

ORSAY  
Numéro d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD.  
U. F. R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY.

THÈSE

présentée  
pour obtenir

Le GRADE DE DOCTEURS EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Par

Paul FLEURAT-LESSARD

**ETUDE THÉORIQUE DU RÔLE DES LIGANDS DONNEURS  
PI DANS LES COMPOSÉS DES MÉTAUX DE TRANSITION  
ET DU GROUPE PRINCIPAL.**

soutenue le 22 décembre 2000 devant la

**COMMISSION D'EXAMEN :**

Hélène BOLVIN  
Bernard LEVY  
Talal MALLAH  
Feliu MASERAS      *Rapporteur*  
Jean-Yves SAILLARD   *Rapporteur*  
François VOLATRON

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Méthodes de calcul</b>	<b>5</b>
<b>1 Calculs quantiques</b>	<b>7</b>
1.1 Rappels . . . . .	7
1.2 Théorie de Hartree-Fock . . . . .	7
1.2.1 Équations de Hartree-Fock . . . . .	8
1.2.2 Résolution pratique . . . . .	9
1.3 Au delà de Hartree-Fock . . . . .	11
1.3.1 Interaction de Configurations . . . . .	11
1.3.2 Méthodes approchées . . . . .	14
1.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	19
1.4 Les bases . . . . .	22
1.4.1 Choix des Orbitales Atomiques . . . . .	22
1.4.2 Les bases standards . . . . .	23
1.4.3 Les pseudo-potentiels . . . . .	23
<b>2 Mécanique Moléculaire</b>	<b>25</b>
<b>3 Couplage Chimie quantique / Mécanique Moléculaire</b>	<b>28</b>
3.1 Principe . . . . .	28
3.2 Quelques approches . . . . .	30
3.3 Couplage de deux méthodes quantiques . . . . .	37
<b>4 Optimisation de géométrie</b>	<b>39</b>
4.1 Définitions . . . . .	39
4.2 Le principe utilisé . . . . .	39
4.3 Cas des méthodes couplées . . . . .	40

<b>II</b>	<b>Composés trivalents de l'aluminium</b>	<b>43</b>
	<b>Introduction</b>	<b>44</b>
<b>1</b>	<b>Al(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>46</b>
1.1	Les structures modèles . . . . .	46
1.2	Rotation des groupes <i>NH</i> <sub>2</sub> . . . . .	47
1.2.1	Mouvements <b>C3</b> et <b>D3</b> . . . . .	48
1.2.2	Répulsion de paires . . . . .	49
1.2.3	Rotation de deux paires . . . . .	51
1.2.4	Rotation d'une seule paire . . . . .	51
1.3	Pyramidalisation des groupes amino . . . . .	51
1.3.1	Structure <b>1</b> . . . . .	52
1.3.2	Structure <b>2</b> . . . . .	53
1.3.3	Structure <b>3</b> . . . . .	53
1.3.4	Structure <b>4</b> . . . . .	54
1.4	Optimisation totale . . . . .	54
1.5	Test du niveau de calcul . . . . .	54
1.6	Conclusion . . . . .	55
<b>2</b>	<b>Al(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>57</b>
2.1	Les structures modèles . . . . .	57
2.2	Rotation des groupes <i>NMe</i> <sub>2</sub> . . . . .	59
2.2.1	Mouvements <b>C3</b> et <b>D3</b> . . . . .	59
2.2.2	Les autres mouvements . . . . .	60
2.3	Optimisation Totale . . . . .	61
2.4	Conclusion . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Les molécules réelles</b>	<b>62</b>
3.1	Structures modèles . . . . .	62
3.2	<i>Al[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub></i> . . . . .	64
3.2.1	Rotation d'un seul groupe amino . . . . .	64
3.2.2	Rotations couplées . . . . .	64
3.2.3	Optimisation totale . . . . .	65
3.3	<i>Al(N<sup><i>i</i></sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>3</sub></i> . . . . .	66
3.3.1	Optimisation totale . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>70</b>
<b>A</b>	<b>Test de la méthode hybride</b>	<b>71</b>
A.1	Choix de la méthode . . . . .	71
A.2	Choix de la frontière . . . . .	74
A.2.1	Frontière F1 . . . . .	74
A.2.2	Frontière F2 . . . . .	76

<b>B</b>	<b>Etude du tétrakis(diméthylamino)éthylène</b>	<b>77</b>
<b>III</b>	<b>Composés tétracoordonnés des métaux de transition</b>	<b>86</b>
	<b>Introduction</b>	<b>87</b>
1	Présentation du problème . . . . .	87
2	Notre hypothèse . . . . .	88
<b>1</b>	<b>Composés non substitués <math>MH_4</math></b>	<b>91</b>
1.1	Etude préliminaire . . . . .	91
1.1.1	<b>TiH<sub>4</sub></b> . . . . .	91
1.1.2	<b>CrH<sub>4</sub></b> HS et <b>FeH<sub>4</sub></b> BS . . . . .	96
1.1.3	<b>FeH<sub>4</sub></b> HS et <b>ZnH<sub>4</sub></b> BS . . . . .	100
1.1.4	<b>CoH<sub>4</sub></b> HS . . . . .	103
1.1.5	Les complexes moléculaires <b>MH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)</b> . . . . .	104
1.1.6	Conclusion . . . . .	104
1.2	Etude multiréférence . . . . .	107
1.2.1	Choix de la méthode . . . . .	107
1.2.2	<b>TiH<sub>4</sub></b> . . . . .	107
1.2.3	<b>CrH<sub>4</sub></b> HS et <b>FeH<sub>4</sub></b> BS . . . . .	108
1.2.4	<b>FeH<sub>4</sub></b> HS et <b>ZnH<sub>4</sub></b> BS . . . . .	110
1.2.5	<b>CoH<sub>4</sub></b> . . . . .	112
1.2.6	Test de la méthode . . . . .	112
1.2.7	Conclusion . . . . .	113
<b>C</b>	<b>Etats électroniques de CrH<sub>4</sub> HS et FeH<sub>4</sub> BS en géométrie plan-carrée.</b>	<b>114</b>
<b>2</b>	<b>MCl<sub>4</sub></b>	<b>117</b>
2.1	Diagramme de Walsh <b>Td</b> → <b>PC</b> pour <i>MCl<sub>4</sub></i> . . . . .	117
2.1.1	Structure tétraédrique . . . . .	117
2.1.2	Diagramme de Walsh . . . . .	118
2.2	Résultats antérieurs . . . . .	121
2.3	<b>TiCl<sub>4</sub></b> . . . . .	121
2.4	<b>CrCl<sub>4</sub></b> HS et <b>FeCl<sub>4</sub></b> BS . . . . .	123
2.5	<b>FeCl<sub>4</sub></b> HS et <b>ZnCl<sub>4</sub></b> BS . . . . .	123
2.6	<b>CoCl<sub>4</sub></b> . . . . .	125
2.7	Conclusion . . . . .	125
<b>3</b>	<b>M(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	<b>126</b>
3.1	Résultats antérieurs . . . . .	126
3.2	OM de la structure « <b>Td</b> » . . . . .	127
3.2.1	Bloc d pour la structure <b>D<sub>2d</sub><sup>0</sup></b> . . . . .	128
3.2.2	Bloc d pour la structure <b>D<sub>2d</sub><sup>90</sup></b> . . . . .	129

---

3.2.3	Rôle des orbitales $\pi_{NH_2}$ . . . . .	130
3.3	Diagramme de Walsh . . . . .	131
3.4	Résultats . . . . .	132
3.5	Préférence géométrique . . . . .	132
3.5.1	<b>Ti(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b> . . . . .	132
3.5.2	<b>Cr(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b> . . . . .	134
3.5.3	<b>Zn(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b> . . . . .	134
3.5.4	<b>Co(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b> . . . . .	135
3.6	Comparaison des états triplet et singulet pour <i>Cr(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></i> et <i>Mo(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></i> . . .	136
3.7	Conclusion . . . . .	137
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>138</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>140</b>

# Introduction

Les substituants donneurs  $\pi$  sont souvent utilisés en chimie organique comme groupe fonctionnel (comme les alcools, les amines, les thiols ou les amides, par exemple) ou, au cours d'une synthèse, pour modifier l'orientation d'une réaction ou pour protéger une fonction. Ces groupements peuvent se séparer en deux catégories suivant le nombre de paires libres qui interagissent avec le centre réactif. On distingue, entre autres, ceux qui possèdent deux paires libres (comme les substituants *OMe*, *SH*) de ceux qui n'en ont qu'une (on parle alors de ligands monofaces) comme les groupements dialkyl-amino  $NR_2$  ou les phosphines  $PR_2$ .

Dans les systèmes insaturés, le remplacement d'atomes d'hydrogène par des groupements  $NR_2$  peut conduire à des modifications notables des propriétés chimiques et physicochimiques. Par exemple, le potentiel d'oxydo-réduction de la *p*-benzoquinone est abaissé de 2,6 V (de 2,85 à 0,25 V) lorsque l'on substitue les hydrogènes par des groupements  $NMe_2$ .<sup>1</sup> La grande stabilité de l'ion guanidium  $[C(NH_2)_3]^+$  (Figure 1), qui est inerte vis-à-vis de l'eau malgré le caractère très déficitaire en électrons du carbone central, constitue un autre exemple de ces modifications.

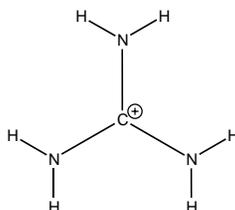
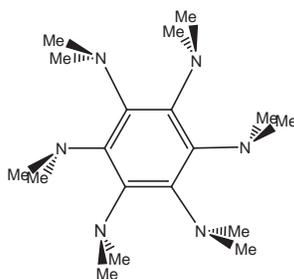


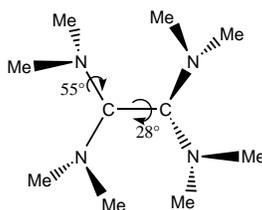
Figure 1 – Ion guanidium

De très fortes distorsions structurales peuvent aussi être observées entre les systèmes non substitués et les systèmes substitués. Dans ces dérivés insaturés, si l'on ne considère que l'interaction entre les paires libres des atomes d'azote et le système  $\pi$  du squelette carboné, deux cas limites sont envisageables. Dans le premier, les paires libres des groupes  $NR_2$  se conjuguent parfaitement avec le système  $\pi$  : c'est ce que l'on trouve dans l'ion guanidium. Cette donation  $\pi$  des groupes amino a pour effet de transférer des charges  $\pi$  sur le carbone déficitaire, ce qui expliquerait la faible réactivité de ce carbocation. Au contraire, dans l'hexakis(diméthylamino)benzène,<sup>2</sup> les paires libres des groupes amino sont dans le plan du cycle. Il y a donc une déconjugaison totale entre les groupes amino et le système  $\pi$  du benzène (Figure 2).

Une situation intermédiaire est observée pour le tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) :

Figure 2 – Structure de  $C_6(NMe_2)_6$ 

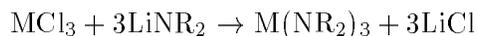
dans ce composé, dont la structure a été résolue en phase solide<sup>3,4</sup> et en phase gazeuse,<sup>3</sup> il y a une conjugaison partielle entre les groupements amino et la liaison  $\pi_{CC}$ . En effet, tous les groupements  $NMe_2$  tournent de  $55^\circ$  autour de l'axe  $CN$  par rapport à la situation complètement conjuguée (Figure 3). Au cours d'une étude précédente, nous avons pu montrer que cette géométrie surprenante résultait d'un couplage entre les effets stériques et électroniques.<sup>5,6</sup>

Figure 3 – Structure expérimentale de  $C_2(NMe_2)_4$ 

Les ligands donneurs  $\pi$  azotés sont aussi très utilisés en chimie de coordination où on les retrouve sous des formes très variées : amines, pyridines, histidines, acides aminés, peptides ou sous forme de macrocycles comme les porphyrines.

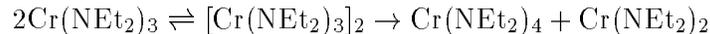
Au cours de cette thèse, nous avons étudié plus particulièrement les ligands monofaces amino  $NR_2$  qui développent une liaison  $\sigma$  avec l'atome central. Ces ligands présentent un double intérêt : d'une part, au plan expérimental, on peut moduler la gêne stérique qu'ils occasionnent en utilisant différents substituants  $R$ . D'autre part, ils perturbent fortement la structure électronique car les paires libres des atomes d'azote peuvent interagir avec les orbitales de l'atome central ou former des liaisons avec d'autres centres métalliques pour conduire à des oligomères.

L'importance du choix des substituants  $R$  peut être illustrée en considérant une voie de synthèse classique des dérivés amino des métaux de transition qui consiste à faire réagir un dérivé chloré avec un amidure de lithium<sup>7-9</sup> :



Dans le cas des composés du chrome, cette réaction a permis de synthétiser les dérivés  $Cr(N^iPr_2)_3$ <sup>10</sup> sous forme monomérique. En revanche, lorsque  $R$  est un groupement éthyle

beaucoup moins encombrant, on observe une réaction de dismutation passant par un dimère dans lequel les deux centres métalliques sont reliés par des ponts amino :



Ainsi, l'utilisation de groupements très encombrés favorise la formation de complexes de basse coordination :  $M[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ )<sup>11</sup> ou  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ <sup>12</sup> ont pu être synthétisés et caractérisés sous forme monomérique. Dans les cas où le substituant est moins encombrant, comme  $\text{NMe}_2$  ou  $\text{NEt}_2$ , on peut former soit des complexes avec des coordinations plus élevées ( $n=6$ , par exemple  $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_6$ )<sup>13</sup> soit des oligomères reliés entre eux par des ligands amino pontants. Dans ce dernier cas, la paire libre du groupe amino pontant forme une liaison dative  $\sigma$  avec le deuxième centre métallique (Figure 4).

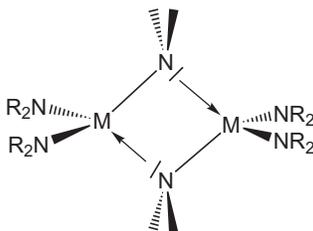


Figure 4 – Exemple de dimères avec un groupe amino pontant

Au cours de ce travail, nous n'avons considéré que des composés monomériques dans lesquels les paires libres des atomes d'azote peuvent former des liaisons  $\pi$  avec l'atome central (Figure 5) et stabiliser ainsi des degrés d'oxydation et des coordinations inhabituelles.<sup>†</sup>



Figure 5 – Exemple de donation  $\pi$

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié les composés tricoordonnés de l'aluminium  $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ , dans lesquels cette interaction traduit la conjugaison entre l'aluminium et les atomes d'azote. Cependant, on observe des distorsions similaires à celles rencontrées pour le tétrakis(diméthylamino)éthylène,<sup>‡</sup> et il est donc important d'analyser à nouveau les interactions entre les paires libres.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les composés tétraamino des métaux de transition. Comme cela a déjà été observé pour les dérivés du chrome, la gêne stérique due à

<sup>†</sup> Krüger et coll. ont synthétisé récemment un complexe octacoordonné du cobalt en utilisant un macrocycle azoté.<sup>14</sup>

<sup>‡</sup> Pour faciliter la lecture, l'article correspondant à l'étude du TDAE est reporté dans l'annexe B.

quatre groupements amino est généralement suffisamment importante pour que l'on obtienne des complexes monomériques, même dans le cas des dérivés méthylés.<sup>8</sup> Dans ces dérivés, les données expérimentales montrent que le plan de coordination de l'atome d'azote est pratiquement plan et que la liaison MN est plus courte que celle attendue pour une simple liaison.<sup>15</sup> Ces observations confirment la présence d'une liaison forte entre le métal et les groupes amino, provenant probablement de l'interaction entre les orbitales d vacantes du métal et les paires libres des atomes d'azote.

Ceci se traduit par des propriétés magnétiques surprenantes pour le complexe  $Mo(NEt_2)_4$ , qui est *diamagnétique*. Ce résultat est étonnant car on attendrait un état fondamental triplet pour un complexe  $d^2$  dans un champ tétraédrique régulier. De plus, le complexe analogue  $Cr(NMe_2)_4$  a été caractérisé, et lui est paramagnétique. Il paraît donc judicieux de préciser la nature et l'importance des interactions entre le métal central et les ligands amino, d'une part, et les interactions entre les paires libres d'autre part. Pour cela, il convient tout d'abord de préciser la nature des interactions métal-ligand dans les complexes où les effets  $\pi$  sont absents, ce qui a été analysé au cours de l'étude des composés tétrahydrure  $MH_4$ . Puisque la substitution des atomes d'hydrogène par des groupes amino conduit souvent à des distorsions structurales, nous avons aussi cherché à établir les géométries préférentiellement adoptées par les complexes étudiés, en fonction de leur décompte électronique.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons analysé l'influence des effets  $\pi$  dans les complexes tétrachlorure  $MCl_4$  et dans les composés tétraamino modèles  $M(NH_2)_4$ .

Première partie

Méthodes de calcul

Deux grands types de méthodes sont à la disposition du chimiste théoricien, suivant la taille du système étudié et la précision désirée : les calculs quantiques et la mécanique moléculaire. Au cours de ces dernières années, l'évolution des moyens informatiques a rendu possible l'utilisation des méthodes de chimie quantique très performantes pour l'étude de systèmes de plus en plus complexes. Il est courant maintenant de voir des études *ab initio* de systèmes comportant une dizaine d'atomes lourds<sup>16,17</sup> même si les méthodes les plus précises (comme la méthode Coupled Cluster par exemple) sont souvent limitées à 6 ou 7 atomes.

Le développement des méthodes telles que la fonctionnelle de la densité ou les calculs « linéairement dépendants<sup>18</sup> » (pour lesquels le temps de calcul varie pratiquement linéairement en fonction du nombre de fonctions de base) a élargi le champ d'applications de la chimie quantique à des systèmes pouvant comporter quelques dizaines d'atomes lourds.<sup>19</sup> Pour les plus gros systèmes comme ceux qui seront étudiés plus tard, le temps (et donc le coût) de calcul de ces méthodes devient prohibitif car il augmente exponentiellement avec la taille du système. Dans ces cas là, on a recours à des méthodes paramétrées comme les méthodes semi-empiriques ou la mécanique moléculaire.

L'approche semi-empirique consiste, lors du calcul de l'énergie, à négliger certains termes afin d'avoir un calcul plus rapide, et à paramétrer tout ou partie de ceux qui restent pour obtenir des résultats acceptables. De plus, on ne traite que les électrons de valence en considérant qu'ils se déplacent dans le champ moyen créé par les noyaux et les électrons des couches internes (approximation de cœur). Les méthodes les plus courantes sont du type NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap),<sup>20</sup> dont un exemple récent est le programme AM1 (Austin Model 1).<sup>21</sup> L'utilisation de ces méthodes semi-empiriques permet l'étude de systèmes contenant une centaine d'atomes lourds de façon routinière, et reste envisageable pour des molécules comportant quelques milliers d'atomes (dans le cadre d'une méthodologie « linéaire » par exemple<sup>22</sup>).

Cependant, l'étude de « très gros » systèmes (molécules d'intérêt biologique comportant parfois plusieurs milliers d'atomes ou la prise en compte du solvant au niveau microscopique) nécessite la plupart du temps la détermination de propriétés thermodynamiques qui demandent au minimum l'évaluation des fréquences de vibration (c'est-à-dire le calcul des dérivées *secondes* de l'énergie par rapport à *tous* les degrés de liberté internes, *vide infra*) ce qui n'est pas envisageable pour des traitements purement quantiques. Dans le cas de la prise en compte du solvant, par exemple, il est quasiment obligatoire de procéder à des simulations en mécanique statistique pour obtenir des grandeurs comparables à l'expérience.

L'étude de ce type de problèmes nécessite donc l'utilisation de nouvelles méthodes beaucoup plus rapides. Parmi celles-ci, la mécanique moléculaire (MM) occupe une place importante. Dans cette approche, la molécule est assimilée à un ensemble complexe de masses ponctuelles, de ressorts et de charges dont on calcule l'énergie dans le cadre de la mécanique classique ce qui conduit à des calculs très rapides. Cependant, les résultats dépendent fortement des paramètres utilisés.

Une évolution logique, développée depuis quelques années, consiste à coupler ces deux types de calcul au sein d'une même molécule : les effets électroniques importants sont décrits par des calculs quantiques et les effets des substituants (essentiellement la gêne stérique) par la mécanique moléculaire.

# Chapitre 1

## Calculs quantiques

### 1.1 Rappels

En chimie quantique, l'étude des molécules nécessite le calcul des niveaux d'énergie électronique et des fonctions d'onde associées. De manière générale, on est amené à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi$$

où  $H$  est l'hamiltonien global de la molécule. En utilisant les unités atomiques, cet opérateur s'écrit :

$$H = \underbrace{-\sum_i^{\text{électrons}} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_i^{\text{élec.}} \sum_k^{\text{noyaux}} \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_i^{\text{élec.}} \sum_{j>i}^{\text{élec.}} \frac{1}{r_{ij}}}_{H_{el}} + \underbrace{\sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{V_{NN}} - \underbrace{\sum_k^{\text{noy.}} \frac{\Delta_k}{2M_k}}_{T_N}$$

Dans cette expression, les indices  $k$  et  $l$  font référence aux noyaux et les indices  $i$  et  $j$  aux électrons. La charge d'un noyau  $k$  est notée  $Z_k$  et sa masse  $M_k$ .  $r_{ik}$  correspond à la distance entre le noyau  $k$  et l'électron  $i$ ,  $R_{kl}$  à la distance entre les noyaux  $k$  et  $l$  et  $r_{ij}$  à la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ . La masse des noyaux étant très supérieure à celle des électrons, on se place généralement dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer où les noyaux sont supposés immobiles. Par conséquent, le terme d'énergie cinétique des noyaux ( $T_N$ ) est nul et le terme de répulsion nucléaire  $V_{NN}$  est constant.

On cherche alors la fonction  $\Psi_{el}$  telle que  $H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$

### 1.2 Approximation des particules indépendantes : théorie de Hartree-Fock

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{el} = \sum_i h(i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

où  $h(i)$  est l'opérateur monoélectronique défini par :

$$h(i) = -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}$$

et  $E_{el} = \langle \Psi_{el} | H_{el} | \Psi_{el} \rangle$

La présence du terme de répulsion biélectronique  $(\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}})$  rend la résolution exacte de l'équation de Schrödinger impossible : on est donc amené à faire des approximations. Dans le cadre de l'approximation orbitale, on exprime la fonction  $\Psi_{el}$  comme un produit de spin-orbitales monoélectroniques ( $\varphi_i$ ) (produit de Hartree). Une spin-orbitale est le produit d'une fonction spatiale dite *orbitale* et d'une fonction de spin. Pour que cette fonction respecte le principe de Pauli, ce produit est antisymétrisé et se présente sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater :

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad \text{noté } D = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n|$$

### 1.2.1 Équations de Hartree-Fock

Dans le formalisme Hartree-Fock,  $\Psi_{el}$  est développée sur *un seul* déterminant et constitue une fonction d'onde approchée. La valeur moyenne de l'opérateur  $1/r_{12}$  de répulsion entre les deux électrons notés (1) et (2), occupant les spin-orbitales  $\varphi_i$  et  $\varphi_j$  peut se décomposer en un terme coulombien (noté  $J_{ij}$ ) et en un terme d'échange (noté  $K_{ij}$ ) :

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle = \int \varphi_i^*(1)\varphi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2)\varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle = \int \varphi_i^*(1)\varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2)\varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

L'énergie électronique  $E_{el}$  s'écrit alors :

$$E_{el} = \sum_i h_{ii} + \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{avec } h_{ii} = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$$

La minimisation de l'énergie, avec la contrainte que l'ensemble ( $\varphi_i$ ) forme une base orthonormée, conduit à :

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.1)$$

où le terme  $\varepsilon_i$  est l'énergie de la spin-orbitale  $\varphi_i$  et  $F$  l'opérateur de Fock, défini par la relation :

$$F = h + \sum_j (J_j - K_j)$$

Les opérateurs  $J_j$  et  $K_j$  sont définis par les expressions suivantes :

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | J_j | \varphi_i \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle$$

### 1.2.2 Résolution pratique

En pratique, on développe la partie spatiale des spin-orbitales  $\varphi_i$ , appelée orbitale moléculaire (OM), sur une base d'orbitales atomiques (OA) selon la méthode des Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (CLOA) :

$$\varphi_i = \sum_{j \in OA} c_{ij} \chi_j \quad (1.2)$$

où  $(\chi_j)$  est une base d'orbitales atomiques.

L'équation (1.1) s'écrit alors, après projection sur une OA particulière  $\chi_p$  :

$$\sum_j c_{ij} \underbrace{\langle \chi_p | F | \chi_j \rangle}_{F_{pj}} = \sum_j c_{ij} \varepsilon_i \underbrace{\langle \chi_p | \chi_j \rangle}_{S_{pj}}$$

soit :

$$\forall p \sum_j c_{ij} (F_{pj} - \varepsilon_i S_{pj}) = 0 \quad (1.3)$$

Pour que ce système d'équations admette des solutions non triviales, il faut que le déterminant associé soit nul :

$$\|F_{pj} - \varepsilon_i S_{pj}\| = 0 \quad (1.4)$$

La résolution de cette équation fournit autant de valeurs de l'énergie  $\varepsilon_i$  qu'il y a d'orbitales à calculer. La détermination des coefficients  $c_{ij}$  s'effectue à partir du système d'équations (1.3) complété par la relation de normalisation de chaque orbitale.

Cependant, le calcul de  $F_{pj}$  suppose que l'on connaisse déjà les solutions  $(\varphi_j)$ . On va donc procéder de manière itérative : on se donne un jeu d'orbitales d'essai  $(\varphi_j^{(0)})$  à partir duquel on calcule  $F_{pj}^{(0)}$ . La résolution des équations (1.4) nous donne un nouveau jeu d'orbitales  $(\varphi_j^{(1)})$  à partir duquel le processus précédent est répété. On poursuit jusqu'à ce que les orbitales soient auto-cohérentes c'est-à-dire  $(\varphi_j^{(k+1)}) \equiv (\varphi_j^{(k)})$ . C'est la méthode du champ auto-cohérent (Self Consistent Field ou SCF). L'énergie électronique optimale est alors donnée par :

$$E_{el} = \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.5)$$

où  $\varepsilon_i$  correspond à l'énergie de la spin orbitale  $\varphi_i$  et vaut :

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$$

Les équations précédentes (1.1 et 1.5) sont très générales et sont souvent utilisées sous une forme simplifiée.

#### Couches fermées : méthode RHF

Dans le cas de molécules à couches fermées, les électrons appariés ne diffèrent que par leur spin, et on peut leur associer une même partie spatiale. Le nombre de fonctions à déterminer est donc divisé par deux : pour un système comportant  $2n$  électrons, seulement  $n$  orbitales

moléculaires sont nécessaires. On parle alors de la méthode HF restreinte (RHF en anglais) caractérisée par les équations suivantes :

$$\Psi_{RHF} = |\varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta \dots \varphi_n^\alpha \varphi_n^\beta| = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n| \quad (1.6)$$

$$E_{RHF} = \sum_i^n 2h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.7)$$

### Couches ouvertes : ROHF et UHF

Dans le cas de molécules à couche ouverte les champs moyens que ressentent les électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  sont différents, ce qui se traduit *a priori* par des parties spatiales différentes. Deux méthodes sont couramment utilisées. Dans la première, on associe une spin-orbitale à chaque électron. Cette méthode est appelée Unrestricted Hartree-Fock (UHF), car il n'y a aucune contrainte sur les spin-orbitales. La fonction UHF se développe alors sur deux jeux d'orbitales ( $\varphi_i^\alpha$ ) et ( $\varphi_i^\beta$ ) correspondant respectivement aux électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . On construit alors deux opérateurs de Fock  $F^\alpha$  et  $F^\beta$  dont les spin-orbitales respectives ( $\varphi_i^\alpha$ ) et ( $\varphi_i^\beta$ ) sont solutions :

$$F^\alpha |\varphi_i^\alpha\rangle = \varepsilon^\alpha \varphi_i^\alpha \quad (1.8)$$

$$F^\beta |\varphi_i^\beta\rangle = \varepsilon^\beta \varphi_i^\beta \quad (1.9)$$

L'opérateur  $F^\alpha$  est défini par :

$$F^\alpha = h + \sum_j^\alpha (J_j^\alpha - K_j^\alpha) + \sum_{j'}^\beta J_{j'}^\beta$$

L'opérateur  $F^\beta$  est obtenu en permutant les spins  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'expression précédente.

Cependant cette méthode UHF présente un inconvénient important : la fonction d'onde obtenue n'est pas toujours fonction propre de spin.<sup>†</sup> Cela se traduit par une valeur moyenne de  $S^2$  souvent surestimée car la fonction UHF est un mélange de plusieurs fonctions propres de spin : on parle alors de contamination de spin.

Dans les cas où cette contamination de spin est forte, on préfère utiliser un formalisme restreint (Restricted Open Shell Hartree-Fock ou ROHF) dans lequel on contraint les électrons appariés à avoir la même partie spatiale. Les électrons célibataires sont décrits par des spin-orbitales construites sur des fonctions spatiales  $\phi_k$  optimisées lors du processus itératif. Ceci assure que la fonction ROHF est une fonction propre de spin, pour l'état de multiplicité maximale. Pour un système possédant  $2n + m$  électrons dont  $m$  électrons non appariés, il faut déterminer  $n + m$  orbitales moléculaires à l'aide des équations suivantes :

$$\Psi_{ROHF} = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n \phi_1 \dots \phi_m| \quad (1.10)$$

$$E_{ROHF} = \sum_i^n 2h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_k^m h_{kk} + \sum_k^m \sum_{l>k}^m (J_{kl} - K_{kl}) + \sum_i^n \sum_k^m (2J_{ik} - K_{ik}) \quad (1.11)$$

<sup>†</sup> La projection des équations UHF sur des fonctions propres de l'opérateur  $S^2$  conduit à des équations trop complexes pour être utilisables.

## 1.3 Au delà de Hartree-Fock

Dans le formalisme Hartree-Fock, on ne tient pas compte de la corrélation électronique c'est-à-dire des interactions instantanées entre les électrons : la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés au même endroit de l'espace est non nulle. Par conséquent, même si la base d'OA est infinie, l'énergie HF est supérieure à la valeur exacte. On définit alors l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie HF dans une base d'OA infinie, appelée limite Hartree-Fock et notée  $E_{HF}^{lim}$ , et l'énergie exacte  $E_{exacte}$  associée à la fonction d'onde électronique exacte  $\Psi_{el}^{exacte}$  :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}^{lim}$$

La prise en compte de la corrélation consiste qualitativement à « séparer » les électrons dans l'espace. On distingue généralement deux types de corrélation suivant la façon dont les électrons sont séparés : la corrélation dynamique, principalement d'origine atomique, correspond aux interactions à courte distance alors que la corrélation non dynamique est exclusivement moléculaire et modifie la répartition des électrons sur deux centres.

Il existe actuellement deux approches pour prendre en compte la corrélation. La première consiste à développer la fonction d'onde électronique sur plusieurs déterminants de Slater. La deuxième, plus récente dans le monde de la chimie quantique, consiste à décrire le système par sa densité monoélectronique moyenne : c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais).

### 1.3.1 Interaction de Configurations

Dans cette approche, on améliore la description du système en développant la fonction d'onde sur plusieurs déterminants de Slater :

$$\Psi_{el} = \sum_p a_p D_p$$

La fonction d'onde exacte  $\Psi_{el}^{exacte}$  s'écrit alors sous la forme d'une combinaison linéaire (*a priori* infinie) de déterminants de Slater ( $D_p$ ). La méthode se réduit donc à diagonaliser  $H_{el}$  dans cette base : cette procédure s'appelle *Interaction de Configuration* (IC). L'étude de la molécule  $H_2$  permet d'illustrer comment cette description permet de prendre la corrélation.

#### Corrélation non dynamique

Pour cela, nous considérons la molécule dans sa géométrie d'équilibre, en utilisant une base minimale, c'est-à-dire que l'on ne considère qu'une orbitale 1s pour chaque atome d'hydrogène. A partir de ces deux orbitales atomiques, notées **a** et **b**, on peut construire deux orbitales moléculaires  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  dont les formes sont imposées par la symétrie :

$$\sigma_g = \mathcal{N}_g(a + b) \tag{1.12}$$

$$\sigma_u = \mathcal{N}_u(a - b) \tag{1.13}$$

La fonction d'onde HF s'écrit alors :

$$\Psi_{HF} = |\sigma_g \overline{\sigma}_g| \quad (1.14)$$

Pour comprendre l'erreur associée à cette fonction d'onde, on la développe sur les déterminants construits sur les deux orbitales atomiques **a** et **b** :

$$\Psi_{HF} = \mathcal{N}_g^2 \left( \underbrace{|\overline{a}b| + |b\overline{a}|}_{\text{Covalente}} + \underbrace{|\overline{a}\overline{a}| + |b\overline{b}|}_{\text{Ionique}} \right) \quad (1.15)$$

Cette fonction d'onde possède donc un caractère ionique constant<sup>†</sup> trop important. Ceci provient du fait que la probabilité de trouver les deux électrons sur **a** (ou **b**) est trop importante : on répartit mal les électrons sur les deux atomes car on néglige la corrélation non dynamique (ou corrélation gauche-droite dans ce cas). Sa prise en compte revient à optimiser le poids relatif des formes covalente et ionique dans la fonction d'onde corrélée  $\Psi_{C_{orr}}$  :

$$\Psi_{C_{orr}} = C_{cov} (|\overline{a}b| + |b\overline{a}|) + C_{ion} (|\overline{a}\overline{a}| + |b\overline{b}|) \quad (1.16)$$

En terme de description orbitalaire, cela revient à développer la fonction d'onde corrélée sur les deux déterminants  $|\sigma_g \overline{\sigma}_g|$  et  $|\sigma_u \overline{\sigma}_u|$  :

$$\Psi_{C_{orr}} = |\sigma_g \overline{\sigma}_g| - \lambda^2 |\sigma_u \overline{\sigma}_u| \quad (1.17)$$

### Corrélation dynamique

De même, la corrélation dynamique ne peut pas être négligée si l'on veut obtenir une description quantitative du système. Comme dans le cas de la corrélation gauche-droite, des configurations di-excitées sont introduites dans le calcul d'interaction de configurations. On distingue de plus deux types de corrélation dynamique suivant que l'on « sépare » deux électrons dans une direction donnée (corrélation radiale) ou dans deux directions différentes (corrélation angulaire).

#### – Corrélation radiale

On considère la di-excitation de deux électrons d'une orbitale atomique de nombre quantique secondaire *l* vers une orbitale plus diffuse<sup>‡</sup> de même nombre quantique secondaire *l*. Si l'on considère la di-excitation des électrons d'une orbitale 1s vers une orbitale 2s, la fonction d'onde s'écrit, après IC :

$$\Psi_{IC} = \mathcal{N} \left( |1s\overline{1s}| - \lambda^2 |2s\overline{2s}| \right) \quad (1.18)$$

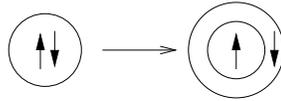
Cette fonction peut aussi s'écrire :

$$\Psi_{IC} = \mathcal{N} |(1s + \lambda 2s) \overline{(1s - \lambda 2s)}| \quad (1.19)$$

<sup>†</sup> Le cas de  $H_2$  est un peu particulier car les OM (et donc le caractère ionique) sont imposées par la symétrie.

