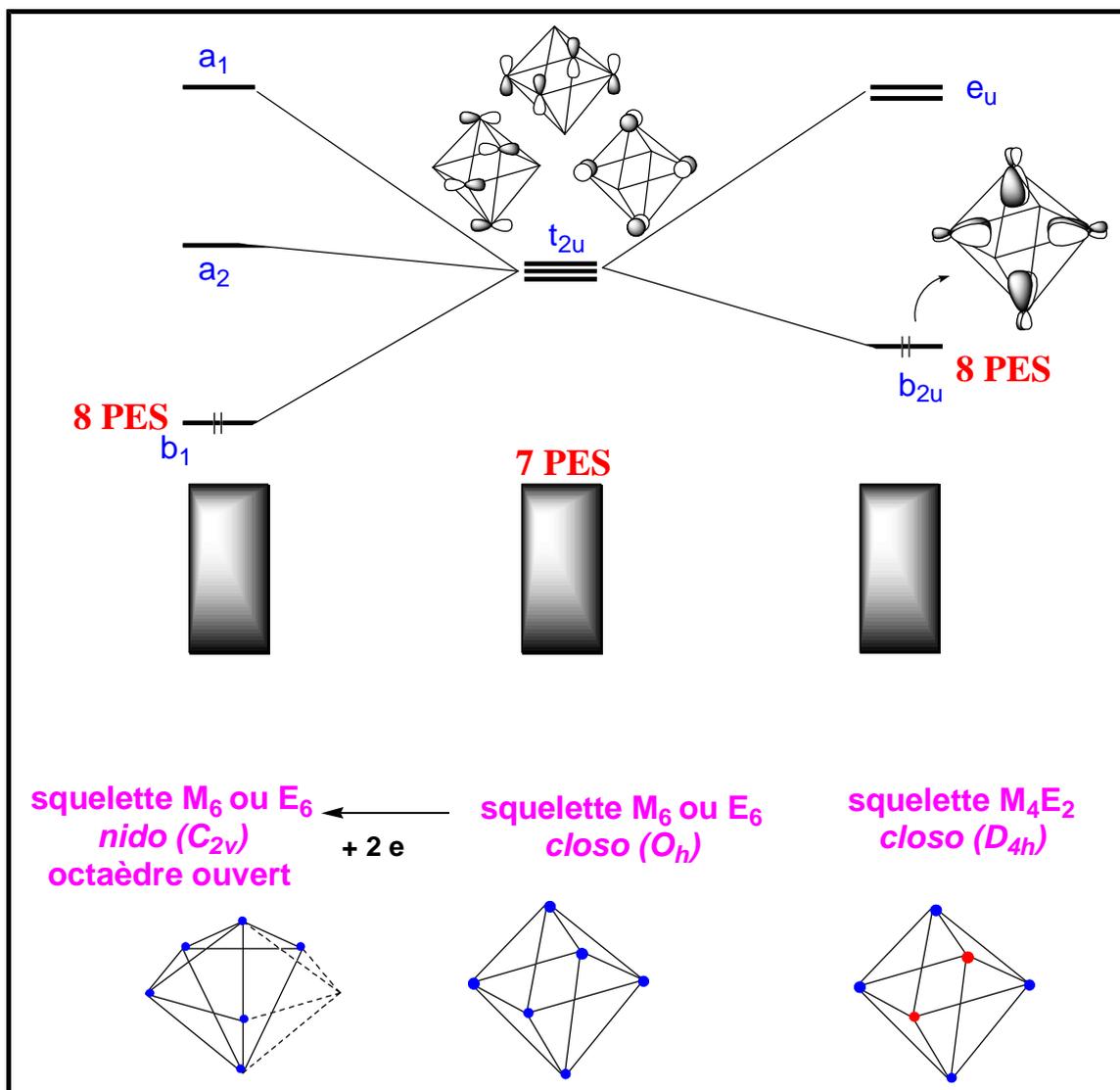


Figure 3 : Levée de dégénérescence en symétrie octaédrique dans le cas de clusters à 6 sommets et à 8 PES.

Il n'y a donc pas nécessité de distordre l'octaèdre *closo* vers une structure plus ouverte *nido* pour stabiliser le compte de 8 PES dans le cas d'un cluster M_4E_2 .

En fait l'orbitale b_{2u} a un caractère intermédiaire entre véritablement non-liant et véritablement antiliant et de ce fait va se trouver au milieu d'un grand écart énergétique séparant les niveaux liants des niveaux antiliants. On est dans le cas typique de deux comptes électroniques possibles pour une même structure moléculaire : soit 7 PES et il y a un écart énergétique important entre la HOMO et la LUMO b_{2u} ; soit 8 PES et il y a

aussi un écart énergétique important entre la HOMO b_{2u} et la LUMO. L'orbitale b_{2u} étant essentiellement métallique, c'est la nature du métal qui va éventuellement orienter la préférence du cluster M_4E_2 pour 7 ou pour 8 PES. Plus le métal est électronégatif plus ses orbitales atomiques sont basses en énergie et plus l'orbitale b_{2u} sera basse aussi. Cela va favoriser le compte de 8 PES. L'effet inverse est produit avec un métal plus électropositif qui va donc favoriser le compte de 7 PES. Ceci est vérifié expérimentalement. Le cobalt et le nickel donnent exclusivement des clusters à 8 PES. A l'inverse, le ruthénium ne conduit qu'à des espèces à 7 PES. Dans le cas du fer, d'électronégativité intermédiaire, les deux comptes électroniques sont observés (voir par exemple Schéma 1).

Les travaux décrits ci-dessous se rapportent plus particulièrement à des clusters de squelette M_4E_2 de type $M_4Cp_4S_2$ et $M_4Cp_4Se_2$. Certains de ces composés sont hypothétiques et d'autres ont été caractérisés expérimentalement. Parmi ces derniers figure $Ni_4Cp_4Se_2$ qui possède 10 PES,¹ un nombre d'électrons très excédentaire et non expliqué jusqu'à présent. Nous analysons la structure électronique de ces composés particuliers avec une attention toute particulière portée à la liaison entre le métal et le ligand Cp^- .

II. Le cluster $Co_4Cp_4S_2$

Les clusters mixtes métal de transition/soufre comportant des ligands cyclopentadiényles ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs en raison de leur richesse structurale et de leurs propriétés physicochimiques peu communes.^{2,3} Un certain nombre de complexes polynucléaires cobalt/soufre ont ainsi été préparés et caractérisés.^{4,5} Dahl et collaborateurs ont rapporté les structures cristallines de $[Co_4(\eta^5-Cp)_4(\mu_3-S)_2(\mu_3-S_2)_2]$ et de $[Co_4(\eta^5-Cp)_4(\mu_3-S)_2]$ ($n = 0, +1$) qui présentent un arrangement tétraédrique d'atomes de cobalt qui sont triplement liés aux atomes de soufre, sans interaction directe métal-métal.⁵ Nous décrivons ci-dessous le composé $Co_4(\eta^5-Cp)_4(\mu_4-S)_2$, obtenu par réaction en solution de $[Co_4(\eta^5-Cp)_4(PPh_3)_2]$ avec Li_2S .^{5,6} La structure moléculaire obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal montre que les quatre atomes de cobalt forment un carré quasi parfait avec une distance Co-Co de 2,438 (1) Å. Ce carré est coiffé de chaque côté par un atome de soufre, conduisant à un coeur octaédrique M_4E_2 de pseudo symétrie D_{4h} décrite au début de ce chapitre. Chacun des quatre ligands Cp est lié au métal avec cinq distances Co-C quasi égales ($2,105 \pm 0,018$ Å). L'orientation des ligands

cyclopentadiényles confère à la molécule toute entière une pseudo symétrie C_{4h} , un peu plus basse donc que celle du cœur Co_4S_2 .

Le cluster $Co_4Cp_4S_2$ possède 8 PES, en accord avec le fait que l'électronégativité de l'élément métallique, en l'occurrence le cobalt, favorise ce compte qui est excédentaire par rapport aux règles PSEP (voir ci-dessus). On peut construire un diagramme d'OM qualitatif pour un tel type de cluster à partir de l'interaction entre le fragment Co_4Cp_4 et l'entité $S\cdots S$, comme illustré sur la Figure 4 où la symétrie idéale la plus haute (D_{4h}) est considérée. Le fragment Co_4Cp_4 présente un jeu de 9 OF de symétrie b_{2g} , a_{2u} , e_u , e_g , b_{2u} , a_{1g} et a_{2g} . L'entité $S\cdots S$ présente un jeu de 6 OF de symétrie a_{1g} , e_u , e_g et a_{2u} . Ces 6 OF interagissent avec leurs correspondantes de même symétrie du fragment Co_4Cp_4 , conduisant à la formation de 6 combinaisons liantes qui accueilleront 6 PES et de 6 combinaisons antiliantes de haute énergie et qui resteront vacantes. La septième PES occupera le niveau liant b_{2g} du fragment Co_4Cp_4 qui par symétrie ne peut pas interagir avec le fragment $S\cdots S$. La huitième PES occupera le niveau faiblement antiliant Co-Co (π^*/δ^*) de symétrie b_u dans le groupe C_{4h} considéré (b_{2u} en symétrie idéalisée D_{4h}), comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre.

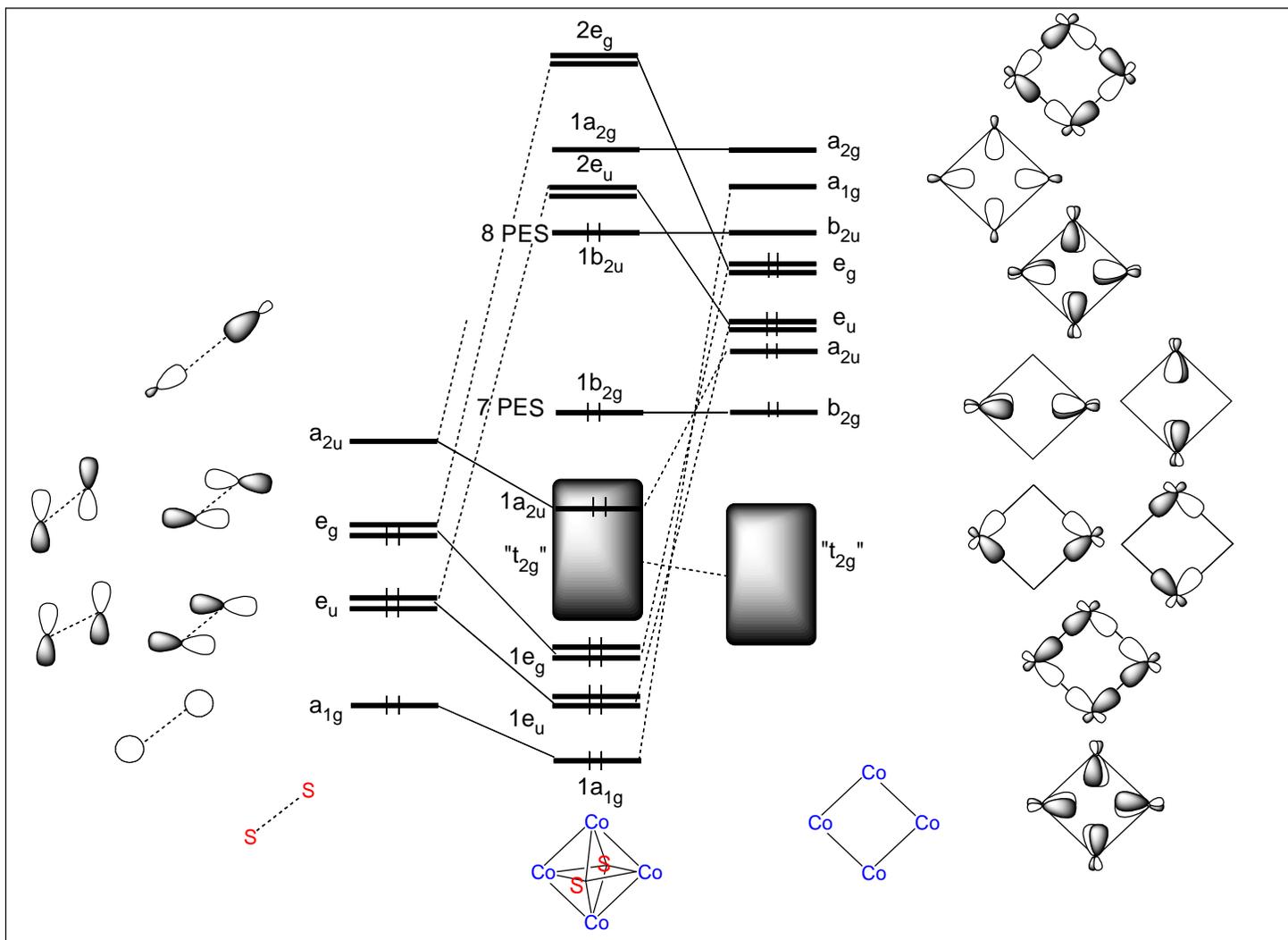


Figure 4 : Diagramme d'OM qualitatif d'un cluster octaédrique *closo* Co₄(η⁵-Cp)₄S₂ de squelette M₄E₂. Les OM sont indexées en pseudo symétrie D_{4h}.