<sup>‡</sup> On dit souvent qu'on excite une orbitale (n,l) vers une orbitale (n+1,l) ; cependant, cette orbitale de corrélation est beaucoup plus contractée qu'une « vraie » orbitale (n+1,l).<sup>23</sup>

Cette formulation montre que cette IC correspond à la séparation radiale des deux électrons appariés :



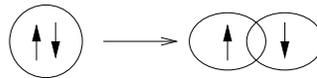
– Corrélation angulaire

Considérons maintenant une di-excitation de deux électrons appariés d'une orbitale atomique de nombre quantique principal  $n$  (par exemple  $2s$ ) vers une orbitale de même nombre quantique principal  $n$ , mais de nombre quantique secondaire plus élevé (par exemple  $2p$ ) ; la fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi_{IC} = \mathcal{N} (|2s\overline{2s}| - \lambda^2|2p\overline{2p}|) \quad (1.20)$$

$$= \mathcal{N} |(2s + \lambda 2p)\overline{(2s - \lambda 2p)}| \quad (1.21)$$

Dans ce cas, l'influence de la corrélation correspond à un évitement angulaire des deux électrons : si un électron occupe l'orbitale  $2s + \lambda 2p$  localisée à gauche alors le deuxième occupe l'orbitale  $2s - \lambda 2p$  localisée à droite :



L'évaluation de la corrélation dynamique, en particulier de la corrélation angulaire, demande l'ajout de nombreuses configurations di-excitées vers des orbitales de nombre quantique secondaire élevé. Par exemple, pour prendre en compte 95% de la corrélation angulaire pour l'atome d'hélium, il est obligatoire de considérer des orbitales  $d$ .

En pratique, une manière d'obtenir les déterminants  $D_p$  nécessaires pour prendre en compte la corrélation (dynamique et non dynamique) est de considérer les déterminants obtenus par mono-excitation, di-excitations, ...,  $n$ -excitations du déterminant HF de l'état fondamental. Par la suite, le déterminant HF sera noté  $\Psi_0$ , les déterminants résultant de l'excitation d'un électron de la spinorbitale occupée  $\varphi_i$  vers la spinorbitale virtuelle  $\varphi_a$  seront notés  $\Psi_i^a$  et ceux résultant d'une di-excitation de  $(\varphi_i, \varphi_j)$  vers  $(\varphi_a, \varphi_b)$   $\Psi_{ij}^{ab}$ . Si la base de déterminants utilisés pour l'interaction de configurations comprend tous les déterminants possibles construits à partir d'une base d'OA complète, l'énergie des états électroniques ainsi calculée est l'énergie exacte.

En pratique, l'utilisation d'une base d'OA finie conduit à un nombre fini de déterminants. Si tous ceux-ci sont utilisés pour développer la fonction d'onde, l'IC est dite complète. Cependant, la diagonalisation de l'hamiltonien devient vite prohibitive en temps de calcul, et on a alors recours à des méthodes approchées dans lesquels on ne considère pas tous les déterminants.

### 1.3.2 Méthodes approchées

Lorsque l'on utilise une méthode approchée pour évaluer la corrélation, il faut distinguer deux types de systèmes selon que leur état électronique est bien décrit ou non par un seul déterminant. Les systèmes correctement décrits par un seul déterminant sont dits monoconfigurationnels, et le déterminant HF  $\Psi_0$  constitue une bonne approximation de l'état fondamental. Les autres systèmes sont appelés multiconfigurationnels car ils sont décrits par le mélange de plusieurs configurations électroniques. La fonction d'onde de ces systèmes doit donc faire intervenir tous les déterminants associés aux différentes configurations. Or, lorsque la corrélation est traitée de façon approchée à partir du déterminant fondamental HF, celui-ci a un rôle particulier car les OM ont été optimisées pour minimiser son énergie. Ainsi, ces orbitales sont mal adaptées à la description des autres déterminants dont le rôle est donc sous-estimé dans la fonction corrélée approchée,<sup>24</sup> et il faudra donc utiliser des méthodes différentes.

#### Systèmes monoconfigurationnels

Pour ces systèmes, on utilise le déterminant HF comme fonction de départ, et la corrélation peut être ensuite évaluée par un traitement variationnel ou perturbatif.

##### – IC tronquée

Pour alléger le calcul d'interaction de configurations, on peut envisager de ne considérer qu'un nombre restreint de déterminants, sélectionnés généralement selon leur niveau d'excitation par rapport au déterminant HF. Par exemple, les déterminants obtenus par des excitations d'ordre supérieur ou égal à trois ont un terme de couplage nul avec le déterminant HF. Il semble donc logique de se limiter dans un premier temps aux mono et di-excitations : c'est la méthode d'Interaction de Configurations des Simples et Doubles (CISD) dans laquelle la fonction d'onde  $\Psi_{CISD}$  s'exprime par :

$$\Psi_{CISD} = c_0\Psi_0 + \sum_i \sum_a^{occ\ virt} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j} \sum_{a<b}^{occ\ virt} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.22)$$

Le principe variationnel assure que, pour l'état fondamental, l'énergie calculée en IC tronquée est une limite supérieure de l'énergie calculée après IC complète dans la même base.

Cependant, le fait de négliger certaines excitations conduit à la perte d'une propriété importante : l'énergie de  $n$  particules identiques indépendantes n'est pas égale à  $n$  fois l'énergie d'une particule. On dit alors que les IC tronquées ne sont pas cohérentes en taille.<sup>†</sup>

Plusieurs modifications des équations CISD ont été proposées pour diminuer ou supprimer ce défaut. La correction de Davidson<sup>27</sup> est la plus simple, et provient d'une

---

<sup>†</sup> La dénomination française « cohérente en taille » est trompeuse car elle correspond en fait à la « size-extensivity » anglaise<sup>25</sup> et non à la « size-consistency » qui ne s'applique que pour les dissociations ( $\lim_{r \rightarrow \infty} E(AB) = E(A) + E(B)$ ).<sup>26</sup>

estimation perturbative de l'influence des excitations d'ordre supérieur à deux. C'est une correction  $\Delta E_Q$  de l'énergie de corrélation obtenue par un calcul CISD ( $E_{CISD}^{corr}$ ):

$$\Delta E_Q = (1 - c_0^2) E_{CISD}^{corr} \quad (1.23)$$

$$\text{avec } E_{CISD}^{corr} = E_{CISD} - E_{HF} \quad (1.24)$$

où  $c_0$  est le coefficient du déterminant HF  $\Psi_0$  dans la fonction CISD *normée* (eq. (1.22)). Puisque cette correction provient d'un raisonnement perturbatif, elle n'est valable que pour un nombre réduit d'électrons (généralement inférieur à une dizaine).

Les conséquences de cette correction sont plus claires si l'on réécrit les dernières équations dans le cadre de la normalisation intermédiaire de  $\Psi_{CISD}$  (noté alors  $\Psi'_{CISD}$ ) dans laquelle on attribue un coefficient de un au déterminant HF<sup>†</sup>:

$$\Psi'_{CISD} = \Psi_0 + \sum_i \sum_a^{occ \text{ virt}} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \text{ virt}} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.25)$$

On a  $c' = \frac{c}{c_0}$ , et  $\langle \Psi_0 | \Psi'_{CISD} \rangle = 1$  mais  $\langle \Psi'_{CISD} | \Psi'_{CISD} \rangle \neq 1$ . Dans ce cas, l'énergie de corrélation s'écrit:

$$E_{CISD}^{corr} = \frac{\langle \Psi'_{CISD} | H | \Psi'_{CISD} \rangle}{\langle \Psi'_{CISD} | \Psi'_{CISD} \rangle} - E_0 = \frac{\langle \Psi'_{CISD} | H - E_0 | \Psi'_{CISD} \rangle}{\langle \Psi'_{CISD} | \Psi'_{CISD} \rangle} \quad (1.26)$$

En remarquant que le terme  $(1 - c_0^2)$  de l'équation (1.23) correspond à la différence entre la norme de la fonction ( $\langle \Psi_{CISD} | \Psi_{CISD} \rangle = 1$ ) et le carré du coefficient du déterminant HF, la correction de Davidson se met alors sous la forme:

$$\Delta E_Q = (\langle \Psi'_{CISD} | \Psi'_{CISD} \rangle - 1) E_{CISD}^{corr} \quad (1.27)$$

L'énergie corrigée, notée généralement  $E_{CISD+Q}$ , s'écrit alors:

$$E_{CISD+Q}^{corr} = E_{CISD}^{corr} + \Delta E = \langle \Psi'_{CISD} | H - E_0 | \Psi'_{CISD} \rangle \quad (1.28)$$

Ainsi, dans le cadre de la normalisation intermédiaire, la correction de Davidson « supprime » le dénominateur de l'expression de l'énergie de corrélation qui, sous sa forme corrigée  $E_{CISD+Q}^{corr}$ , correspond alors à une fonctionnelle de  $\Psi'_{CISD}$  définie par la relation (1.28). Cependant, cette correction surestime la contribution des excitations d'ordre supérieur à deux, et il est en fait nécessaire de garder un dénominateur partiel. Pour ce faire, on modifie une dernière fois l'expression de la fonction d'onde  $\Psi'_{CISD}$  en regroupant tous les déterminants excités dans un seul terme noté  $\Psi'_c$ :

$$\Psi'_{CISD} = \Psi_0 + \Psi'_c \quad (1.29)$$

$$\text{avec } \Psi'_c = \sum_i \sum_a^{occ \text{ virt}} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \text{ virt}} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.30)$$

---

† Cette normalisation intermédiaire est celle adoptée dans les traitements perturbatifs.

De nombreuses modifications de CISD utilise alors la fonctionnelle  $F_c$  suivante pour retrouver une méthode cohérente en taille :

$$F_c = \frac{\langle \Psi_0 + \Psi'_c | H - E_0 | \Psi_0 + \Psi'_c \rangle}{1 + g \langle \Psi'_c | \Psi'_c \rangle} \quad (1.31)$$

On retrouve l'expression de  $E_{CISD}^{corr}$  pour  $g = 1$ . Dans la méthode Average Coupled Pair Functional,<sup>28,29</sup> Ahlrichs et coll. utilisent  $g = 2/n$  où  $n$  est le nombre d'électrons corrélés.

– Méthode des perturbations de Møller-Plesset

Une deuxième approche consiste à traiter la corrélation comme une perturbation, l'hamiltonien d'ordre zéro étant la somme des opérateurs de Fock, dont  $\Psi_0$  est une fonction propre. Pour l'état fondamental, le terme  $E^{(0)} + E^{(1)}$  est égal à l'énergie HF ; on utilise donc le plus souvent la méthode à l'ordre 2 (MP2) (pour des systèmes de taille moyenne) ou à l'ordre 4 (pour des systèmes de quelques atomes). Cependant la méthode MP2 (ou MPn) n'est pas variationnelle : les énergies calculées ne sont donc pas nécessairement inférieures aux énergies exactes.

Un autre inconvénient de cette approche perturbative est le fait que lorsqu'un (ou plus) déterminant a une énergie proche du déterminant HF, l'énergie MP2 diverge. Ceci arrive en particulier lorsque des liaisons sont étirées et que les orbitales liantes et antiliantes ont des énergies proches. Ainsi, ces méthodes ne peuvent pas être utilisées lorsque l'on rompt des liaisons.

De façon plus générale, ces deux méthodes approchées (IC tronquée et MPn) sont particulièrement adaptées pour les systèmes correctement décrits par un seul déterminant.

### Systèmes multiconfigurationnels

Pour décrire des états multiconfigurationnels, il faut considérer explicitement les déterminants nécessaires dès le départ ; on parle alors de méthode MultiConfigurational SCF (MCSCF) :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_{p=1}^d a_p D_p$$

La différence entre une IC tronquée limitée aux déterminants  $D_1, \dots, D_d$  et la méthode MCSCF réside dans le fait que, pour ne pas privilégier arbitrairement un déterminant, on optimise les coefficients des déterminants  $a_p$  ainsi que les OM.

Un des problèmes qui se posent lors d'un calcul multiconfigurationnel est le choix des déterminants qui se fait généralement en suivant l'intuition chimique. Dans le cas de  $H_2$ , comme nous l'avons vu précédemment, une fonction  $\Psi_{MCSCF}$  développée sur les deux déterminants  $|\sigma_g \bar{\sigma}_g|$  et  $|\sigma_u \bar{\sigma}_u|$  permet de traiter toute la corrélation non dynamique (eq. (1.17) p. 12). De façon analogue, pour une molécule comportant plusieurs liaisons, la fonction MCSCF devra faire apparaître les di-excitations des orbitales liantes vers les antiliantes associées aux différentes

liaisons. Cependant, cet ensemble de configurations devient rapidement très important. Une autre façon de procéder consiste à diviser les orbitales moléculaires en trois sous ensembles, en fonction de leur rôle dans la description de la fonction d'onde : les orbitales inactives, les orbitales actives et les orbitales externes. Ces dernières sont vacantes dans toutes les configurations et correspondent aux orbitales virtuelles dans un calcul HF. Inversement, les orbitales inactives sont doublement occupées dans toutes les configurations. Les électrons restants (appelés électrons actifs) sont distribués dans les orbitales actives. La fonction d'onde finale se développe sur *tous* les déterminants obtenus en répartissant les électrons actifs dans *toutes* les orbitales actives ; on parle alors de méthode Complete Active Space SCF (CASSCF). Lorsque l'espace actif recouvre toutes les orbitales de valence, on parle d'un calcul effectué au niveau CASSCF de valence. Puisque ce type de calcul inclut toutes les configurations formées en distribuant les électrons de valence dans toutes les orbitales liantes et antiliantes, il permet de traiter correctement la dissociation de n'importe quelle liaison. Ainsi, un calcul au niveau CASSCF de valence tient compte de la corrélation non dynamique. On peut ainsi donner une définition plus précise de la corrélation non dynamique  $E_{corr}^{nd}$ , c'est la différence entre l'énergie limite HF et l'énergie CAS de valence  $E_{CAS}^{val}$  :

$$E_{corr}^{nd} = E_{CAS}^{val} - E_{HF}^{lim}$$

La fonction d'onde  $\Psi_{CAS}^{val}$  constitue donc la généralisation directe de la fonction HF aux systèmes multiconfigurationnels. En particulier, elle ne tient pratiquement pas compte de la corrélation dynamique. On peut bien sûr étendre l'espace actif de façon à traiter une partie de la corrélation dynamique. Cependant, la méthode CASSCF est construite pour traiter la corrélation non dynamique, et l'énergie de corrélation converge très lentement avec la taille de l'espace actif alors que le temps de calcul augmente exponentiellement. Cette convergence lente est une conséquence du fait qu'il faut inclure de très nombreuses configurations excitées pour évaluer la corrélation dynamique. On notera toutefois que, contrairement à la corrélation non dynamique, la corrélation dynamique est locale et modifie peu la forme des orbitales moléculaires. Ainsi, il n'est pas forcément nécessaire d'optimiser les orbitales pour l'évaluer.

Comme pour les systèmes monoconfigurationnels, on évalue la corrélation dynamique en développant la fonction d'onde sur les déterminants obtenus par n-excitations de chaque configuration de la fonction MCSCF, appelée référence. On parle alors de méthode multiréférence (MR). De plus, comme la fonction MCSCF contient déjà la corrélation non dynamique, on limite généralement le développement aux excitations simples et doubles. On peut à nouveau envisager des méthodes d'interaction de configurations variationnelles ou perturbatives.

– IC tronquées

Dans la méthode d'Interaction de Configurations multiréférence (MRCI), la fonction d'onde est développée sur les déterminants obtenus par simple et double excitations de chaque configuration de référence :

$$\Psi_{MRCI} = \sum_d \left( c_d^0 \Psi_d^0 + \sum_i \sum_a^{occ \ virt} c_{i d}^a \Psi_{i d}^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \ virt} c_{i j d}^{a b} \Psi_{i j d}^{a b} \right) \quad (1.32)$$

Les coefficients  $c_d^0$ ,  $c_{i_d}^a$  et  $c_{ij_d}^{ab}$  sont obtenus en minimisant l'énergie de cette fonction d'onde. Comme dans le cas de systèmes monoréférences, ce traitement n'est pas cohérente en taille et il existe de nombreuses modifications pour améliorer cette approche. Parmi celles-ci, nous nous restreindrons aux versions multiréférences des modifications présentées précédemment. L'extension de la correction de Davidson se fait simplement en remarquant que l'on peut cette fois définir l'énergie de corrélation MRCI  $E_{MRCI}^{corr}$  par :

$$E_{MRCI}^{corr} = E_{MRCI} - E_{ref} \quad (1.33)$$

où  $E_{ref}$  est l'énergie de la fonction de référence  $\Psi_{ref} = \sum_d c_d^0 \Psi_d^0$ . La correction multiréférence vaut alors :

$$\Delta E_{MR} = (E_{MRCI} - E_{ref}) \left( 1 - \sum_d (c_d^0)^2 \right) \quad (1.34)$$

L'extension de la méthode ACPF au cas multiréférence (MRACPF) demande un peu plus de précautions. En effet, puisque les déterminants excités  $\Psi_{i_d}^a$  et  $\Psi_{ij_d}^{ab}$  sont traités de façon particulière, il faut séparer la fonction d'onde en trois composantes :

- $\Psi_{ref}$  qui correspond aux configurations de référence.
- $\Psi_a$  qui rassemble toutes les configurations de l'espace actif orthogonales à celles de références (dans le cas où le calcul de référence n'est pas un CAS).
- $\Psi_e$  qui correspond à tous les déterminants restants, obtenus par simple et double excitations des fonctions de référence vers les orbitales virtuelles.

La fonctionnelle MRACPF s'écrit alors :

$$F_c^{MRACPF} = \frac{\langle \Psi_{ref} + \Psi_a + \Psi_e | H - E_{ref} | \Psi_{ref} + \Psi_a + \Psi_e \rangle}{1 + g_a \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle + g_e \langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (1.35)$$

avec  $g_a = 1$  et  $g_e = 2/n$  où  $n$  est le nombre d'électrons corrélés comme pour la méthode ACPF.

- Méthode des perturbations

Puisque la fonction de référence  $\Psi_{MCSCF}$  tient déjà compte d'une part importante de la corrélation, l'approche perturbative semble tout à fait adaptée pour évaluer la corrélation dynamique. La plupart du temps, ces approches utilisent une fonction d'ordre zéro issue d'un calcul au niveau CASSCF, et sont donc appelées Complete Active Space Perturbation Theory (CASPT2) lorsque l'on arrête les développements à l'ordre deux. Cependant, contrairement aux cas monoréférences, le choix de l'hamiltonien d'ordre zéro n'est pas évident, et il existe donc plusieurs versions des approches perturbatives multiréférences suivant les auteurs.<sup>30</sup>

### 1.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette théorie s'appuie sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn.<sup>31</sup> D'après le premier (théorème d'existence), il est équivalent de décrire un système par sa fonction d'onde ou par sa densité électronique.

En effet, pour un système à  $n$  électrons, la densité électronique,  $\rho(\mathbf{r})$ , est reliée à la fonction d'onde par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (1.36)$$

où  $\rho(\mathbf{r}_1)$  décrit la répartition d'un électron dans l'espace. On peut donner une justification qualitative de ce théorème en utilisant deux propriétés de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Tout d'abord, cette densité est normalisée :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (1.37)$$

Ce qui nous fournit le nombre d'électrons du système. De plus, la densité présente des points anguleux (« cusp » en anglais) aux positions des noyaux. En ces points, on a :

$$\left[ \frac{\partial \overline{\rho}_A}{\partial r_A} \right]_{r_A=0} = -2Z_A \overline{\rho}_A(0) \quad (1.38)$$

où  $\overline{\rho}_A$  est la densité moyenne sur une sphère centrée sur le noyau A.

Ainsi, la connaissance de la position des points anguleux et du gradient de la densité en ces points nous fournit la position et la charge des noyaux. On peut donc construire l'hamiltonien électronique pour l'état fondamental du système.

L'énergie électronique du système peut alors s'écrire comme une fonction de  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E_{el} = E[\rho(\mathbf{r})]$$

On dit que l'énergie est une fonctionnelle de la densité.

En se plaçant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie peut être développée sur plusieurs fonctionnelles de la densité :

$$E_{el} = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (1.39)$$

Seul le terme d'attraction noyau/électron  $V_{Ne}[\rho]$  est connu :

$$V_{Ne}[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.40)$$

expression dans laquelle  $v(\mathbf{r})$  représente le potentiel des noyaux.

Les fonctionnelles associées au terme cinétique  $T_e[\rho]$  et au terme d'interaction biélectronique  $V_{ee}[\rho]$  ne sont pas connues : leur évaluation nécessite donc de faire des approximations.

Puisque le terme  $V_{ee}[\rho]$  correspond aux interactions biélectroniques, il s'exprime normalement en fonction de la densité à deux particules  $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  :

$$V_{ee}[\rho_{12}] = \int \frac{\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.41)$$

Le fait que l'on ne puisse pas exprimer la densité exacte à deux particules en fonction des densités à une particule  $\rho(\mathbf{r}_1)$  et  $\rho(\mathbf{r}_2)$  interdit de trouver la fonctionnelle  $V_{ee}[\rho]$ .<sup>†</sup> En pratique, on se place dans le formalisme des particules indépendantes dans lequel on peut écrire :

$$\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \times \rho(\mathbf{r}_2) \quad (1.42)$$

Le terme  $V_{ee}[\rho]$  se réduit donc à :

$$V_{ee}[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \times \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.43)$$

qui correspond au terme d'interaction coulombienne, noté  $J[\rho]$ , entre les électrons 1 et 2. Dans le cadre de la méthode DFT, l'approximation des particules indépendantes supprime donc la prise en compte de la corrélation, comme dans le formalisme HF, mais aussi celle de l'échange. L'évaluation de ces deux termes devra donc se faire à l'aide d'une fonctionnelle supplémentaire appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, notée  $E_{xc}[\rho]$ .

Enfin, il reste à déterminer le terme  $T_e[\rho]$ , énergie cinétique des électrons. Pour cela, on introduit des variables auxiliaires  $\varphi_i^{KS}$ . Ces variables, dites orbitales de Kohn-Sham,<sup>32</sup> permettent de reproduire la densité du système réel<sup>‡</sup> tout en restant dans le cadre des particules indépendantes :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n n_i (\varphi_i^{KS})^2(\mathbf{r}) \quad (1.44)$$

où  $n_i$  est le taux d'occupation de  $\varphi_i^{KS}$ .

On peut alors définir l'énergie cinétique des électrons comme suit<sup>§</sup> :

$$T_e^{KS}[\rho] = \sum_i \langle \varphi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\Delta_i | \varphi_i^{KS} \rangle \quad (1.45)$$

L'énergie du système peut alors être obtenue à l'aide de la fonctionnelle suivante :

$$E[\rho] = T_e^{KS}[\rho] + J[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.46)$$

On peut alors définir rigoureusement  $E_{xc}[\rho]$  par :

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_e^{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.47)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (théorème variationnel), stipule que si  $\rho(\mathbf{r})$  est exacte, alors  $E[\rho]$  est minimale et égale à l'énergie exacte. Ainsi, l'énergie est minimisée par rapport à la densité et on obtient des équations de type Hartree-Fock dites équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + v^{KS}(\mathbf{r})\right] \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (1.48)$$

<sup>†</sup> C'est le même argument qui empêche la résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

<sup>‡</sup> Celui dans lequel les particules ne sont pas indépendantes.

<sup>§</sup> Il est important de noter que même si les orbitales  $\varphi_i$  permettent d'obtenir la densité exacte, la fonctionnelle  $T_e^{KS}[\rho]$  ne correspond pas à la fonctionnelle exacte  $T_e[\rho]$ .

$$\text{avec } v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (1.49)$$

Deux remarques s'imposent à ce stade : tout d'abord, puisque les équations de Kohn-Sham sont formellement identiques à celles de HF, on pourra utiliser les différents formalismes Restricted, Restricted Open-Shell ou Unrestricted décrits précédemment. On pourra de plus utiliser les mêmes bases d'orbitales. Ensuite, bien que le deuxième théorème nous fournisse un moyen d'optimiser la densité pour minimiser l'énergie, la fonctionnelle exacte  $E[\rho]$  n'est pas connue. Par conséquent, il n'y a pas de vraie limite inférieure<sup>†</sup> à l'énergie que l'on peut obtenir, tout dépendra de la fonctionnelle retenue.

La détermination d'expressions adéquates pour le terme  $E_{xc}[\rho]$  est donc un point très important en DFT. En pratique, on cherche souvent séparément les fonctionnelles d'échange  $E_x[\rho]$  et de corrélation  $E_c[\rho]$ . Cependant, contrairement aux méthodes *ab initio*, il n'existe aucun moyen d'améliorer l'expression de cette fonctionnelle de façon certaine. En général, on part d'un système pour lequel les solutions exactes sont connues, par exemple le gaz uniforme d'électrons. Dans ce cas, les expressions des fonctionnelles cinétique  $T_e^{KS}[\rho]$  et d'échange  $E_x[\rho]$  (notée  $E_x^{LDA}$ ) sont connues analytiquement. Vosko, Wilk et Nusair<sup>33</sup> ont dérivé un développement analytique de la fonctionnelle de corrélation ( $E_c^{VWN}[\rho]$ ) reproduisant le calcul Monte Carlo quantique de Ceperlay et Alder.<sup>34</sup> La fonctionnelle totale obtenue à partir de ces expressions correspond à l'approximation de la densité locale (LDA en anglais). Ces méthodes donnent de bons résultats si les zones de densité sont relativement uniformes mais sont moins satisfaisantes pour des zones inhomogènes.

La prise en compte des inhomogénéités de la densité est réalisée en introduisant le gradient de la densité ( $\nabla\rho$ ) dans les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Ces approches correspondent à l'approximation du gradient généralisé (GGA en anglais), et l'énergie d'échange et corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.50)$$

où  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$  est une fonctionnelle de  $\rho$  et  $\nabla\rho$ .

La fonctionnelle d'échange GGA la plus utilisée est celle de Becke (notée  $\Delta E_x^{B88}$ ).<sup>35</sup> Pour les fonctionnelles de corrélation, on utilise le plus souvent celle de Lee, Yang et Parr (notée  $E_c^{LYP}$ )<sup>36</sup> ou celle de Perdew (notée  $E_c^{P86}$ ).<sup>37</sup>

Bien que les résultats des fonctionnelles GGA soient plus précis que ceux obtenus au niveau LDA, l'échange est toujours traité de façon locale. Or, l'échange HF est par nature non local. Utilisant cet argument, Becke a introduit une partie de l'échange HF non local dans la fonctionnelle d'échange corrélation, donnant naissance aux méthodes dites « hybrides ».<sup>38,39</sup> Comme cet échange HF est calculé dans la base des orbitales de Kohn-Sham, il est traditionnellement noté  $K^{KS}$  :

$$K^{KS} = \sum_{i < j} \left\langle \varphi_i^{KS}(1) \varphi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^{KS}(1) \varphi_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (1.51)$$

---

<sup>†</sup> au sens variationnel de la mécanique quantique.

et l'énergie d'échange et corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{hybride} = aE_x^{LDA} + (1-a)K^{KS} + b\Delta E_x^{GGA} + cE_c^{VWN} + (1-c)E_c^{GGA} \quad (1.52)$$

où les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont ajustés pour reproduire au mieux les valeurs de la base de données G2.

La fonctionnelle hybride la plus connue, B3LYP, a été introduite par Becke. Ce sigle signifie que c'est une fonctionnelle hybride à trois paramètres, qui utilise les fonctionnelles non locales de Becke pour l'échange ( $E_x^{B88}$ ) et de Lee, Yang et Parr pour la corrélation ( $E_c^{LYP}$ ) :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{LDA} + (1-a)K^{KS} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{VWN} + (1-c)E_c^{LYP} \quad (1.53)$$

avec les paramètres  $a = 0,2$ ,  $b = 0,72$  et  $c = 0,81$ .

Les calculs DFT sont très intéressants car ils permettent de tenir compte de la corrélation avec un temps de calcul comparable à celui d'un calcul Hartree Fock. Cela facilite donc l'étude de systèmes de grande taille qui peuvent éventuellement contenir des métaux de transition.

Formellement, la notion de système multiconfigurationnel n'a pas de sens en DFT car l'énergie dépend seulement de la densité  $\rho$ . Cependant, l'utilisation des orbitales de Kohn-Sham dans un formalisme de particules indépendantes permet d'assimiler cette méthode à une méthode monoconfigurationnelle. De plus, les fonctionnelles usuelles d'échange et de corrélation ont été ajustées pour des propriétés de systèmes monoconfigurationnels. Puisque la corrélation dynamique est locale, elle est reproduite de façon satisfaisante par ces fonctionnelles, mais il n'en est pas de même pour le caractère non local de la corrélation non dynamique. En pratique, cela se traduit par une mauvaise description des liaisons faibles et des systèmes dans lesquels plusieurs états sont dégénérés.<sup>40</sup>

## 1.4 Les bases

### 1.4.1 Choix des Orbitales Atomiques

On exprime les OA comme le produit d'une fonction radiale par une harmonique sphérique :

$$\chi_v = R_v(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Une expression satisfaisante pour  $R_v(r)$  est celle proposée par Slater :

$$R_v(r) = \mathcal{N}r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Cependant, pour pouvoir calculer les intégrales biélectroniques analytiquement, on exprime  $R_v(r)$  comme une somme de  $N$  gaussiennes, appelées primitives :

$$R_v(r) = \sum_{k=1}^{k=N} d_{v,k} e^{-\alpha_{v,k} r^2}$$

Plusieurs gaussiennes sont alors nécessaires pour décrire correctement une OA. Ainsi, afin d'alléger le calcul, on regroupe certains coefficients  $d_{v,k}$  en 'blocs' appelés contractions<sup>41</sup> :

$$R_v(r) = \sum_i \lambda_{i,v} \left( \sum_{k=1}^{k=n_i} \frac{d_{v,k}}{\lambda_{i,v}} e^{-\alpha_{v,k} r^2} \right) \quad (1.54)$$

Dans cette expression, seuls les coefficients  $\lambda_{i,v}$  sont optimisés au cours du calcul de la fonction d'onde. On peut décrire une OA par une seule contraction (on parle de base minimale) ou par plusieurs contractions (base étendue).

Dans l'équation (1.54), chaque primitive n'intervient qu'une seule fois, dans une seule contraction : on dit que la contraction est segmentée. Raffenetti<sup>42</sup> a proposé une autre façon de contracter les bases dans laquelle toutes les primitives peuvent contribuer à toutes les fonctions. Cela conduit à des contractions dites « généralisées » qui sont plus souples que les contractions segmentées et qui conduisent donc à des énergies plus basses que leurs analogues segmentées pour un même nombre de primitives.

### 1.4.2 Les bases standards

Une façon d'obtenir des bases étendues a été développée par Pople et coll. : on choisit d'abord la forme des contractions puis on optimise les exposants et les coefficients par minimisation de l'énergie atomique totale. Les bases les plus courantes ainsi obtenues sont de la forme N-MLG<sup>43,44</sup> : les orbitales de coeur, peu importantes pour l'étude des réactions chimiques, sont décrites par une seule contraction de N gaussiennes. Au contraire, on associe deux contractions aux OA de valence, une de M gaussiennes et une autre plus diffuse de L gaussiennes, de façon à leur accorder plus de flexibilité (base double-zeta de valence). Par exemple, dans la base 6-31G, les orbitales 1s du carbone sont représentées par une contraction de 6 gaussiennes, et chaque orbitale 2s ou 2p est dédoublée en deux contractions, l'une de trois gaussiennes, l'autre d'une seule gaussienne.

Pour améliorer la description, on ajoute des orbitales de polarisation, c'est-à-dire de moment angulaire plus élevé que la dernière OA occupée dans l'état fondamental. Ainsi, dans la base 6-31G\*\*, on ajoute des orbitales 3d sur le carbone (première étoile) et des orbitales 2p sur l'hydrogène (deuxième étoile).

Cependant, ces bases provenant de calculs atomiques au niveau SCF sont peu adaptées à l'évaluation de la corrélation : le calcul de l'énergie de corrélation nécessite alors des bases très étendues. D'autres approches ont donc été développées dans lesquelles les bases sont optimisées au cours d'un calcul corrélé.<sup>45-47</sup> En particulier, Dunning a construit des bases « correlation consistent » (notées cc) formées par toutes les primitives qui contribuent de la même façon à l'énergie de corrélation.<sup>47</sup> La taille des bases obtenues augmente donc très rapidement, et les plus couramment utilisées sont les bases polarisées cc-pVDZ (double zéta de valence polarisée), cc-pVTZ (triple zéta) et pour les petits systèmes cc-pVQZ ou cc-pV5Z (quadruple et quintuple zéta).

### 1.4.3 Les pseudo-potentiels

L'utilisation des bases standards pour des systèmes de plusieurs atomes lourds conduit rapidement à des calculs très longs, surtout si l'on veut tenir compte de la corrélation. Cependant dans les atomes lourds tels que les métaux de transitions par exemple, les électrons des couches internes ne jouent pratiquement aucun rôle dans la structure électronique des molécules. Ces électrons de coeur peuvent donc être gelés et leurs effets sur les orbitales de valence

sont simulés par un potentiel effectif appelé potentiel effectif de coeur (ECP en anglais) ou pseudopotentiel. L'expression de l'opérateur monoélectronique  $h_i$  s'écrit alors :

$$h_i^{ECP} = -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_j^{coeur} V_j^{eff}(r_{ij}) \quad (1.55)$$

Le potentiel effectif  $V_j^{eff}(r_{ij})$  représente les interactions entre les électrons de valence et le coeur  $j$ . Il est déterminé de façon à reproduire les résultats de calculs où tous les électrons sont pris en compte.

On distingue souvent deux types de pseudo-potentiels selon la séparation coeur-valence adoptée. Dans les pseudo-potentiels « grand coeur » la valence est celle couramment considérée par le chimiste et correspond uniquement aux dernières sous couches occupées. Par exemple, pour les métaux de transition de la première série, seules les orbitales  $3d$ ,  $4s$  et  $4p$  sont considérées explicitement. En revanche, dans les potentiels « petit coeur », les orbitales les plus externes du coeur, de taille voisine des premières orbitales de valence, sont exclues du coeur. Par exemple, pour les métaux de transition de la première série, les orbitales  $3s$  et  $3p$  ne sont plus décrites par le pseudo-potentiel. Ce deuxième type de potentiel effectif donne des résultats de meilleure qualité car il est plus souple et permet de prendre en compte une partie de la corrélation coeur-valence dans un calcul corrélé. Parmi les pseudo-potentiels « petit coeur », celui développé par Hay et Wadt,<sup>48</sup> noté LANL2DZ, disponible dans la plupart des logiciels de chimie quantique, est couramment utilisé.

## Chapitre 2

# Mécanique Moléculaire

L'idée directrice de la mécanique moléculaire (MM) est d'établir un modèle mathématique, appelé *champ de force*, qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire. Pour ce faire, on modélise la molécule par un ensemble d'atomes reliés entre eux par des ressorts. Les caractéristiques des atomes (taille ou charge par exemple) et des liaisons (force, longueur d'équilibre) sont déterminées empiriquement de façon à reproduire certaines propriétés expérimentales comme les géométries ou les spectres de vibration. On s'intéresse alors principalement aux conformations (géométrie et énergie) des molécules stables. L'énergie de la molécule est exprimée sous la forme d'une somme de contributions associées aux écarts de la structure par rapport à des paramètres structuraux de référence :

$$E_{MM} = V_{liaison} + V_{angle} + V_{torsion} + V_{nl} + \dots$$

Les principales contributions à  $E_{MM}$  sont :

$V_{liaison}$  qui correspond à la variation de l'énergie lors de l'élongation (ou *stretch*) d'une liaison à partir de sa longueur  $r^0$  de référence. Pour de faibles déformations, on utilise l'approximation harmonique du potentiel :

$$V_{liaison} = \frac{1}{2} \sum_{i \in liaisons} k_{r,i} (r_i - r_i^0)^2$$

$V_{angle}$  qui reproduit la variation de l'énergie pour la déformation (ou *bend*) d'un angle de valence  $\theta$  par rapport à sa valeur  $\theta^0$  de référence. A nouveau, on utilise l'approximation harmonique :

$$V_{angle} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \in liaisons} k_{\theta,ij} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2$$

On affine généralement ces formes analytiques du potentiel en prenant en compte des termes croisés qui impliquent deux liaisons et leur angle valenciel.

$V_{torsion}$  qui correspond à l'énergie de torsion associée à un angle dièdre  $\varphi$ . Les angles dièdres peuvent varier dans des intervalles importants et on utilise dans ce cas un développement en série de Fourier :

$$V_{torsion} = \frac{1}{2} \sum_i [V_1(1 + \cos \varphi_i) + V_2(1 - \cos 2\varphi_i) + V_3(1 + \cos 3\varphi_i)]$$

$V_{nl}$  qui décrit les interactions entre deux atomes *non liés*. Ce terme se décompose en deux contributions :

- un terme de type *Van Der Waals* souvent calculé par un développement de Lennard-Jones de la forme :

$$V_{VDW}(d) = \epsilon \sum_{i,j \in \text{atomes}} \left[ \left( \frac{d_{ij}^0}{d_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{d_{ij}^0}{d_{ij}} \right)^6 \right]$$

où  $\epsilon$  caractérise la force de l'interaction;  $d_{ij}$  est la distance entre les deux atomes et  $d_{ij}^0$  la distance de référence.

- un terme électrostatique :

$$V_{el} = \sum_{i,j \in \text{atomes}} \frac{q_i q_j}{D d_{ij}}$$

où  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges atomiques et  $D$  la constante diélectrique locale (prise généralement entre 1 et 4). Les charges peuvent être évaluées par des calculs quantiques (*ab initio* ou semi-empiriques) ou fixées à des valeurs standards. Dans plusieurs champs de forces, les charges des atomes sont calculées en considérant que certains groupes d'atomes (appelés *unit groups*) portent une charge entière (0 pour  $CH_3$ , -1 pour  $Cl$ , par exemple).

Les termes entre atomes non liés sont souvent écrantés (ou simplement négligés) pour des atomes séparés par moins de trois liaisons car ils sont alors partiellement pris en compte de façon implicite dans les termes liés  $V_{liaison}$ ,  $V_{angle}$  et  $V_{torsion}$ .

Suivant les algorithmes, d'autres expressions et/ou d'autres termes (prise en considération explicite des moments dipolaires, des liaisons hydrogène ...) peuvent être utilisés. La plupart des programmes actuels permettent, en plus des calculs des grandeurs énergétiques, d'optimiser la géométrie des systèmes étudiés. L'expression *champ de force* recouvre l'ensemble de ces fonctions ainsi que les paramètres associés aux différents types d'atomes; la principale difficulté dans l'élaboration de ces méthodes est d'obtenir un jeu de paramètres transférables d'une molécule à l'autre.

La mécanique moléculaire trouve ses principales applications en biochimie (avec, par exemple, le champ de force CHARMM<sup>49,50</sup> de M. Karplus ou AMBER<sup>51</sup> de P. A. Kollman) où de très grosses molécules comme des acides nucléiques ou des protéines sont étudiées, et en chimie organique (avec, en particulier, les champs de forces MM2<sup>52</sup> et MM3<sup>53</sup> de N. L. Allinger).

---

L'application directe de la mécanique moléculaire aux complexes des métaux de transition est confrontée à la diversité des modes de coordination des éléments, imprévisibles par ces méthodes qui ne tiennent pas compte de la structure électronique du centre métallique. Par conséquent, les champs de force permettant la description de systèmes inorganiques sont plus rares<sup>54</sup> et sont souvent limités dans leurs champs d'application. Une autre approche consiste à ne traiter que les ligands en mécanique moléculaire en utilisant une géométrie gelée pour le centre métallique. La difficulté est alors dans le choix souvent arbitraire de la géométrie autour du centre métallique.

En conséquence, la mécanique moléculaire est peu adaptée à la description de certains phénomènes chimiques comme l'étude de réactions impliquant la formation ou la rupture d'une liaison. Une limite importante de la mécanique moléculaire est que les paramètres du champ de force sont déterminés pour reproduire les caractéristiques de molécules dans leur état fondamental. En particulier, la description des états de transition en mécanique moléculaire est pratiquement impossible et demande, au minimum, l'établissement de nouveaux paramètres, souvent ajustés pour reproduire des résultats provenant de calculs de chimie quantique pour des systèmes modèles.<sup>55,56</sup>

La mécanique moléculaire n'est donc pas une méthode universelle permettant l'étude de la réaction chimique, ce qui peut être fait à l'aide de calcul *ab initio*. Toutefois ces derniers, comme on l'a vu, sont sévèrement limités par la taille des molécules. L'objet du paragraphe suivant est de présenter des méthodes où l'on cherche à bénéficier des avantages de ces deux méthodes : fiabilité « *ab initio* » pour l'étude de la structure électronique et faible coût de calcul « **MM** » pour les effets des substituants.

## Chapitre 3

# Couplage Chimie quantique / Mécanique Moléculaire

Une évolution logique, en accord avec le bon sens du chimiste, consiste donc à coupler les méthodes quantique et classique (MM) au sein d'un même calcul. En effet, les processus chimiquement intéressants qui nécessitent une description quantique sont souvent localisés : création ou rupture de liaison par exemple. Par conséquent, il paraît judicieux de concentrer le traitement quantique autour du *centre réactif* et d'inclure l'influence de l'environnement à un niveau plus simple, comme la mécanique moléculaire. C'est l'idée directrice des méthodes couplées Chimie Quantique / Mécanique Moléculaire.

### 3.1 Principe

L'utilisation de différents niveaux de calcul pour différentes parties d'un même système a souvent été employée car cela permet de traiter les molécules réelles. En effet, l'étude de systèmes modèles revient, en général, à négliger totalement l'effet des substituants.

Dans une des premières applications des méthodes couplées en 1972, A. Warshel et M. Karplus ont calculé l'énergie de l'état fondamental et des premiers états excités de polyènes conjugués en séparant le système  $\sigma$  et le système  $\pi$ .<sup>57</sup> L'énergie du système  $\sigma$  était obtenue par une méthode *empirique* de type mécanique moléculaire et celle du système  $\pi$  à l'aide du modèle semi-empirique de Pariser-Parr-Pople légèrement modifié.

Les méthodes hybrides ont donc déjà une histoire et un développement propre en chimie théorique. Le premier et le principal axe de développement concerne l'introduction du solvant<sup>†</sup> dans les calculs quantiques, avec un intérêt particulier pour les systèmes biochimiques.

Dans les méthodes couplées actuelles, le soluté est décrit par une méthode quantique (semi-empirique,<sup>58,59</sup> DFT<sup>60,61</sup> ou *ab initio*<sup>62</sup>) et les molécules de solvant par un modèle classique (mécanique moléculaire principalement).<sup>‡</sup> Si le soluté est un système suffisamment petit, il et

---

<sup>†</sup> Parmi les très nombreuses références sur ce sujet, seules celles possédant un caractère général sont citées ici.

<sup>‡</sup> On peut aussi rajouter une troisième région correspondant à une description de l'environnement plus lointain sous forme de continuum.

possible de coupler les méthodes hybrides à des simulations de dynamique moléculaire<sup>59–61, 63</sup> et d’obtenir ainsi des grandeurs thermodynamiques comparables à l’expérience (enthalpie de formation ou de solvation par exemple).

L’application des méthodes hybrides à deux parties d’une même molécule est moins directe. En effet, dans la prise en compte de la solvation, il n’existe en général pas de liaisons chimiques entre la partie quantique (soluté) et la partie classique (solvant).<sup>†</sup> Le développement des méthodes hybrides pour la description de systèmes moléculaires complexes est plus récent,<sup>63, 64</sup> la difficulté provenant du traitement de la liaison covalente reliant les parties quantique et classique.

Dans toutes ces méthodes, on sépare le système étudié en deux régions (parfois plus<sup>63, 65–67</sup>) : une région (notée **X** sur le schéma 3.1) décrite par une méthode quantique et une autre (notée **Y**) décrite en mécanique moléculaire.

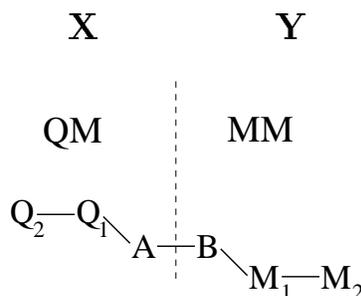


Schéma 3.1

L’énergie totale du système s’exprime alors de la façon suivante<sup>‡</sup> :

$$E_{tot}(X - Y) = E_{QM}(X) + E_{MM}(Y) + E_{QM/MM}(X, Y)$$

Dans cette expression, les deux premières composantes sont - *a priori* - faciles à calculer à l’aide des méthodes usuelles de la chimie quantique et de la mécanique moléculaire :  $E_{QM}(X)$  est l’énergie (au niveau quantique) de la région **X** qui est le siège des effets électroniques importants. Ce terme inclut les électrons et les noyaux des atomes de **X**.  $E_{MM}(Y)$  correspond à l’énergie de la région classique **Y** et reproduit les interactions internes à cette partie, comme la gêne stérique entre les ligands. Le calcul de ce terme inclut toutes les interactions entre les atomes de **Y**.

Le dernier terme  $E_{QM/MM}(X, Y)$  correspond à l’énergie d’interaction entre les deux parties quantique (**X**) et classique (**Y**) et comporte deux contributions : au niveau quantique et au niveau mécanique moléculaire. L’énergie totale peut donc s’exprimer en fonction de quatre termes :

$$E_{tot}(X - Y) = E_{QM}(X) + E_{MM}(Y) + E_{QM}(X, Y) + E_{MM}(X, Y)$$

<sup>†</sup> Dans le cas de formation de liaisons chimiques, on peut contourner le problème en incluant les premières molécules de solvant dans la partie quantique.

<sup>‡</sup> Nous utilisons la notation usuelle : QM (Quantum Mechanical) pour la partie quantique, MM pour la partie classique et QM/MM pour le couplage entre les deux.

Les deux derniers termes décrivent l'interaction entre les deux régions quantique et classique. Leurs expressions font donc *toujours* intervenir un élément quantique (électron ou noyau) interagissant avec un élément classique (atome ou charge partielle, par exemple).

Le terme  $E_{QM}(X, Y)$  traduit la perturbation (ou *polarisation*) du système quantique  $\mathbf{X}$  par les atomes de la région classique  $\mathbf{Y}$ . Ce terme est indispensable dans la prise en compte de la solvatation puisque la polarisation de la fonction d'onde du soluté correspond à l'effet principal. Dans le cas d'une molécule, ce terme correspond principalement aux effets électroniques, inductifs par exemple, des substituants sur la partie quantique.

Réciproquement, le terme  $E_{MM}(X, Y)$  traduit les effets de la partie quantique sur l'environnement. Il reflète en particulier les contraintes imposées par la région  $\mathbf{X}$  sur la géométrie des ligands. Il peut aussi prendre en compte la polarisation de la partie  $\mathbf{Y}$  par la région  $\mathbf{X}$  : soit de façon implicite à travers les interactions non liées (Van der Waals et électrostatiques) soit de façon explicite en considérant l'interaction des moments dipolaires de la partie classique avec la région quantique.

## 3.2 Quelques approches

On peut globalement classer les différentes approches selon les contributions retenues dans le calcul de  $E_{QM/MM}(X, Y)$ , en particulier pour la description de la liaison « frontière ».

Si les deux régions ne sont pas (ou peu) couplées, on peut négliger complètement le terme de couplage. C'est le cas par exemple dans la séparation  $\sigma/\pi$  dans les polyènes conjugués.<sup>57</sup> Plus récemment, la description des formations et/ou ruptures de liaisons a été étudiée à l'aide d'une analyse Valence Bond utilisant un hamiltonien effectif.<sup>68-70</sup> Dans ces approches, l'utilisation d'une description localisée (VB) pour le centre réactif limite le couplage entre les deux parties. En conséquence, l'interaction quantique/classique est introduite de façon implicite dans la paramétrisation de l'hamiltonien. Le couplage explicite  $E_{QM/MM}(X, Y)$  est donc nul.

Cependant, dans la plupart des cas, il faut considérer explicitement cette interaction. Dans le cas d'un système soluté(s)/solvant sans liaison frontière, ce couplage provient uniquement des interactions non liées entre les deux parties. L'approche la plus simple consiste à considérer les interactions électrostatiques entre les électrons et les charges partielles  $\mathbf{MM}$  d'une part et les interactions non liées entre les noyaux quantiques et les atomes classiques d'autre part :

$$E_{QM}^{nl}(X, Y) = \left\langle \Psi_{el} \left| \sum_{i,M} \frac{-1 \times q_M}{r_{iM}} \right| \Psi_{el} \right\rangle \quad (3.1)$$

$$E_{MM}^{nl}(X, Y) = \sum_{k,M} \frac{Z_k \times q_M}{R_{kM}} + \sum_{k,M} \left( \frac{A_{kM}}{R_{kM}^{12}} - \frac{B_{kM}}{R_{kM}^6} \right) \quad (3.2)$$

où  $i$  correspond à un électron,  $k$  à un noyau de la région quantique, de charge  $Z_k$  et  $M$  à un atome classique, de charge partielle  $q_M$ .

Indispensable, le terme  $E_{QM}^{nl}(X, Y)$  décrit la polarisation de la fonction d'onde du soluté par le solvant et représente entre 10 et 20 % de l'énergie  $E_{QM/MM}(X, Y)$ .<sup>59</sup> L'expression

précédente (3.1) revient en fait à utiliser un opérateur de Fock modifié,<sup>71</sup> soit, dans la base d'OA :

$$F_{\mu\nu}^{pol} = F_{\mu\nu}^0 + I_{\mu\nu} \text{ avec } I_{\mu\nu} = \sum_M \left\langle \chi_\mu \left| \frac{-q_M}{r_{1M}} \right| \chi_\nu \right\rangle$$

où  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  sont des orbitales atomiques. Ainsi, le terme de polarisation est pris en compte directement lors du calcul SCF.

Les termes  $A_{kM}$  et  $B_{kM}$  décrivent ici des interactions entre un atome quantique  $Q_k$  et un atome classique  $M_M$  non liés. Or, la description quantique de  $Q_k$  tient compte explicitement des effets de polarisation de la fonction d'onde, alors que la description classique l'inclut implicitement (avec d'autres effets) dans l'interaction de Van der Waals. Il est donc parfois nécessaire d'utiliser des paramètres de Van der Waals non standards, ajustés sur des systèmes modèles.<sup>71,72</sup> De plus, le terme  $E_{MM}(X, Y)$  tient implicitement compte de la polarisation de la partie classique par la partie quantique dans les interactions non liées. Une meilleure approximation consiste à évaluer explicitement<sup>†</sup> l'énergie d'interaction de moments dipolaires situés sur les atomes classiques avec le champ électrique créé par les atomes de  $\mathbf{X}$  :<sup>64,65,73,74</sup>

$$E_{MM}^{pol} = -\frac{1}{2} \sum_M \mu_M \langle E_M^2 \rangle \quad (3.3)$$

où  $\mu_M$  est le moment dipolaire situé sur l'atome M et  $E_M$  le champ électrique créé par la région quantique sur l'atome M.

Dans le cas où la frontière QM/MM coupe des liaisons chimiques, l'interaction entre les deux parties doit aussi faire intervenir la description de ces liaisons, dont un exemple est représenté sur le schéma 3.2.

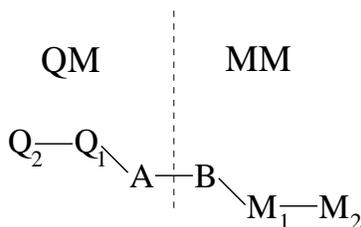


Schéma 3.2

Bien que le système possède généralement plusieurs liaisons « frontières », une seule de ces liaisons (notée  $A - B$ ) sera considérée par la suite. En pratique, la liaison  $A - B$  est bien sûr une liaison  $\sigma$  simple. En utilisant une description localisée de type mécanique moléculaire,  $E_{QM/MM}(X, Y)$  peut se décomposer en plusieurs termes (cf schéma 3.2) :

$$E_{QM/MM}(X, Y) = E_{liaison}(A - B) + E_{angle}(Q_1AB) + E_{angle}(ABM_1) \quad (3.4)$$

<sup>†</sup> La plupart des champs de force n'étant pas polarisables, ils ne tiennent pas compte de ce terme.

$$\begin{aligned}
& + E_{torsion}(Q_2Q_1AB) + E_{torsion}(Q_1ABM_1) + E_{torsion}(ABM_1M_2) \\
& + E_{QM}^{nl}(X, Y) + E_{MM}^{nl}(X, Y) + E_{MM}^{pol}(X, Y)
\end{aligned}$$

Les termes  $E_{QM}^{nl}(X, Y)$ ,  $E_{MM}^{nl}(X, Y)$  et  $E_{MM}^{pol}(X, Y)$  ont la même signification que précédemment. De façon générale, ces termes seront faibles si aucune des deux régions **X** et **Y** ne contient de groupes chargés ou fortement polaires. Dans ce cas, les effets électroniques entre les deux parties, décrits par  $E_{QM}^{nl}(X, Y)$  et  $E_{MM}^{pol}(X, Y)$ , sont secondaires par rapport aux termes « liés ». Dans le cas contraire, ce terme est non négligeable.<sup>73,74</sup> En particulier, la polarisation de la région **MM** par les charges partielles de la région **QM** est importante si l'on compare des états dans lesquels les charges partielles de la partie quantique sont différentes : protonation d'un alcool,<sup>74</sup> dilution de la charge au cours d'une  $S_N2$ ,<sup>64</sup> par exemple.

Le terme  $E_{QM}^{nl}(X, Y)$  traduit principalement la polarisation des liaisons **QM** par l'environnement **MM**. Lors de son évaluation, la présence de charges partielles proches de la frontière **MM** induit souvent une trop forte polarisation de la liaison A-B. Une façon de contourner ce problème consiste à prendre des charges nulles pour l'atome frontière B.<sup>75,76</sup> Cette solution n'est bien sûr envisageable que dans le cas où ces charges sont faibles, autrement des interactions électrostatiques importantes entre les régions **QM** et **MM** sont négligées. Ainsi, il est préférable de ne pas tenir compte des interactions électrostatiques entre les atomes **QM** et **MM** proches de la frontière.<sup>77</sup> Cette dernière solution est analogue à celle adoptée en mécanique moléculaire où les interactions électrostatiques sont négligées pour les atomes séparés par moins de deux ou trois liaisons. Une correction des termes électrostatiques de  $E_{QM/MM}(X, Y)$  suivant ce principe a été proposée par l'équipe de Friesner.<sup>78,79</sup>

Plusieurs implémentations privilégient l'étude des effets stériques et négligent les termes de polarisation  $E_{QM}(X, Y)$  et  $E_{MM}^{pol}(X, Y)$ .<sup>66,67,80,81</sup> On a alors :

$$E_{QM/MM}(X, Y) = E_{lié} + E_{MM}^{nl}(X, Y) \quad (3.5)$$

Cette approximation ne sera valable que dans le cas où les charges partielles des régions **QM** et **MM** ne sont pas trop importantes. En particulier, la frontière **QM/MM** ne doit pas couper de liaisons polaires, sous peine de faire apparaître des charges partielles non négligeables.

Les différentes contributions « liées » du terme  $E_{QM/MM}$  peuvent se répartir en trois groupes :

- les termes **QM** :  $E_{angle}(Q_1AB)$  et  $E_{torsion}(Q_2Q_1AB)$
- les termes **MM** :  $E_{angle}(ABM_1)$  et  $E_{torsion}(ABM_1M_2)$
- les termes « frontières » :  $E_{liaison}(A - B)$  et  $E_{torsion}(Q_1ABM_1)$

Dans **toutes** les méthodes, les termes **MM** et  $E_{torsion}(Q_1ABM_1)$  sont évalués en mécanique moléculaire. L'évaluation des autres contributions (termes **QM** et  $E_{liaison}(A - B)$ ) dépend de la méthode choisie car elle est fortement liée au calcul de  $E_{QM}(X)$ . L'évaluation de ce terme pose problème puisqu'en pratique, le système quantique **X** est un système insaturé dans lequel les liaisons frontières ont été rompues. Aucun des systèmes  $X^{\cdot}$ ,  $X^-$  ou  $X^+$  n'est

un bon substituant car aucun ne reproduit correctement la densité électronique de  $\mathbf{X}$  dans  $\mathbf{X}\text{-Y}$ . Trois grandes approches ont été développées pour saturer les liaisons de  $\mathbf{X}$  lors du calcul quantique (noté formellement  $E_{QM}(X_s)$ ).

Dans la lignée d'un des premiers calculs couplés,<sup>65</sup> la *première approche* utilise des orbitales hybrides pour décrire la liaison frontière  $A-B$ . Dans leur implémentation initiale, Warshel et Levitt<sup>65</sup> utilisent une méthode semi-empirique développée dans une base d'orbitales atomiques hybrides pour le calcul de  $E_{QM}(X_s)$ . Les liaisons  $\sigma$  de la région quantique sont décrites par deux orbitales hybrides (de type  $sp^3$ ):



Schéma 3.3

La description de la liaison frontière  $\sigma_{AB}$  est alors incluse au niveau quantique en considérant une orbitale hybride supplémentaire située sur B lors du calcul de  $E_{QM}(X_s)$ .

Plus récemment, l'approche Local SCF (LSCF)<sup>82</sup> utilise des orbitales hybrides pour l'atome A seulement, les OA des autres atomes étant traitées normalement. L'atome A est décrit par un jeu de quatre orbitales hybrides ( $sp^n$ ) (schéma 3.4a) : une orbitale « locale » pointant vers B, et trois orbitales auxiliaires pointant vers la partie quantique.

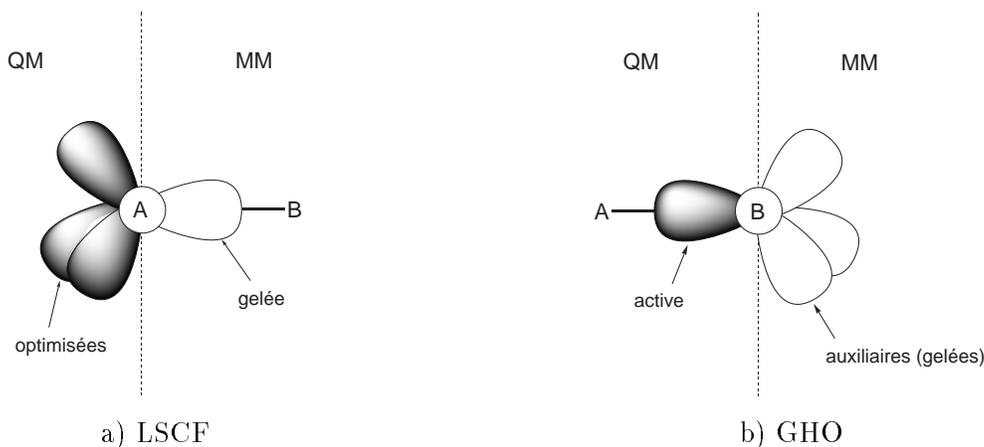


Schéma 3.4

Seules ces trois orbitales auxiliaires sont incluses dans le calcul quantique : l'orbitale « locale » dirigée suivant la liaison  $AB$  est gelée durant le calcul. Cette orbitale est entièrement définie par son hybridation  $sp^n$  et sa population qui sont ajustées par un calcul quantique sur un système modèle de façon à reproduire les propriétés de la liaison  $AB$  lors du calcul de  $E_{QM}(X_s)$ . Ceci permet de calculer l'énergie du système quantique de façon élégante, et élimine le problème d'une trop forte polarisation de la liaison lors du calcul de  $E_{QM}(X, Y)$  puisque l'orbitale « locale » est gelée au cours du calcul.

Cependant, la définition de l'orbitale par sa population demande une nouvelle paramétri-

sation dès que l'on change de système. Pour contourner ce problème, Gao et coll.<sup>83</sup> utilisent un atome frontière B paramétré, *a priori* plus facilement transférable. La liaison frontière est décrite à l'aide d'orbitales hybrides (appelées *Generalized Hybrid Orbital*- GHO) situées sur l'atome B comme dans l'approche initiale de Warshel<sup>65</sup> (schéma 3.4b) : une orbitale active dirigée vers A et trois orbitales auxiliaires dirigées vers la partie classique. Contrairement à l'approche LSCF, l'orbitale active est incluse dans le calcul quantique  $E_{QM}(X_s)$  et ce sont les trois orbitales auxiliaires paramétrées qui sont gelées. La population des orbitales auxiliaires est obtenue en répartissant de façon égale la charge partielle  $q_B$  de l'atome B entre les trois orbitales :  $P = 1 - \frac{q_B}{3}$ . Cette procédure rapide permet de plus de reproduire la charge de B au niveau MM. Les paramètres semi-empiriques de l'atome B sont ajustés sur des systèmes modèles. Par rapport à une orbitale hybride unique,<sup>65</sup> l'utilisation des orbitales auxiliaire permet, avec le noyau, de simuler un pseudo potentiel pour B, le tout reproduisant les effets de l'environnement lors du calcul quantique.

Dans l'approche développée par Friesner et coll. au niveau HF<sup>78</sup> et DFT,<sup>79</sup> une orbitale moléculaire  $\sigma_{AB}$  localisée est utilisée pour décrire la liaison frontière au niveau quantique. Au cours du calcul quantique  $E_{QM}(X_s)$ , cette orbitale est gelée avec une population de deux électrons. Par conséquent, la densité de charge autour de B n'est plus sphérique. Pour éviter ce problème, Friesner et coll. placent une charge supplémentaire sur A et au milieu de la liaison  $A - B$ . La paramétrisation nécessaire à une bonne description de  $A - B$  est reportée dans l'évaluation de  $E_{QM/MM}(X, Y)$ . Les charges de A et de la liaison sont ajustées pour obtenir une frontière neutre. De plus, les interactions électrostatiques autour de la liaison frontière sont écrantées. Ces termes d'écran et les paramètres des termes « liés » sont ajustés sur des calculs modèles.

La *deuxième approche* sature la liaison frontière par un pseudo-atome (occupant la même position que B dans la molécule) qui simule l'influence de l'environnement MM sur  $\mathbf{X}$ . Ainsi, dans le cas le plus courant où la liaison frontière est une liaison  $C - C$ , le pseudo-atome simulera un groupe alkyle. Dans le cas d'une méthode semi-empirique,<sup>84,85</sup> il suffit de remplacer B par un atome dont les paramètres sont ajustés pour reproduire les effets de l'environnement. Cet atome peut être un pseudo-halogène<sup>85</sup> comportant sept électrons de valence répartis dans une OA s et trois OA p, ou plus simplement, dans l'approche *Adjusted Connection Atom*, un atome avec un seul électron de valence dans une orbitale s.<sup>84</sup>

Dans le cas d'une méthode *ab initio* ou DFT,<sup>76</sup> on utilise un *pseudo-atome* avec sept électrons de valence dans une OA s et trois OA p. La liaison  $A - B$  est alors appelée *Pseudo-Bond*. Les paramètres du pseudo-atome sont introduits en utilisant un pseudo-potential ajusté sur des systèmes modèles.

Il est important de noter que dans ces trois méthodes (GHO, *Adjusted Connection Atom* et *Pseudo-Bond*), l'atome B apparaît à la fois dans le calcul quantique  $E_{QM}(X_s)$  sous la forme d'un atome spécialement paramétré B' et dans le calcul classique  $E_{MM}(Y)$  en tant qu'atome « normal ». Dans la méthode GHO, B' correspond à l'orbitale hybride active, et dans les deux autres méthodes B' est un pseudo-atome. Ainsi, la description de la frontière  $A - B$  est partiellement traitée au niveau quantique : les termes  $E_{liaison}(A - B)$ ,  $E_{angle}(Q_1AB)$  et

$E_{torsion}(Q_2Q_1AB)$  sont pris en compte dans le calcul de  $E_{QM}(X - B')$ .

Dans la méthode LSCF, l'influence de B dans le calcul de  $E_{QM}(X_s)$  est implicitement contenue dans les paramètres de l'orbitale « locale » et dans le fait que cette orbitale est dirigée le long de la liaison  $A - B$ .

Dans la *dernière approche*, la valence de chaque atome A est saturée à l'aide d'un atome monovalent appelé *Link Atom* (LA). Cet atome est presque toujours un atome d'hydrogène, même si des halogènes<sup>67</sup> ou des pseudo-halogènes<sup>85</sup> sont parfois utilisés. Cette approche s'inscrit mieux dans la logique du chimiste théoricien puisqu'elle est en fait une extension du calcul quantique sur le système modèle (dans lequel les substituants sont souvent remplacés par des atomes d'hydrogène) auquel elle rajoute les effets de l'environnement. Ainsi, c'est la méthode la plus largement utilisée et de nombreuses méthodes quantiques : semi-empiriques,<sup>63,74</sup> *ab initio*<sup>64,80,81,86</sup> ou DFT,<sup>60,61,86</sup> ont été couplées avec différents champs de force : MM3,<sup>80</sup> CHARMM,<sup>63,86</sup> ou AMBER,<sup>60,61</sup> par exemple.

Cependant, l'ajout de cet atome pose le problème de la définition univoque de l'énergie du système  $\mathbf{X}-\mathbf{Y}$  à cause des contributions supplémentaires dans  $E_{QM}(X - H)$  qu'il faut corriger pour éviter d'avoir des redondances avec  $E_{QM/MM}(X, Y)$ . L'énergie totale du système s'écrit alors :

$$E_{tot}(X - Y) = E_{QM}(X - H) + E_{MM}(Y) + E_{QM/MM}(X, Y) - E_{link}(X - H)$$

où  $E_{link}(X - H)$  est la correction de l'énergie  $E_{QM}(X - H)$  pour avoir :

$$E_{QM}(X) = E_{QM}(X - H) - E_{link}(X - H)$$

Selon les auteurs, plusieurs expressions ont été utilisées pour évaluer  $E_{link}(X - H)$ . La première idée repose sur une approche de type mécanique moléculaire.<sup>63</sup> En effet, en mécanique moléculaire, on peut formellement écrire :

$$E_{MM}(X - H) = E_{MM}(X) + E_{MM}(H) + E_{MM}(X, H) \quad (3.6)$$

En mécanique moléculaire, la correction du *Link Atom* correspond donc à  $E_{link}^{MM} = E_{MM}(H) + E_{MM}(X, H)$ . Si l'on suppose de plus que les liaisons  $X - H$  sont décrites de la même façon au niveau quantique et au niveau MM, on a  $E_{link} \approx E_{link}^{MM}$  soit :

$$E_{tot}(X - Y) = E_{QM}(X - H) + E_{MM}(Y) + E_{QM}(X, Y) + E_{MM}(X, Y) \quad (3.7)$$

$$+ E_{MM}^{pol}(X, Y) - E_{MM}(H) - E_{MM}(X, H)$$

$$\text{or } E_{MM}(X - Y) = E_{MM}(X) + E_{MM}(Y) + E_{MM}(X, Y) \quad (3.8)$$

Comme la plupart des champs de force ne sont pas polarisables, le terme  $E_{MM}^{pol}(X, Y)$  n'est pas inclus dans l'énergie  $E_{MM}(X - Y)$  et il faut le calculer explicitement.

En combinant les expressions (3.6), (3.7) et (3.8) on obtient finalement :

$$E_{tot}(X - Y) = E_{QM}(X - H) + E_{MM}(X - Y) + E_{QM}(X, Y) + E_{MM}^{pol}(X, Y) \quad (3.9)$$

$$- E_{MM}(X - H)$$

Dans cette expression, tous les termes liés de l'interaction entre les deux régions sont traités au niveau **MM** dans le calcul de  $E_{MM}(X - Y)$ . Il est intéressant de noter ici la simplicité de l'expression précédente : le calcul des trois premiers termes correspond simplement au calcul de l'énergie des systèmes saturés **X-H** et **X-Y** à l'aide de méthodes standards. Seuls les deux derniers termes demandent une implémentation spécifique. Cette expression n'est cependant valable que lorsque la description **MM** de la liaison  $A - H$  reproduit bien la contribution de cette liaison dans le terme  $E_{QM}(X - H)$ . Or, les champs de forces étant paramétrés pour des molécules stables, l'accord entre ces deux descriptions ne sera bon qu'aux alentours de la distance d'équilibre.

Le terme  $E_{link}(X - H)$  corrige formellement la contribution du *Link Atom* à l'énergie totale. Ainsi, la position de cet atome n'apparaît plus explicitement dans l'énergie totale et peut donc être quelconque.<sup>63,86</sup>

Dans la plupart des implémentations,<sup>66,67,72,80</sup> on contraint la liaison  $A - H$  à être alignée avec la liaison  $A - B$  de façon à diminuer l'importance de  $E_{link}$ . Ceci permet d'approcher les termes  $E_{angle}(Q_1AB)$  et  $E_{torsion}(Q_2Q_1AB)$  par leurs homologues  $E_{angle}(Q_1AH)$  et  $E_{torsion}(Q_2Q_1AH)$ , les termes  $E_{angle}(ABM_1), E_{torsion}(Q_1ABM_1), E_{torsion}(ABM_1M_2)$  ainsi que  $E_{liaison}(A - B)$  étant évalués par le champs de force.

L'utilisation de *Link Atom* conduit généralement à des distances  $A - B$  trop grandes.<sup>72,86</sup> Cela provient de trois facteurs intimement liés :

- le terme  $E_{liaison}(A - B)$  est décrit en mécanique moléculaire mais l'atome A est partiellement décrit en chimie quantique. Il peut donc être nécessaire d'utiliser des paramètres modifiés.
- les interactions électrostatiques près de la frontière sont mal décrites.
- les interactions du *Link Atom* avec la région mécanique moléculaire ne sont pas définies explicitement.