Tableau 1 : Principales données énergétiques et structurales correspondant à la géométrie optimisée en symétrie C_{2h} de $Co_4Cp_4S_2$, $Co_4Cp_4As_2$ et de $Ni_4Cp_4Se_2$. Les valeurs entre parenthèses sont des distances expérimentales.

	$Co_4Cp_4S_2$ (S=0) C_{2h} (C_{4h})	$Co_4Cp_4S_2$ (S=1) C_{2h} (C_{4h})	$Co_4Cp_4As_2$ (S=0) C_{2h} (C_{4h})	$Ni_4Cp_4Se_2$ (S=0) C_{2h} (C_{4h})	$Ni_4Cp_4Se_2$ (S=1) C_{2h} (C_{4h})	
EVM	64 (8 PES)	64 (8 PES)	62 (7 PES)	68(10 PES)	68(10 PES)	
Energie (eV)	-285,8406	-285,3929	-285,7414	-271,5327	-271,8812	
Energie relative (eV)	0,00	0,45	/	0,35	0,00	
Ecart HOM/LUMO (eV)	0,75	/	0,53	0,03	/	
Fréquences imaginaires (cm^{-1})	/	/	/	/	17 i, 16 i	
M-M (Å)	2,484 (2,4383)	2,592 2,429	2,496	2,644	2,540; 2,770 (2,570; 2,581)	
M ₁ -E (Å)	2,259	2,288	2,401	2,427	2,421; 2,419	
M ₂ -E (Å)	(2,225; 2,233)				(2,372 ; 2,384)	
E-E (Å)	2,840	2,889	3,257	3,096	3,050	
M ₁ -Cp	Intervalle (Å)	2,126-2,163 (2,072-2,128)	2,129-2,163	2,119-2,149	2,202-2,231	2,209-2,239 (2,124-2,172)
	Moyenne (Å)	2,146 (2,105)	2,149	2,132	2,212	2,220
M ₂ -Cp	Intervalle (Å)	2,126-2,163	2,126-2,163	2,119-2,149	2,202-2,231	2,245-2,210
	Moyenne (Å)	2,146	2,148	2,132	2,212	2,221
C-C (Cp ₁)	Intervalle (Å)	1,425-1,441	1,429-1,433	2,428-2,433	1,422-1,436	1,419-1,437
	Moyenne (Å)	1,430	1,431	1,430	1,430	1,429
C-C (Cp ₂)	Intervalle (Å)	1,425-1,441	1,429-1,433	2,428-2,433	1,422-1,436	1,417- 1,440
	Moyenne (Å)	1,430	1,431	1,430	1,430	1,439

Les calculs en méthode DFT effectués sur ce composé à l'aide du logiciel ADF confirment cette description qualitative basée sur la théorie des orbitales frontières et la théorie des groupes. Ces calculs ont été fait en symétrie C_{2h} au lieu de la vraie symétrie C_{4h} (voir annexe). La géométrie optimisée à l'état singulet a été caractérisée comme un vrai minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul des fréquences des modes normaux de vibration (pas de valeur de fréquence imaginaire). Cette géométrie est représentée sur la Figure 5. Les principales données énergétiques et structurales correspondantes sont regroupées dans le tableau 1 et le diagramme d'OM calculé pour l'état singulet est représenté sur la Figure 6 avec les dessins et la composition des principales OF du cluster. On constate qu'il y a un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques, avec des distances théoriques qui sont cependant de 2 à 3% plus longues que les distances expérimentales. Cette surestimation due à la méthode de calcul est habituelle pour ce genre de calculs.⁷ En accord avec la structure expérimentale, le mode de coordination entre le métal et le ligand cyclopentadiényle, est de type η^5 régulier comme le montrent les distances Co-C(Cp) qui sont toutes très proches. Ceci indique que le ligand Cp est bien donneur de trois paires d'électrons π au métal auquel il est lié. Le compte d'EVM est donc bien de 64, soit 8 PES.

Les deux électrons correspondant à la huitième PES (excédentaire par rapport à la théorie PSEP) occupent, comme prévu, une HOMO faiblement antiliante Co-Co (π^*/δ^*), b_{2u} en pseudo symétrie D_{4h} , elle se situe au milieu d'un grand écart énergétique séparant la HOMO-1 de la LUMO. Cette orbitale, représentée sur la Figure 6, a un caractère fortement métallique (68%).

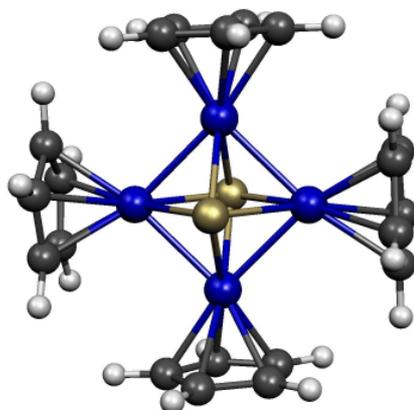


Figure 5 : Géométrie optimisée en DFT de l'état singulet fondamental de $\text{Co}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-S})_2$ (C_{2h}).

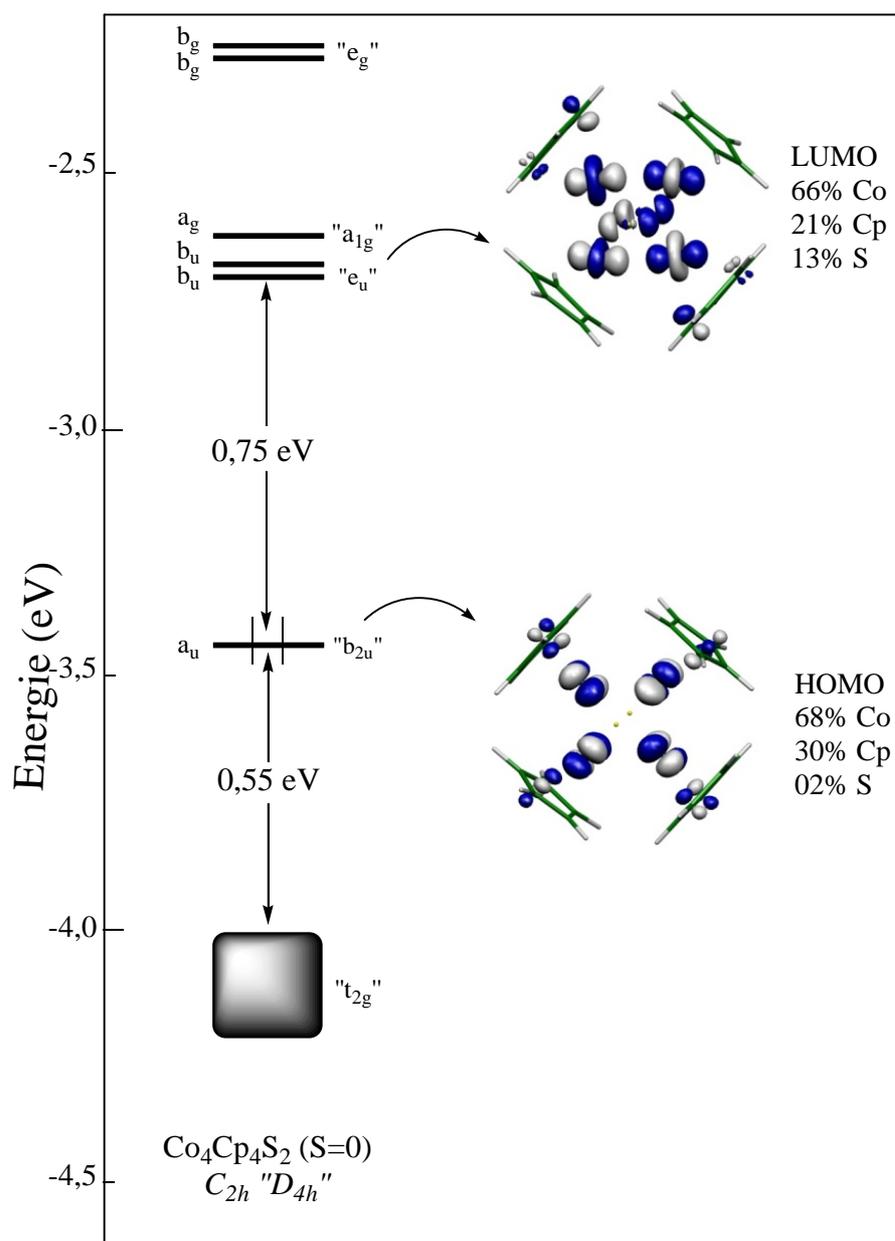


Figure 6 : Diagramme d'OM calculé pour l'état singulet de $\text{Co}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-S})_2$ (C_{2h}). Les OM sont indexées en pseudo symétrie D_{4h} .

Par mesure de précaution, nous avons aussi optimisé la géométrie de $\text{Co}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$ dans son état triplet. Les résultats obtenus montrent bien que l'état triplet est un état excité puisqu'il est moins stable que le singulet de 0,45 eV (Tableau 1). Ce résultat en accord avec l'écart HOMO-LUMO significatif (0,75 eV) de l'état singulet. Lorsque l'on passe de l'état singulet à l'état triplet, on remarque (Tableau 1) une dilatation de la cage Co_4S_2 , ce qui est normal puisqu'on retire un électron d'un niveau faiblement antiliant Co-Co pour le mettre dans une LUMO nettement plus antiliante sur la cage cluster.

Afin de vérifier si les règles PSEP peuvent être valables pour des clusters de type M_4E_2 possédant des ligands cyclopentadiényles, nous avons calculé en méthode DFT le cluster hypothétique à 7 PES $Co_4Cp_4As_2$ dans son état singulet. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 1 et son diagramme d'OM est représenté sur la Figure 7. Comme attendu, la structure électronique de $Co_4Cp_4As_2$ est qualitativement similaire à celle de $Co_4Cp_4S_2$ (à 2 électrons près). L'écart HOMO-LUMO calculé (0,53 eV) et relativement faible, ce qui était aussi attendu, dans la mesure où l'on sait qu'avec $M = Co$, c'est pour un compte de 8 PES (donc avec 2 électrons supplémentaires) qu'un grand écart HOMO-LUMO est favorisé (voir introduction). Ce cluster modèle présente donc une instabilité telle qu'il a peu de chances de pouvoir être isolé. La distance Co-Co est de 2,496 Å, soit plus longue de 0,012 Å que dans $Co_4Cp_4S_2$ et les distances Co-Cp sont comprises entre 2,119 Å et 2,149 Å, ce qui correspond à des valeurs normales.