Le cas des interactions électrostatiques a déjà été discuté. La solution la plus courante est de négliger ces interactions dans le cas des premiers atomes **MM** (soit en annulant leur charge<sup>75,76</sup> soit en modifiant l'expression de  $E_{QM}(X, Y)$ <sup>77,84</sup>). Ceci permet d'obtenir des distances  $AB$  plus courtes. Cette solution pose cependant problème lorsque les charges proches de la frontières sont importantes. Dans ce cas, négliger leurs interactions avec la partie chimie quantique peut conduire à des erreurs importantes. Il est alors plus satisfaisant d'utiliser des paramètres modifiés pour décrire la liaison  $AB$ . On peut, par exemple, utiliser une distance d'équilibre  $r_{AB}^0$  plus courte, ajustée pour retrouver la distance  $AB$  au niveau **QM** sur des systèmes modèles.<sup>63,72</sup>

Comme le *Link Atom* n'existe pas dans le système réel  $X - Y$  mais seulement dans le système saturé  $X - H$ , le traitement de ses interactions avec la région classique est ajustable.<sup>†</sup> De nombreuses approches<sup>63,64,66,67,75,80</sup> excluent totalement les interactions du *Link Atom* avec la région **MM**. Cependant, cela peut conduire à une polarisation artificielle de la liaison  $A - H$  puisqu'alors seul l'atome A interagit avec la région **MM**. C'est pourquoi il

---

<sup>†</sup> Une comparaison des différents modèles a été réalisée par I. Antes et coll.<sup>87</sup>

est préférable,<sup>87</sup> lors de l'évaluation de  $E_{QM}(X, Y)$  de considérer le *Link Atom*, en éliminant, comme pour les autres atomes, ses interactions avec le premier groupe **MM**.<sup>77</sup>

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une approche un peu différente, développée par Maseras et coll.,<sup>80</sup> appelée *Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics* (IMOMM), qui couple Gaussian 92<sup>88</sup> et une version modifiée de MM3<sup>53,89</sup> (notée MMm). On peut ainsi utiliser n'importe quelle méthode quantique (présente dans Gaussian 92) pour traiter la région **X**. Cette méthode utilise des *Link Atom* pour saturer les liaisons frontières, mais elle n'utilise pas l'expression (3.9) pour calculer l'énergie totale. On a ici :

$$E_{IMOMM}(X - Y) = E_{QM}(X - H) + E_{MMm}(X - Y)$$

$E_{MMm}(X - Y)$  correspond à l'énergie **MM** de **X-Y** dans laquelle seules les interactions impliquant au moins un atome **MM** sont non nulles. De plus, seules les interactions de Van der Waals sont évaluées pour les atomes frontières B. Enfin, les charges partielles de tous les atomes sont nulles : il n'y a donc aucune interaction électrostatique (et donc aucun effet électronique) entre les deux régions.

On peut reformuler  $E_{IMOMM}(X, Y)$  dans le cadre d'un champ de force classique :

$$E_{IMOMM}(X - Y) = E_{QM}(X - H) + E_{MM}(X - Y) - E_{MM}(X - B^0)$$

où  $B^0$  correspond à un atome B pour lequel les paramètres de Van Der Waals sont nuls.

Un inconvénient de cette implémentation est que non seulement la contribution de  $A - H$  n'est pas compensée, mais que c'est  $E_{liaison}(A - B)$  qui est annulée par  $E_{liaison}(A - B^0)$ . Ainsi, pour obtenir des résultats cohérents, les liaisons  $A - H$  et  $A - B$  sont gelées à des valeurs raisonnables. Toutefois, l'énergie totale dépend peu du choix, souvent arbitraire, de ces valeurs.<sup>90</sup>

### 3.3 Couplage de deux méthodes quantiques

L'intérêt du schéma de soustraction utilisé pour calculer  $E_{tot}(X - Y)$  dans l'équation (3.9) est qu'on peut l'appliquer pour le couplage de deux méthodes quantiques différentes : une méthode très performante pour la région **X** et une méthode moins coûteuse (Hartree-Fock ou semi-empirique) pour décrire l'environnement. Cette approche a été principalement développée par Morokuma et coll.<sup>66,67,91,92</sup> et implémentée dans le logiciel Gaussian98<sup>93</sup> sous sa forme *Our N-layer Integrated molecular Orbital Molecular mechanics* (ONIOM).

L'énergie totale s'exprime alors de la façon suivante, avec les notations de ONIOM :

$$E_{ONIOM}(X - Y) = E_{high}(X - H) + E_{low}(X - Y) - E_{low}(X - H)$$

$E_{high}(X - H)$  correspond à l'énergie de la région **X** (saturée si besoin est par des atomes d'hydrogène) obtenue avec le plus haut niveau de calcul.  $E_{low}(X - Y)$  et  $E_{low}(X - H)$  correspondent respectivement à l'énergie obtenue au bas niveau de calcul pour les systèmes **X-Y** et **X-H**.

Les termes de polarisation de  $\mathbf{X}$  par  $\mathbf{Y}$  ( $E_{QM}(X, Y)$ ) et de  $\mathbf{Y}$  par  $\mathbf{X}$  ( $E_{MM}^{pol}(X, Y)$ ) sont évalués de façon cohérente au bas niveau de calcul dans le terme  $E_{MM}(X - Y)$  et ne nécessitent donc plus un traitement particulier. Cette méthode peut en fait être vue comme une extrapolation de l'énergie du système réel  $\mathbf{X}$ - $\mathbf{Y}$  au plus haut niveau de calcul :

$$E_{high}(X - Y) = E_{high}(X - H) + E_{low}(X - Y) - E_{low}(X - H) + \Delta$$

Si l'erreur  $\Delta$  est faible, ou constante dans une famille, les résultats obtenus avec cette approche reproduiront ceux que l'on obtiendrait au plus haut niveau de calcul.

Formellement, ce schéma d'extrapolation est proche de G2,<sup>94</sup> développé par Pople pour extrapoler l'énergie d'une molécule à un haut niveau de calcul dans une grande base. Dans ce cas, on peut écrire de façon simplifiée :

$$E_{high}^{grande}(X) \approx E_{high}^{petite}(X) + E_{low}^{grande}(X) - E_{low}^{petite}(X)$$

où les indices font référence au niveau de calcul et les exposants à la taille de la base.

Il semblait donc naturel de coupler ces deux méthodes, c'est ce qui a été fait en utilisant la méthode G2MS<sup>17</sup> comme méthode de haut niveau dans un calcul de type ONIOM : on extrapole alors l'énergie d'une grosse molécule (jusqu'à une vingtaine d'atomes) à un haut niveau de calcul (CCSD(T)) dans une grande base (6-311+G(2df,2p)).

## Chapitre 4

# Optimisation de géométrie

### 4.1 Définitions

Pour étudier la réactivité ou la géométrie des molécules, on est amené à analyser la surface de potentiel associée au système. Pour une molécule comportant  $m$  noyaux, l'espace des coordonnées internes ( $q_i$ ) est de dimension  $3m - 6$ . On définit le gradient par :

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_1 \\ \vdots \\ g_n \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad g_i = \frac{\partial E}{\partial q_i}$$

ainsi que la matrice Hessienne :

$$\mathcal{H} = [\mathcal{H}_{ij}] \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{\partial g_i}{\partial q_j}$$

Sur la surface de potentiel, on s'intéresse plus particulièrement aux points de gradient nul (points stationnaires). Trois familles de points peuvent être définies à partir de la diagonalisation de la matrice hessienne qui fournit les valeurs propres  $(\lambda_i)_{i=1,\dots,3m-6}$  :

- Si tous les termes  $\lambda_i$  sont positifs, c'est un minimum (qui correspond à une espèce stable ou métastable).
- S'il existe une seule valeur propre  $\lambda_j$  négative, c'est un point selle (qui correspond à un état de transition, noté TS).
- S'il y a  $n$  valeurs propres négatives ( $n \geq 2$ ), c'est un point selle d'ordre  $n$  sans signification physique, noté SP $n$ .

### 4.2 Le principe utilisé

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie dépend des  $3m - 6$  coordonnées internes du système. Considérons deux ensembles de coordonnées internes  $Q$  et  $Q_0$  correspondant à deux géométries de la molécule. Si on suppose que l'énergie est une fonction quadratique des coordonnées internes, on a :

$$E(Q) = E(Q_0) + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{Q_0} (q_i - q_i^0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_j \partial q_i} \right)_{Q_0} (q_j - q_j^0)(q_i - q_i^0)$$

soit en dérivant par rapport à  $q_i$  :

$$g_i(Q) = g_i(Q_0) + \sum_j \left( \frac{\partial g_i}{\partial q_j} \right)_{Q_0} (q_j - q_j^0)$$

ou encore, en écriture vectorielle :

$$\mathbf{g}(Q) = \mathbf{g}(Q_0) + \sum_i \left( \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial q_i} \right)_{Q_0} (q_i - q_i^0)$$

et donc, en un point stationnaire  $Q_{stat}$  :

$$\mathbf{g}(Q_{stat}) = 0 = \mathbf{g}(Q_0) + \mathcal{H}(Q_0)(Q_{stat} - Q_0)$$

On a donc :

$$Q_{stat} = Q_0 - \mathcal{H}(Q_0)^{-1} \mathbf{g}(Q_0) \quad (4.1)$$

Cette expression, dite de Newton, est la base des algorithmes d'optimisation de géométrie. En effet, lorsque la position des noyaux est modifiée suivant cette équation, on atteint un point de gradient nul en un pas si l'énergie est rigoureusement quadratique. Malheureusement, ce n'est généralement pas le cas, et donc cette dernière équation (4.1) ne fournit pas directement le point stationnaire. Plusieurs étapes sont donc nécessaires pour le déterminer et, dans la méthode de Newton-Raphson, on procède de façon itérative à partir de la géométrie initiale. Chaque étape constitue un pas d'optimisation. Puisque l'obtention de la matrice Hessienne est longue et que celle-ci ne conduit pas directement au point stationnaire, il n'est pas nécessaire de la calculer à chaque pas. Ainsi, en pratique, on utilise les méthodes de quasi-Newton dans lesquelles un Hessien initial (souvent empirique) est extrapolé à chaque pas en utilisant les résultats (énergie et/ou gradient par exemple) des pas précédents.

### 4.3 Cas des méthodes couplées

Parmi les différentes méthodes hybrides, il faut distinguer les méthodes intégrées (ou « multi-step »<sup>95</sup>), dans lesquelles le système réel  $\mathbf{X}-\mathbf{Y}$  est optimisé en tenant compte des influences respectives des régions  $\mathbf{QM}$  et  $\mathbf{MM}$ , des méthodes « one-step » dans lesquelles le système modèle  $\mathbf{X}-\mathbf{H}$  est d'abord optimisé dans un calcul purement quantique puis le système réel est optimisé en mécanique moléculaire en gelant la région  $\mathbf{X}$ .

Les méthodes « one-step » sont les plus faciles à mettre en oeuvre et ont été utilisées en chimie organométallique<sup>96,97</sup> ou organique.<sup>55</sup> Cependant, elles négligent la polarisation de la région quantique par la région mécanique moléculaire, et surtout, la relaxation de  $\mathbf{X}$  au cours de l'optimisation. Cette dernière approximation est la plus sévère, et peut conduire à des erreurs de plusieurs kcal·mol<sup>-1</sup>. Dans l'addition de  $H_2$  sur  $Pt(PR_3)$ , Matsubara et coll.<sup>98</sup> ont trouvé que l'énergie du produit *cis* -  $Pt(PR_3)(H)_2$  était surestimée d'environ 70 kcal·mol<sup>-1</sup>.

En autorisant la relaxation de la région quantique, les méthodes intégrées permettent de corriger cette erreur.<sup>98</sup> La principale difficulté dans l'implémentation de ces méthodes réside dans le fait qu'elles s'appliquent à des systèmes constitués de centaines (voire de milliers) d'atomes, ce qui se traduit par la nécessité d'optimiser un très grand nombre de degrés de liberté. L'optimisation classique de ce type de système nécessiterait le calcul du gradient (et parfois du Hessien) pour toutes ces variables. Il faudrait donc, à chaque pas, calculer le gradient pour les trois contributions  $E_{QM}$ ,  $E_{MM}$  et  $E_{QM/MM}$ . Malgré les avancées des techniques d'optimisation, ceci est encore impossible pour des systèmes aussi complexes.

Cependant, dans le processus d'optimisation, l'étape limitante concerne le calcul des dérivées associées à la région quantique  $\mathbf{X}$ . Or, la majorité des degrés de liberté décrit la région classique  $\mathbf{Y}$  et donc leur optimisation est rapide. C'est pourquoi l'optimisation de ces deux régions n'est pas réalisée simultanément.

Une première solution<sup>64,65,75,99</sup> consiste à optimiser de façon itérative la région  $\mathbf{X}$  dans le champ de la région  $\mathbf{Y}$  (c'est-à-dire que l'on tient compte de la polarisation et des forces induites par  $\mathbf{Y}$  sur  $\mathbf{X}$ ) puis la région  $\mathbf{MM}$  dans le champ de la région quantique, jusqu'à convergence. Dans la deuxième approche,<sup>80,81,100</sup> la région  $\mathbf{Y}$  est optimisée en maintenant fixée la région  $\mathbf{X}$  avant chaque pas  $\mathbf{QM}$ . Le calcul de la nouvelle géométrie de la partie  $\mathbf{X}$  tient compte des forces induites par la région  $\mathbf{Y}$ . Bien que ces deux approches conduisent aux mêmes géométries, cette deuxième approche est souvent plus efficace car les effets de la région  $\mathbf{MM}$  sur la partie  $\mathbf{QM}$  sont « réactualisés » à chaque pas.

Dans le cas d'un système sans liaison frontière, on peut décomposer l'évaluation du gradient en plusieurs contributions :

$$\mathbf{g}_{tot}(X - Y) = \mathbf{g}_{QM}(X) + \mathbf{g}_{MM}(Y) + \mathbf{g}_{QM}(X, Y) + \mathbf{g}_{MM}(X, Y) + \mathbf{g}_{MM}^{pol}(X, Y)$$

L'évaluation des termes  $\mathbf{g}_{QM}(X)$ ,  $\mathbf{g}_{MM}(Y)$ ,  $\mathbf{g}_{QM}(X, Y)$  et  $\mathbf{g}_{MM}(X, Y)$  se fait de façon analytique au niveau  $\mathbf{QM}$  et  $\mathbf{MM}$ . La dérivée du terme  $E_{MM}^{pol}(X, Y) = -\frac{1}{2} \sum_M \mu_M \langle E_M^2 \rangle$  nécessite une coûteuse résolution itérative, incluant la partie  $\mathbf{QM}$ . Ce terme est donc souvent négligé lors de l'optimisation.

Le calcul du Hessien, et donc des fréquences, se fait de façon similaire.

L'optimisation de géométrie et le calcul des fréquences pour un système comportant des liaisons frontières ne pose aucun problème supplémentaire pour les méthodes utilisant des orbitales hybrides (LSCF<sup>82</sup> et GHO<sup>83</sup>) ou des pseudo-atomes.<sup>76,84</sup>

L'utilisation de *Link Atom* nécessite quelques précautions supplémentaires. En effet, en négligeant le terme  $E_{MM}^{pol}(X, Y)$ , on a *a priori* :

$$\mathbf{g}_{tot}(X - Y) = \mathbf{g}_{QM}(X - H) + \mathbf{g}_{MM}(X - Y) - \mathbf{g}_{MM}(X - H) + \mathbf{g}_{QM}(X, Y)$$

On peut alors séparer les variables à optimiser en quatre groupes :

- les variables décrivant la région  $\mathbf{X}$ , notées  $\mathbf{R}_{QM}$
- les variables décrivant la région  $\mathbf{Y}$ , notées  $\mathbf{R}_{MM}$

- la liaison frontière  $A - B$ , notée  $\mathbf{R}_{AB}$
- la liaison  $A - H$ , notée  $\mathbf{R}_{AH}$

Avec ces notations, l'expression du gradient total s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{tot}^{X-Y}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{MM}) &= \mathbf{g}_{QM}^{X-H}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AH}) + \mathbf{g}_{MM}^{X-Y}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{MM}) \quad (4.2) \\ &- \mathbf{g}_{MM}^{X-H}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AH}) \end{aligned}$$

où les indices font référence à la méthode de calcul et les exposants au système considéré.

Si l'atome de liaison est laissé libre au cours de l'optimisation,<sup>63,86</sup> l'expression de  $\mathbf{g}_{tot}(X - Y)$  précédente peut être utilisée sans modification. Cependant, il faut ensuite éliminer les contributions de  $\mathbf{R}_{AH}$  lors du calcul des fréquences.<sup>86</sup>

Lorsque l'on contraint les liaisons  $A - H$  et  $A - B$  à être parallèles, il faut modifier légèrement le calcul du gradient. En effet, les deux variables  $\mathbf{R}_{AH}$  et  $\mathbf{R}_{AB}$  sont alors reliées par :

$$\mathbf{R}_{AH} = f_{HB}(\mathbf{R}_{AB})$$

et l'équation (4.3) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{tot}^{X-Y}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{MM}) &= \mathbf{g}_{QM}^{X-H}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}) \times J(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH}) \quad (4.3) \\ &- \mathbf{g}_{MM}^{X-H}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}) \times J(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH}) \\ &+ \mathbf{g}_{MM}^{X-Y}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{MM}) \end{aligned}$$

où  $J(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH})$  est la matrice Jacobienne entre  $\mathbf{R}_{AB}$  et  $\mathbf{R}_{AH}$ . La structure de cette matrice est relativement simple et dépend explicitement de  $f_{HB}$  :

- si  $d_{AH}$  et  $d_{AB}$  sont constantes,<sup>66,80,91</sup> c'est une matrice unité de dimension  $2n_f \times 2n_f$  où  $n_f$  est le nombre de liaisons frontières.
- si seule  $d_{AH}$  est fixée,<sup>75,81</sup>  $J(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH})$  est une matrice de dimension  $3n_f \times 3n_f$ .
- si  $d_{AH} = \lambda \times d_{AB}$  où  $\lambda$  est une constante,<sup>67</sup> la matrice Jacobienne est une matrice diagonale de dimension  $3n_f \times 3n_f$ .

Le calcul du Hessien se fait de façon similaire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{tot}^{X-Y}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{MM}) &= J^t(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH}) \mathcal{H}_{QM}^{X-H}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}) J(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH}) \quad (4.4) \\ &- J^t(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH}) \mathcal{H}_{MM}^{X-H}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}) J(\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{AH}) \\ &+ \mathcal{H}_{MM}^{X-Y}(\mathbf{R}_{QM}, \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{R}_{MM}) \end{aligned}$$

Il est cependant important de noter que dans le cas où la distance  $d_{AB}$  est fixée,<sup>66,80,91</sup> le calcul du Hessien n'a pas de sens. Par conséquent, les extrema obtenus ne pourront pas être caractérisés.

## Deuxième partie

# Composés trivalents de l'aluminium

# Introduction

Seuls quelques dérivés amino de l'aluminium  $Al(NR_2)_3$  monomériques ont été synthétisés et caractérisés en phase solide. Le premier composé isolé est  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ .<sup>101</sup> Comme dans le tétrakis(diméthylamino)éthylène, on retrouve une déconjugaison partielle des groupes  $NR_2$ , qui tournent autour de la liaison AlN d'un angle de  $50^\circ$  (Figure 1). Ce comportement est similaire à celui des composés analogues du bore tel que  $B(NMe_2)_3$  ( $\alpha = 33^\circ$ )<sup>102</sup> ou  $B(NHMe)_3$  ( $\alpha = 13^\circ$ ).<sup>103</sup> Une étude théorique des composés non substitués  $B(NH_2)_3$  a montré que la déconjugaison conrotatoire des groupes  $NH_2$  était peu coûteuse en énergie (moins de  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour une rotation de  $20^\circ$  des groupes  $NH_2$  par rapport à la structure conjuguée).<sup>104</sup> Les effets stériques sont alors le facteur prépondérant pour la rotation observée expérimentalement.

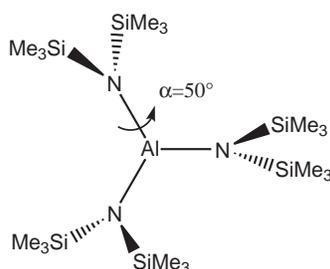


Figure 1 – Structure expérimentale de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$

Plus récemment, Brother et coll. ont résolu la structure en phase solide de  $Al(N^iPr)_3$ . Comme pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ , les groupements  $N(^iPr)_2$  sont partiellement déconjugués. Cependant, les trois angles de rotation ne sont plus identiques : un groupe se déconjugue presque totalement ( $\alpha = 75,5^\circ$ ) alors que les deux autres tournent de façon conrotatoire d'environ  $37^\circ$  ( $36,6$  et  $38,3^\circ$ )<sup>105</sup> (Figure 2).

Dans ces deux structures, l'environnement de l'aluminium est plan, et les groupements amino sont légèrement pyramidalisés.

D'autres composés monomériques ont été isolés en solution ( $Al(NPh)_3$ )<sup>106</sup> dans le benzène, par exemple) mais leur structure n'a pas été caractérisée. Ils restent peu nombreux, car les dérivés amino de l'aluminium ont tendance à se dimériser en formant de fortes liaisons  $Al - N - Al$  lorsque  $R$  est un groupement peu encombrant tel que le méthyle.<sup>107</sup>

L'objet de cette première partie a été de comprendre l'importance des effets électroniques

† Les résultats de cette étude sont rappelés p. 49.

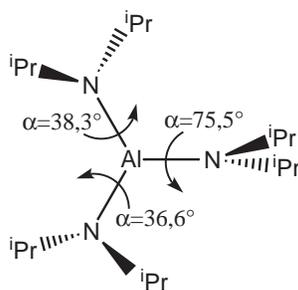


Figure 2 – Structure expérimentale de  $Al(N^iPr_2)_3$

et stériques pour expliquer les structures différentes des deux composés dont la géométrie est connue. Pour cela, dans un premier temps, nous avons réalisé l'étude théorique du composé modèle  $Al(NH_2)_3$  dans lequel les substituants ( $iPr$  ou  $SiMe_3$ ) sont remplacés par des atomes d'hydrogène. Cette modélisation a pour effet d'annuler presque totalement les effets stériques et, en conséquence, la préférence conformationnelle de ce composé découle essentiellement de facteurs électroniques.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé l'influence de la gêne stérique en étudiant le composé modèle  $Al(NMe_2)_3$ . Les différences observées entre la molécule modèle  $Al(NH_2)_3$  et ce composé seront discutées.

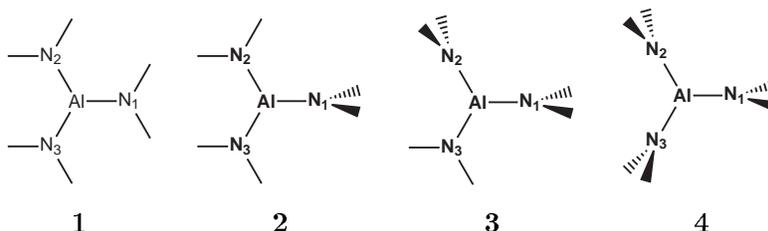
Enfin, nous avons étudié les effets des substituants dans les molécules expérimentales. Ces systèmes étant trop importants pour permettre une étude complète en *ab initio*, nous avons utilisé un couplage entre les calculs *ab initio* (pour décrire les effets électroniques importants) et des calculs de mécanique moléculaire (pour décrire les effets stérique engendrés par les substituants).

# Chapitre 1

## $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$

### 1.1 Les structures modèles

Afin de comprendre le rôle des effets électroniques dans la préférence géométrique des complexes de l'aluminium, nous avons envisagé différents conformères du composé modèle  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ . En effet, puisque les groupements amino ne possèdent qu'une seule paire libre plusieurs structures limites sont envisageables suivant l'orientation de chaque paire. Les quatre structures limites construites en déconjugant zéro, un, deux ou trois groupes amino sont représentées ci-dessous.



Dans la suite, nous noterons  $\alpha$  l'angle entre la paire libre et le plan  $\text{AlN}_3$ . Celui-ci est nul lorsque la paire libre se conjugue avec l'orbitale  $3p$  vacante de l'aluminium et vaut  $90^\circ$  lorsque la paire libre est dans le plan  $\text{AlN}_3$  de la molécule.

Dans la structure **1**, les trois groupes amino sont dans le plan  $\text{AlN}_3$  (tous les angles  $\alpha$  sont nuls) et les paires libres forment un système  $\pi$  qui se conjugue entièrement avec l'orbitale  $3p$  de l'aluminium. A l'opposé, dans la structure **4** ( $\alpha = 90^\circ$ ), aucune paire libre n'appartient au système  $\pi$ . Ces quatre structures ont été partiellement optimisées : les groupements  $\text{NH}_2$  sont contraints à être plans et les angles de rotation  $\alpha$  sont gelés. Les résultats obtenus aux niveaux HF/6-31G\* et MP2/6-31G\* sont reportés dans la table 1.1.

L'énergie de la structure entièrement conjuguée **1** a été prise comme référence. Cette structure est plus stable de  $26,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (au niveau MP2) que la structure **4**, dans laquelle les trois groupes  $\text{NH}_2$  sont déconjugés. Cela indique que l'interaction entre la paire libre d'un atome d'azote et l'orbitale  $3p$  vacante de l'atome d'aluminium est stabilisante. Une conséquence de la déconjugaison (**1**→**4**) est aussi observée dans l'allongement des liaisons  $\text{AlN}$  de  $1,79 \text{ \AA}$  (**1**) à  $1,81 \text{ \AA}$  (**4**) au niveau MP2. Les énergies des structures **2** ( $3,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Structure	$\Delta E$	$d_{AlN}^{conj}$	$d_{AlN}^{deconj}$
<b>1</b>	0(0) <sup>(a)</sup>	1,778(1,788)	-
<b>2</b>	3,7(3,0)	1,776(1,786)	1,791(1,800)
<b>3</b>	11,6(10,7)	1,772(1,782)	1,795(1,804)
<b>4</b>	25,7(26,3)	-	1,801(1,810)

Table 1.1 – Distances  $AlN$  (en Å) et énergies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) pour les quatre structures modèles au niveau HF/6-31G\* (MP2/6-31G\*).  $d_{AlN}^{conj}$  et  $d_{AlN}^{deconj}$  correspondent respectivement aux distances  $AlN$  des groupes  $NH_2$  conjugués et déconjugués. (a) Energie Absolue : -408,84149 u.a. (-409,38897 u.a.)

en MP2) et **3** (10,7 kcal·mol<sup>-1</sup> en MP2) sont intermédiaires entre celles de **1** et **4**. Cet ordre énergétique est en accord avec le fait que la conjugaison diminue lorsque l'on passe de la structure **1** à la structure **4**.

Il est intéressant de noter que les résultats obtenus au niveau SCF et au niveau MP2 sont proches : les énergies relatives diffèrent de moins de 1 kcal·mol<sup>-1</sup>, et les longueurs de moins de 0,01 Å. De plus, ces résultats sont en bon accord avec les études antérieures sur  $H_2Al(NH_2)$ . Fink et coll. ont trouvé que l'énergie de déconjugaison du groupe  $NH_2$  dans  $H_2Al(NH_2)$  vaut 13,1 kcal·mol<sup>-1</sup> en MP2/6-31G\*.<sup>108</sup> Au niveau HF, cette barrière est de 11,2 kcal·mol<sup>-1</sup> avec une base 6-31G\*<sup>108</sup> et 10,9 kcal·mol<sup>-1</sup> dans une base DZP.<sup>109</sup> Ces valeurs sont en bon accord avec l'énergie de conversion de **3** vers **4** ( $\Delta E_{3 \rightarrow 4} = 15,6$  kcal·mol<sup>-1</sup> en MP2), qui est l'analogue le plus proche de  $H_2Al(NH_2)$ . Une étude similaire de  $Al(NH_2)_3$  réalisée par Knabel et coll. conduit à une valeur de l'énergie de déconjugaison totale proche de la nôtre : 29,3 kcal·mol<sup>-1</sup> au niveau MP2/6-31+G\*.<sup>110</sup>

La déconjugaison d'un seul groupe  $NH_2$  (**1** → **2**) est peu coûteuse en énergie (3,0 kcal·mol<sup>-1</sup>). Cette valeur est nettement inférieure au tiers de l'énergie perdue lors de la déconjugaison totale des trois groupes (26,3/3=8,8 kcal·mol<sup>-1</sup>). Cela provient d'un phénomène « coopératif » : la diminution de l'interaction entre l'aluminium et le groupe  $NH_2$  qui se déconjugue est partiellement compensée par le renforcement de la conjugaison avec les deux autres groupes, ce qui se traduit par une légère diminution des longueurs de liaisons  $AlN_{conj}$  (de 1,788 à 1,786 Å). On observe un phénomène analogue pour la déconjugaison de deux groupes (**1** → **3**) puisque cette déconjugaison ne fait perdre que 11,6 kcal·mol<sup>-1</sup>.

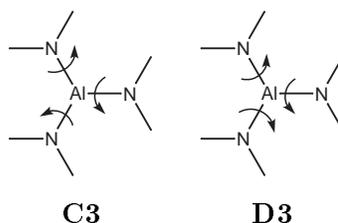
En résumé, il existe une conjugaison notable entre l'orbitale  $3p$  de l'aluminium et le système  $\pi$  des paires libres. Cette interaction reste forte dans la structure **2**, énergétiquement proche de la structure **1**.

## 1.2 Rotation des groupes $NH_2$

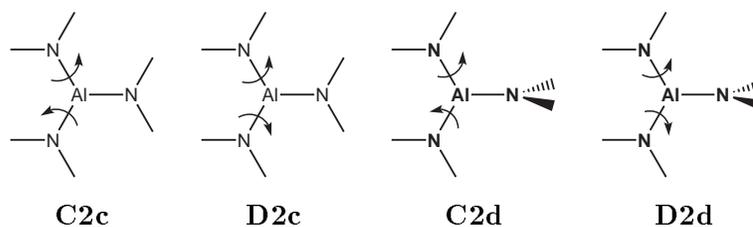
Pour passer d'un conformère à un autre, plusieurs chemins sont possibles. Nous nous limiterons pas la suite aux seuls mouvements synchrones. Ainsi, les chemins envisagés sont caractérisés par le nombre de groupes amino qui tournent et par leur mouvement relatif conrotatoire (noté **C**) ou disrotatoire (noté **D**). Les neuf mouvements envisagés peuvent se

classer en trois groupes :

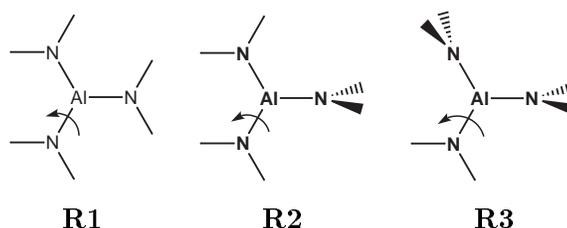
- Rotation couplée des trois groupes



- Rotation couplée de deux groupes : deux cas sont à envisager suivant que l'on part de la structure **1** (mouvements **C2c** et **D2c**) ou de la structure **2** (mouvements **C2d** et **D2d**).



- Rotation d'un seul groupe : la déconjugaison d'une seule paire peut se faire à partir de la structure **1** (**R1**), de la structure **2** (**R2**) ou de la structure **3** (**R3**).



Ces neuf mouvements permettent de connecter toutes les structures entre elles ; l'énergie correspondant à ces mouvements a été calculée en fonction de  $\alpha$ , en imposant seulement la planéité des groupes  $NH_2$  et  $AlN_3$ .

### 1.2.1 Mouvements **C3** et **D3**

Les courbes obtenues au niveau MP2 pour les mouvements **C3** et **D3** sont reportées sur la figure 1.1. Pour le mouvement **C3**, l'évolution énergétique au début de la rotation des groupes  $NH_2$  est peu coûteuse : moins de  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour une rotation de  $30^\circ$ . On obtient un minimum peu marqué, noté **5**, pour un angle de rotation  $\alpha$  égal à  $18,3^\circ$  correspondant à une faible stabilisation ( $\Delta E = 0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , au niveau MP2).

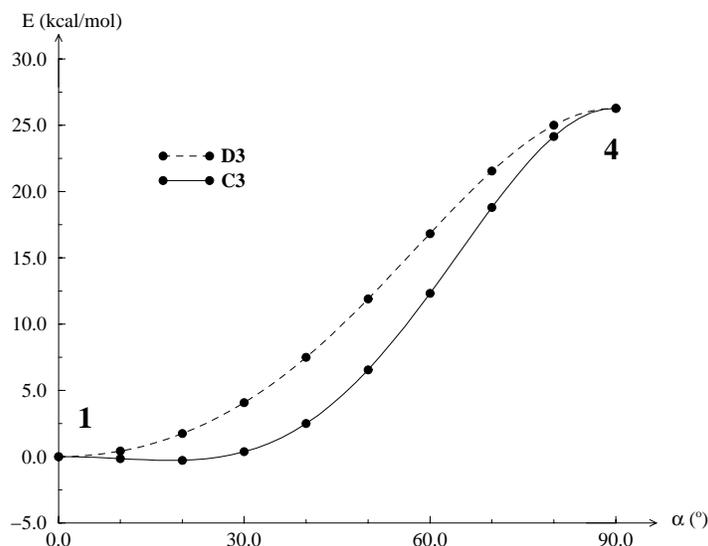


Figure 1.1 – Courbes de rotation pour les mouvements **C3** et **D3** en  $MP2/6-31G^*$

Pour comprendre cette faible variation énergétique, il faut analyser les deux interactions principales qui se développent dans  $Al(NH_2)_3$  : la conjugaison entre l'aluminium et les atomes d'azote d'une part et la répulsion qui se développe entre les paires libres des groupes amino d'autre part. La conjugaison est directement reliée au recouvrement entre l'orbitale 3p vacante de l'aluminium et les orbitales 2p des atomes d'azote. Puisque ce recouvrement est maximal dans la forme conjuguée et nul dans la forme déconjuguée, la conjugaison favorise la structure **1**.

L'évolution de la répulsion de paires dépend du mouvement considéré pour passer de la structure **1** à la structure **4**. Ce point a déjà été analysé dans le cas des composés du bore<sup>104</sup> ; les résultats sont brièvement rappelés ci-dessous.

### 1.2.2 Répulsion de paires

Les paires libres des trois groupes amino constituent un système de trois orbitales dans lesquelles il faut placer six électrons ce qui entraîne une déstabilisation analogue à celle rencontrée lorsque l'on place quatre électrons dans deux orbitales. Cette interaction représente la répulsion entre les paires libres.

La déstabilisation qu'elle engendre dépend principalement du recouvrement entre les paires libres qui est modifié lorsque les groupements amino tournent autour de la liaison  $AlN$ . Elle est plus forte dans la structure **4**, où l'interaction est de type  $\sigma$ , que dans la structure **1** dans laquelle elle est de type  $\pi$ . Il est alors possible de tracer un diagramme de corrélation limité aux trois orbitales considérées pour le mouvement **C3** (Figure 1.2). Il apparaît un croisement pour un angle de rotation  $\alpha$  inférieur à  $45^\circ$ .<sup>104</sup> En ce point, les énergies des orbitales sont égales à celles des paires libres à l'infini les unes des autres : le recouvrement entre les paires est alors nul, et la répulsion minimale.