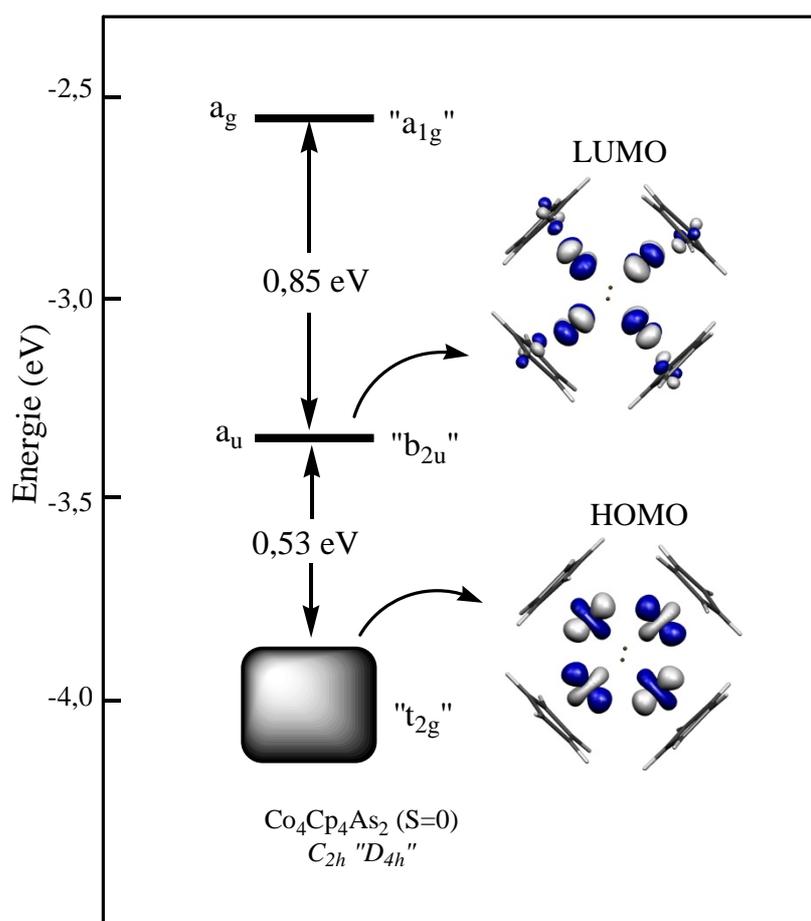


Figure 7 : Diagramme d'OM calculé pour l'état singulet de $Co_4Cp_4As_2$. Les OM sont indexées en pseudo symétrie D_{4h} .

III. Le cluster $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$

Le composé $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Se}_2$ a été synthétisé et caractérisé structuralement par diffraction des rayons X sur monocristal par Dahl et collaborateurs.^{8, 9} Sa structure moléculaire est similaire à celle de $\text{Co}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$ décrite ci-dessus. Les longueurs des liaisons Ni-Ni (Tableau 1) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres clusters de nickel.^{10, 11} Si on admet que la structure expérimentale est correcte avec les quatre ligands cyclopentadiényles coordonnés en mode η^5 , le cluster $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$ possède 10 PES et est donc très excédentaire par rapport aux règles PSEP.

On peut alors se poser la question suivante : ce cluster possède-t-il bien 10 PES ? En d'autres termes, est-ce que les ligands cyclopentadiényles sont bien donneurs de trois paires d'électrons en étant coordonnés η^5 ? En effet, lorsqu'un complexe est trop riche en électrons, il se débarrasse de son excès électronique en perdant un ou plusieurs ligands à 2 électrons. Le même phénomène pourrait se produire avec une décoordination partielle de un ou plusieurs ligands cyclopentadiényles. En coordination η^1 ou η^2 , Cp^- est donneur de 2 électrons, en coordination η^3 ou η^4 , il est donneur de 4 électrons. Une décoordination partielle des ligands Cp pourrait faire descendre le compte électronique apparent de 10 PES à un compte réel de 8 PES par exemple. On pourrait objecter que la structure moléculaire expérimentale de $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$ ⁸ ne fait pas apparaître de décoordination partielle des ligands. Cependant, une telle décoordination pourrait être masquée par un désordre statistique dans le cristal à l'état solide. C'est pourquoi, nous avons effectué sur ce cluster des calculs en DFT à l'aide de logiciel ADF en symétrie C_{2h} .

La géométrie a tout d'abord été optimisée à l'état singulet. Elle est représentée sur la Figure 8. Les principales données énergétiques et structurales sont reportées dans le Tableau 1, et le diagramme d'OM calculé pour l'état singulet est représenté sur la Figure 9. Les distances Ni-Cp (Tableau 1) montrent que le mode de coordination des fragments Ni-Cp est de type η^5 , ce qui indique une autre fois que Cp^- est donneur de 6 électrons π , et que par conséquent ce cluster présente un compte électronique de 10 PES, en accord avec le compte observé.

Les quatre électrons excédentaires par rapport au compte de huit PES attendu occupent le niveau doublement dégénéré e_u en pseudo symétrie D_{4h} . Cependant, un très faible écart énergétique HOMO-LUMO de 0,03 eV est calculé. La géométrie optimisée ensuite à l'état triplet montre que ce dernier est plus stable que l'état singulet de 0,35 eV.

Le diagramme des niveaux d'énergie de $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$ à l'état triplet est représenté sur la Figure 10. Quand on passe de l'état singulet à l'état triplet, un électron du niveau e_u passe au niveau a_{2u} . La densité de spin est représentée sur la Figure 11, les deux électrons non appariés sont à 75% localisés sur les atomes de Ni, et à 25% sur les ligands cyclopentadiényles Cp.

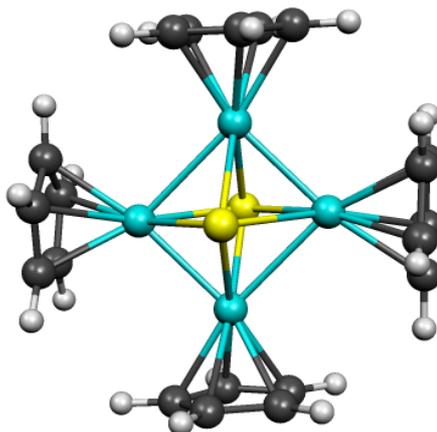


Figure 8: Géométrie optimisée en méthode DFT de l'état singulet du $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-Se})_2$ (C_{2h}).

D'après les géométries optimisées de l'état singulet et triplet on constate une variation au niveau des distances Ni-Ni, passant d'une seule valeur à l'état singulet (2,644 Å) à deux valeurs à l'état triplet (2,540 et 2,770 Å), ces dernières sont en accord avec les distances expérimentales (2,570 et 2,581 Å), les distances théoriques étant comme attendu de 2 à 3% plus longues que les distances expérimentales correspondantes.⁷

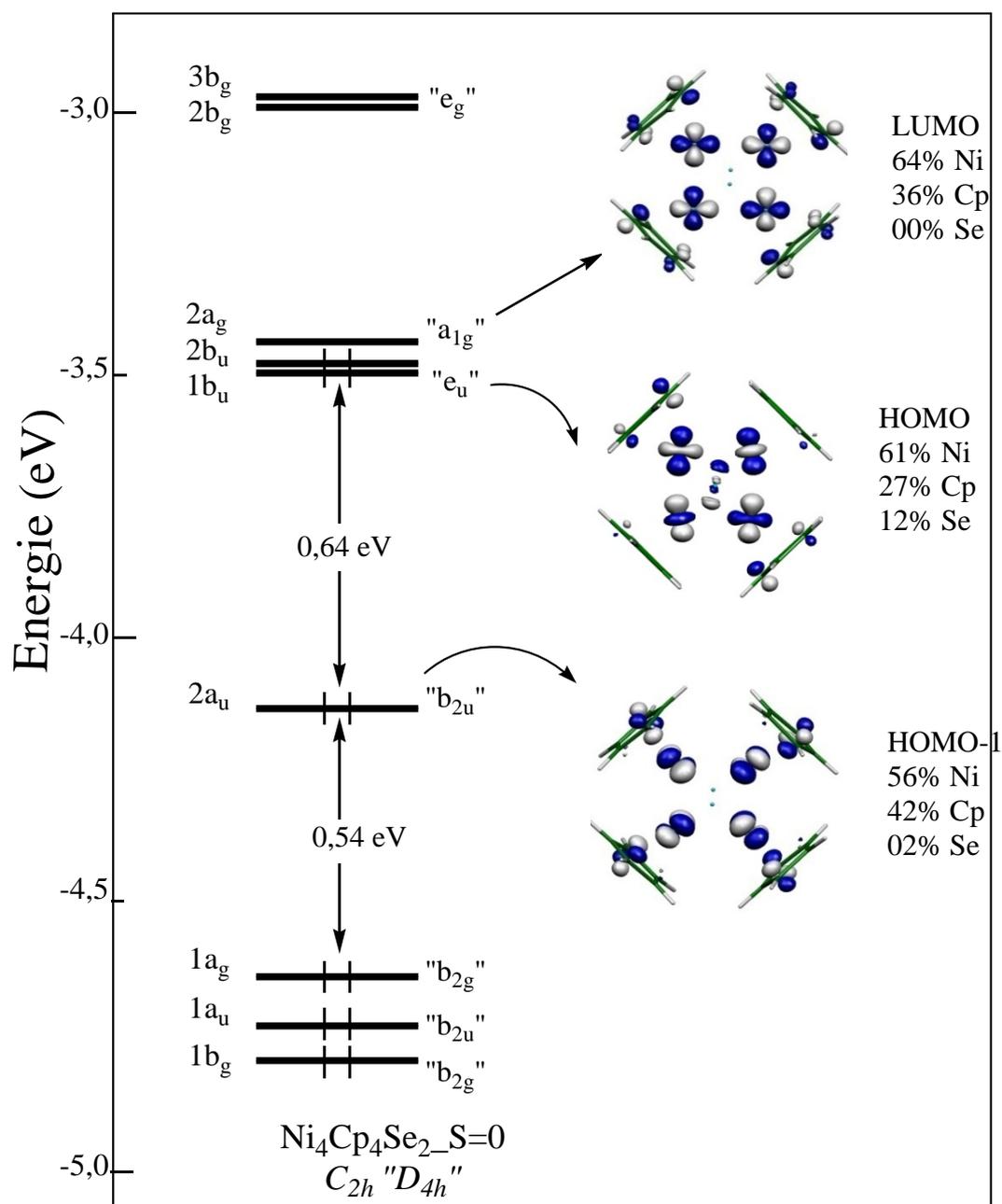


Figure 9 : Diagramme d'OM calculé de l'état singlet de $Ni_4Cp_4Se_2$ (C_{2h}). Les OM sont indexées en pseudo symétrie D_{4h} .

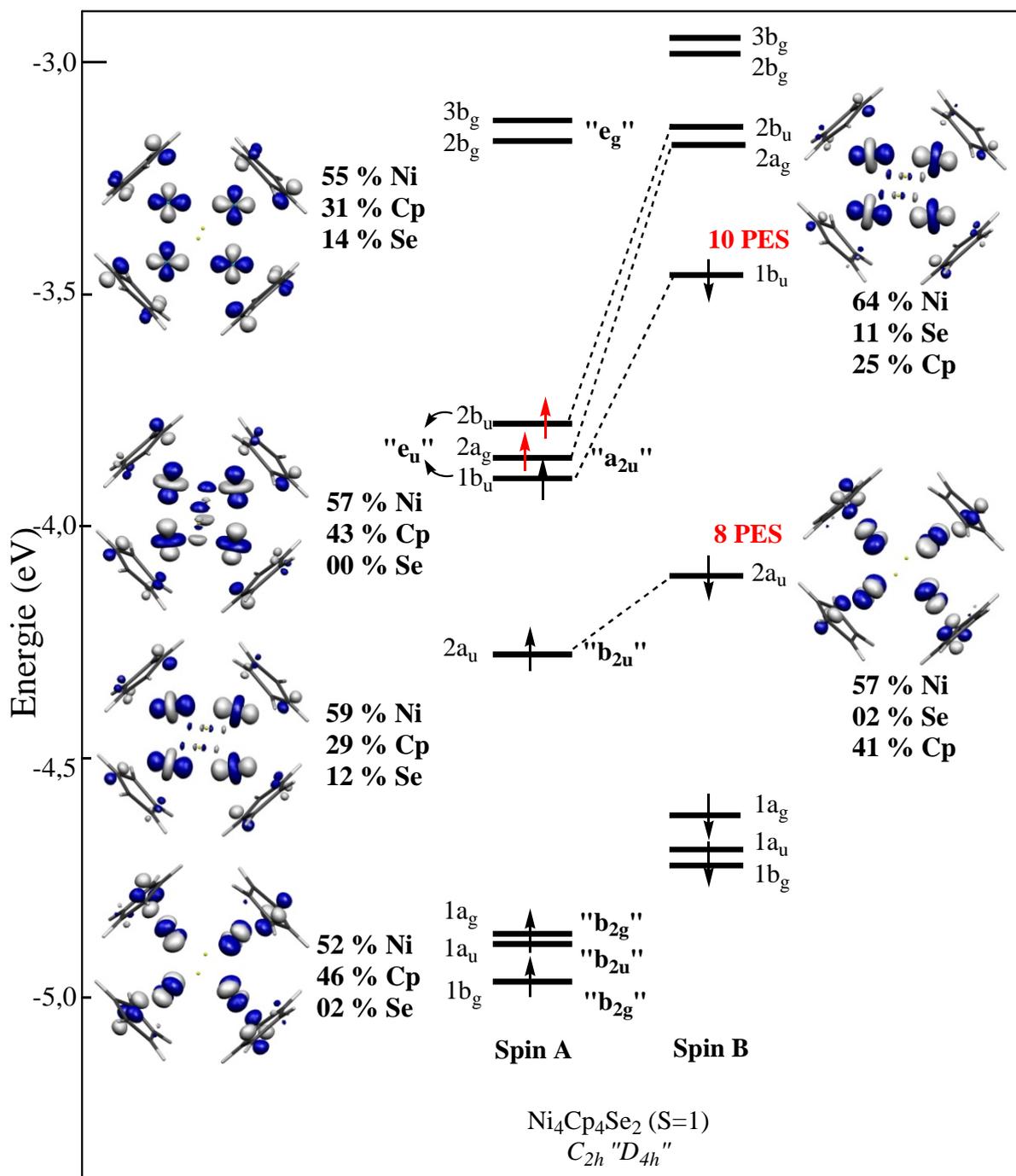


Figure 10 : Diagramme d'OM calculé de l'état triplet de Ni₄Cp₄Se₂ (C_{2h}). Les OM sont indexées en pseudo symétrie D_{4h}.

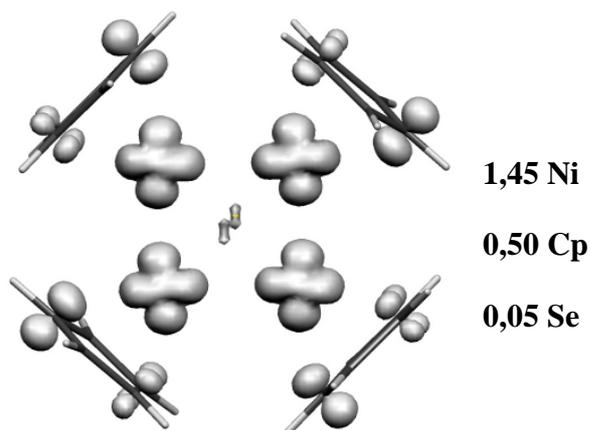


Figure 11 : Densité de spin calculée de l'état triplet de $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$ (C_{2h}).

Dans le but de permettre la décooordination partielle des ligands Cp, nous avons optimisé le composé $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$ en partant des Cp en mode de coordination η^1 et η^3 . Cependant, l'optimisation de géométrie conduit toujours à un mode de coordination η^5 . Ceci confirme la stabilité de l'architecture octaédrique $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Se}_2$ riche en électrons. La molécule s'accommode de son excès d'électrons en les répartissant selon une configuration de haut spin sur trois orbitales quasi-dégénérées dont la délocalisation partielle sur les ligands Cp permet en retour une meilleure délocalisation électronique.

IV. Les clusters hypothétiques $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{Se}_2$ et $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{S}_2$

Nous venons de voir que le cluster à 10 PES $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Se}_2$ ne montre aucune tendance à se débarrasser de son excès électronique par décooordination partielle des ligands cyclopentadiényles. Par ailleurs, on sait que des clusters octaédriques très riches en électrons de type général M_6Cp_6 tels que $\text{Ni}_2\text{Zn}_4\text{Cp}_6$ (formellement 13 PES) présentent des ligands Cp liés aux atomes de zinc par des modes de coordination η^1 , η^2 , η^3 ou η^5 .¹²
¹³ Ces composés, qui sont décrits à la fin du chapitre suivant, réagissent donc à leur excès électronique en décoordinant partiellement les ligands, mais exclusivement sur les atomes de zinc.

Une façon d'« enrichir » de 4 électrons $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{Se}_2$ est de formellement substituer deux atomes de nickel par deux atomes de zinc, passant ainsi à un compte formel de 12 PES si on assume que les ligands cyclopentadiényles restent coordonnés en mode η^5 . Une

décoordination partielle de ceux-ci pourrait réduire le nombre de PES et le rendre plus proche des comptes observés expérimentalement pour ce genre d'architecture octaédrique M_4E_2 . Pour tester cette hypothèse nous avons donc entrepris l'étude en méthode DFT des composés hypothétiques $Ni_2Zn_2Cp_4Se_2$ et $Ni_2Zn_2Cp_4S_2$. Les géométries optimisées sont représentées sur la Figure 12. Les principales données calculées sont reportées dans le Tableau 2.

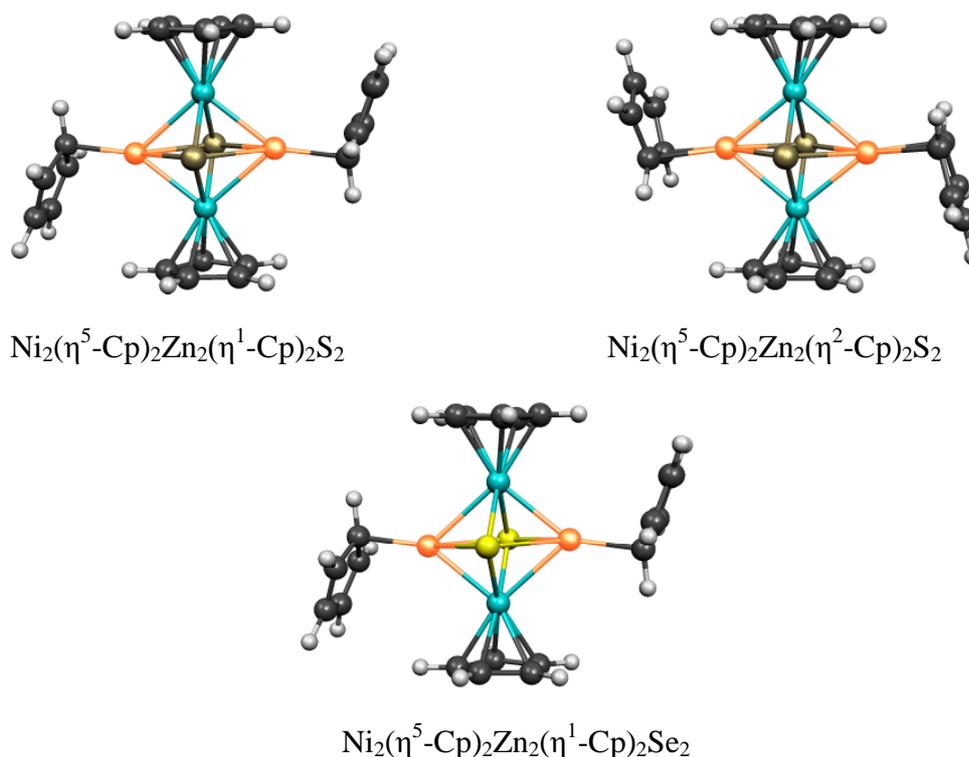


Figure 12 : Géométries optimisées des composés hypothétiques $Ni_2Zn_2Cp_4Se_2$ et $Ni_2Zn_2Cp_4S_2$.

L'optimisation de géométrie de $Ni_2Zn_2Cp_4Se_2$ conduit à une structure qui montre une décoordination partielle des ligands Cp^- liée aux atomes de zinc. Ces ligands sont clairement en mode η^1 (donneurs de 2 électrons) et non en mode η^5 (donneurs de 6 électrons). Cela réduit le nombre d'électrons de cluster de 8, soit un nombre réel de 8 PES (et non 12 PES si tous les ligands étaient en mode η^5).

Tableau 2 : Principales données énergétiques et structurales correspondant aux géométries optimisées en symétrie C_{2h} de $Ni_2(\eta^5-Cp)_2Zn_2(\eta^1-Cp)_2Se_2$ et $Ni_2(\eta^5-Cp)_2Zn_2(\eta^1-Cp)_2S_2$.

Composé		$Ni_2(\eta^5-Cp)_2Zn_2(\eta^1-Cp)_2Se_2$ (S=0) C_{2h}	$Ni_2(\eta^5-Cp)_2Zn_2(\eta^1-Cp)_2S_2$ (S=0) C_{2h}	$Ni_2(\eta^5-Cp)_2Zn_2(\eta^2-Cp)_2S_2$ (S=0) C_{2h}
EVM		64 (8 PES)	64 (8 PES)	68(10 PES)
Energie relative (eV)		/	0,00	0,13
Ecart HOM/LUMO (eV)		0,52	0,61	0,56
Fréquences imaginaires (cm^{-1})		51i, 43i, 14i, ...	/	88i, 72i, 49i, 26, ...
Ni-Zn (Å)		2,581 2,729	2,555 2,662	2,659 2,570
Ni-E (Å)		2,417	2,282	2,278
Zn-E (Å)		2,641	2,541	2,546
E...E (Å)		3,394	3,116	3,109
Ni-Cp	Intervalle (Å)	2,153- 2,229	2,159-2,233	2,175-2,250
	Moyenne (Å)	2,194	2,200	2,202
Zn-Cp	Intervalle (Å)	2,073-3,429	2,067-3,437	2,218-3,260
	Moyenne (Å)	2,875	2,874	2,704
C-C (Cp ₁)	Intervalle (Å)	1,401-1,456	1,402-1,456	1,406-1,452
	Moyenne (Å)	1,434	1,431	1,431
C-C (Cp ₂)	Intervalle (Å)	1,384-1,465	1,383-1,467	1,409-1,471
	Moyenne (Å)	1,427	1,427	1,473

Les optimisations de géométrie du cluster $Ni_2Zn_2Cp_4S_2$ nous ont donné deux géométries qui diffèrent au niveau du mode de coordination des ligands Cp^- sur les atomes de zinc, l'une avec un mode de coordination η^1 sur les atomes de zinc, et l'autre avec un mode de coordination η^2 sur ces mêmes atomes. La géométrie la plus stable (de 0,13 eV) correspond au mode de coordination η^1 . Le ligand Cp^- préfère être donneur d'une paire libre non liante (η^1) que d'une paire liante (η^2). Mais dans les deux cas le ligand Cp^- n'est donneur que d'une seule paire d'électron au cluster, et donc les deux structures hypothétiques possèdent le même nombre de 8 PES. Notons que dans le cas de la

structure la moins stable, les calculs des modes normaux de vibration ont conduit à quelques valeurs de fréquences imaginaires que nous n'avons pu pas éliminer par des optimisations de géométrie supplémentaires (Tableau 2).

Nous avons constaté qu'elles correspondaient à des mouvements de rotation des ligands cyclopentadiényles, ce qui est assez courant avec ce type de ligand cyclique. Le même phénomène a été obtenu pour $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{Se}_2$. Cela suggère que dans ce type de cluster, les mouvements associés à la fluxionalité des ligands partiellement coordonnés sont des phénomènes de très basse énergie.