En revanche, le diagramme de corrélation pour le mouvement **D3** (Figure 1.3) ne fait pas

apparaître de croisement : les répulsions de paires, et donc l'énergie totale ne présentent pas de minimum. Pour ce mouvement, la conjugaison et la répulsion de paires favorisent toutes les deux la structure **1** (Figure 1.1).

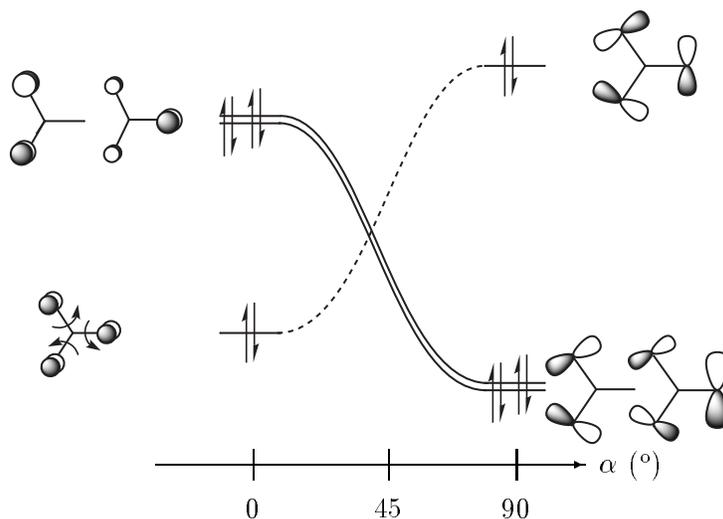


Figure 1.2 – *Diagramme de corrélation pour le mouvement C3*

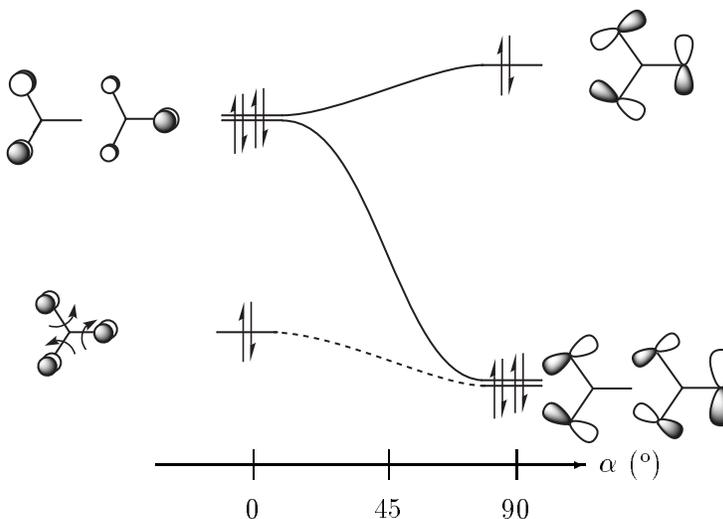


Figure 1.3 – *Diagramme de corrélation pour le mouvement D3*

En résumé, un mouvement conrotatoire des ligands amino engendre deux effets antagonistes : la diminution de l'effet stabilisant dû à la conjugaison et la diminution de la répulsion de paires. La géométrie du minimum résulte de la compétition entre ces deux effets et l'angle optimal est compris entre  $0^\circ$  et  $45^\circ$  ( $\alpha = 18,3^\circ$ ).

### 1.2.3 Rotation de deux paires

Les courbes obtenues pour les mouvements **C2c**, **D2c**, **C2d** et **D2d** sont reportées sur la figure 1.4. On retrouve les mêmes tendances que pour les mouvements précédents: les mouvements conrotatoires (**C2c** et **C2d**) sont plus favorables que les mouvements disrotatoires (**D2c** et **D2d**) car ils permettent d'annuler la répulsion de paires entre les deux groupes qui tournent. Aucun de ces quatre mouvements ne présentent de minimum. Cela n'est pas surprenant pour les mouvements disrotatoires car ils n'annulent pas la répulsion de paire. Pour le mouvement **C2d**, la perte de la conjugaison est très importante ( $\Delta E_{2 \rightarrow 4} = 23,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): la diminution de la répulsion entre deux paires seulement ne suffit pas à compenser cette perte. Pour le mouvement **C2c**, la perte de la conjugaison est plus faible ( $\Delta E_{1 \rightarrow 3} = 10,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et on obtient une courbe similaire à celle obtenue pour le mouvement **C3**, mais qui ne présente pas de minimum.

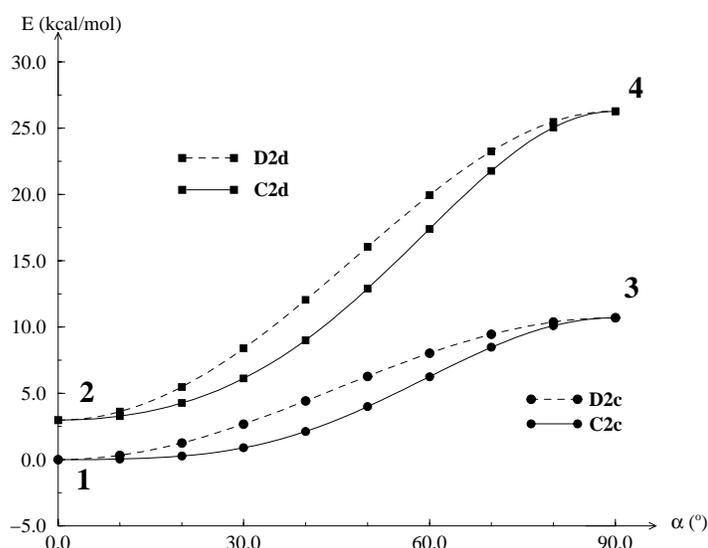


Figure 1.4 – Courbes de rotation pour les mouvements **C2c** et **D2c** et **C2d** et **D2d**

### 1.2.4 Rotation d'une seule paire

Aucun des trois mouvements ne présente de stabilisation particulière car le phénomène prépondérant lors de la rotation d'un groupe amino est la diminution de la conjugaison.

## 1.3 Pyramidalisation des groupes amino

L'étude précédente justifie la stabilisation due au mouvement **C3**. Néanmoins, les cinq structures obtenues (**1**, **2**, **3**, **4** et **5**) ne correspondent pas forcément à des extrema du fait des contraintes géométriques imposées. Cette seconde partie est consacrée à la stabilisation

supplémentaire apportée lors de la pyramidalisation des groupes amino,<sup>†</sup> pour les structures modèles **1-4**. La pyramidalisation d'un groupe sera repérée par l'angle  $\beta$  entre la liaison  $AlN$  et la bissectrice du groupe  $HNH$  ( $\beta = 0^\circ$  lorsque le fragment  $AlNH_2$  est plan). Expérimentalement, l'angle  $\widehat{HNH}$  dans  $NH_3$  vaut  $107.8^\circ$ , ce qui donne  $\beta = 58,8^\circ$ .

Dans les schémas qui suivent, les paires libres sont représentées par des flèches indiquant leur direction.

### 1.3.1 Structure 1

Lorsque les groupes  $NH_2$  pyramidalisent, deux isomères sont envisageables pour la structure **1** (Schéma 1.1), suivant que toutes les paires sont au-dessus du plan moyen  $AlN_3$  (**1c**) ou non (**1t**).

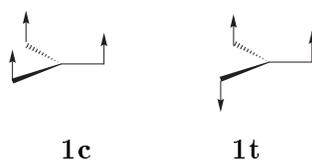


Schéma 1.1

L'optimisation de ces isomères conduit à des groupes amino plans. Lors de la pyramidalisation la paire libre de l'azote qui était une orbitale  $2p$  pure dans le système plan acquiert un caractère  $s$ . Cela entraîne deux effets antagonistes: d'une part, la paire libre hybridée est plus stable que l'orbitale  $2p$  pure; d'autre part, l'interaction avec l'aluminium diminue puisque le caractère  $p$  est plus faible et que leur recouvrement diminue (Schéma 1.2). Seule une estimation correcte de ces deux facteurs permet de prédire le terme prépondérant.



Schéma 1.2

En utilisant le résultat de Fink et coll. pour  $H_2Al(NH_2)$ , on peut estimer la conjugaison d'un groupe à environ  $13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Si l'on considère que la paire libre est hybridée  $sp^3$  dans le groupe amino pyramidalisé, la perte de la conjugaison vaut environ 25 % de cette énergie soit  $4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La pyramidalisation de  $NH_3$  correspond à une stabilisation d'environ  $6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>111</sup> Cependant, puisque l'aluminium est moins électro-négatif que l'hydrogène ( $\chi_H = 2,2$  et  $\chi_{Al} = 1,5$ ), cette valeur doit être plus faible pour  $H_2N(Al(NR_2)_2)$ .<sup>111</sup> Le calcul effectué pour la structure **4** (*vide infra*) dans laquelle il n'y a pas de conjugaison montre que la pyramidalisation d'un groupe conduit à une stabilisation inférieure à  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La perte de la conjugaison constitue donc le phénomène prépondérant.

<sup>†</sup> En fait, c'est le groupe  $((H_2N)_2Al)NH_2$  qui pyramidalise, mais par abus de langage, nous assimilerons la pyramidalisation de ce groupe à celle d'un groupe amino.

Enfin, aucun des deux isomères ne minimise la répulsion de paire qui est toujours présente au moins entre deux groupes. En conséquence, la pyramidalisation diminue la conjugaison sans réduire notablement la répulsion de paire : elle est donc défavorable énergétiquement.

### 1.3.2 Structure 2

Pour les structures suivantes, les différents isomères seront représentés dans le plan  $AIN_3$ . Le symbole  $\odot$  correspond à une paire libre hybridée vers l'avant de la feuille, et  $\otimes$  représente une paire libre pointant vers l'arrière. Dans la structure **2**, un seul groupe est déconjugué, et son orientation n'a pas d'importance. Il y a donc deux isomères différents, représentés sur le schéma 1.3, suivant que les deux paires libres sont en position trans (**2t**) ou cis (**2c**).



Schéma 1.3

Comme pour la structure **1**, les groupes conjugués ne pyramidalisent pas. On obtient donc un seul minimum dans lequel seul le groupe déconjugué est pyramidalisé ( $\beta = 12,5^\circ$ ). Cependant, cette relaxation n'apporte pratiquement aucune stabilisation ( $\Delta E = 0,01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### 1.3.3 Structure 3

Suivant l'orientation relative des deux groupes déconjugés, on obtient trois isomères, représentés dans le schéma 1.4.

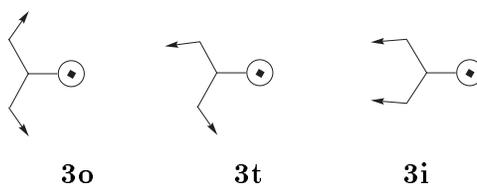


Schéma 1.4

L'optimisation de ces trois isomères mène au même composé, proche de l'isomère **3o**. Le groupement conjugué est plan et pour les deux autres groupes, on obtient un angle de pyramidalisation  $\beta$  égal à  $32,3^\circ$ . Cette pyramidalisation stabilise la structure **3** de  $1,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Cette géométrie permet de minimiser la répulsion de paire car elles se développent principalement dans des régions différentes de l'espace, tout en gardant la conjugaison maximale dans ce conformère puisque le troisième groupe ne pyramidalise pas.

### 1.3.4 Structure 4

Les deux isomères issus de la structure 4, sont représentés dans le schéma 1.5.

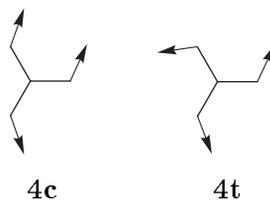


Schéma 1.5

L'optimisation de ces deux isomères conduit à une stabilisation de la structure 4 de 1,7 et 2,9 kcal·mol<sup>-1</sup> pour **4c** et **4t** respectivement. L'isomère **4t** est le plus stable car l'évitement des paires est maximal, ce qui annule quasiment la répulsion entre les paires. La pyramidalisation est notable dans chaque cas : en moyenne,  $\beta = 37,0^\circ$  pour **4c** et  $\beta = 42,0^\circ$  pour **4t**. La comparaison des énergies relatives de **4c** et **4t** permet d'estimer la stabilisation  $\Delta E_{pyr}$  due à la pyramidalisation d'un groupe amino et celle due à la diminution de la répulsion de paires entre deux groupes ( $\Delta E_{rep}$ ). Dans ces deux structures, les trois groupes amino pyramidalisent, ce qui conduit à une stabilisation de  $3\Delta E_{pyr}$ . Dans **4c**, la répulsion entre les deux paires en « cis » augmente ce qui compense la diminution entre les autres paires. Dans **4t** en revanche, la répulsion de paire diminue entre les trois groupes. On peut donc écrire :

$$\Delta E_{4c} \approx 3\Delta E_{pyr} - \Delta E_{rep} + 2\Delta E_{rep} \quad (1.1)$$

$$\Delta E_{4t} \approx 3\Delta E_{pyr} + 3\Delta E_{rep} \quad (1.2)$$

On en déduit que la stabilisation due à la pyramidalisation vaut environ 0,4 kcal·mol<sup>-1</sup> et que la diminution de la répulsion de paire vaut environ 0,6 kcal·mol<sup>-1</sup>.<sup>†</sup>

## 1.4 Optimisation totale

Dans une dernière étape, toutes les contraintes géométriques sont relâchées. L'optimisation totale des structures **1** à **4**, du minimum, **5** (mouvement **C3**) et des isomères précédents (**3o**, **4c** et **4t**) mène à un seul minimum **5** qui n'est autre que le minimum correspondant au mouvement **C3**. On notera que ni les groupes  $NH_2$ , ni le fragment  $AlN_3$  ne pyramidalisent dans cette structure, ce qui confirme l'existence d'un phénomène de conjugaison important.

## 1.5 Test du niveau de calcul

Afin de tester la validité des niveaux de calcul HF/6-31G\* et MP2/6-31G\*, nous avons réoptimisé les principales structures dans une base plus étendue (cc-pVTZ de Dunning) ou au niveau MP4. Les énergies relatives des structures **1** à **4** et du minimum absolu **5** sont reportées dans la table 1.2 et les principaux paramètres structuraux dans la table 1.3.

Structure	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP2/cc-pVTZ	MP4/6-31G*
<b>1</b> <sup>(a)</sup>	0	0	0	0
<b>2</b>	3,7	3,0	3,8	3,0
<b>3</b>	11,5	10,7	11,7	10,7
<b>4</b>	25,7	26,3	26,4	26,5
<b>5</b>	-0,01	-0,3	-0,06	-0,3

Table 1.2 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) *pour les structures 1-5 à différents niveaux de calcul.* (a) *Energie Absolue*: -408,84149 u.a. (HF/6-31G\*), -409,38897 u.a. (MP2/6-31G\*), -409,68779 u.a. (MP2/cc-pVTZ), -409,43394 u.a. (MP4/6-31G\*)

Structure	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP2/cc-pVTZ	MP4/6-31G*
<b>1</b>	1,778 (-)	1,788 (-)	1,783 (-)	1,789 (-)
<b>2</b>	1,776(1,791)	1,786(1,800)	1,780(1,792)	1,786(1,801)
<b>3</b>	1,772(1,795)	1,782(1,804)	1,777(1,795)	1,783(1,805)
<b>4</b>	- (1,801)	- (1,810)	- (1,800)	- (1,811)
<b>5</b> <sup>(a)</sup>	1,778(8,7°)	1,788(18,3°)	1,782(12,8°)	1,788(18,3°)

Table 1.3 – *Distances AlN* (en Å) *pour les groupes conjugués (déconjugués) pour pour les structures 1-5 à différents niveaux de calcul.* (a) *Pour le minimum 5, toutes les distances AlN sont égales, l'angle  $\alpha$  optimisé est donné entre parenthèses.*

Les énergies relatives dépendent peu du niveau de calcul : la différence maximale est inférieure à 1 kcal·mol<sup>-1</sup> lorsque l'on augmente la base ou le traitement de la corrélation. En particulier, les résultats obtenus au niveau SCF sont en bon accord avec les méthodes corrélées. La comparaison des énergies relatives pour  $H_2Al(NH_2)$  obtenus par Fink et coll.<sup>108</sup> (en HF/6-31G\*, MP2/6-31G\* et CISD/6-31G\*) et par Davy et coll.<sup>109</sup> (niveaux HF, CISD et CCSD ; bases double et triple  $\zeta$  avec polarisation) conduisent à des conclusions similaires.

De même, les distances AlN varient peu avec le niveau de calcul (d'environ 0,01 Å, table 1.3). Seul l'angle de rotation  $\alpha$  des groupes amino dans le minimum **5** varie beaucoup en fonction du niveau de calcul : de 8,7° en HF/6-31G\* à 18,3° en MP4/6-31G\*. Cette évolution provient vraisemblablement du fait que la surface de potentiel associée au mouvement **C3** est relativement plate : moins de 1 kcal·mol<sup>-1</sup> pour une variation de 30° (Figure 1.1).

Par la suite, les résultats seront présentés au niveau MP2/6-31G\* qui est un bon compromis entre la précision désirée et le coût des calculs.

## 1.6 Conclusion

Cette étude de  $Al(NH_2)_3$  montre que les interactions importantes sont celles de conjugaison et de répulsion de paires. Pour le mouvement conrotatoire **C3**, la compétition entre ces deux effets induit de faibles variations de l'énergie pour un angle de rotation entre 0 et 30°.

† Ces deux valeurs conduisent à une estimation de l'énergie de stabilisation de **3o** d'environ 1,4 kcal·mol<sup>-1</sup>, en bon accord avec la valeur calculée précédemment (1,1 kcal·mol<sup>-1</sup>).

D'autre part, la déconjugaison d'un seul groupe amino permet de diminuer notablement la répulsion de paire, tout en conservant une conjugaison importante. Ainsi, l'énergie de la structure **2** et des structures résultant des mouvements **C2d**, **D2d** et **R2** sont proches de celles de la structure **1** et du minimum **5**.

Le minimum absolu **5** correspond à un mouvement conrotatoire des trois groupes  $NH_2$ . Ce dernier est proche de la structure expérimentale de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ . Toutefois, cette analyse ne permet pas de comprendre l'origine de la géométrie observée dans le cas de  $Al(N^iPr_2)_3$ . Il semble raisonnable d'attribuer cette distorsion à la présence d'effets stériques dus aux substituants. Dans la deuxième partie de cette étude, nous nous sommes donc intéressés à la molécule  $Al(NMe_2)_3$  dans laquelle la présence des substituants méthyles reproduit une partie des effets stériques.

## Chapitre 2

# Al(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

### 2.1 Les structures modèles

Pour distinguer les structures méthylées de celles des composés non substitués, on ajoute un prime (') à leur numéro. Les structures **1'** à **4'** ont été optimisées au niveau MP2/6-31G\*, les résultats obtenus sont reportés dans la table 2.1.

Structure	$\Delta E$	$d_{AlN}^{conj}$	$d_{AlN}^{deconj}$
<b>1'</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,823	-
<b>2'</b>	-8,9	1,800	1,810
<b>3'</b>	-2,8	1,793	1,810
<b>4'</b>	14,0	-	1,817

Table 2.1 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et distances AlN (en Å) conjuguées ( $d_{AlN}^{conj}$ ) et déconjuguées ( $d_{AlN}^{deconj}$ ) pour les quatre structures modèles. (a) Energie Absolue : -644,29703 u.a.

Comme pour  $Al(NH_2)_3$ , l'énergie de la structure **1'** est prise comme référence. Contrairement à ce que l'on observait pour la molécule non substituée, la structure entièrement conjuguée **1'** ne correspond plus au conformère le plus stable. Cela vient du fait qu'en plus des effets électroniques, la gêne stérique entre les groupements méthyles joue un rôle non négligeable. Elle est maximale dans la structure **1'** car tous les méthyles sont dans le plan de la molécule, ce qui se traduit par des distances AlN nettement allongées (de 1,79 Å dans **1** à 1,82 Å dans **1'**) et par la plus grande stabilité des structures **2'** ( $\Delta E = -8,9$  kcal·mol<sup>-1</sup>) et **3'** ( $\Delta E = -2,8$  kcal·mol<sup>-1</sup>) par rapport à la structure **1'**, malgré la perte de la conjugaison.

Il est possible d'estimer la gêne stérique en comparant les énergies relatives des structures modèles pour les molécules  $Al(NH_2)_3$  et  $Al(NMe_2)_3$  (Table 2.2), à l'aide de deux approximations. On suppose que : i) les effets électroniques ( $E_{el}$ ) sont identiques pour les deux molécules ( $Al(NH_2)_3$  et  $Al(NMe_2)_3$ ) et que ii) la gêne stérique ( $E_{ste}$ ) est nulle dans la structure **4'**, qui sera prise comme référence. On peut alors écrire :

$$\Delta E(\mathbf{4}') = \Delta E_{el}(\mathbf{4}') + \Delta E_{ste}(\mathbf{4}') \quad (2.1)$$

Les hypothèses précédentes donnent : i)  $\Delta E_{el}(\mathbf{4}') = \Delta E(\mathbf{4})$  et ii)  $\Delta E_{ste}(\mathbf{4}') = E_{ste}(\mathbf{4}') - E_{ste}(\mathbf{1}') = -E_{ste}(\mathbf{1}')$  c'est-à-dire :

$$\Delta E(\mathbf{4}') = \Delta E(\mathbf{4}) - E_{ste}(\mathbf{1}') \quad (2.2)$$

Ainsi, avec ces hypothèses, la différence d'énergie relative entre  $\mathbf{4}'$  et  $\mathbf{1}'$  s'exprime comme la différence d'énergie électronique entre  $\mathbf{4}$  et  $\mathbf{1}$  (26,3 kcal·mol<sup>-1</sup>) diminuée de la gêne stérique présente dans  $\mathbf{1}'$ . La différence entre les énergies relatives de  $\mathbf{4}'$  et  $\mathbf{4}$  permet donc d'estimer la gêne stérique  $E_{ste}(\mathbf{1}')$  de la structure  $\mathbf{1}'$  à 12,3 kcal·mol<sup>-1</sup>.<sup>†</sup>

On obtient ainsi une estimation de la gêne stérique dans les différentes structures modèles.

Structure	$\Delta E, R=H$	$\Delta E, R=Me$	$\Delta E_{ste}$
<b>1'</b>	0	0	12,3
<b>2'</b>	3,0	-8,9	0,4
<b>3'</b>	10,7	-2,8	-1,2
<b>4'</b>	26,3	14,0	0

Table 2.2 – Energies relative ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) pour  $Al(NH_2)_3$  et  $Al(NMe_2)_3$  et estimation de la gêne stérique.

Les effets stériques dans  $\mathbf{2}'$  et  $\mathbf{3}'$  sont égaux à 0,4 et -1,2 kcal·mol<sup>-1</sup> respectivement ; la valeur négative trouvée pour la structure  $\mathbf{3}'$  indique que la gêne stérique y est plus faible encore que dans  $\mathbf{4}'$ . Ceci est en accord avec le fait que, comme dans  $\mathbf{4}'$ , tous les groupes amino sont dans des plans différents. De plus, l'angle entre les deux groupes amino déconjugués est plus ouvert dans  $\mathbf{3}'$  que dans  $\mathbf{1}'$  : 126,3° au lieu de 120°. La faible énergie stérique estimée pour  $\mathbf{2}'$  (0,4 kcal·mol<sup>-1</sup>) est plus surprenante car deux groupes sont dans le plan de coordination de l'aluminium. Cependant, l'angle  $NAIN$  entre ces deux groupes est, comme pour  $\mathbf{3}'$ , très ouvert et vaut 128,8°. L'ouverture de cet angle permet donc de diminuer la gêne stérique dans  $\mathbf{2}'$  et  $\mathbf{3}'$ . La structure  $\mathbf{2}'$  est finalement la plus favorable car, contrairement aux structures  $\mathbf{3}'$  ou  $\mathbf{4}'$ , la conjugaison y est encore importante.

Dans les composés méthylés, les effets stériques sont donc du même ordre de grandeur que les effets électroniques. Ainsi, l'énergie relative des différentes structures résulte maintenant de la compétition entre ces deux effets : la déconjugaison totale ( $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4}$ ) coûte 26,3 kcal·mol<sup>-1</sup> et la gêne stérique dans  $\mathbf{1}'$  a été estimée à 12,3 kcal·mol<sup>-1</sup>. Par conséquent, tous les mouvements diminuant la gêne stérique sans annuler la conjugaison devraient être favorables.

<sup>†</sup> Une autre possibilité pour estimer la gêne stérique consiste à utiliser la méthode hybride IMOMM en fragmentant  $Al(NMe_2)_3$  en  $AlN_3$ , décrit en MP2/6-31G\*, et six méthyles décrits en MM3. La différence entre les énergies MM des structures  $\mathbf{1}'$  et  $\mathbf{4}'$  fournit une estimation des effets stériques dans  $\mathbf{1}'$  à 8,2 kcal·mol<sup>-1</sup>, ce qui est proche la valeur précédemment trouvée.

## 2.2 Rotation des groupes $NMe_2$

L'énergie correspondant aux différents mouvements a été calculée en fonction de  $\alpha$ , en imposant dans un premier temps la planéité des atomes d'azote et d'aluminium.

### 2.2.1 Mouvements **C3** et **D3**

Les courbes obtenues pour les mouvements **C3** et **D3** sont reportées dans la figure 2.1 et les caractéristiques des minima sont regroupées dans la table 2.3.

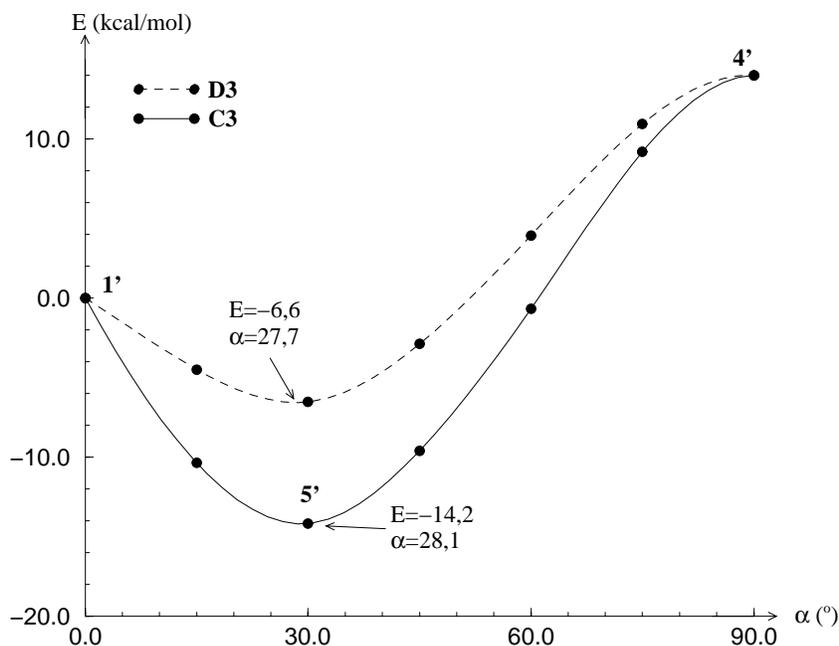


Figure 2.1 – Courbes de rotation pour les mouvements **C3** et **D3** pour  $Al(NMe_2)_3$ .

La rotation des groupes  $NMe_2$  permet de diminuer la gêne stérique, ce qui explique que ces deux mouvements conduisent à une stabilisation notable par rapport à la structure **1'**. Le mouvement conrotatoire stabilise la structure **1'** de  $14,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  et le mouvement disrotatoire de seulement  $6,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Rappelons que, dans le cas des composés non substitués  $Al(NH_2)_3$ , le mouvement **D3** n'apporte aucune stabilisation par rapport à la structure **1** et le minimum **5** issu du mouvement **C3** est situé seulement  $0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessous de **1**. L'énergie relative des extrema pour  $Al(NMe_2)_3$  provient donc essentiellement de la minimisation de la gêne stérique. Or, celle-ci étant estimée à environ  $12,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans **1'**, le mouvement **C3** conduit à une structure dans laquelle elle est plus faible que dans **4'**, pour un angle de rotation égal à  $\alpha = 28,1^\circ$ .

## 2.2.2 Les autres mouvements

La rotation d'un seul groupe amino à partir des structures **1** (mouvement **R1**), **2** (**R2**) et **3** (**R3**) n'est stabilisante que dans le cas du mouvement **R1** car cela permet de diminuer la gêne stérique de la structure **1'** tout en conservant une conjugaison notable ( $\Delta E_{1'} = -8,9$  kcal·mol<sup>-1</sup> pour  $\alpha = 50,6^\circ$ ). Les deux autres mouvements n'apporte aucune stabilisation supplémentaire aux structures **2'** et **3'**.

Les structures résultant des autres mouvements couplés ont été calculées et la gêne stérique estimée comme précédemment (p. 58). Pour cela, l'énergie électronique a été recalculée dans les espèces non substituées en gelant les angles de rotation des groupes amino aux valeurs optimisées pour le système méthylé. Les résultats obtenus en MP2/6-31G\* sont reportés dans la table 2.3, classés par énergie croissante.

Mouvement	Energie	$\alpha$	$d_{AlN_1}$	$d_{AlN_2}$	$d_{AlN_3}$	$\Delta E_{ste}$
<b>C3</b>	-14,2 <sup>(a)</sup>	28,1	1,797	1,797	1,797	-2,0
<b>C2c</b>	-11,5	34,7	1,799	1,802	1,802	-0,6
<b>C2d</b>	-9,0	19,4	1,808	1,798	1,798	-0,8
<b>D2c</b>	-7,8	41,0	1,801	1,808	1,808	-0,1
<b>D2d</b>	-7,4	0	1,814	1,801	1,801	0,4
<b>D3</b>	-6,6	27,7	1,809	1,811	1,809	2,2

Table 2.3 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), distances AlN (en Å) et gêne stérique ( $\Delta E_{ste}$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) pour les minima des rotations. (a) Energie Absolue: -644,31974 u.a.

Pour tous les mouvements, la gêne stérique est faible ( $\Delta E_{ste}$  varie entre -2,0 et +2,2 kcal·mol<sup>-1</sup> (Table 2.3). Ils induisent donc tous une forte diminution de l'encombrement stérique présent dans la structure **1'**. Par conséquent, tous amènent une stabilisation par rapport à cette structure entièrement conjuguée. Cependant, parmi tous les mouvements à partir de la structure modèle la plus stable **2'** (**C2d**, **D2d** et **R2**) seul le mouvement **C2d** conduit à une stabilisation, et celle-ci est très faible (inférieure à 0,1 kcal·mol<sup>-1</sup>). En particulier, le mouvement **D2d** ne conduit à aucune stabilisation supplémentaire de la structure **2'** (les paramètres reportés dans la table 2.3 sont ceux de la structures **2'**). Ceci est en accord avec le fait que la gêne stérique est déjà faible dans la structure **2'**: seul le mouvement conrotatoire permet de diminuer encore un peu la gêne stérique en conservant une conjugaison notable.

Les mouvements conrotatoires (**C3**, **C2c** et **C2d**) conduisent aux extrema les plus stables et correspondent aux plus fortes réductions de la gêne stérique (de -0,6 à -2,0 kcal·mol<sup>-1</sup>). De plus, les distances AlN pour les mouvements **C3** (1,797 Å) et **C2c** (1,802 Å et 1,799 Å) sont beaucoup plus courtes que celles de la structure **1'** (1,823 Å). Ceci confirme qu'un mouvement conrotatoire des groupes  $NMe_2$  permet de diminuer la gêne stérique efficacement. L'influence des effets électroniques se retrouve dans les énergies relatives des extrema des mouvements **C2c** et **C2d**. En effet, la gêne stérique est faible pour ces deux structures, mais la conjugaison est plus forte pour la mouvement **C2c** qui conduit au conformère le plus stable.

## 2.3 Optimisation Totale

L'optimisation totale, en partant des dix extrema précédents,<sup>†</sup> conduit à un seul minimum qui correspond au mouvement conrotatoire **C3**. Ceci se comprend car ce mouvement permet de minimiser la fois la répulsion de paires et la gêne stérique, tout en conservant une conjugaison forte. Cela se traduit par des distances *AlN* courtes (1,797 Å) inférieures à celles des autres extrema (entre 1,799 Å et 1,809 Å, table 2.3).

L'influence de la gêne stérique se retrouve dans la comparaison des structures des minima du mouvement **C3** pour  $Al(NH_2)_3$  et  $Al(NMe_2)_3$  : dans le système méthylé, la rotation des groupes amino est plus marquée (28,1° au lieu de 18,3°) et les distances *AlN* plus grandes (1,797 Å au lieu de 1,788 Å).

## 2.4 Conclusion

Cette étude de  $Al(NMe_2)_3$  montre que les effets stériques, même dans le cas de groupements méthyles, sont du même ordre de grandeur que les effets électroniques.

Le minimum absolu correspond de nouveau au mouvement conrotatoire des trois groupes amino. Ainsi, malgré l'introduction des méthyles dans notre étude, nous obtenons toujours un unique minimum conrotatoire très symétrique, similaire à la structure expérimentale de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ . Cela n'a en fait rien de surprenant car, à la fois dans  $Al(NH_2)_3$ ,  $Al(NMe_2)_3$  et dans  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ , le substituant est symétrique. De plus, les minima des mouvements **C2c** et **C2d** ont des énergies proches de celle de **5'** (2,7 et 5,2 kcal·mol<sup>-1</sup> respectivement, table 2.3) car ils permettent aussi de diminuer la gêne stérique. Puisque la structure expérimentale de  $Al(N^iPr_2)_3$  est proche d'un mouvement **C2d**, il semble nécessaire de prendre en compte explicitement la forme des substituants. Dans la dernière partie de cette étude, nous avons donc réalisé l'étude des deux molécules réelles :  $Al(N^iPr_2)_3$  et  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ .

---

<sup>†</sup> Les quatre structures modèles et les six extrema résultant des mouvements **C3**, **C2c**, **C2d**, **D2c**, **D3** et **R1**.

## Chapitre 3

# Les molécules réelles

Pour prendre en compte explicitement la nature des substituants triméthyle-silyle ( $SiMe_3$ ) et isopropyle ( $iPr$ ), nous avons réalisé des calculs couplés HF/6-31G\*:MM3 à l'aide du logiciel IMOMM.<sup>80†</sup> La région quantique correspond au fragment  $AlN_3$  entouré des six premiers atomes (Si ou C), soit un coeur quantique de dix atomes ( $Al(NSi_2)_3$  et  $Al(NC_2)_3$ ) décrit au niveau HF/6-31G\*. Les groupements méthyles supplémentaires sont décrits en mécanique moléculaire. Les distances « frontières » ont été fixées à leurs valeurs expérimentales moyennes :  $Si - C$  à  $1,90 \text{ \AA}^{101}$  et  $C - C_{iPr}$  à  $1,535 \text{ \AA}^{105}$

### 3.1 Structures modèles

Les structures modèles ont été partiellement optimisées pour les molécules  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et  $Al(N^iPr_2)_3$ . De nombreuses conformations sont envisageables pour de tels systèmes (*vide infra*) et seuls les résultats obtenus pour les conformères les plus stables seront reportés dans les tables 3.1 et 3.2.