Le diagramme d'OM du cluster $\text{Ni}_2(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zn}_2(\eta^1\text{-Cp})_2\text{S}_2$ est représenté sur la Figure 13. Ceux de $\text{Ni}_2(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zn}_2(\eta^2\text{-Cp})_2\text{S}_2$ et de $\text{Ni}_2(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zn}_2(\eta^1\text{-Cp})_2\text{Se}_2$ sont similaires. Ce diagramme, malgré la basse symétrie de la molécule, présente des similitudes certaines avec celui de $\text{Co}_4(\eta^5\text{-Cp})_4(\mu_4\text{-S})_2$ par exemple (Figure 6), en particulier la position de la HOMO au milieu d'un large écart énergétique. Ceci conforte notre description de ces espèces comme des clusters *closo* à 8 PES, compte le plus favorable lorsque les métaux sont de la partie droite du tableau périodique (électronégatif).

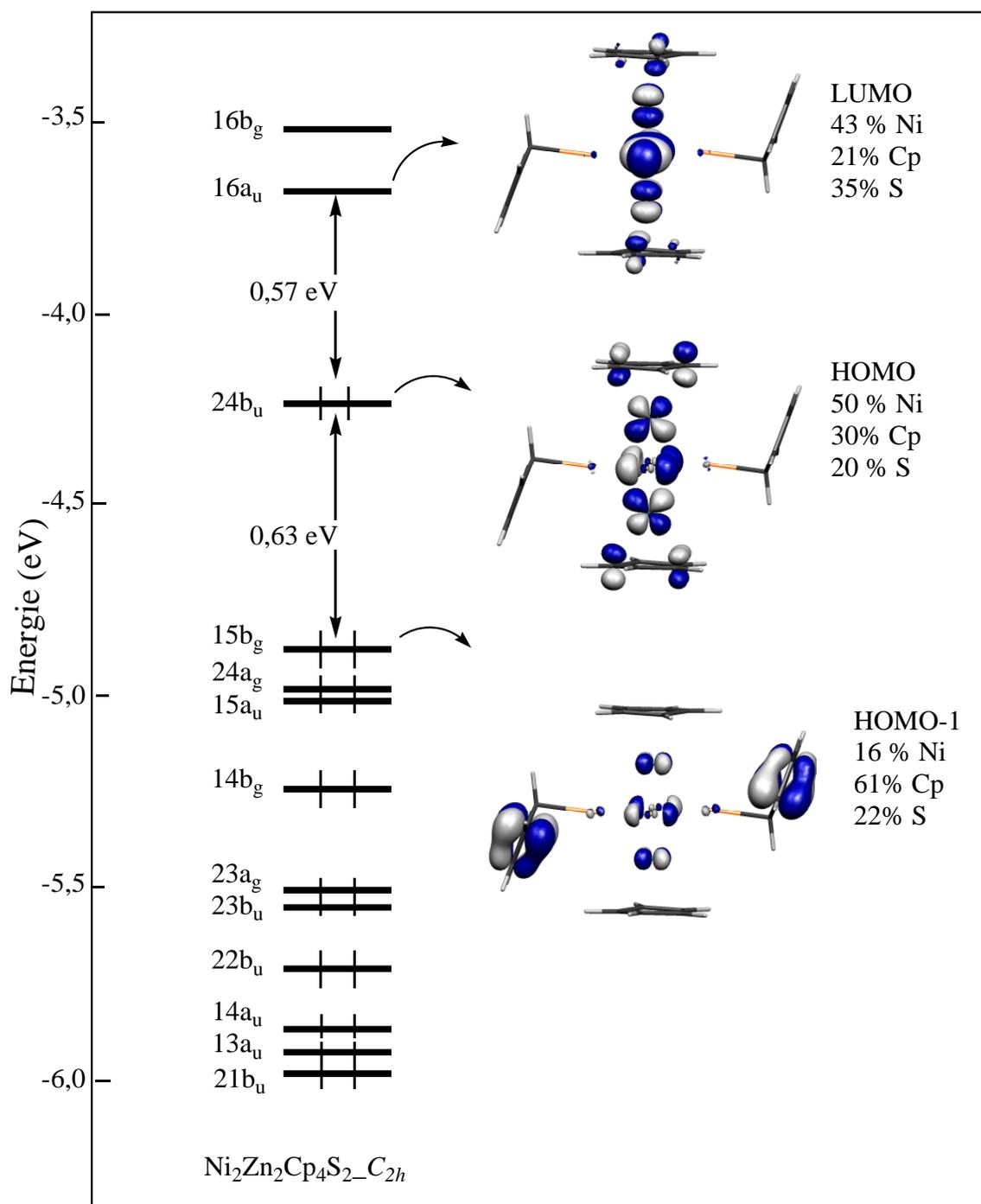


Figure 13 : Diagramme d'OM calculé du modèle hypothétique $\text{Ni}_2(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zn}_2(\eta^1\text{-Cp})_2\text{S}_2$ (C_{2h}).

V. Conclusion

Les calculs effectués sur $\text{Co}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$ (8 PES) et $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{S}_2$ (10 PES) montrent que l'architecture octaédrique M_4E_2 de pseudo symétrie D_{4h} s'accommode facilement d'un excès électronique en raison de l'existence d'un niveau métallique b_{2u} de basse énergie qui peut accueillir une huitième PES et de trois orbitales quasi dégénérées e_u et a_{1g} qui peuvent accueillir deux autres PES supplémentaires délocalisées partiellement sur les ligands cyclopentadiényles et réparties sous forme de haut spin. Les calculs montrent que des structures respectant les règles PSEP (donc non excédentaires en électrons), soit plus ouvertes (*nido* ou *arachno*) soit présentant des ligands cyclopentadiényles partiellement coordonnés sont instables vis-à-vis des structures plus symétriques de type D_{4h} . Si le caractère électronégatif du métal joue un rôle certain dans cet état de fait (voir l'introduction de ce chapitre), ce sont les ligands cyclopentadiényles qui en sont la principale cause, en raison de leur forte préférence pour la coordination η^5 et de leur propension à participer significativement à la composition des OF des fragments MCp (voir Chapitre I).

Par contre, lorsque des atomes de zinc sont présents sur la cage cluster, comme dans les composés modèles calculés $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{S}_2$ et $\text{Ni}_2\text{Zn}_2\text{Cp}_4\text{Se}_2$, l'excès d'électrons de squelette (formellement 12 PES si tous les Cp sont en mode η^5) est évacué par décooordination partielle des ligands, mais exclusivement sur les atomes de zinc. Cette décooordination réduit le nombre de PES à 8, ce qui est le compte électronique le plus répandu pour ce type d'architecture avec des métaux de la droite du tableau périodique.

Bibliographie

- 1- Fehlner, T. P.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y., *Molecular clusters*, Cambridge university press, 2007.
- 2- C. M Bolinger , T .B. Rauchfuss and A. L.Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6321.
- 3- D. Fenske, P. Maue and K. Mezweiler , *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 928.
- 4- H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Hardtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli and M. L. Ziegler, *J. Organomet.Chem.*, **1988**, *347*, 237.
- 5- (a) V.A. Uchtman and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3756.
(b) G. L.Simon and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2164.
- 6- S. Otsuka, A. Nakamura and T. Yoshida, *Inorg . Chem.*, **1968**, *7*, 261.
- 7- Koetzle, T. F.; Mueller, J.; Tipton, D. L.; Hart, D. W.; Bau, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5631.
- 8- Fenske, D.; Hollnagel, A.; Merzweiler, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 965.
- 9- X-ray structure analyses: 293 K; Siemens AED 11, $2\theta < 56^\circ$, ω scan, empirical absorption correction, $\lambda = 0,71069$; all atoms except H anisotropically refined; Patterson method. 1a: space group $P2_1/n$, $a = 986.4(4)$, $b = 779.7(2)$, $c = 1357.5(5)$ pm, $\beta = 105.99(3)^\circ$; $Z = 2$; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 72.9 \text{ cm}^{-1}$. 5129 reflections, 2036 with $I > \sigma(I)$. $R_1 = 0.043$, $R_2 = 0.038$. -2a (crystallizes with two molecules of THF per formula unit): space group $P\bar{1}$, $a = 1025.2(4)$, $b = 1107.5(7)$, $c = 1403.0(6)$ pm, $\alpha = 102.19(3)^\circ$, $\beta = 104.75(4)$, $\gamma = 102.30(3)^\circ$; $Z = 1$; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 26.01 \text{ cm}^{-1}$, 7370 reflections, 4883 with $I > 2\sigma(I)$. $R_1 = 0.068$, $R_2 = 0.059$. -2b (crystallizes with two molecules of THF per formula unit): space group $P\bar{1}$, $a = 1020.1(7)$, $b = 1103.9(7)$, $c = 1451.4(5)$ pm, $\alpha = 77.65(4)$, $\beta = 83.87(4)$, $\gamma = 65.46(4)^\circ$; $Z = 1$; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 23.34 \text{ cm}^{-1}$, 7649 reflections, 5169 with $I > 2\sigma(I)$. $R_1 = 0.049$, $R_2 = 0.042$. Further details of the crystal structure investigation are available on request from the fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 (FRG), on quoting the depository number CSD-52940, the names of the authors, and the journal citation.

- 10- (a) D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Nachr. Chem. Tech. Lab*, **1986**, *34*, 432;
Angew. Chem, **1985**, *97*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1985**, *24*, 706.
- (b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *ibid*, **1985**, *97*, 993 bzw.24 (1985) 993.
- (c) D. Fenske, J. Ohmer, *ibid*, **1987**, *99*, 155 and **1987**, *26*, 148.
- (d) D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch*, **1987**, *B 42*, 803.
- 11- (a) M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc*, **1980**, *102*, 6621.
- (b) H. Vahenkamp, V. A. Unchtmann, L. F. Dahl, *ibid*, **1968**, *90*, 3272.
- (c) J. C. Calabressz, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. chini, G. Longoni, S. Martinengo,
ibid, **1974**, *96*, 2616.
- 12- P. H. M. Budzelaar.; J. Boersma.; G. J. M. Van der Kerk.; A. L. Spek.; A. J. M.
Duisenberg, *Organomet. Chem.*, **1985**, *4*, 680.
- 13- B. Fischer, J. Boersma.; G. Van Koten.; A. L. Spek, *New J. Chem*, **1988**, *12*, 613.

CHAPITRE QUATRIEME

***Les clusters organométalliques octaédriques closos
de squelette M_6 riches en électrons.***

I. Introduction

Nous avons vu dans le Chapitre troisième que les règles PSEP ne s'appliquaient pas aux clusters octaédriques de type $M_4Cp_4E_2$ ($M = Co, Ni$) dont le nombre d'électrons peut largement excéder celui prévu par la théorie PSEP. Nos calculs ont montré que la principale raison à la violation de ces règles est liée à la présence de ligands cyclopentadiényles qui permettent une meilleure délocalisation de l'excédent électronique. Il n'est donc pas surprenant outre mesure de constater que des clusters hexanucléaires octaédriques riches en électrons du type M_6Cp_6 aient aussi été caractérisés. Dans ce chapitre nous étendons notre étude sur les complexes $M_4Cp_4E_2$ riches en électrons à leurs homologues hexanucléaires M_6Cp_6 .

Nous rappelons ci-dessous (Figures 1 et 2) la structure électronique d'un cluster octaédrique homonucléaire de type E_6 ou M_6 , telle qu'elle est décrite au début du Chapitre III où nous avons montré que cette architecture est associée à l'existence de 7 orbitales de squelette liantes que le principe de la couche fermée impose d'occuper, conduisant au compte favorable de 7 PES, en accord avec la théorie PSEP.

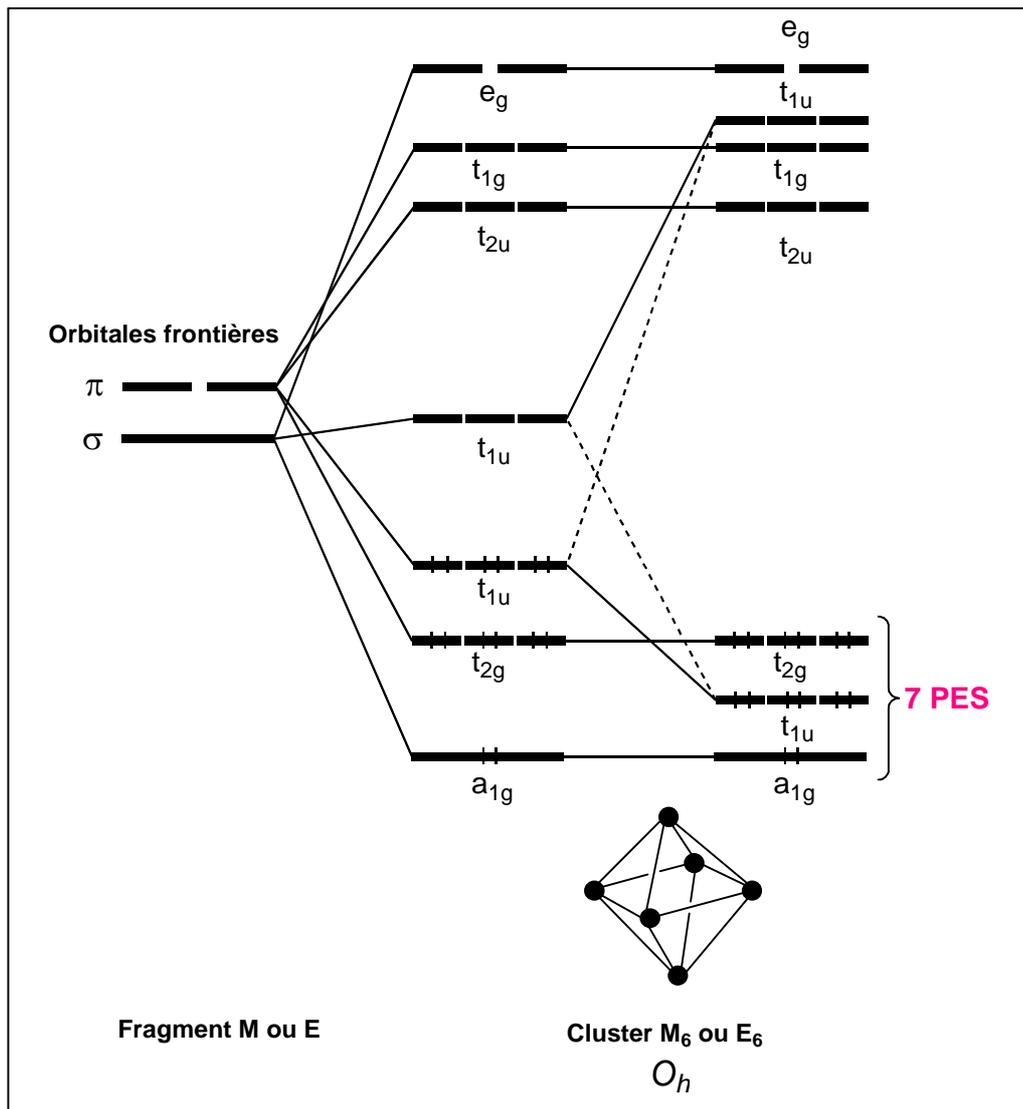


Figure 1: Diagramme d'OM qualitatif d'un cluster de squelette E_6 ou M_6 octaédrique.

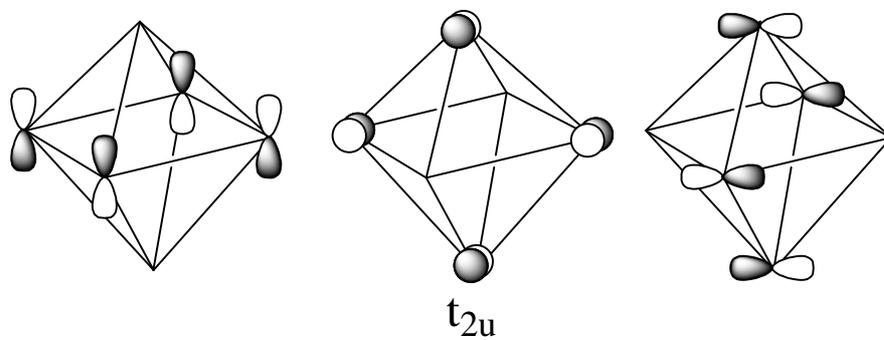


Figure 2 : Les orbitales t_{2u} d'un cluster E_6 .

L'existence de clusters riches en électrons ($n \text{ PES} > 7$) implique donc l'occupation au moins partielle de la LUMO t_{2u} . La Figure 2 nous rappelle que chacune des trois composantes de cette LUMO triplement dégénérée peut être décrite comme une orbitale moléculaire de type π^* (antiliante) localisée exclusivement sur un carré E_4 (ou M_4). Dans le cas d'un cluster de squelette M_6 , ces orbitales ne sont que faiblement antiliantes car, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, en raison de leur nature purement métallique, leur caractère est en fait intermédiaire entre π^* et δ^* . Ces trois orbitales dégénérées se trouveront donc à relativement basse énergie et de ce fait pourraient dans certains cas être accessibles aux électrons.

Les travaux décrits ci-dessous se rapportent plus particulièrement aux composés Ni_6Cp_6 et $Ni_2Zn_4Cp_6$. Les clusters de cœur M_6 *closo* ont déjà été étudiés au laboratoire il y a quelque temps, mais aucun calcul en méthode DFT n'avait été effectué à l'époque. Les principaux résultats sont brièvement rappelés ci-dessous afin de faciliter la compréhension de ce qui va suivre.

II. Les clusters octaédriques *closo* Ni_6Cp_6 et $[Ni_6Cp_6]^+$

Le cluster octaédrique *closo* $Ni_6(\eta^5-Cp)_6$ et son monocation ont été synthétisés et caractérisés structurellement par Dahl et collaborateurs.¹ Ces deux clusters adoptent une géométrie octaédrique. Ils possèdent respectivement 90 et 89 EVM soit 9 et 8,5 PES, en désaccord avec le compte attendu par la règle de PESP qui prévoit 7 PES pour une telle géométrie.

Nous avons représenté sur la Figure 3 le diagramme qualitatif du cluster $[Ni_6(\eta^5-Cp)_6]^+$. Il est construit à partir de l'interaction entre les deux fragments métalliques hypothétiques $[Ni_4(\eta^5-Cp)_4]^+$ et $(\eta^5-Cp)Ni \cdots Ni(\eta^5-Cp)$. Les OMF du carré plan $Ni_4(\eta^5-Cp)_4$, (voir le côté gauche de la Figure 3), peuvent être construites à partir de l'interaction entre quatre unités $Ni(\eta^5-Cp)$ dont chacune possède un groupe de trois niveaux métalliques " t_{2g} " non-liants et à plus haute énergie un groupe de trois OMF métalliques hybridées. Une est de type σ et les deux autres sont de type π (a_1 et e en symétrie conique).

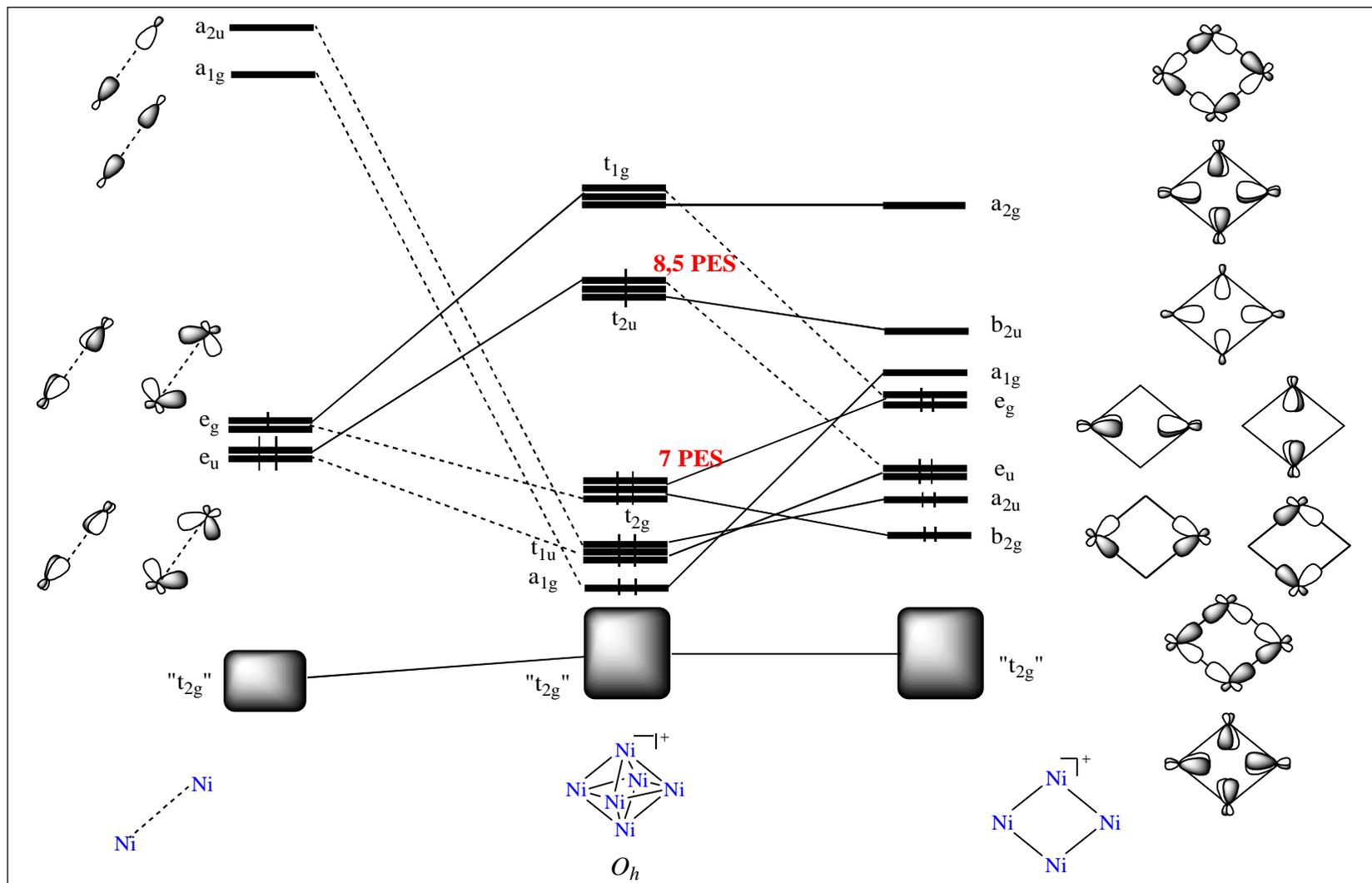


Figure 3: Diagrammes d'OM qualitatif du cluster $[\text{Ni}_6\text{Cp}_6]^+$

Donc, le squelette de $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4$ présente un jeu $3 \times 4 = 12$ orbitales moléculaires de squelette, parmi ces orbitales un bloc de huit OM liantes et non-liantes de symétries b_{2g} , a_{2u} , e_u , e_g , a_{1g} et b_{2u} , en symétrie D_{4h} . Notons qu'à cause de l'électronégativité de l'atome de nickel, le niveau antiliant a_{2g} se trouve aussi à relativement basse énergie.² Après interaction entre les deux fragments $\text{Ni}_4(\eta^5\text{-Cp})_4$ et $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})\cdots\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})]^+$ on aura un groupe de sept orbitales moléculaires liantes a_{1g} , e_u , a_{2u} , e_g et b_{2g} en symétrie D_{4h} (soit a_{1g} , t_{1u} et t_{2g} en O_h). Elles sont bien séparées du bloc des orbitales moléculaires non-liantes " t_{2g} ".