Structure	$Al[N(SiMe_3)_2]_3$		$Al(N^iPr_2)_3$	
	$\Delta E$	$\Delta E_{ste}$	$\Delta E$	$\Delta E_{ste}$
<b>1</b>	0 <sup>(a)</sup>	128,4	0 <sup>(b)</sup>	34,7
<b>2</b>	-81,6	43,1	-19,3	11,7
<b>3</b>	-115,0	1,9	-19,9	3,3
<b>4</b>	-102,7	0	-9,0	0

Table 3.1 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $kcal\cdot mol^{-1}$ ) et estimation de la gêne stérique ( $\Delta E_{ste}$ , en  $kcal\cdot mol^{-1}$ ) pour les quatre structures modèles de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et  $Al(N^iPr_2)_3$ . (a) Energie Absolue :  $-2149,24264$  u.a. (b) Energie Absolue :  $-642,89263$  u. a.

Comme pour les composés méthylés, la structure **1** n'est pas la plus stable car la gêne stérique y est très importante ( $128,4 kcal\cdot mol^{-1}$  pour  $R = SiMe_3$  et  $34,7 kcal\cdot mol^{-1}$  pour

† Une comparaison de IMOMM et de ONIOM pour ces composés est détaillée en annexe A.

Structure	$Al[N(SiMe_3)_2]_3$		$Al(N^iPr_2)_3$	
	$d_{AlN}^{conj}$	$d_{AlN}^{deconj}$	$d_{AlN}^{conj}$	$d_{AlN}^{deconj}$
<b>1</b>	1,895	-	1,840	-
<b>2</b>	1,857	1,874	1,815	1,824
<b>3</b>	1,832	1,849	1,794	1,810
<b>4</b>	-	1,853	-	1,817

Table 3.2 – Distances AlN conjuguées ( $d_{AlN}^{conj}$ ) et déconjuguées ( $d_{AlN}^{deconj}$ ) en Å pour les structures modèles de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et  $Al(N^iPr_2)_3$ .

$R = ^iPr$ ). Bien que ces effets aient été calculés selon la procédure présentée dans le cas des composés méthylés, ils représentent une estimation plus grossière encore. En effet, il existe une gêne stérique non négligeable dans la structure déconjuguée **4** comme l'attestent les distances AlN beaucoup plus grandes que dans le cas de  $Al(NH_2)_3$  : 1,853 Å pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et 1,817 Å pour  $Al(N^iPr_2)_3$  au lieu de 1,801 Å.<sup>†</sup> De plus, les effets électroniques du silicium sont vraisemblablement différents de ceux de l'hydrogène à cause de sa faible électronégativité ( $\chi_{Si} = 1,7$ ,  $\chi_H = 2,2$ , et  $\chi_N = 3,5$  respectivement).

Le calcul hybride utilisant un petit coeur  $AlN_3$  fournit des estimations de la gêne stérique analogue aux résultats présentés dans la table 3.1 :  $\Delta E_{MM}(\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4}) = 92,1$  kcal·mol<sup>-1</sup> pour  $R = SiMe_3$  et  $\Delta E_{MM}(\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4}) = 30,2$  kcal·mol<sup>-1</sup> pour  $R = ^iPr$ . La valeur obtenue de cette façon pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  est plus faible que notre estimation précédente. Cela provient vraisemblablement des effets électroniques du silicium qui sont pris en compte de façon différente dans ces deux calculs.

Ces estimations fournissent cependant un bon ordre de grandeur de la gêne stérique. En particulier, il apparaît que les effets stériques sont beaucoup plus importants dans le cas des substituants triméthyle-silyles que dans le cas des substituants isopropyles. Cette différence importante est liée à la nature de ces groupements. La géométrie de deux groupes  $NR_2$  adjacents pour la structure **1** est représentée sur le schéma 3.1.

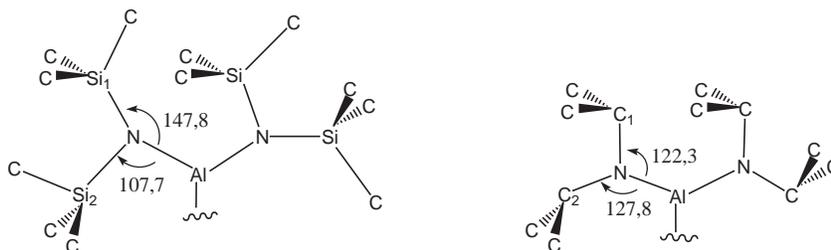


Schéma 3.1

A cause de la géométrie quasi-sphérique du groupement  $SiMe_3$ , la gêne stérique ne peut pas être évitée dans la structure **1**. En revanche, le groupement  $^iPr$  peut s'orienter de façon à

<sup>†</sup> On utilise ici les résultats au niveau HF/6-31G\* qui est celui utilisé pour le calcul du fragment quantique.

minimiser cette répulsion stérique (Schéma 3.1). L'ouverture prononcée de l'angle  $AlNSi_1$  ( $147,8^\circ$ ) par rapport à l'angle  $AlNC_1$  ( $122,3^\circ$ ) en est une illustration. Ainsi, la gêne stérique est inévitable lorsque  $R = SiMe_3$  alors qu'elle peut être diminuée lorsque  $R = ^iPr$ .

Ce classement des effets stériques ( $SiMe_3 > ^iPr > Me$ ) se retrouve aussi dans l'analyse des distances AlN dans la structure **1** : 1,895 Å, 1,840 Å et 1,812 Å (niveau HF) pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ ,  $Al(N^iPr_2)_3$  et  $Al(NMe_2)_3$ , respectivement.

Pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ , la gêne stérique due aux groupements triméthyle-silyles très encombrants est le facteur dominant. Les structures **3** et **4** sont donc les plus stables (Table 3.1) car l'arrangement des groupes amino dans des plans différents permet de diminuer cette répulsion. Les effets électroniques jouent probablement un rôle secondaire en favorisant la structure **3** : la gêne stérique y est aussi faible que dans **4** mais la conjugaison y est plus importante.

Dans le cas de groupements isopropyles, la gêne stérique est plus faible que dans le cas des groupements triméthyle-silyle ( $34,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au lieu de  $128,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Elle est donc du même ordre de grandeur que les effets électroniques ( $\Delta E_{1 \rightarrow 4} = 25,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au niveau HF). Les structures obtenues résultent donc d'un compromis entre ces deux effets. Par exemple, les structures **2** et **3** ont des énergies proches ( $-19,3$  et  $-19,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) car, bien que la gêne stérique soit plus faible dans **3**, la conjugaison est plus forte dans **2**.

## 3.2 $Al[N(SiMe_3)_2]_3$

### 3.2.1 Rotation d'un seul groupe amino

Contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des systèmes méthylés, la rotation d'un groupe amino est toujours stabilisante. L'effet est très important pour la structure **1** ( $\Delta E_1 = 83,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pour  $\alpha = 82,4^\circ$ ), moins pour **2** ( $\Delta E_2 = 33,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pour  $\alpha = 85,5^\circ$ ) et quasiment nul pour **3** ( $\Delta E_3 = 0,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\alpha = 5,9^\circ$ ), résultats en accord avec la diminution de la gêne stérique dans ces différents conformères.

### 3.2.2 Rotations couplées

Puisque la rotation des groupes  $NR_2$  permet de diminuer la gêne stérique, on retrouve le fait que presque tous les mouvements sont stabilisants. Les résultats, classés par énergie croissante, sont reportés dans la table 3.3. On rappelle aussi les résultats obtenus pour la rotation d'un seul groupe amino à partir de la structure **1** (mouvement **R1**), **2** (**R2**) et **3** (**R3**), respectivement. Afin d'identifier plus facilement les extrema obtenus, on note de la même façon le mouvement et la structure optimale de ce mouvement ; les résultats peuvent se rassembler en trois groupes.

On retrouve que les mouvements conrotatoires (**C3** et **C2d**) correspondent aux extrema les plus stables, et qu'ils sont plus favorables que les mouvements disrotatoires dans tous les cas. Les résultats de la table 3.3 confirment que la gêne stérique est maintenant le facteur prépondérant pour expliquer l'ordre énergétique obtenu. L'analyse de  $Al(NMe_2)_3$  et des structures modèles de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  montre que l'on peut minimiser la gêne stérique de

	$\Delta E$	$\alpha$	$d_{AlN_1}$	$d_{AlN_2}$	$d_{AlN_3}$
<b>C3</b>	0 <sup>(a)</sup>	48,1	1,827	1,827	1,827
<b>C2d</b>	11,4	46,7	1,830	1,830	1,839
<b>R3</b>	18,1	5,2	1,849	1,849	1,831
<b>R2</b>	18,2	85,5	1,848	1,848	1,831
<b>C2c</b>	19,2	72,6	1,832	1,841	1,847
<b>D2c</b>	20,6	87,1	1,845	1,845	1,828
<b>D3</b>	31,6	67,0	1,855	1,848	1,853
<b>D2d</b>	34,1	62,1	1,844	1,850	1,860
<b>R1</b>	50,5	82,4	1,857	1,859	1,875

Table 3.3 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distances  $AlN$  (en  $\text{\AA}$ ) et angles (en  $^\circ$ ) pour les minima associés au divers mouvements. (a) Energie absolue :  $-2149.45544$  u.a., les énergies relatives des structures **1-4** par rapport à **C3** sont :  $133,5$ ,  $51,9$ ,  $18,6$  et  $30,9$   $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement.

deux façons. D’une part, un mouvement conrotatoire de trois groupes (**C3**) ou de deux lorsque le troisième est déconjugué (**C2d**), permet de diminuer la gêne stérique ce qui conduit aux deux structures les plus stables qui constituent le premier groupe.

Partant de la structure conjuguée **1**, on peut d’autre part déconjuguer deux groupes amino (comme dans la structure **3** qui est la plus stable des structures modèles), selon les divers mouvements présentés. On obtient alors quatre minima (deuxième groupe, **R3**, **R2**, **C2c** et **D2c**) proches en énergie ( $18,1$ - $20,6$   $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et qui diffèrent essentiellement par le mode de déconjugaison de ces groupes. Les géométries de ces quatre minima sont proches de celle de la structure modèle **3** : on observe un angle de rotation faible pour **R3** et, pour les trois autres structures, on observe de grands angles de rotation (entre  $72,6$  et  $87,1$   $^\circ$ ) pour deux groupements amino.

Le dernier groupe (**D3**, **D2d** et **R1**) correspond à des structures hautes en énergie dans lesquelles la gêne stérique est encore forte. En effet, les mouvements disrotatoires **D3** et **D2d** ne permettent pas de minimiser la gêne stérique : on observe de grands angles de rotation ( $67,0$   $^\circ$  et  $62,1$   $^\circ$  pour **D3** et **D2d** respectivement) menant à des géométries proches de la structure **4** déconjugée. Pour le mouvement **R1**, on impose la conjugaison de deux groupes, ce qui maintient une gêne stérique importante. Ce mouvement conduit donc à une structure dans laquelle un groupe est pratiquement déconjugué ( $\alpha = 82,4$   $^\circ$ ) afin de diminuer la gêne stérique, comme dans la structure **2**.

### 3.2.3 Optimisation totale

L’optimisation totale des extrema obtenus à l’étape précédente et des structures modèles conduit à deux structures proches en énergie : le minimum **C3** et un dérivé du minimum **C2d**, noté **C2**. Les paramètres optimisés et les énergies relatives sont données dans la table 3.4. Dans cette table, les angles de rotation  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont donnés par rapport à la structure **1**

entièrement conjuguée. Ces angles sont comptés positivement lorsque la rotation du groupe amino se fait dans le sens trigonométrique. Par exemple, dans le mouvement couplé **C3**, les trois angles sont de même signe.

Mouvement	$\Delta E$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$d_{AlN_1}$	$d_{AlN_2}$	$d_{AlN_3}$
<b>C3</b>	0	48.1	48.1	48.1	1.827	1.827	1.827
<b>C2</b>	2.6	48.9	48.7	66.1	1.826	1.825	1.835

Table 3.4 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), *distances AlN* (en Å) et *angles* (en  $^\circ$ ) pour les minima de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ .

Les angles de rotation des groupes amino pour ces deux minima sont proches de ceux observés expérimentalement pour  $R = SiMe_3$  (mouvement **C3**) et pour  $R = {}^iPr$  (mouvement **C2**). En particulier, l'optimisation en partant de la structure **C2d** conduit à un minimum dans lequel les trois angles de rotation ne sont pas égaux : le troisième groupe amino se conjugue partiellement avec l'aluminium ( $\alpha_3 = 66,1^\circ$  au lieu de  $90^\circ$  dans **C2d**). Ceci se traduit par une stabilisation d'environ  $9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  de cette structure qui devient très proche du minimum **C3** ( $\Delta E = 2,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Les deux autres angles sont peu modifiés ( $48,8^\circ$  au lieu de  $46,7^\circ$ ) et sont proches de ceux obtenus pour le mouvement conrotatoire **C3** ( $\alpha = 48,1^\circ$ ) ce qui se traduit par des distances  $AlN$  similaires :  $1,827 \text{ \AA}$  et  $1,826 \text{ \AA}$  pour **C3** et **C2** respectivement. Toutefois, le mouvement conrotatoire **C3** est le minimum absolu, en accord avec les données expérimentales. Les principales caractéristiques structurales de ce minimum et de la géométrie expérimentale sont reportées dans la table 3.5. La structure théorique obtenue à ce stade est en bon accord avec celle déduite de l'expérience : l'angle de rotation calculé ( $48,1^\circ$ ) est proche de la valeur expérimentale ( $50^\circ$ ). L'accord est moins bon pour la distance  $AlN$  :  $1,827 \text{ \AA}$  (calculée) au lieu de  $1,78 \text{ \AA}$  (expérimentale). La valeur théorique reste cependant dans la fourchette donnée par l'incertitude expérimentale ( $1.72\text{-}1.84 \text{ \AA}$ ).

Ce désaccord peut provenir de notre niveau de calcul dans lequel l'environnement du silicium est partiellement décrit au niveau MM. Cependant, les valeurs des distances  $AlN$  dans les composés  $R_1R_2Al(N(SiMe_3)_2)$  déterminées plus récemment sont en meilleur accord avec notre valeur :  $1,807 \text{ \AA}$  ( $R_1 = Mes, R_2 = N(SiMe_3)_2$ ),<sup>105</sup>  $1,819 \text{ \AA}$  ( $R_1 = Mes, R_2 = H$ ).<sup>112</sup> Une détermination expérimentale plus précise des paramètres géométriques de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  serait donc particulièrement intéressante.

### 3.3 $Al(N^iPr_2)_3$

Comme le carbone central du groupement isopropyle porte deux types de groupements (un hydrogène et deux méthyles), il existe plusieurs conformères selon l'orientation relative des deux isopropyles portés par un même azote. Pour illustrer ce point, trois conformères symétriques de la structure **1** ont été optimisés et sont présentés dans le schéma 3.2.

Les énergies relatives de ces trois conformères sont comprises entre 0 et  $80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  suivant l'arrangement des groupes isopropyles. Ces résultats permettent d'estimer la gêne

	<b>C3</b>	Exp.
$\alpha$	48,1	50(1)
$d_{AlN}$	1,827	1,78(2)
$d_{NSi}$	1,754	1,75(1)
$d_{SiC}$	1,90 <sup>(a)</sup>	1,90(2)
$\widehat{AlNSi}$	120,8	121,1(1)
$\widehat{NSiC}$	112,3	112,2(2)

Table 3.5 – Principales distances (en Å) et angles (en °) pour le minimum **C3** et la géométrie expérimentale de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  (a) Valeur fixée.

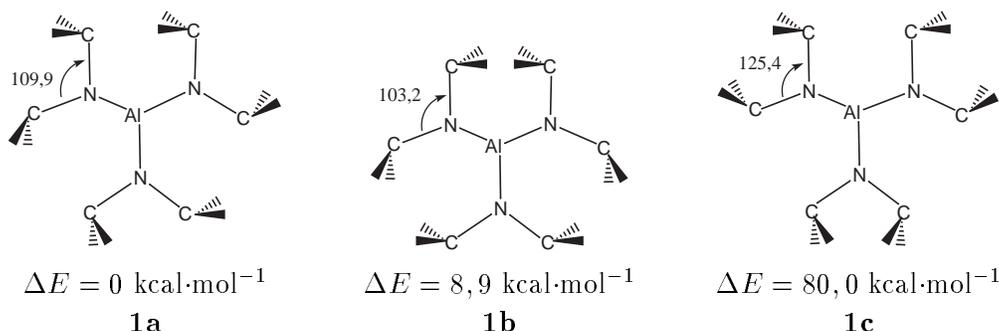


Schéma 3.2

stérique entre deux groupements isopropyles voisins : on peut distinguer deux interactions suivant que les deux groupes sont portés par le même atome d'azote (interaction *intra*) ou non (interaction *inter*). Dans le conformère **1a**, ces deux interactions sont faibles et cet isomère est le plus stable. En revanche, dans le conformère **1b**, l'interaction entre les groupements isopropyles de deux groupes amino voisins est forte ; cela se traduit par un angle  ${}^iPrNiPr$  plus fermé ( $103,2^\circ$  dans **1b** au lieu de  $109,9^\circ$  dans **1a**). Puisqu'il y a trois interactions de ce type, on peut estimer l'énergie *inter* à environ  $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'interaction *intra* est la plus importante ; cela se traduit par un angle  ${}^iPrNiPr$  très ouvert ( $125,4^\circ$  au lieu de  $109,9^\circ$ ) et une très forte déstabilisation de **1c**. Ainsi, une interaction *intra* vaut environ  $26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui est proche de la gêne stérique estimée dans **1** ( $34,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , table 3.1 p. 62). Il est donc important d'analyser au mieux les interactions entre les groupements dans les structures étudiées.

La présence de *trois* groupes  $N^iPr_2$  autour de l'aluminium augmente considérablement le nombre d'isomères et rend difficile une étude exhaustive. Pour les structures modèles **2**, **3** et **4**, nous avons considéré à chaque fois entre trois et dix conformères dans lesquels la gêne stérique telle que nous venons de l'évaluer était supposée faible (on notera que, dans les tables 3.1 et 3.2, les résultats présentés correspondaient aux conformères les plus stables).

### 3.3.1 Optimisation totale

L'exploration de toute la surface de potentiel est très complexe puisque, s'il est relativement facile de prévoir les structures très encombrées dans la géométrie **1**, l'influence des effets stériques lorsque les groupes amino ont tourné est beaucoup plus difficile à prédire. De plus, l'optimisation en partant de tous les extrema obtenus lors de l'étude des différents mouvements n'est pas suffisante pour assurer qu'aucun minimum n'est oublié. Par conséquent, tous les conformères de la structure **1** dans lesquels les atomes d'hydrogène des groupes isopropyles sont dans le plan  $AlN_3$  ont été optimisés sans aucune contrainte. Les structures **1-4** ont aussi été optimisées, ce qui conduit à 35 minima répartis dans une gamme d'énergie très faible (7 kcal·mol<sup>-1</sup>); ce résultat illustre bien la complexité de la surface de potentiel. La description de toutes ces géométries présente un intérêt relativement limité : seules les caractéristiques du minimum et de quelques structures importantes seront discutées.

Le minimum le plus stable, noté **C2**, dérive d'un mouvement **C2d** : un groupement est fortement déconjugué ( $\alpha = 66,8^\circ$ ) et les deux autres ont tourné de façon conrotatoire ( $\alpha = 36,7^\circ$ ;  $\alpha = 36,8^\circ$ ). Les principaux paramètres structuraux sont donnés dans la table 3.6 et comparés aux valeurs expérimentales (deux premières lignes). Les paramètres théoriques et expérimentaux sont en bon accord : deux angles sont quasiment identiques ( $36,8^\circ$  vs  $36,6^\circ$  et  $36,7^\circ$  vs  $38,3^\circ$ , table 3.6), et le troisième (celui du groupe « déconjugué ») est sous estimé d'environ  $10^\circ$  ( $66,8^\circ$  au lieu de  $75,5^\circ$ ). Cette différence pourrait provenir du niveau de calcul utilisé pour le coeur quantique : il est probable que la prise en compte de la corrélation, par un calcul de type MP2, augmenterait la rotation de ce groupe amino, comme cela a déjà été observé pour le minimum **C3** de  $Al(NH_2)_3$ . De même, les distances calculées sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales : elles diffèrent de moins de 0,01 Å, et on retrouve que les distances les plus longues sont associées aux angles de rotation les plus grands.

	$\Delta E$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$d_{AlN_1}$	$d_{AlN_2}$	$d_{AlN_3}$
exp.	-	36,6	38,3	75,5	1,791	1,794	1,801
<b>C2</b>	0 <sup>(a)</sup>	36,8	36,7	66,8	1,802	1,802	1,806
<b>C3(1)</b>	2,3	46,8	46,2	46,3	1,802	1,802	1,802
<b>C3(2)</b>	2,5	54,6	54,6	54,5	1,806	1,806	1,806
<b>C3(3)</b>	3,2	51,4	51,4	51,5	1,809	1,809	1,809
<b>C3(4)</b>	3,6	37,2	37,2	37,2	1,795	1,795	1,795

Table 3.6 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), distances AlN (en Å) et angles (en °) pour le minimum **C2**, quatre conformères conrotatoires **C3** et la géométrie expérimentale de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  (a) Energie absolue : -642,93373 u.a.

Les autres extrema sont situés entre 1,3 et 7 kcal·mol<sup>-1</sup> au-dessus de la structure **C2**. Ceci amène deux commentaires : i) Bien que l'on ait 35 conformères répartis dans 7 kcal·mol<sup>-1</sup> (soit en moyenne un écart énergétique de 0,2 kcal·mol<sup>-1</sup> entre deux conformères), la structure **C2** est située 1,3 kcal·mol<sup>-1</sup> en dessous de toutes les autres. Ainsi, il semble, bien que cette différence d'énergie soit faible, que cette structure soit plus nettement détachée des autres. ii)

Parmi les 35 conformères obtenus, quatre présentent une structure résultant approximativement d'un mouvement conrotatoire. Les caractéristiques de ces minima (notés **C3(1)**-**C3(4)**) sont reportées dans la table 3.6. La principale différence entre ces structures est l'orientation des groupes isopropyles, qui induit une grande différence pour les angles de rotations: de  $37,2^\circ$  à  $54,6^\circ$ . Ces quatre conformères ont cependant des énergies et des distances  $AlN$  très proches (de  $1,795 \text{ \AA}$  à  $1,809 \text{ \AA}$ ). Le fait que ces quatre structures aient des énergies et des distances similaires alors que l'angle de rotation varie d'environ  $20^\circ$  confirme à nouveau la complexité de la surface de potentiel.

En conclusion, pour  $Al(N^iPr_2)_3$ , le minimum absolu provient d'un mouvement **C2d** et la structure conrotatoire **C3(1)** est située  $2,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus.

## Chapitre 4

# Conclusion

L'analyse de la molécule modèle  $Al(NH_2)_3$  permet une analyse de la structure électronique des composés  $Al(NR_2)_3$  et montre l'existence d'une conjugaison notable entre l'aluminium et l'azote ainsi que l'importance de la répulsion de paires entre les atomes d'azote. Ces deux effets antagonistes induisent une courbe d'énergie de rotation peu marquée entre 0 et 30° pour un mouvement conrotatoire des trois groupes. En particulier, les structures entièrement conjuguée **1** et conrotatoire **5** sont quasiment isoénergétiques (figure 1.1). De plus, la rotation couplée de deux groupes amino (mouvement **C2c**) conduit seulement à une faible déstabilisation : moins de 5 kcal·mol<sup>-1</sup> pour une rotation de 60° (figure 1.4).

L'étude de  $Al(NMe_2)_3$  montre que la gêne stérique devient notable lorsque les hydrogènes sont remplacés par des groupements méthyles. Un mouvement conrotatoire des groupes amino permet alors de diminuer cette gêne stérique.

Enfin, la dernière partie de cette étude portant sur les molécules réelles  $Al(N^iPr_2)_3$  et  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  à l'aide de la méthode IMOMM, montre que, pour les deux molécules étudiées, on observe deux minima proches en énergie. Le premier (**C3**) résulte d'un mouvement conrotatoire des trois groupes amino. Comme déjà observé dans l'étude des modèles, ce minimum conduit à une énergie électronique optimale. Le second, noté **C2** résulte approximativement du mouvement **C2d**. La géométrie conrotatoire de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  s'explique par le fait que, outre les effets électroniques, les répulsions stériques sont minimisées par ce mouvement qui permet la plus grande réduction de la gêne stérique du fait de la forme quasi sphérique des substituants triméthyle-silyles. En revanche, pour  $Al(N^iPr_2)_3$ , l'anisotropie du groupement isopropyle joue un rôle important car elle permet des arrangements où la gêne stérique est fortement diminuée, même dans la structure **1**. La structure optimale résulte ainsi d'un compromis entre les effets électroniques et stériques, ces derniers pouvant être minimisés de plusieurs façons. Parmi de nombreux minima, le plus stable correspond à une structure dans laquelle un des groupements est presque déconjugué, les deux autres tournant de façon conrotatoire d'environ 37°, résultat en accord avec les observations expérimentales.

En conclusion, cette étude des distorsions structurales induites par des substituants donneurs  $\pi NR_2$  a montré que les géométries de  $Al(N^iPr_2)_3$  et de  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  résultent à la fois des effets électroniques (conjugaison et répulsion de paires) et des effets stériques (isotropes ou anisotropes).

## Annexe A

# Test de la méthode hybride

De nombreuses méthodes hybrides diffèrent selon les termes retenus dans le calcul de l'énergie d'interaction  $E_{QM/MM}$ . Dans cette annexe, nous cherchons à comparer les méthodes IMOMM et ONIOM<sup>†</sup> à l'aide de calculs « tests » sur la molécule  $Al(NMe_2)_3$  pour laquelle un calcul purement quantique est possible. Pour les calculs hybrides, la région quantique correspond à  $AlN_3$ :  $Al(NH_2)_3$  sera calculé au niveau MP2/6-31G\*.

Ces deux méthodes présentent de grandes similitudes car elles ont toutes deux été développées par l'équipe de Morokuma.<sup>66,67,80,91</sup> En particulier, dans ces deux approches, le système quantique  $\mathbf{X}$  est saturé à l'aide d'atomes de liaisons (*Link Atom*) et les effets électroniques des substituants sont négligés. Le terme de couplage s'écrit alors:<sup>‡</sup>

$$\begin{aligned}
 E_{QM/MM}(X, Y) &= E_{liaison}(A - B) \\
 &+ E_{angle}(Q_1AB) + E_{angle}(ABM_1) \\
 &+ E_{torsion}(Q_2Q_1AB) + E_{torsion}(Q_1ABM_1) + E_{torsion}(ABM_1M_2) \\
 &+ E_{MM}^{nl}(X, Y)
 \end{aligned}$$

### A.1 Choix de la méthode

Dans l'approche IMOMM, la liaison  $A - B$  n'est pas décrite et doit être obligatoirement gelée au cours des optimisations. L'énergie totale dépend cependant peu des valeurs choisies pour cette distance (tant qu'elles sont raisonnables).<sup>90</sup> Pour le vérifier, nous avons optimisé les structures modèles **1**'-**4**' et le minimum **5**' en considérant trois valeurs pour la distance  $N - C$ : la valeur optimisée en MP2/6-31G\* (1,452 Å) et deux valeurs l'encadrant (1,40 Å et 1,50 Å). Les résultats obtenus sont reportés dans les tables A.1 et A.2. Bien que la distance  $N - C$  varie de 0,1 Å, la variation maximale des énergies relatives est inférieure à 1 kcal·mol<sup>-1</sup> et celle des distances AlN est inférieure à 0,01 Å. Les résultats sont donc peu affectés par cette contrainte dont la principale conséquence est l'impossibilité de calculer les fréquences, et donc de caractériser les extrema.

<sup>†</sup> N. Reuter et coll.<sup>72</sup> et I. Antes et coll.<sup>87</sup> ont réalisé des comparaisons plus complètes.

<sup>‡</sup> Cf. *Méthodes de calculs*, en particulier les équations 3.4 et 3.5 p. 31.

	$d_{NC} = 1,400$	$d_{NC} = 1,452$	$d_{NC} = 1,500$
<b>1'</b>	7,9	7,5	7,1
<b>2'</b>	4,4	4,4	4,6
<b>3'</b>	9,9	10,0	10,1
<b>4'</b>	25,3	25,5	25,6
<b>5'<sup>(a)</sup></b>	0	0	0

Table A.1 – *Energies relatives (en kcal·mol<sup>-1</sup>) pour les structures 1'-5' en fonction de  $d_{NC}$  (en Å). (a) Energie absolue : -409.36010 u.a. (1,400 Å), -409.36554 u.a. (1,452 Å) et -409.36980 (1,500 Å).*

	$d_{NC} = 1,400$	$d_{NC} = 1,452$	$d_{NC} = 1,500$
<b>1'</b>	1,815 (-)	1,811 (-)	1,809 (-)
<b>2'</b>	1,800(1,816)	1,798(1,813)	1,797(1,813)
<b>3'</b>	1,795(1,817)	1,792(1,814)	1,791(1,812)
<b>4'</b>	- (1,822)	- (1,820)	- (1,818)
<b>5'<sup>(a)</sup></b>	1,802(28,8°)	1,800(28,4°)	1,798(28,1°)

Table A.2 – *Distances AlN (en Å) pour les groupes conjugués (déconjugués) pour pour les structures 1'-5' en fonction de  $d_{NC}$  (en Å). (a) Pour 5', toutes les distances AlN sont égales, l'angle  $\alpha$  optimisé est donné entre parenthèses.*

A l'inverse, dans l'approche ONIOM, la liaison frontière est décrite au niveau MM et peut donc être optimisée. On peut donc calculer les fréquences et ainsi caractériser les extrema. De plus, la méthode ONIOM étant intégrée dans Gaussian 98, il est possible de coupler entre elles toutes les méthodes de ce logiciel. En particulier, trois méthodes de mécanique moléculaire sont proposées : AMBER, DREIDING et UFF. Le champ de force MM3 n'est pas (encore) disponible et les paramètres de l'aluminium ne sont pas définis pour le champ de force AMBER : nous n'avons donc pas pu tester ces deux champs de force dans la méthode ONIOM. Nous avons optimisé les structures 1'-5' à plusieurs niveaux de calculs dans lesquels l'énergie de la partie quantique est toujours évaluée en MP2/6-31G\*. Pour la description des substituants, nous avons utilisé le champ de force MM3 dans la méthode IMOMM, et les champs de forces PM3, DREIDING et UFF avec la méthode ONIOM. Ces différents niveaux de calculs seront donc référencés par la méthode utilisée pour le calcul des groupes méthyles : MP2 pour le calcul purement quantique, MM3 pour la méthode IMOMM, PM3, DREIDING et UFF pour les calculs MP2/6-31G\*:PM3, MP2/6-31G\*:DREIDING et MP2/6-31G\*:UFF, respectivement. Les résultats obtenus sont reportés dans les tables A.3 et A.4.

L'erreur moyenne sur les énergies relatives (RMS) est du même ordre de grandeur pour toutes les méthodes (de 3,9 kcal·mol<sup>-1</sup> à 6,6 kcal·mol<sup>-1</sup>), les résultats obtenus avec IMOMM étant légèrement plus satisfaisants.

La comparaison des distances AlN montre que la description des substituants avec IMOMM est très bonne : l'erreur est inférieure à 0,01 Å, celle obtenue avec les autres niveaux de calcul

	MP2	MM3	PM3	DREIDING	UFF
<b>1'</b>	14,2	7,5	11,8	6,7	8,0
<b>2'</b>	5,3	4,6	4,3	3,5	4,3
<b>3'</b>	11,4	10,0	7,8	7,4	5,5
<b>4'</b>	28,2	25,4	21,5	23,6	18,9
<b>5'<sup>(a)</sup></b>	0	0	0	0	0
RMS	0	3,9	4,3	5,2	6,6

Table A.3 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) pour les structures **1'**-**5'** pour différents niveaux de calcul. (a) Energie absolue: -644,29703 u.a. (MP2/6-31G\*), -409.36554 u.a. (MP2/6-31G\*:MM3), -409.39341 u.a. (MP2/6-31G\*:PM3), -409.36111 u.a. (MP2/6-31G\*:DREIDING) et -409.00546 u.a. (MP2/6-31G\*:UFF).

	MP2	MM3	PM3	DREIDING	UFF
<b>1'</b>	1,823 (-)	1,811 (-)	1,798 (-)	1,837 (-)	1,889 (-)
<b>2'</b>	1,800(1,809)	1,798(1,813)	1,757(1,757)	1,812(1,828)	1,863(1,884)
<b>3'</b>	1,793(1,810)	1,792(1,814)	1,739(1,756)	1,800(1,822)	1,853(1,881)
<b>4'</b>	-(1,817)	-(1,820)	-(1,761)	-1,827	-(1,886)
<b>5'<sup>(a)</sup></b>	1,797(28,1)	1,800(29,7)	1,745(33,7)	1,808(38,4)	1,866(25,8)
RMS <sup>(b)</sup>	-	0.005	0.049	0.013	0.068

Table A.4 – Distances AlN (en Å) pour les groupes conjugués (déconjugués) pour les structures **1'**-**5'** à différents niveaux de calcul. (a) Pour **5'**, toutes les distances AlN sont égales, l'angle  $\alpha$  optimisé est donné entre parenthèses. (b) L'angle de rotation de **5'** n'est pas pris en compte.

étant beaucoup plus grande et toujours supérieure à 0,01 Å.

L'erreur commise lors d'un calcul avec la méthode ONIOM peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta &= E_{QM}(X - Y) - E_{ONIOM}(X - Y) \\ &= \{E_{QM}(X - Y) - E_{QM}(X - H)\} - \{E_{MM}(X - Y) - E_{MM}(X - H)\} \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

Ainsi, cette méthode donnera des résultats proches du calcul purement quantique lorsque la description des substituants par les méthodes MM ( $E_{MM}(X - Y) - E_{MM}(X - H)$ ) et quantique ( $E_{QM}(X - Y) - E_{QM}(X - H)$ ) seront similaires. Les erreurs importantes obtenues sur le calcul des paramètres géométriques dans le cas des méthodes PM3, DREIDING et UFF confirment que celles-ci sont peu adaptées à la description de  $Al(NMe_2)_3$ .

En conclusion, il semble que le champ de force MM3 soit le mieux adapté à la description des substituants « organiques » ce qui laisse supposer que la méthode IMOMM donnera des résultats fiables.

## A.2 Choix de la frontière

Lorsque l'on considère la molécule  $Al(N^iPr_2)_3$ , deux liaisons sont *a priori* envisageables pour la frontière : la liaison  $NC$  (notée **F1** sur le schéma A.1) et la liaison  $CC_{iPr}$  (notée **F2**).