Les principaux résultats de nos calculs DFT effectués sur $\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6$ et $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$ sont donnés dans le Tableau 1 et les géométries optimisées sont représentées sur la Figure 4.

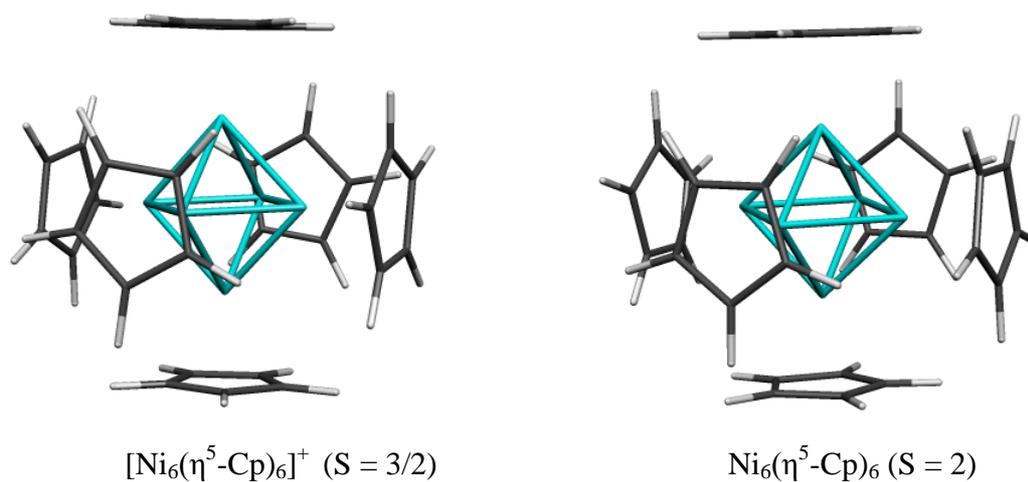


Figure 4 : Géométries optimisées en méthode DFT de $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$ à et $\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6$.

Tableau 1: Principales données énergétiques et structurales correspondant à la géométrie optimisée de Ni_6Cp_6 et $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux distances expérimentales.

Composé	$\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6$ $S = 2$	$[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$ $S = 3/2$
NTE	90 (9 PES)	89 (8,5 PES)
Ni-Ni (Å)	2,456 2,456 2,516 2,476 (2,419)	2,466; 2,470 2,466; 2,470 2,466; 2,470 2,468 (2,423)
Ni...Ni (Å)	3,558; 3,558; 3,387	3,490
Ni-C ₁ (Å)	2,216-2,279 2,251 (1,800)	2,188-2,246 2,218 (1,780)
Ni-C ₁ (Å)	2,186-2,251 2,222	2,188-2,246 2,218
C-C (Å)	1,421-1,436 1,427	1,425-1,430 1,427

Le diagramme d'OM calculé du cluster $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$ (Figure 5), montre que les trois électrons excédentaires occupent, comme attendu (voir introduction ci-dessus), le niveau triplement dégénéré " t_{2u} ". Ce résultat est en accord avec les données magnétiques expérimentales qui indiquent la présence de trois électrons célibataires. Ces trois OM " t_{2u} ". mono-occupées sont représentées sur la Figure 6. L'occupation homogène par 1 électron de chacune de trois OM " t_{2u} " est en accord avec le fait que la géométrie de l'octaèdre Ni_6 est régulière et proche de la symétrie idéale O_h .

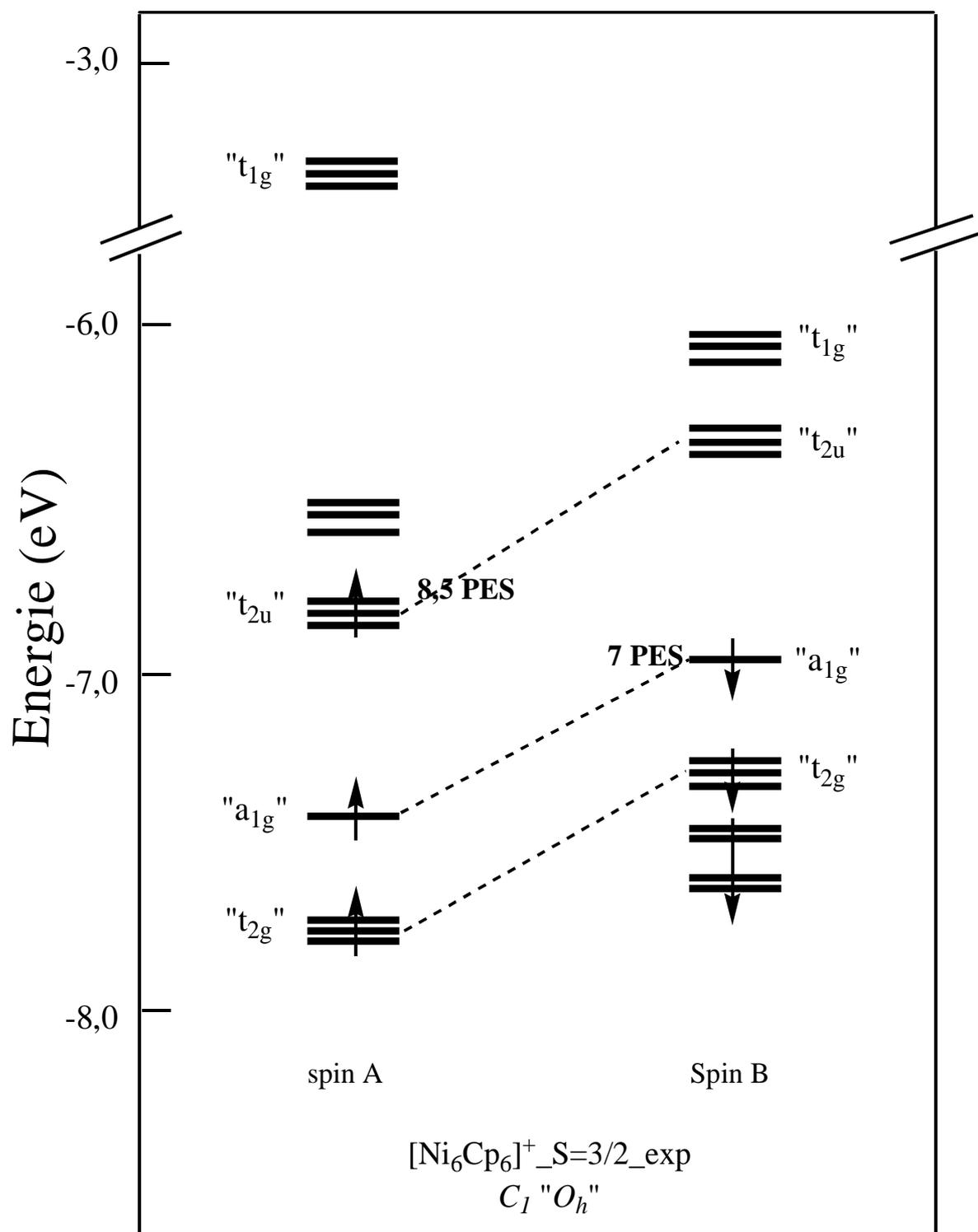


Figure 5 : Diagramme d'OM calculé de l'état quadruplet du cluster $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]^+$.

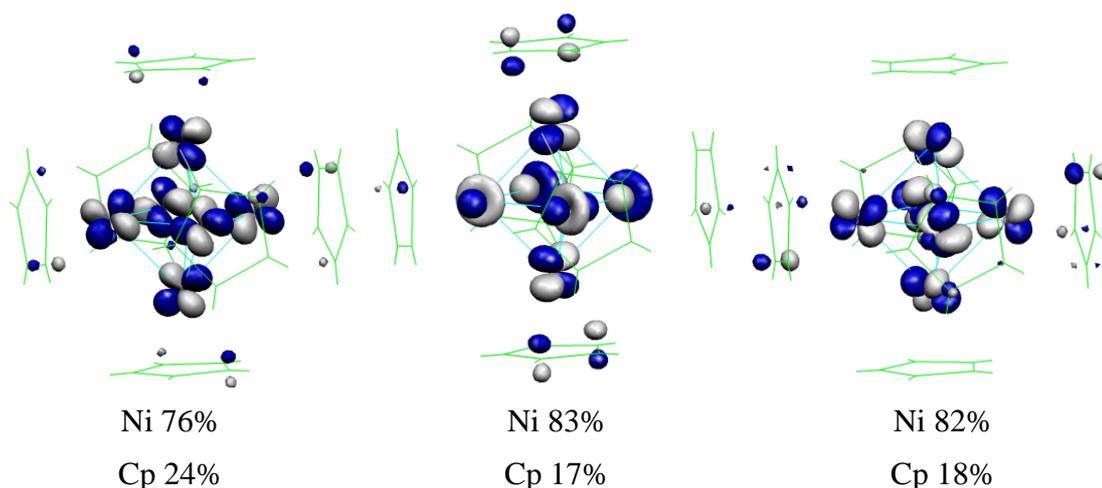


Figure 6 : Les OM "t_{2u}" mono-occupées du cluster [Ni₆Cp₆]⁺.

Passant du monocation au composé neutre par l'addition d'un électron dans le niveau "t_{2u}", on constate une distorsion de type Jahn-Teller avec une variation au niveau des distances Ni-Ni de 2,466 Å et 2,470 Å dans [Ni₆(η⁵-Cp)₆]⁺ à 2,456 Å et 2,516 Å dans Ni₆(η⁵-Cp)₆, ceci est en accord avec les valeurs expérimentales. Comme déjà mentionné, les valeurs théoriques sont de 2 à 3% plus longues que les valeurs expérimentales correspondantes, cette surestimation étant due à la méthode de calcul utilisée. Deux distances diagonales Ni...Ni s'allongent de 3,490 Å à 3,558 Å alors que la troisième diminue de 3,490 Å à 3,338 Å. Cette distorsion Jahn-Teller associée à l'occupation dissymétrique des OM "t_{2u}" reste cependant modérée car elle ne « casse » pas l'architecture octaédrique du squelette M₆.

Notons que malgré l'excès en électrons dans les deux clusters, les distances Ni-Ni qui sont en moyenne de 2,476 Å dans Ni₆(η⁵-Cp)₄)₆ et 2,458 Å dans [Ni₆(η⁵-Cp)₄]₆⁺, sont assez courtes. Ceci est dû au fait que les électrons en excès occupent des OM « t_{2u} » peu antiliantes, alors qu'une contribution importante à la liaison provient des OMF de type σ des fragments NiCp, lesquelles sont diffuses du fait qu'elles sont des hybrides presque pures des orbitales atomiques métalliques 4s et 4p_z (voir Figure 16). Comme évoqué auparavant, ces orbitales sont très peu délocalisées vers les ligands, leur pourcentage métallique étant de 79%. Par conséquent, leur recouvrement dans le cluster sera fort.

III. Conclusions et perspectives

En conclusion, la basse énergie de la LUMO t_{2u} permet aux clusters de type M_6Cp_6 de s'accommoder d'une structure de squelette octaédrique pour des comptes électroniques largement supérieurs à celui de 7 PES prévu par la théorie PSEP. La décoordination partielle des ligands cyclopentadiényles n'est pas observée, pas plus que des distorsions possibles vers des géométries de squelette plus ouvertes de type *nido* ou *arachno*. Dans ce dernier ordre d'idée, mentionnons que la géométrie prismatique trigonale est la seule structure de cluster à six sommets pour laquelle les règles PSEP^{3,4} prévoient un compte de 9 PES. Effectivement, les clusters M_4E_2 à 9 PES adoptent souvent cet arrangement de squelette.⁵

Il y a une structure octaédrique distordue pour le cluster $[Rh_6(\eta^5-Cp)_6(\mu_3-CO)_2]^{2+}$ à 7 PES (voir Schéma 2), qui a été proposée par Rybinskaya, en se basant sur des données spectroscopiques. Malheureusement, il n'a pu obtenir de cristaux convenables pour des études de diffraction par des rayons X. Lors de nos optimisations de géométrie, nous n'avons observé aucune tendance de la déformation de l'octaèdre Ni_6Cp_6 vers un prisme à base triangulaire. Bien que des calculs complémentaires sont nécessaires pour pouvoir l'affirmer, on peut penser que cette structure prismatique qui obéirait aux règles PSEP est énergétiquement défavorisée par rapport à la structure octaédrique riche en électrons.