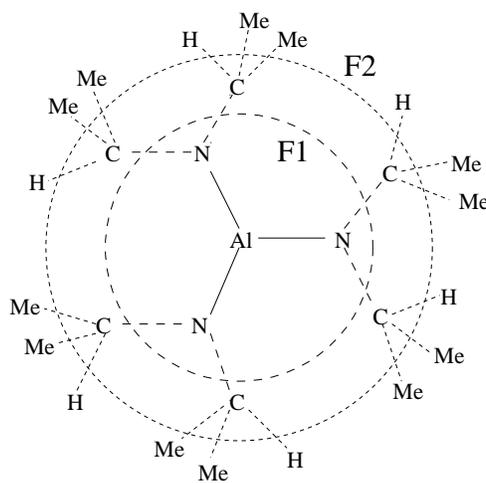


Schéma A.1

### A.2.1 Frontière F1

La coupure suivant la frontière **F1** présente l'avantage de conduire à un petit fragment quantique  $AlN_3$  : les calculs quantiques porteront sur le système non substitué  $Al(NH_2)_3$ . Cependant, elle a deux inconvénients.

En premier lieu, on coupe des liaisons  $NC$  pour  $Al(N^iPr_2)_3$  et  $NSi$  pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ . Or, ces deux liaisons sont polaires car l'azote est plus électronégatif que le carbone ou le silicium. Ainsi, la description de cette liaison fait apparaître des charges partielles sur ces atomes. De plus, les substituants alkyles  $CR_3$  sont des groupements inductifs donneurs. Comme IMOMM ne tient pas compte des effets électroniques entre les deux régions quantique et classique, la liaison sera mal décrite.

Le deuxième inconvénient de cette frontière concerne l'évaluation du terme  $E_{MMm}(X-Y)$ . En effet, toutes les contributions impliquant au moins un atome **MM** sont calculées. Cela nécessite en particulier le calcul de  $E_{torsion}(AlNCH)$  et  $E_{torsion}(AlNCC)$  pour  $Al(N^iPr_2)_3$  et  $E_{torsion}(AlNSiC)$  pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ . Les paramètres de l'atome d'aluminium n'étant pas définis dans MM3(92). Nous avons utilisé les paramètres « universels » proposés par N. L. Allinger.<sup>113</sup> Les calculs pour la molécule  $Al(NMe_2)_3$  révèlent cependant que la structure **1'** est mal décrite avec ces paramètres. Nous avons donc optimisé les paramètres de torsions  $AlNCH$  et  $AlNCC$  pour reproduire les énergies relatives des molécules  $H_2AlNH(Me)$ ,  $H_2AlNH(Et)$ , et  $H_2AlNH(^iPr)$  dans les conformations où les liaisons  $AlN$  et  $CH$  sont éclipsées (Schéma A.2a) ou décalées (Schéma A.2b).

Les énergies relatives des structures **1'-5'** obtenues avec les paramètres standards (noté

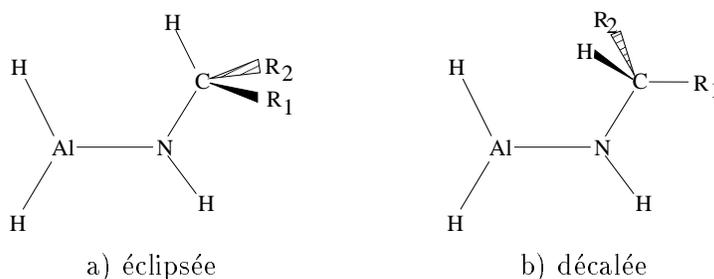


Schéma A.2

IMOMM) et optimisés (noté  $IMOMM_{opt}$ ) sont reportées dans la table A.5 avec ceux obtenus au niveau MP2/6-31G\*. Les distances  $AlN$  sont reportées dans table A.6.

	MP2/6-31G*	$IMOMM_{opt}$	IMOMM
<b>1'</b>	14,2	15,3	7,5
<b>2'</b>	5,3	4,6	4,6
<b>3'</b>	11,4	9,9	10,0
<b>4'</b>	28,2	25,3	25,4
<b>5'<sup>(a)</sup></b>	0	0	0
RMS	-	1,9	3,9

Table A.5 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $kcal \cdot mol^{-1}$ ) des structures **1'**-**5'** aux niveaux MP2/6-31G\*,  $IMOMM_{opt}$  (paramètres optimisés pour Al) et IMOMM (paramètres standards). (a) Energie Absolue: -644,29703 u.a. (MP2/631G\*), -409,39237 u.a. ( $IMOMM_{opt}$ ) et -409,36354 u.a. (IMOMM).

	MP2/6-31G*	$IMOMM_{opt}$	IMOMM
<b>1'</b>	1,823 (-)	1,823 (-)	1,811 (-)
<b>2'</b>	1,800(1,809)	1,798(1,813)	1,798(1,813)
<b>3'</b>	1,793(1,810)	1,792(1,814)	1,792(1,814)
<b>4'</b>	-(1,817)	-(1,820)	-(1,820)
<b>5'<sup>(a)</sup></b>	1,797(28,1)	1,800(29,7)	1,800(29,7)
RMS	-	0,003	0,005

Table A.6 – Distances  $AlN$  (en Å) conjuguées (déconjuguées) pour les structures **1'**-**5'** aux niveaux MP2/6-31G\*,  $IMOMM_{opt}$  (paramètres optimisés pour Al) et IMOMM (paramètres standards). (a) Pour **5'**, toutes les distances  $AlN$  sont égales, l'angle  $\alpha$  optimisé est donné entre parenthèses.

La comparaison de ces résultats montre une nette amélioration pour la structure **1'**: l'erreur sur l'énergie relative est maintenant de  $0,9 kcal \cdot mol^{-1}$  au lieu de  $6,7 kcal \cdot mol^{-1}$  pour

un calcul avec les paramètres standards et les distances  $AlN$  sont identiques. Cependant, cette amélioration ne touche **que** la structure **1'**, les résultats pour les autres structures étant pratiquement identiques quelque soient les paramètres utilisés. Cela vient du fait que, dans toutes ces structures (**2'-5'**), la liaison  $AlN$  éclipse la liaison  $CH$  alors que dans la structure **1'**, pour minimiser la gêne stérique entre les groupements méthyles, la liaison  $CH$  est décalée de  $16^\circ$  (Schéma A.3).

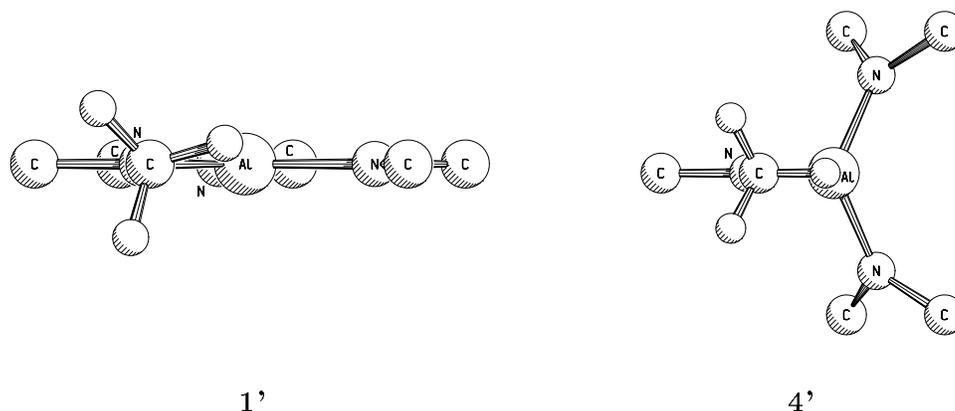


Schéma A.3

Puisque nous nous intéressons seulement aux énergies relatives, ces énergies de torsion ne jouent aucun rôle pour la comparaison des structures autres que **1'**. Nous avons donc utilisé les paramètres standards pour le reste de l'étude.

### A.2.2 Frontière F2

Dans le cas où la coupure suit la frontière F2 (Schéma A.1), les liaisons coupées sont des liaisons  $CC$  non polaires ou  $SiC$  peu polaires. De plus, les groupements  $MM$  sont suffisamment loin du coeur électronique  $AlN_3$  pour que l'on puisse négliger leur influence sur la structure électronique. L'inconvénient est que l'on doit considérer un fragment quantique contenant dix atomes:  $Al(NSi_2)_3$  pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et  $Al(NC_2)_3$  pour  $Al(N^iPr_2)_3$ , ce qui exige des temps de calcul beaucoup plus longs.

Enfin, le dernier avantage est que tous les termes liés faisant intervenir l'atome d'aluminium sont maintenant décrits au niveau quantique, ce qui supprime les inconvénients rencontrés quant au choix des paramètres de l'aluminium en **MM3**.

En conclusion, l'étude des molécules « réelles » a été réalisée en utilisant l'approche IMOMM<sup>80</sup> en plaçant la frontière QM/MM au niveau des liaisons  $SiC$  pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et  $CC_{iPr}$  pour  $Al(N^iPr_2)_3$ .

## Annexe B

# Conséquences structurales de la donation $\pi$ de groupes $\text{NR}_2$ : étude ab initio du Tétrakis(diméthyle amino)éthylène (TDAE) et de ces analogues non substitués.

Des calculs ab initio ont été effectués sur le tétrakis(amino) éthylène non substitué  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)_2)$  et méthylé  $((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)$ .

Dans le système non substitué, des géométries idéales ont tout d'abord été optimisées. La relaxation géométrique par pyramidalisation ou rotation des groupes amino a ensuite été étudiée. L'optimisation totale mène à une structure en forme de Y qui est le minimum absolu de la surface de potentiel. L'optimisation de la géométrie résultant d'un mouvement conrotatoire des groupes amino est située 8,1 (niveau HF) et 6,7 (niveau MP2)  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus. Dans les espèces méthylées, où de forts effets stériques sont présents, on trouve seulement deux minima, séparés par une faible différence d'énergie (1,0  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (niveau HF) et 0,6  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (niveau MP2/HF)). L'isomère le plus stable a de nouveau une forme Y, tandis que le second présente un mouvement quasi conrotatoire pour les groupes amino. Ce dernier est géométriquement très proche de la molécule observée expérimentalement. En conclusion, (i) d'un point de vue électronique, la géométrie Y est préférée et (ii) les effets stériques défavorisent cette géométrie, qui devient compétitive avec celle issue du mouvement conrotatoire des groupes amino.

Enfin, nous suggérons que l'existence de ces deux minima proches en énergie pourrait être à l'origine des transitions de phases observées expérimentalement.

## Structural Consequences of $\pi$ -Donation by $\text{NR}_2$ Groups: Ab Initio Study of Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) and Its Unsubstituted Analog

Paul Fleurat-Lessard and François Volatron\*

Laboratoire de Chimie Théorique (URA 506, IPCM), Bât. 490, Université de Paris-Sud, 91405, Orsay Cedex, France

Received: June 29, 1998

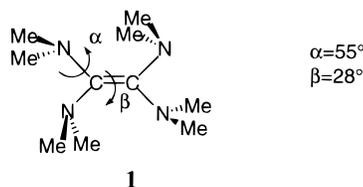
Ab initio calculations have been performed on unsubstituted  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  and methylated  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  tetrakis(amino)ethylene. In the unsubstituted system, idealized geometries have been optimized first. Geometrical relaxations by pyramidalization or rotation of the amino groups have been carefully studied. Full geometry optimization leads to a Y-shaped lowest energy structure. Optimized geometry resulting from a synchronous rotation of the amino groups is located 8.1 (HF level) and 6.7 (MP2 level) kcal/mol above in energy. In methylated species where strong steric effects are at work, only two minima are found. Their energy difference is small (1.0 (HF level) and 0.6 kcal/mol (MP2/HF level)). The most stable isomer is Y-shaped, while the secondary minimum exhibits an almost conrotatory motion of the amino groups. This latter minimum is geometrically very close to the experimentally observed molecule. It is concluded that (i) from an electronic point of view, Y-shaped geometry is preferred and (ii) steric effects disfavor this geometry, which becomes energetically competitive with that obtained from a conrotatory motion of the amino groups. It is finally suggested that the existence of two minima close in energy should be at the origin of the phase transitions that are experimentally observed in this material.

### Introduction

In unsaturated hydrocarbon, replacement of hydrogen atoms by  $\pi$ -donor substituents such as  $\text{NR}_2$  groups may lead to substantial changes in chemical properties. For instance, the oxidation potential of *p*-benzoquinone is dramatically lowered by 2.6 V (from 2.85 to 0.25 V) when dimethylamino groups replace the hydrogens of the aromatic ring.<sup>1</sup> Another example is the low reactivity of the guanidium ion  $(\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+)$ , which does not react with water despite its electronic deficiency.<sup>2</sup>

Geometrical changes may also occur between unsubstituted and substituted systems. If we restrict ourselves to the interaction between nitrogen lone pairs and the  $\pi$ -system of the unsaturated moiety, two limiting cases can be found. In the first case, the lone pairs of the  $\text{NR}_2$  groups conjugate with the  $\pi$ -system of the unsaturated skeleton. Such a conjugation is found in guanidium ion.<sup>2</sup> The resulting  $\pi$ -donation from the amino groups toward the cationic carbon may be at the origin of the diminished reactivity of this carbocation. On the contrary, in hexakis(dimethylamino)benzene, the six nitrogen lone pairs are fully deconjugated with respect to the benzene ring.<sup>3</sup> Pyramidalization of the amino substituents is then observed. An intermediate situation is found in tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE): according to the gas-phase structural determination by Bock et al.,<sup>4</sup> the four amino groups partially deconjugate. A  $\alpha = 55^\circ$  rotation of the planes of these groups is observed with respect to the fully conjugated situation. The relative motion of the amino groups is conrotatory. In addition, the two  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$  halves partially deconjugate, the twist angle

( $\beta$ ) between them being equal to  $28^\circ$  (**1**). X-ray analysis is in accordance with the gas-phase results.

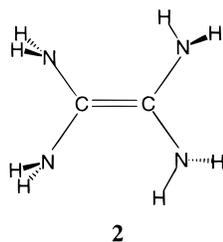


More recently, an X-ray diffraction study of TDAE at different temperatures confirms the prominent features of this structure.<sup>5</sup> The twist angle of the  $\text{C}=\text{C}$  bond found to be equal to  $28.2^\circ$  at 218 K<sup>4</sup> slightly reduces to  $24.5^\circ$  at 90 K.<sup>5</sup> From the collected data, we have calculated the mean  $\text{NMe}_2$  rotation angle to be equal to  $49.9^\circ$  (90 K). In this study, it is also shown that other geometrical parameter values depend on temperature: for instance,  $\text{C}=\text{C}$  bond length increases from 1.348 Å (218 K) to 1.362 Å (90 K) with decreasing temperature. Finally, a careful study of this material indicates that three transition phases occur upon heating at 183, 193, and 242 K.

Theoretical calculations have been previously performed on TDAE as well as on unsubstituted tetrakis(amino)ethylene (TAE).<sup>4,6</sup> Geometrical optimization of TDAE with the AM1 method lead to a planar  $\text{N}_2\text{C}=\text{CN}_2$  skeleton,<sup>4</sup> the nitrogen lone pairs being fully deconjugated. This result is clearly at odd with the experimental data and may originate from semiempirical methods deficiencies. Ab initio calculations on unsubstituted TAE molecule<sup>6</sup> also lead to a rather surprising result: in the lowest energy structure (optimized at the HF/3-21G level), two amino groups on the same carbon conjugate with the  $\text{C}=\text{C}$  double bond whereas the two other amino groups deconjugate.

\* Corresponding author. FAX: (33)1 69 15 44 47. E-mail: volatron@cch.u-psud.fr.

This Y-shaped geometry (**2**) given by these calculations also clearly differ from the observed geometry.



The available data on TDAE and TAE may be summarized as follows: experimentally, a partial deconjugation of the amino groups from the CC bond occurs through a conrotatory motion. Ab initio calculations do not reflect this feature and give an optimal Y-shaped structure for TAE. We therefore decided to undertake ab initio calculations on both TAE and TDAE in order to understand (i) the electronic preference of the  $\pi$ -system in such molecules and (ii) the role of steric effects at work in TDAE.

### Method of Calculation

The 6-31G\* basis set was used throughout the paper.<sup>7</sup> For unsubstituted system (TAE), a detailed study of the potential energy surface has been made at the HF level. All stationary points have been optimized with the help of an analytical gradient method (Berny algorithm<sup>8</sup>). Characterizations of the extrema were made by analytical frequency calculations at this level. The stationary points may be minimum (Min, no imaginary frequency) or transition state (TS, only one imaginary frequency) or  $n$ -order saddle point ( $n$ -SP,  $n$  imaginary frequencies). In this last case ( $n > 1$ ), the stationary point has no chemical significance. The located extrema have been reoptimized at the MP2 level. Starting from the minima found for TAE, the methyl groups have been introduced, and the resulting substituted structures have been reoptimized at the HF level. Since calculations on such systems need much computational time, only single-point calculations have been made at the MP2 level on the HF-optimized geometries. The Gaussian 94<sup>8</sup> set of programs was used throughout.

### Results

**A. Unsubstituted System  $C_2(NH_2)_4$ .** The potential energy surface (PES) of the unsubstituted molecule has been extensively studied at the HF level. Starting from five idealized geometries, two geometrical relaxations (rotation and pyramidalization of the amino groups) have been analyzed. Full geometry optimizations have then been performed on the most important structures. Finally, idealized structures and minima located at the HF level have been reoptimized at the MP2 level.

*Idealized Geometries.* We have first optimized the five idealized structures depicted in **3–7**. In **3**, the whole molecule is planar and the four amino substituents conjugate with the  $\pi_{CC}$ -moiety. In **4**, all the  $NH_2$  groups have been rotated by  $90^\circ$  and all of them are fully deconjugated. When only two amino groups conjugate with  $\pi_{CC}$  (the two remaining ones being fully deconjugated), one obtains three structures depending on the relative position of the conjugating groups:<sup>9</sup> in **5** they are located on the same carbon, while they substitute different carbon atoms in cis and trans positions in **6** and **7** respectively.

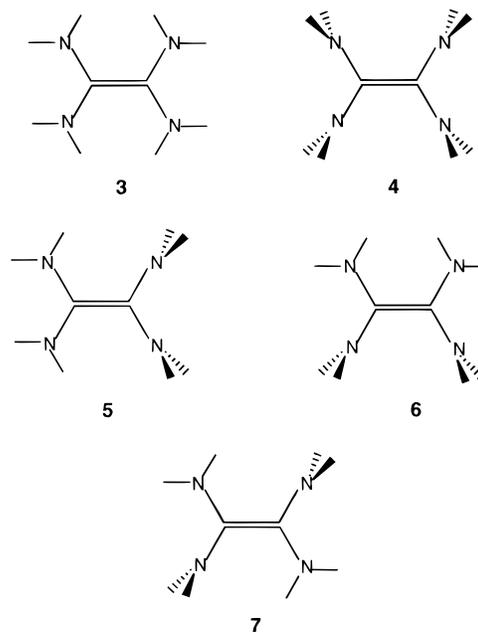
Structure **5** is an idealization of the Y-structure obtained by Frenking,<sup>6</sup> while **6** and **7** are butadiene-like (cis and trans)

**TABLE 1: Main Bond Lengths (in Å) and Relative Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) of the Five Idealized Structures **3–7** (HF Level).  $CN_{conj}$  and  $CN_{deconj}$  Are the CN Bond Lengths of Conjugated and Deconjugated Amino Groups, Respectively**

structure	C=C	$CN_{conj}$	$CN_{deconj}$	$\Delta E$
<b>3</b>	1.322	1.406		0 <sup>a</sup>
<b>4</b>	1.337		1.410	+5.4
<b>5</b>	1.347	1.369	1.411	-19.2
<b>6</b>	1.332	1.402	1.399	-8.9
<b>7</b>	1.329	1.397	1.405	-13.3

<sup>a</sup> Absolute energy: -298.089 69 au.

structures. All the structures **3–7** have been optimized, the amino groups and the  $C_2N_4$  skeleton being kept planar. The results are given in Table 1.

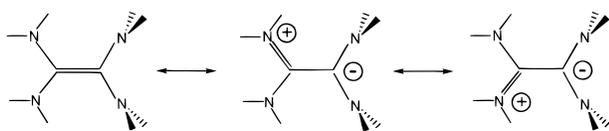


Arbitrarily, the energy of the conjugated structure **3** has been taken as the origin of the energies. This structure is more stable by 5.4 kcal/mol than the fully deconjugated **4**. This may come from a stabilizing conjugation in the  $\pi$ -system and/or different nitrogen lone pair repulsions in the two geometries. However, both these geometries are noticeably higher in energy than those in which only two amino groups conjugate. Among them, the Y-shaped structure **3** is found to be the most stable, in accordance with Frenking's calculations.<sup>6</sup> This result may be related to the so-called Y-aromaticity: an aromatic stabilization may occur when six electrons are shared in four  $\pi$ -orbitals located at the tops and the center of a regular triangle. The relevance of the Y-aromaticity is still under debate.<sup>2,10</sup>

From a geometrical point of view, the main geometrical parameters are quite similar in all structures (Table 1) except in **5**: C-C bond length varies from 1.32 to 1.34 Å and C-N distance from 1.40 to 1.41 Å, whether the amino group is conjugated or not. In Y-shaped structure **5**, the C-C bond length (1.35 Å) is elongated with respect to the preceding structures while the C-N conjugated bonds are shortened (1.37 Å). These differences may be interpreted as resulting from the intervention of the resonating structures depicted in Scheme 1.

Frequency calculations show that none of these idealized structures are minima on the PES: at least four imaginary frequencies are found in each case. Geometrical relaxations of these different structures have then been studied. First, a

## SCHEME 1



## SCHEME 2

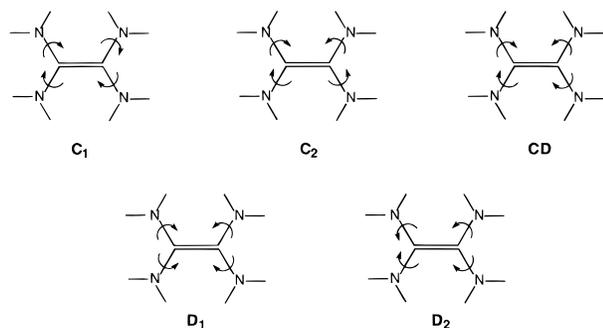


TABLE 2: Rotation Angles ( $\alpha$ , in deg) and Stabilization Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol, with Respect to Idealized Structure 3) for the Minimum of Each Coupled Rotation

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	CD	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
$\alpha$	40.1	41.7	40.1	36.7	39.3
$\Delta E$	-13.4	-13.6	-9.4	-2.6	-8.9

rotation of the amino groups should reduce the amino lone pair repulsions as previously shown in trivalent  $\text{BD}_3$  boron systems with three  $\pi$ -donating groups.<sup>11</sup> Similar deformation is that actually observed in the experimental structure. Second, pyramidalizations of the amino groups that also lead to a stabilization of the molecule have been studied. These two kinds of structural relaxation will be separately analyzed in the following.

*Rotation of the Amino Groups.* For the sake of simplicity, we will only present the results on coupled rotations of the four amino groups, each of them being kept planar. In each case the interconversion  $3 \rightarrow 4$  has been computed. For each  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$  moiety, disrotatory and conrotatory motions of the amino groups may occur. Coupling these different motions of each  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$  group leads to five different coupled rotations as depicted in Scheme 2.

In  $\text{C}_1$  motion, all the amino groups are rotating in a conrotatory manner; similarly, all motions are disrotatory in  $\text{D}_1$ . For each motion, we have find a stabilization  $\Delta E$  with respect to  $3$  for a rotation angle  $\alpha$  in the range  $36\text{--}42^\circ$  ( $\alpha$  being equal to zero in  $3$ ). The results are given in Table 2.

Two motions ( $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$ ) are stabilizing by about  $-13.5$  kcal/mol whereas  $\text{D}_1$  motion is almost nonstabilizing (Table 2), the two other motions leading to intermediate stabilizations. These results may be understood by considering the lone pair repulsion between the amino groups. The interaction of the four  $\text{NH}_2$  lone pairs is an eight-electrons/four-OM destabilization, which is analogous to the well-known four-electrons/two-OM repulsion found in  $\text{He}_2$ . From a mono-electronic point of view, this repulsion only depends on the overlap between the lone pairs. In a conrotatory motion, the overlap between two lone pairs on the same  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$  moiety cancels for a rotation angle near  $40^\circ$ .<sup>11</sup> As a consequence, the amino lone pair repulsion becomes negligible for that rotation angle, which is well-reflected by the optimum  $\alpha$  angle value found for the two motions  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  (Table 2). On the contrary, the overlap between the amino lone pairs never cancels along a disrotatory motion, and a weak

## SCHEME 3

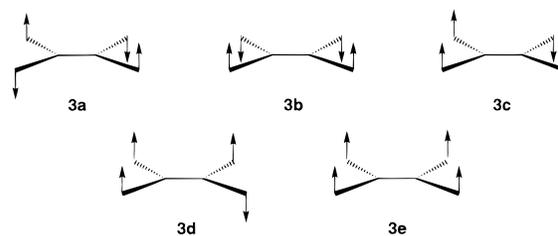


TABLE 3: Range of Pyramidalization Angles ( $\theta$ , in deg) and Stabilization Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol, with Respect to Idealized Structure 3) for Each Pair Isomer

	3a	3b	3c	3d	3e
$\Delta E$	-26.4	-21.6	-21.5	-21.3	-14.7
$\theta$	125.0	127.3	127.0	124.4-130.6	130.8

stabilization is found in  $\text{D}_1$  motion. This point has been previously analyzed in more detail elsewhere.<sup>11</sup>

*Pyramidalization of the Amino Groups.* Starting from the five idealized geometries  $3\text{--}7$ , different pyramidalization motions may occur depending on the relative orientation of the hybridized lone pairs. For instance, structure  $3$  leads to five pair isomers ( $3\text{a--}3\text{e}$ ) as depicted in Scheme 3, in which the arrows symbolize the directions of the hybridized lone pairs. In the optimization process, the  $\text{C}_2\text{N}_4$  framework has been kept planar and each amino group pyramidalization angle is independently optimized. The relative energies of the five isomers  $3\text{a--}3\text{e}$  are given in Table 3 with the range of the pyramidalization angles,  $\theta$ , defined as the angles between the CN bonds and the bisectors of the  $\text{H--N--H}$  angle. (Note that, for symmetry reasons, only one value of  $\theta$  is found for  $3\text{a--}3\text{c}$  and  $3\text{e}$  pair isomers.)

As expected, the largest stabilization is found when the lone pairs may expand in different directions. This is the case in  $3\text{a}$  where all the hybridized adjacent lone pairs develop in trans position with respect to each other. In the same way, the smallest stabilization is found in  $3\text{e}$  where the lone pairs are all cis. Intermediate values are found for the other pair isomers. It should be noted here that the largest stabilization upon pyramidalization ( $-26.4$  kcal/mol in  $3\text{a}$ ) is roughly four times the pyramidalization energy in ammonia ( $6.5$  kcal/mol at our level of calculation and  $5.8$  kcal/mol<sup>12</sup> experimentally observed).

Similar partial optimizations have been performed for idealized structures  $4\text{--}7$ . Six pair isomers are found in each case (except in  $4$  for which seven pair isomers may exist). The definitions of the various isomers are given in Scheme 4, and the energetical results are given in Table 4.

The results in Table 4 show that, as found in structures  $3\text{a--}3\text{e}$ , the largest stabilization upon pyramidalization occurs when the lone pairs expand in different regions in order to avoid each other. The largest stabilization ( $-30.2$  kcal/mol) is found in structure  $4\text{a}$  in which no conjugation between amino lone pairs and the  $\pi_{\text{CC}}$ -system is possible. The stabilization is more than four times the stabilization found in ammonia upon pyramidalization ( $-26.0$  kcal/mol), probably because the amino lone pair repulsion is weaker in pyramidalized structure  $4\text{a}$ . On the contrary, the stabilization is found to be smaller than  $26.0$  kcal/mol in structures  $5\text{--}7$ . We attribute this result to a partial loss of stabilizing conjugation in these structures.

*Full Optimization.* Starting from the 35 structures precedingly obtained ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2\text{...D}_2$ ,  $3\text{a...7f}$ ), a full geometry optimization has been performed at the HF level without any geometrical constraint. Since different structures may collapse on the same

## SCHEME 4

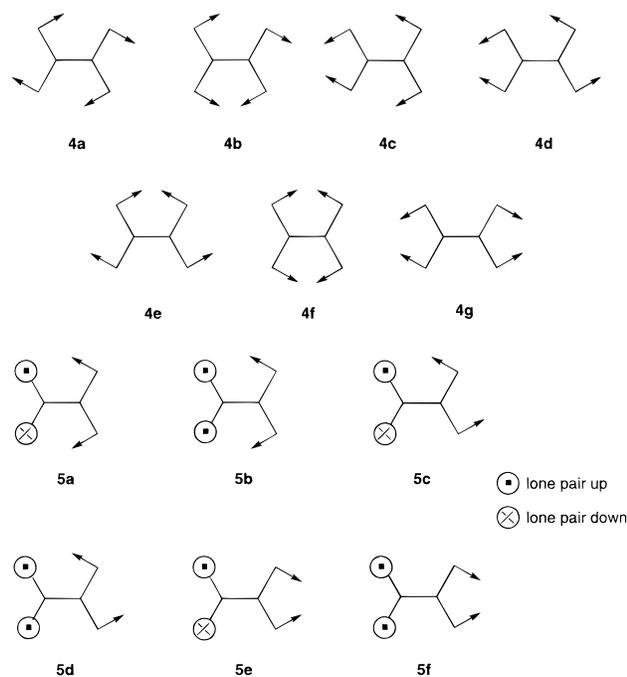


TABLE 4: Mean Pyramidalization Angles ( $\theta$ , in deg) and Stabilization Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) for Each Pair Isomer

	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g
$\Delta E$	-30.2	-24.9	-24.1	-22.9	-22.6	-20.1	-16.7
$\theta$	122.8	124.0	125.8	126.0	125.3	125.6	129.4
	5a	5b	5c	5d	5e	5f	
$\Delta E$	-15.8	-13.6	-12.6	-10.3	-5.3	-2.9	
$\theta$	131.7	134.9	129.3	132.7	133.9	136.7	
	6a	6b	6c	6d	6e	6f	
$\Delta E$	-18.9	-17.0	-16.2	-14.6	-14.3	-11.6	
$\theta$	127.6	129.8	129.8	128.3	131.8	130.3	
	7a	7b	7c	7d	7e	7f	
$\Delta E$	-16.0	-15.6	-13.9	-13.5	-12.5	-12.1	
$\theta$	129.5	129.7	131.6	131.4	130.9	131.0	

extremum, only 12 different stationary points have been found on the PES. Frequency calculations show that there are eight minima, three transition states, and one second-order saddle point. For the transition states, the imaginary frequency is essentially associated with the rotations of amino groups around C–N bonds. These transition states therefore allow the interconversion between pair isomers. In the following, we will focus on minima. The eight minima (8–15, Figure 1, Table 5) found on the PES may be described as: (i) three pair isomers of the Y-shaped structure, (ii) three pair isomers of the trans structure and (iii) two minima resulting from the  $C_1$  and  $C_2$  motions. The  $\alpha$  rotation angles given in Figure 1 refer to the idealized structures. For instance in **8**, a  $3.9^\circ$  rotation has occurred with respect to a perpendicular geometry of both  $HN_1H$  groups. In  $C_1$  and  $C_2$  structures, the rotation angles are given with respect to the fully conjugated geometry. The relative energies are given in Table 5. As previously found by Frenking, the lowest energy structure is Y-shaped and the  $C_1$  structure (rather close to the experimental geometry) is located 8.1 kcal/mol above in energy.

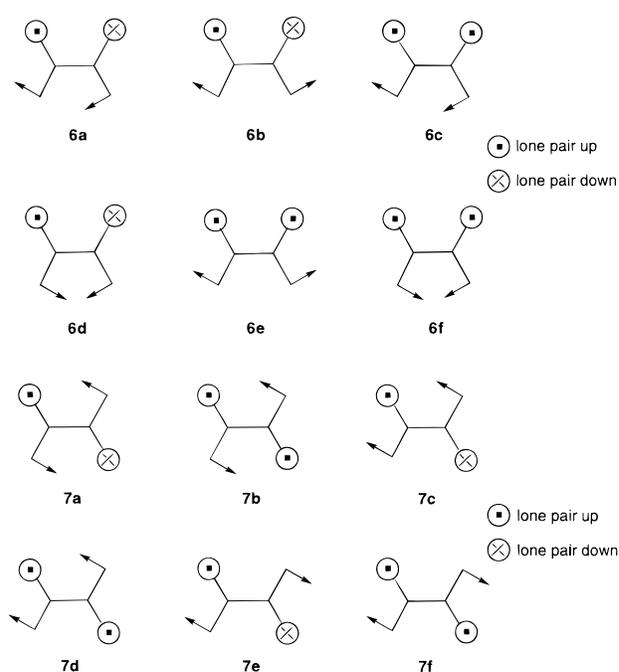


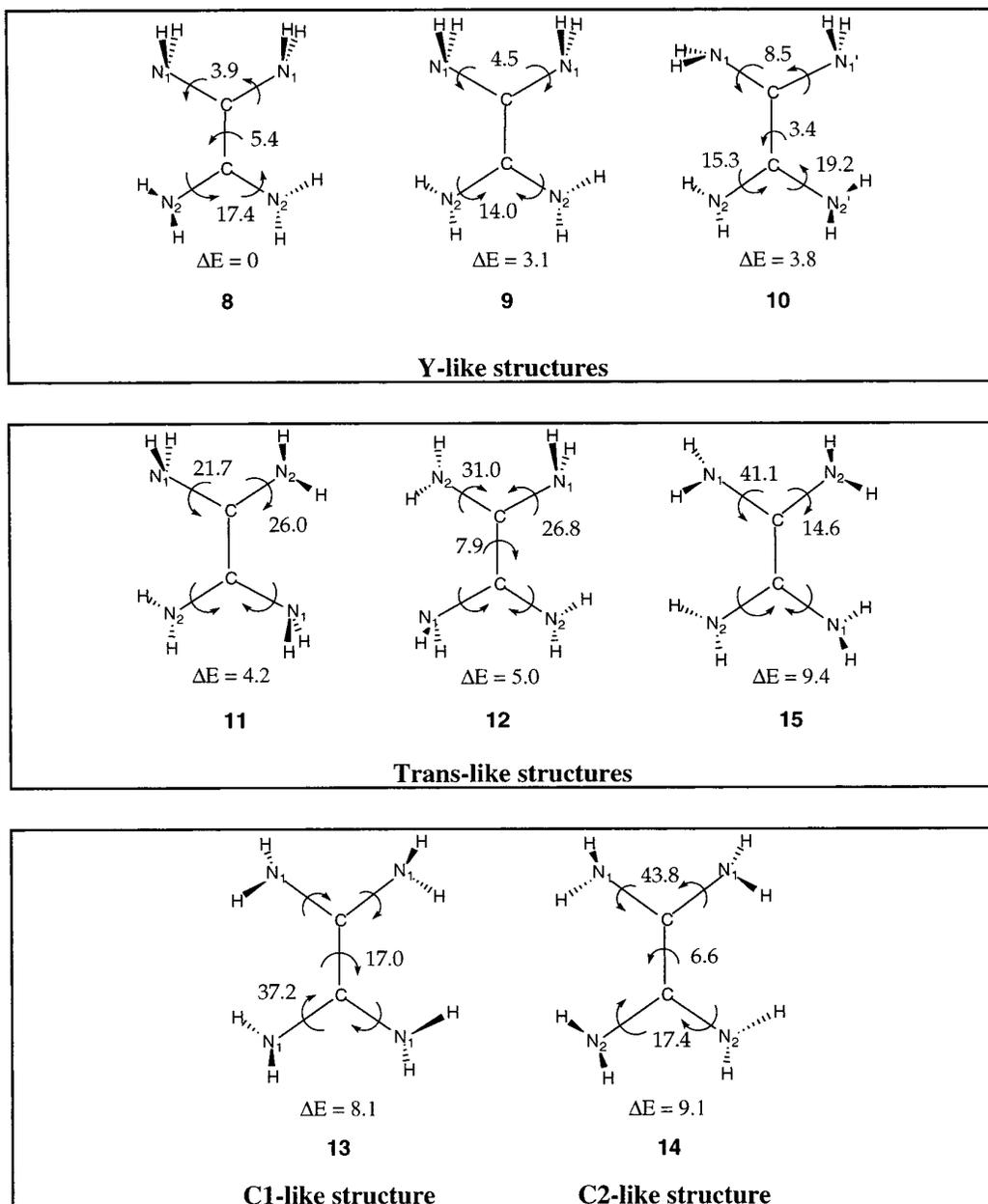
TABLE 5: Main Bond Lengths (in Å), Mean Pyramidalization Angles ( $\theta$ , in deg), and Relative Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) of the Eight Optimized Structures 8–15 at the HF Level

	8	9	10	11	12	13	14	15
looks like	5a	5b	5c	7a	7f	$C_1$	$C_2$	7e
$\Delta E$	0 <sup>a</sup>	3.1	3.8	4.2	5.0	8.1	9.1	9.4
C=C	1.334	1.336	1.332	1.325	1.325	1.328	1.326	1.326
CN <sup>1b</sup>	1.429	1.429	1.430/ 1.429 <sup>c</sup>	1.422	1.424	1.413	1.415	1.417
CN <sup>2b</sup>	1.391	1.390	1.398/ 1.395 <sup>c</sup>	1.413	1.413		1.416	1.417
$\theta_1^b$	129.1	129.3	131.5	126.8	128.4	123.9	136.7	134.6
$\theta_2^b$	130.9	134.5	130.7	127.6	125.7		127.2	128.3

<sup>a</sup> Absolute energy:  $-298.15074$  au, which corresponds to a stabilization of  $-38.3$  kcal/mol with respect to **3**. <sup>b</sup> See Figure 1 for the definition of  $N_1$ ,  $N_2$  atoms.  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  refer to pyramidalization angles of  $N_1$  and  $N_2$  atoms, respectively. <sup>c</sup> These two values correspond to the  $N_1$  ( $N_2$ ) and  $N_1'$  ( $N_2'$ ) atoms, see Figure 1.