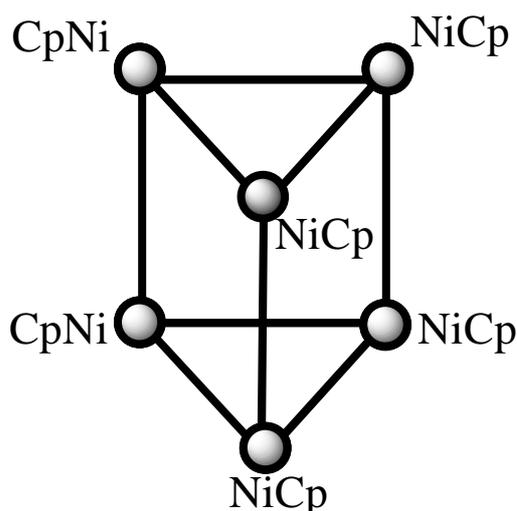


Schéma 2 : Structure hypothétique de Ni_6Cp_6 obéissant aux règles PSEP

Signalons enfin qu'il existe des clusters octaédriques de type M_6Cp_6 encore plus riches en électrons que Ni_6Cp_6 . Il s'agit de clusters mixtes nickel/zinc tel que $Ni_2Zn_4Cp_6$

qui possède formellement 13 PES, tout au moins si on assume que les ligands Cp⁻ sont donneurs de 6 électrons autrement dit qu'ils sont en coordination η^5 . Ce composé a été isolé, de même que les dérivés substitués Ni₂Zn₄(C₅H₄R)₆, Ni₂Zn₄(C₅H₄R')₆ et Ni₂Zn₄(C₅Me₅)₆ (R = ¹Bu, ⁷ R' = SiMe₃). Ils présentent tous un cœur métallique octaédrique constitué d'un carré Zn₄ coiffé de chaque côté par un atome de nickel. Les principales caractéristiques structurales de ces clusters sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principales caractéristiques structurales expérimentales des clusters à cœur Ni₂Zn₄ octaédriques.

Composé	Ni ₂ Zn ₄ Cp ₆	Ni ₂ Zn ₄ (C ₅ H ₄ tBu) ₆	Ni ₂ Zn ₄ (C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₆	Ni ₂ Zn ₄ (C ₅ Me ₅) ₆
Ref	6	7		
Compte	13 PES	13 PES	13 PES	13 PES
Géométrie	<i>D</i> _{4h}	<i>D</i> _{4h}	<i>D</i> _{4h}	<i>D</i> _{4h}
Mode de coordination du NiCp	η^5	η^5	η^5	η^5
Mode de coordination du ZnCp	η^5	2 η^1 , 2 η^5	2 η^1 , 2 η^3	η^2 , η^3
Ni-Ni (Å)	2,571(1)	2,575(5)	2,569(4)	2,551(3)
Ni-Zn (Å)	2,398(2)	2,400(5)	2,419(3)	2,411(3)
Zn-Zn (Å)	2,863	2,864	2,897	2,893
Ni(η^5 -Cp ^a) (Å)	2,12	2,08	2,10	2,09
Zn(η^5 -Cp ^a) (Å)	2,35	2,36		

^aDistance métal-centre du Cp.

On remarque que les distances Zn^{···}Zn sont longues, suggérant l'absence de liaison le long des arêtes du carré Zn₄. Par contre les distances Ni-Zn sont en accord avec une interaction liante significative. Par ailleurs, la distance Ni^{···}Ni est elle aussi indicative d'une interaction liante significative entre ces deux atomes au travers de l'octaèdre. De plus, ces composés présentent une diversité structurale surprenante au niveau du mode de

coordination des ligands cyclopentadiényles (Tableau 2). Si le mode de coordination de Cp avec le nickel est toujours η^5 , ce n'est pas le cas avec les atomes de zinc pour lesquels les modes de coordination η^1 , η^2 , η^3 et η^5 sont observés selon les cas.

Une étude théorique de la structure de ces composés n'était pas envisageable dans le cadre de cette thèse en raison du trop grand nombre de combinaisons de modes de coordinations possibles (chacune d'elle devant être optimisée et caractérisée comme étant ou non un minimum). Remarquons cependant que ces clusters très riches en électrons cherchent à se débarrasser de leur excès électronique en décoordinant partiellement les ligands cyclopentadiényles, et cela exclusivement sur les atomes de zinc, les atomes de nickel restant toujours coordonnés en mode η^5 . Ces composés constituent le seul exemple connu expérimentalement à ce jour de clusters montrant une décooordination partielle des ligands cyclopentadiényles. Ils feront l'objet d'une étude théorique à la suite de cette thèse.

Bibliographie

- 1- Dahl L. F.; Paquette M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6621.
- 2- Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **1974**, 133.
- 3- Mingos, D. M. P.; Forsyth, M. I., *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **1977**, 610.
- 4- Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc., Commun.*, **1983**, 706.
- 5- (a) Johson, B. f. G.; Lewis, J.; Lodge, P. G.; Raithby.; P. R.; Henrick, K.; McPartlin, M., *J. Chem. Soc., Commun.*, **1979**, 719.

(b) Field, J. S.; Haines, R. J.; Honarth, U.; Smit, D. N. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *327*, C25.
- 6- P. H. M. Budzelaar.; J. Boersma.; G. J. M. Van der Kerk.; A. L. Spek.; A. J. M. Duisenberg, *Organomet. Chem.*, **1985**, *4*, 680.
- 7- B. Fischer, J. Boersma.; G. Van Koten.; A. L. Spek, *New J. Chem*, **1988**, *12*, 613.

Annexe

Tous les calculs ont été effectués en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « Density functional Theory »)¹ à l'aide du programme ADF (Amsterdam Density Functional) sous la version 2006.² Les fonctionnelles utilisées sont de type Becke88³ et Perdew86.⁴ Les éléments de la matrice de Fock F et de recouvrement S ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll.¹⁽²⁾

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours du calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes.⁵ Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. Les bases d'orbitales utilisées sont les bases standard de type triple-zéta. Le tableau x détaille pour chaque atome utilisé la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Tableau : Détails des bases utilisées pour les calculs ADF.

Élément	Orbitales de cœur	Orbitales de valence	Nombre de fonctions de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation
H		1s	3	2p
C	1s ²	2s ² 2p ²	3 3	3d
S	1s ² 2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁴	3 3	3d
Co	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	3 3 1	-
Ni	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	3 3 1	-
Zn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁰	3 3 1	-
As	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	3 3 3	-
Se	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3 3 3	-

Les espèces paramagnétiques ont été calculées dans l'approximation dite des spins polarisés.

La représentation des structures moléculaires et des orbitales a été réalisée à l'aide du logiciel MOLEKEL4.1.⁶

Références :

- 1- (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros (1973). *Chem. Phys.*, **2**, 41. (b) G. te Velde and E. J. Baerends (1992). *J. Comput. Phys.* **99**, 84. (c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, and E. J. Baerends (1998). *Theo. Chim. Acc.* **99**, 391. (d) F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends (2000). *Rev. Comput. Chem.* **15**, 1. (e) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J.G. Snijders, and T. J. Ziegler (2001). *Comput. Chem.* **22**, 931.
- 2- ADF version 2006.01, *Theoretical Chemistry* Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- 3- (a) A. D. J. Becke (1986). *Chem. Phys.* **84**, 4524. (b) A. D. Becke (1988). *Phys. Rev. A* **38**, 3098.
- 4- (a) J. P. Perdew (1986). *Phys. Rev. B*, **33**, 8822. (b) J. P. Perdew (1986). *Phys. Rev. B* **34**, 7406.
- 5- Casida, M. *Recent Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Eds.; World Scientific: Singapour, 1995; Vol. 1; P 155.
- 6- P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, and J. Weber (2000-2001). *Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland.*

Résumé:

Ce travail est réalisé en se basant sur la théorie des Paires des Electrons de Squelette dans les Polyèdres (PESP), on a effectué une étude théorique aux quelques clusters organométalliques à ligands cyclopentadiényles tels que $[\text{Ni}_6\text{Cp}_6]^+$ et $\text{Ni}_4\text{Cp}_4(\mu_4\text{-Se})_2$, Ces composés clusters où le métal de transition M est dans un environnement local $\text{M}(\eta^5\text{-Cp})$, sont riches en électrons, ils possèdent respectivement 8,5 et 10 PES au lieu de 7 PES prévues par les règles PESP pour telle arrangement structural.

La question qui se pose donc concernant l'origine de la richesse en électrons de ces clusters : elle due à l'encombrement stérique entre les ligands cyclopentadiényles qui empêche ces structures d'être plus ouvertes, ou à la nature particulière des orbitales moléculaires frontières des fragments MCp ? Le but de notre étude est d'essayer de rationaliser ces types de structures possédant des fragments MCp. En utilisant des calculs en chimie quantique en méthode Hückel étendue et la fonctionnel de la densité à l'aide des logiciels CACAO et ADF.

Mots clés: Cluster organométalliques, isomérisation, liaison chimique, ligands, métal de transition, structure électronique ...

Abstract:

This work is done on the basis of the theory of pairs of Electrons Skeleton in Polyèdres (PESP), we conducted a theoretical study to a few organometallic clusters with cyclopentadiényles ligands such as $[\text{Ni}_6\text{Cp}_6]^+$ and $\text{Ni}_4\text{Cp}_4(\mu_4\text{-Se})_2$, These compounds clusters where the transition metal M is in a local environment $\text{M}(\eta^5\text{-Cp})$, are rich in electrons, they have respectively 8.5 and 10 PES instead of 7 PES envisaged by rules PESP for such structural arrangement.

The question which thus arises concerning the origin of the riches of electrons of these clusters: it due to the steric obstruction between the cyclopentadiényles ligands which prevents these structures for being more open, or to the particular nature of the molecular orbital borders of the fragments MCp ? The object of our study is to try to rationalize these types of structures having MCp fragments, by using calculus on quantum chemistry by the method of the extended Hückel and of the functional of density (DFT) using CACAO and ADF programs.

Key words: Organometallic clusters, ligands, transition metal, electronic structure, chemical liaison ...

ملخص:

أنجز هذا العمل بالاعتماد على نظرية عدد الأزواج من الإلكترونات في الهيكل المتعدد الوجوه (PESP). أجرينا دراسة نظرية على عدد من المركبات عضوية-معدنية ذات "ligands cyclopentadiényles" مثل $[Ni_6Cp_6]^+$ و $Ni_4Cp_4S_2$ ، في هذين المركبين معدن الانتقال M يتواجد في وسط محلي (η^5-M)، و عدد الأزواج من الالكترونات هو على التوالي 5، 8 و 10 PES. في حين أن العدد المنتظر من طرف نظرية PESP هو 7 PES لمثل هذا الشكل للبنية. هما إذن غنيان بالالكترونات. السؤال الذي يطرح نفسه يدور حول مصدر هذه الالكترونات : هل هي ناتجة عن الازدحام (الإعاقة) بين "les ligands cyclopentadiényles" الذي يمنع شكل أو بنية المركب لان تكون أكثر انفتاحا؟ أو إلى الطبيعة الخاصة للمدارات الجزيئية الجبهية للفرع MCp؟ الهدف من دراستنا هذه هو أن نحاول تحليل هذا النوع من البنيات ذات الفرع MCp، باستعمال حسابات في الكيمياء الكوانتية على طريقة Hückel الموسعة و DFT بالاستعانة بالبرنامجين CACAO و ADF.