**MP2 Calculations.** The five idealized structures **3**–**7** have been reoptimized at the MP2 level, and the results are given in Table 6. The energetical order is the same as that found at the HF level; the relative stability decreases in the order: **5** > **7** > **6** > **3** > **4**. In addition, the relative energies are found to be very close at both levels of calculation, the largest difference (less than 3 kcal/mol) being found for **7** (Table 6). As expected, the optimized bond length values increase from HF to MP2 optimizations (compare Tables 6 and 1). For instance, the CC distance in the lowest energy structure **5** (1.347 Å, HF level) increases to 1.368 Å (MP2 level).

Reoptimization of the eight minima **8**–**15** at the MP2 level leads to only seven different minima (structures **10** and **15** collapse to the same extremum). Basically, the results are the same as those found at the HF level: the same energy ordering is found except for **11**, which becomes the second lowest energy structure (Table 7). The three pair isomers of the Y-shaped structure (**8**, **9**, and **10**) are within 3.5 kcal/mol, and the two pair isomers (**11** and **12**) of the trans structure are located 3.1



**Figure 1.** Optimized rotational angles (in deg) and relative energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) of the minima **8**–**15** at the HF level. The  $\beta$  angle refers to the rotation of the top  $N_2C$  moiety with respect to the bottom one.

**TABLE 6: Main Bond Lengths (in Å) and Relative Energies ( $\Delta E_{MP2}$ , in kcal/mol) of the Five Idealized Structures **3**–**7** (MP2 level)**

structure	C=C	CN <sub>conj</sub>	CN <sub>deconj</sub>	$\Delta E_{MP2}$	$\Delta E_{HF}$
<b>3</b>	1.348	1.410		0 <sup>a</sup>	0
<b>4</b>	1.367		1.414	+5.5	+5.4
<b>5</b>	1.368	1.377	1.413	-20.6	-19.2
<b>6</b>	1.362	1.407	1.401	-10.9	-8.9
<b>7</b>	1.358	1.401	1.407	-16.0	-13.3

<sup>a</sup> Absolute energy: -298.992 04 au.

and 3.9 kcal/mol above **8**. The two minima **13** and **14** resulting from **C**<sub>1</sub> and **C**<sub>2</sub> motions are located 6.7 and 8.0 kcal/mol above the absolute minimum **8**, respectively. From a geometrical point of view, the different pair isomers exhibit almost the same bond lengths (Table 7). For instance, the CC distance varies from 1.354 to 1.357 Å within the three pair isomers of the Y-shaped

**TABLE 7: Main Bond Lengths (in Å), Mean Pyramidalization Angles ( $\theta$ , in deg), and Relative Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) of the Seven Optimized Structures **8**–**14** at the MP2 Level**

	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
looks like	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>7a</b>	<b>7f</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>
$\Delta E$	0 <sup>a</sup>	3.5	3.5	3.1	3.9	6.7	8.0
C=C	1.355	1.357	1.354	1.351	1.352	1.354	1.352
CN <sub>1</sub> <sup>b</sup>	1.437	1.437	1.433/1.435 <sup>c</sup>	1.429	1.433	1.419	1.418
CN <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1.400	1.400	1.409/1.406 <sup>c</sup>	1.419	1.419	1.419	1.424
$\theta_1$ <sup>b</sup>	126.8	126.9	126.3	125.0	123.5	131.5	135.2
$\theta_2$ <sup>b</sup>	127.2	129.8	128.6	124.6	125.6		123.5

<sup>a</sup> Absolute energy: -299.058 81 au, which corresponds to a stabilization of -41.9 kcal/mol with respect to **3**. <sup>b</sup> See Figure 2 for the definition of  $N_1$ ,  $N_2$  atoms.  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  refer to pyramidalization angles of  $N_1$  and  $N_2$  atoms, respectively. <sup>c</sup> These two values correspond to the  $N_1$  ( $N_2$ ) and  $N_1'$  ( $N_2'$ ) atoms, see Figure 2.

**TABLE 8: Main Bond Lengths (in Å) and Relative Energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) of the Five Idealized Structures 3'–7'**

structure	C=C	CN <sub>conj</sub>	CN <sub>deconj</sub>	$\Delta E$
3'	1.455	1.483–1.567		211.9
4'	1.337		1.415	0 <sup>a</sup>
5'	1.380	1.418	1.426	35.0
6'	1.365	1.426	1.419	19.5
7'	1.349	1.426	1.415	7.0

<sup>a</sup> Absolute energy: –610.303 13 au.

structure (**8**, **9**, and **10**). Only the orientation and the pyramidalization of the lone pairs noticeably differ from one isomer to another.

As found at the HF level, the MP2 results are clearly at odd with the experimental determination of the structure of the tetrakis(dimethylamino)ethylene. A geometry resembling the minimum **13** is experimentally found by both X-ray and electron diffraction (ED) methods, whereas we find a Y-shaped structure as absolute minimum. The energy difference (8.1 and 6.7 kcal/mol at HF and MP2 levels, respectively) is probably significant. The discrepancy between the experimental data and our theoretical results may originate from the replacement of the methyl groups by hydrogen atoms in our calculations. To check

this point, calculations on the substituted tetrakis(dimethylamino)ethylene have been undertaken.

**B. Substituted System C<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.** In the following, we will keep the notation used in unsubstituted systems study. A prime (') will be added to characterize substitution by methyl groups. In a first step of calculation, idealized 3'–7' geometries have been optimized at the HF level. The results are given in Table 8. Replacement of hydrogen atoms by methyl groups generates strong steric effects: the lowest energy structure is now the fully deconjugated one (4') in which steric effects are expected to be the weakest. The fully conjugated one is less stable by more than 200 kcal/mol. Similarly, the Y-shaped structure 5' is destabilized by 35 kcal/mol with respect to 4'. Butadiene-like structures 6' and 7' in which steric effects are expected to be smaller are found to be at intermediate energies. From a geometrical point of view, the steric effects are clearly illustrated by the CC bond lengthening in 3' (1.455 and 1.322 Å in methylated and unsubstituted species, respectively).

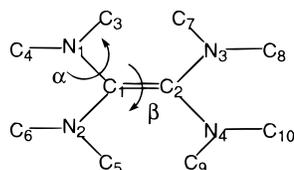
Starting from the geometries of the C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> moiety optimized in the unsubstituted species **8**–**15**, a full optimization has been undertaken for the substituted TDAE. Starting from the eight optimized structures at the HF level, only two minima, **8'**<sup>13</sup>

**TABLE 9: Main Geometrical Parameters (Bond Lengths in Å, Angles in deg) of the Two Optimized Structures 8' and 13'. See Scheme 5 for Atom Numbering**

structural determination	X-ray 218 K	X-ray 90 K	ED	X-ray	theor. 8'	theor. 13'
reference	5	5	4	4	this work	this work
$\alpha$	55 <sup>a</sup>	48.7–51.1	55	55	19.8–48.6	51.0–59.2
$\beta$	28.3 <sup>a</sup>	24.6	28	28.3	17.5	18.5
C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	1.348	1.362	1.36 <sup>b</sup>	1.351	1.342	1.340
C <sub>1</sub> –N <sub>1</sub>	1.410	1.415	1.403	1.399–1.408	1.406	1.416
C <sub>1</sub> –N <sub>2</sub>	1.399	1.410	1.403	1.399–1.408	1.406	1.413
C <sub>2</sub> –N <sub>3</sub>	1.397	1.414	1.403	1.399–1.408	1.424	1.413
C <sub>2</sub> –N <sub>4</sub>	1.412	1.411	1.403	1.399–1.408	1.424	1.416
N <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	1.434	1.448	1.452	1.411–1.451	1.441	1.446
N <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	1.443	1.455	1.452	1.411–1.451	1.446	1.444
N <sub>2</sub> –C <sub>5</sub>	1.415	1.444	1.452	1.411–1.451	1.441	1.444
N <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	1.441	1.442	1.452	1.411–1.451	1.446	1.442
N <sub>3</sub> –C <sub>7</sub>	1.420	1.444	1.452	1.411–1.451	1.444	1.444
N <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	1.438	1.451	1.452	1.411–1.451	1.448	1.442
N <sub>4</sub> –C <sub>9</sub>	1.413	1.447	1.452	1.411–1.451	1.448	1.446
N <sub>4</sub> –C <sub>10</sub>	1.453	1.454	1.452	1.411–1.451	1.444	1.444
N <sub>1</sub> –C <sub>1</sub> –N <sub>2</sub>	112.6	114.9	118.4		110.7	115.0
N <sub>1</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	124.7	125.0			124.6	120.0
N <sub>2</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	122.7	120.1			124.6	124.8
$\Sigma$	360.0	359.9			360.0	359.8
N <sub>3</sub> –C <sub>2</sub> –N <sub>4</sub>	114.2	115.3	118.4		120.7	115.0
N <sub>3</sub> –C <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	121.8	120.2			119.6	124.8
N <sub>4</sub> –C <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	124.0	124.5			119.6	120.0
$\Sigma$	360.0	360.0			360.0	359.8
C <sub>1</sub> –N <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	119.4	119.2	119.2		121.3	118.8
C <sub>1</sub> –N <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	118.6	116.3			117.3	117.5
C <sub>3</sub> –N <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	115.2	113.5			114.0	113.9
$\Sigma$	353.2	349.0			352.6	350.2
C <sub>1</sub> –N <sub>2</sub> –C <sub>5</sub>	122.1	119.5	119.2		121.3	117.6
C <sub>1</sub> –N <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	120.1	119.3			117.3	120.4
C <sub>5</sub> –N <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	117.7	115.5			114.0	113.9
$\Sigma$	359.9	354.4			352.6	351.9
C <sub>2</sub> –N <sub>3</sub> –C <sub>7</sub>	121.3	118.8	119.2		117.6	117.6
C <sub>2</sub> –N <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	120.5	118.1			117.6	120.4
C <sub>7</sub> –N <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	117.3	114.3			113.4	113.9
$\Sigma$	359.1	351.2			348.6	351.9
C <sub>2</sub> –N <sub>4</sub> –C <sub>9</sub>	121.0	119.6	119.2		117.6	118.8
C <sub>2</sub> –N <sub>4</sub> –C <sub>10</sub>	117.9	116.3			117.6	117.5
C <sub>9</sub> –N <sub>4</sub> –C <sub>10</sub>	116.2	113.9			113.4	113.9
$\Sigma$	355.1	349.8			348.6	350.2

<sup>a</sup> From ref 4. <sup>b</sup> Assumed.

## SCHEME 5



and **13'**, have been located. All the other optimized minima collapse to only these two structures. No TS or *n*-SP have been found within this procedure. The lowest energy structure resembles the structure **8** found in the unsubstituted case. It can be viewed as a derivative of the idealized Y-shaped structure (**5'**) in which a rotation of the Me<sub>2</sub>N groups has occurred ( $\alpha(N_1) = \alpha(N_2) = 48.6^\circ$ ,  $\alpha(N_3) = \alpha(N_4) = -19.8^\circ$ , Table 9). The second minimum is located only 1.0 kcal/mol above the preceding minimum. It resembles the structure **13** found in the unsubstituted species and results from an almost synchronous

conrotatory motion ( $\alpha(N_1) = \alpha(N_4) = 59.2^\circ$ ,  $\alpha(N_2) = \alpha(N_3) = 51.0^\circ$ , Table 9).

Single-point calculations at the MP2 level have been performed on the HF-optimized geometries. The absolute minimum **8'**<sup>14</sup> found at the HF level remains the most stable structure, and **13'** becomes only 0.6 kcal/mol higher in energy at the MP2/HF level. Since both minima are close in energy, we have located the transition state of the interconversion. It lies 2.2 (HF level) and 3.5 kcal/mol (MP2/HF level) above the absolute minimum **8'**.

The main geometrical parameters of both optimized minima are reported in Table 9 together with the available experimental data. From the results in Table 9, it can be seen that the optimized structure **13'** is very close to that experimentally determined: for instance, the C<sub>eth</sub>-N bond lengths vary in the ranges 1.410–1.415 Å (exptl at 90 K) and 1.413–1.416 Å (theor.). The most important deviations are found for the C=C bond length (1.36 (exptl) vs 1.34 Å (theor.)) and the  $\beta$  twist

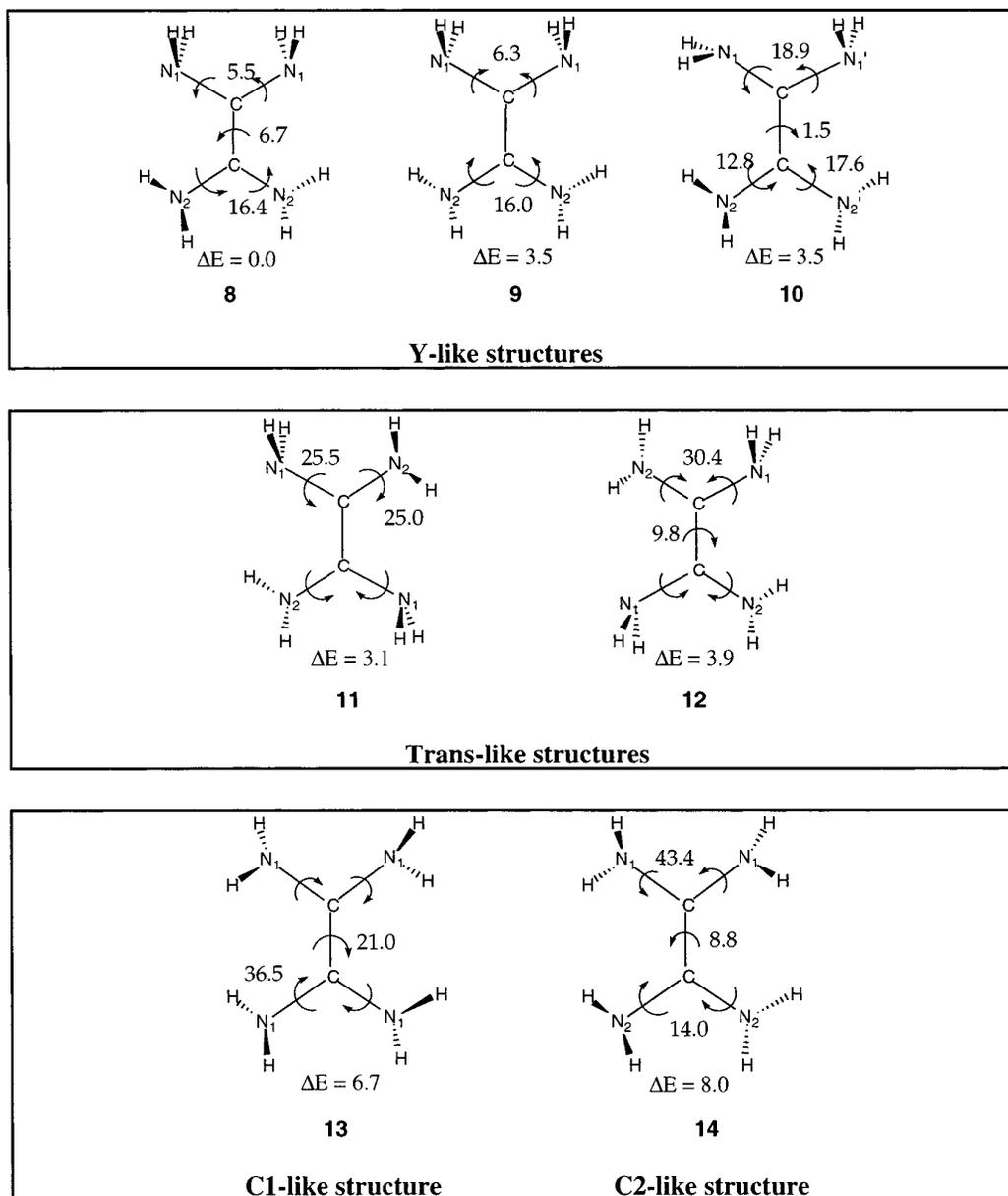


Figure 2. Optimized angles (in deg) and relative energies ( $\Delta E$ , in kcal/mol) of the minima **8**–**14** at the MP2 level.

angle (24.6° (exptl) vs 18.5° (theor.)). These differences may be attributed in part to the calculation level: since geometry optimizations have been performed at the HF level, the CC bond length and the  $\beta$  twist angle are expected to be too small. Indeed, in the unsubstituted structure **13**, correlation effects lengthen the CC bond by about 0.03 Å (from 1.328 to 1.354 Å, Tables 5 and 7) and increase the  $\beta$  value from 17.0° to 21.0° (Figures 1 and 2).

However, the minimum **13'** is found to be located about 0.6 kcal/mol above the absolute minimum. This energy difference is hardly significant at our calculation level (MP2/HF), and the stability ordering cannot be firmly predicted from our results since this energy difference is too small. In addition, packing effects should be larger than the difference of stability between the two minima. It is thus reasonable that the experimentally observed geometry corresponds to our secondary minimum. In addition, it may be noted that the coexistence of two minima close in energy could well explain the phase transitions observed upon heating the crystal. Structural determination at lower temperatures (less than 90 K) should be of great interest.

### Conclusion

Our study on TAE and TDAE shows that two factors (electronic and steric) are at work to understand the experimentally observed geometry in TDAE. In the unsubstituted molecule where the steric effects are the weakest, electronic effects dominate and a Y-shaped geometry is found to be the most stable. Other geometries deriving from the butadiene-like structures or from synchronous rotations of the amino groups are found to be higher in energy by 3–10 kcal/mol. When steric effects are taken into account in the eight-methylated system, they play an important role and only two minima are found. They are almost isoenergetic: the most stable structure can be viewed as deriving from an Y-shaped structure, whereas the second one resembles the minimum deriving from a conrotatory motion. The geometrical parameters

of the latest are in excellent agreement with the experimental data. Finally, the coexistence of two isoenergetic minima for TDAE may explain the observed phase transitions in this material.

### References and Notes

- (1) Bock, H.; Ruppert, K.; Näther, C.; Havlas, Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1180.
- (2) Gund, P. *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100.
- (3) Chance, J. M.; Kahr, B.; Buda, A. B.; Toscano, J. P.; Mislow, K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226.
- (4) Bock, H.; Borrmann, H.; Havlas, Z.; Oberhammer, H.; Ruppert, K.; Simon, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1678.
- (5) Bruckmann, J.; Krüger, C.; Borrmann, H.; Simon, A.; Bock, H. *Zeitschrift für Kristallographie* **1995**, *210*, 521.
- (6) Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2476.
- (7) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. J. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (8) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*, Revision E.1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.
- (9) In this study, we have restricted ourselves to geometries with six  $\pi$ -electrons (two from the C=C double bond and four from the two nitrogen lone pairs), except for the fully conjugated or deconjugated geometries (**3** and **4**, respectively). Test calculations on structures with one or three deconjugated lone pairs have shown they lie higher in energy.
- (10) Klein, J. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2733. Klein, J.; Medlik, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 275. Agranat, I.; Skancke, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 867. Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4177. Agranat, I.; Radhakrishnan, T. P.; Herndon, W. C.; Skancke, A. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 117. Gobbi, A.; MacDougall, P. J.; Frenking, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1001. Frenking, G.; Gobbi, A. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 335. Skancke, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5234.
- (11) Volatron, F.; Demachy, I. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 253.
- (12) Lehn, J. M. *Fort. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 311.
- (13) The absolute energy of **8'** is  $-610.340\ 29$  au at the HF level. The stabilization of **8'** with respect to **4'** is equal to  $-23.3$  kcal/mol.
- (14) The absolute energy of **8'** is  $-612.314\ 08$  au at the MP2/HF level.

## Troisième partie

# Composés tétracoordonnés des métaux de transition

# Introduction

## 1 Présentation du problème

Les ligands amino  $NR_2$  sont souvent utilisés en chimie inorganique. Deux caractéristiques sont intéressantes : ils peuvent agir comme un bouclier stérique pour empêcher des espèces insaturées de réagir (c'est une alternative au groupement tertio-butyle) mais ils peuvent également agir au plan électronique en comblant (au moins partiellement) les déficiences des espèces considérées. En effet la paire libre peut interagir avec des orbitales du métal central et ainsi compléter sa couche de valence. Pourtant, dans les décomptes électroniques classiques, ces effets  $\pi$  sont négligés alors qu'ils peuvent être importants. Par exemple, dans le cas du chlorure qui est un donneur double face,  $TiCl_4$  est une molécule stable alors que  $TiH_4$  n'a été isolé qu'en matrice de gaz rare (Ar ou Kr) à basse température (10-12K).<sup>114,115</sup> De plus, comme dans le cas du tétrakis(diméthylamino)éthylène ou des composés de l'aluminium  $Al(NR_2)_3$ , les interactions entre les paires libres sont vraisemblablement importantes. Cependant, dans la plupart des approches théoriques, les effets  $\pi$  sont considérés comme des perturbations des effets  $\sigma$ . Il est donc important de quantifier les différentes contributions des ligands amino : d'un côté la donation  $\pi$  dans les interactions avec les orbitales d du métal central, de l'autre l'influence de la répulsion des paires libres entre les différents ligands.

Comme dans les exemples précédents, il paraît donc judicieux de mieux analyser l'importance de ces effets d'un point de vue électronique bien sûr, mais aussi de comprendre les conséquences de ces interactions d'un point de vue géométrique. En effet, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la présence de groupes amino peut induire des modifications structurales importantes. Toutefois, dans la chimie de coordination, les variations structurales restent encore mal comprises même dans le cas de simples donneurs  $\sigma$ .

De façon générale, on peut se demander s'il existe une relation entre le décompte électronique et la géométrie d'un complexe de métal de transition. La méthode VSEPR permet de prédire la géométrie de la plupart des éléments du groupe principal.<sup>116</sup> Ces prédictions ont été confirmées dans le cadre de la théorie des Orbitales Moléculaires, en utilisant des diagrammes de Walsh, dans lesquels l'énergie électronique est calculée au cours d'une déformation géométrique.<sup>117,118</sup> Cependant, aucun de ces deux modes de raisonnement ne s'applique avec succès aux complexes des métaux de transition dans lesquels le coeur n'est plus sphérique. Certaines exceptions aux règles VSEPR peuvent être rationalisées en tenant explicitement de la polarisation des électrons de coeur.<sup>116</sup> Cependant, il est difficile de prévoir facilement l'importance de cette polarisation. Nous proposons donc ici un moyen simple de prédire la

géométrie préférentielle de certains complexes  $ML_4$  utilisant un décompte électronique et un diagramme de corrélation d'orbitales moléculaires (OM).

Les facteurs influençant la géométrie peuvent se séparer en deux grandes catégories : les contraintes imposées par les ligands (par exemple la gêne stérique) et les effets électroniques. Lorsque les ligands sont encombrants, les effets stériques entre ces ligands sont alors prépondérants et les composés  $ML_4$  adoptent une géométrie proche du tétraèdre (**Td**) quelque soit le métal central. Un exemple particulièrement illustratif de ce point est celui du complexe bis(N-alkylsalicylaldiminato)nickel (Schéma 1) qui a été caractérisé avec plusieurs substituants ( $R=Me, Et, nPr, iPr$  par exemple). Lorsque le groupement  $R$  est un méthyle peu encombrant, la gêne stérique est faible et la géométrie de ce complexe est pratiquement plane, résultat en accord avec le fait que l'atome de nickel est formellement  $d^8$  (*vide infra*). Cependant, lorsque  $R$  est un groupement très encombrant comme un tertio-butyle  $tBu$ , ce complexe devient tétraédrique.

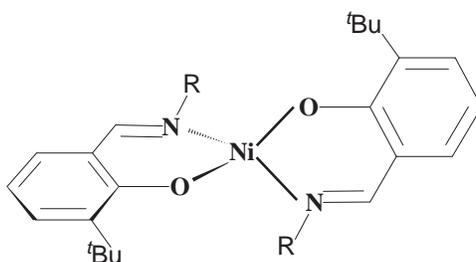


Schéma 1

De même, les ligands macrocycliques tels que les porphyrines imposent toujours une structure pratiquement plane autour de l'atome central. Au cours de ce travail, nous ne considérerons que des ligands dans lesquels la gêne stérique est négligeable. Ce sont alors les effets électroniques qui gouvernent la préférence géométrique du complexe.

L'analyse de ces effets va dépendre de la présence ou non de ligands possédant des orbitales de symétrie  $\pi$ . Dans un premier temps, seuls les effets électroniques  $\sigma$  seront pris en compte lors de l'étude des complexes  $MH_4$ . L'étude des effets  $\pi$  sera faite en deux temps : tout d'abord en considérant les complexes tétrachlorés  $MCl_4$ , dans lesquels les chlores induisent un « champ »  $\pi$  cylindrique qui ne modifie pas la symétrie de la molécule. Dans un deuxième temps, nous analyserons les composés amino  $M(NH_2)_4$  dans lesquels les ligands monofaces  $NH_2$  induisent une forte modification de la symétrie, et donc de la structure électronique, comme cela a été observé pour le complexe  $Mo(NMe_2)_4$ .

## 2 Notre hypothèse

Expérimentalement, la plupart des composés  $ML_4$  présentent une géométrie proche d'une structure tétraédrique (Td) ou plan-carrée (PC). Nous limiterons notre étude à ces deux géométries limites ainsi qu'à l'interconversion entre les deux suivant un chemin  $D_{2d}$ . Au cours

de cette déformation,  $\theta$  varie de  $109,5^\circ$  (dans le tétraèdre) à  $180^\circ$  dans la structure plan-carrée (Schéma 2).

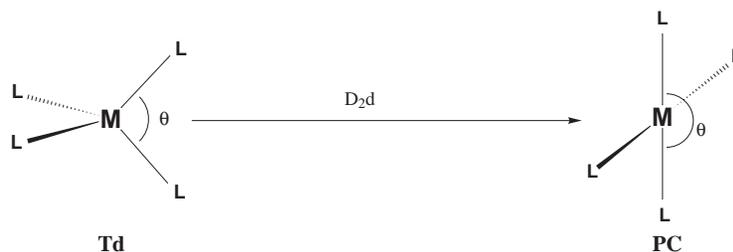
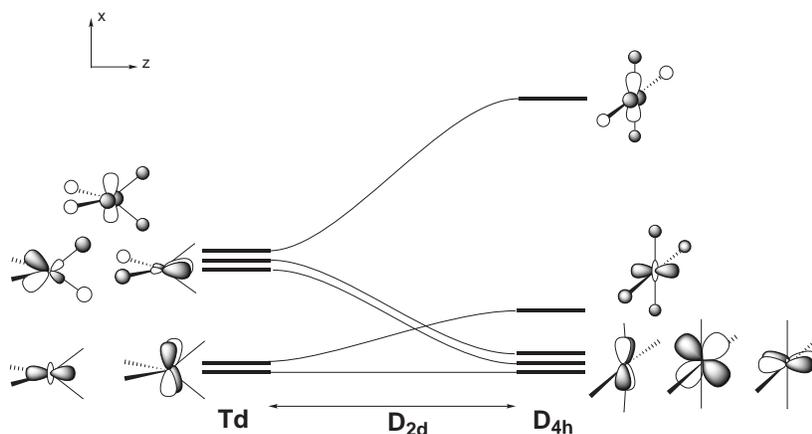


Schéma 2

Dans le cas de ligands donateurs  $\sigma$  uniquement, les effets électroniques dépendent de deux facteurs : le premier correspond à la préférence géométrique des OM liantes occupées qui décrivent les liaisons métal-ligand (ce terme correspond, dans la théorie VSEPR, à la répulsion entre les électrons des liaisons) et le second est la stabilité du bloc d. Le diagramme de corrélation qualitatif des orbitales du bloc d entre ces deux géométries est donné ci dessous<sup>119</sup> :



Dans la géométrie tétraédrique, le bloc d est constitué de deux orbitales non liantes ( $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$  de symétrie E) et de trois OM dégénérées ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) de symétrie  $T_2$  légèrement antiliantes. Lorsque l'on passe à une géométrie  $D_{4h}$ , l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est déstabilisée et devient fortement antiliante car les orbitales 1s des atomes d'hydrogène se trouvent alors dans l'axe de ces lobes. À l'inverse, les orbitales ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) deviennent non liantes, car les atomes d'hydrogène passent dans leurs plans nodaux. L'orbitale  $d_{xy}$  reste non liante car les ligands sont toujours dans ses plans nodaux, et l'orbitale  $d_{z^2}$  devient légèrement antiliante. On considérera par la suite que ces quatre orbitales sont quasiment dégénérées dans la structure  $D_{4h}$ .

L'énergie totale du bloc d est la somme des termes monoélectroniques (correspondant aux énergies des orbitales) et des termes biélectroniques d'interaction coulombienne et d'échange.

Lorsque l'on ne tient compte que des termes monoélectronique et que l'on considère des composés à champ fort, les deux géométries tétraédrique et plan-carrée sont équivalentes pour des complexes possédant moins de quatre électrons d. Pour des complexes qui possèdent entre

cinq et huit électrons  $d$ , la géométrie **PC** est favorisée par rapport au tétraèdre et pour des complexes à neuf ou dix électrons, la géométrie **Td** est préférée. Cependant, les orbitales antiliantes de la géométrie tétraédrique proviennent d'interaction à trois orbitales et sont donc en fait seulement légèrement antiliantes. Ainsi, pour des complexes possédant au plus huit électrons  $d$  (soit moins de 16 électrons de valence au total), les termes monoélectroniques varient peu lors de la déformation **Td**  $\rightarrow$  **PC**.

Il n'en est pas de même pour termes biélectroniques. En effet, ceux-ci dépendent de la forme des orbitales, en particulier de leur extension spatiale. Par exemple, l'énergie d'échange est maximale lorsque les orbitales dégénérées sont occupées de la même façon. Pour les métaux de transition, en particulier pour la première série, les orbitales  $d$  sont beaucoup plus contractées que les orbitales  $s$  et  $p$  des éléments du groupe principal, ce qui se traduit par une énergie d'échange importante ( $K_{dd}$  vaut typiquement  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>120,121</sup> L'échec de la méthode VSEPR est principalement dû au fait qu'elle néglige ces termes particulièrement importants pour les métaux de la première série de transition.

Notre hypothèse consiste à dire que, contrairement à ce qui est observé pour les composés du groupe principal, ce sont les termes biélectroniques qui gouvernent la préférence géométrique du bloc  $d$ , et que les termes monoélectroniques sont secondaires pour les complexes possédant moins de 16 électrons de valence. De plus, pour ces complexes, l'extension spatiale de chaque orbitale est peu modifiée lorsque l'on passe de la structure **Td** à la structure **PC** car elles sont majoritairement développée sur les OA  $d$  du métal. Ainsi, le terme de répulsion coulombienne est peu modifié entre ces deux structures. A l'opposé, le terme d'échange évolue de façon plus notable car le nombre d'orbitales non liantes, c'est-à-dire le nombre d'orbitales qui ont toutes la même extension spatiale, varie suivant la géométrie considérée. Par conséquent, bien qu'il faille considérer l'ensemble des termes biélectroniques, l'analyse du seul terme d'échange sera souvent suffisante. Cette énergie d'échange est maximale lorsque les orbitales dégénérées sont occupées de la même façon. Ainsi, dans le cas de la géométrie tétraédrique, l'énergie d'échange sera optimale pour un complexe  $d^0$ ,  $d^2$  (HS),  $d^5$  (HS) (1 électron par orbitale),  $d^4$  BS,  $d^{10}$  et  $d^7$ . La géométrie plan-carrée sera favorisée pour les complexes  $d^0$ ,  $d^4$  (HS),  $d^5$  (HS),  $d^8$  (BS) et  $d^{10}$ .

Parmi tous les décomptes possibles, nous avons restreint notre étude aux plus caractéristiques. Le complexe  $TiH_4$  sera pris comme modèle des composés  $MX_4 d^0$  bien connus expérimentalement,<sup>122</sup> et dans lesquels le bloc  $d$ , vacant, ne joue aucun rôle. Les complexes dans lesquels deux orbitales du bloc  $d$  sont occupées soit par un électron pour les complexes  $d^2$  triplet, soit par deux électrons pour les complexes  $d^4$  singulet seront modélisés par  $CrH_4$  HS et  $FeH_4$  BS respectivement. Dans les complexes  $d^4$  quintuplet et  $d^8$  singulet, on peuple quatre orbitales de façon équivalente soit par un électron (pour le complexe  $FeH_4$  HS), soit par deux électrons (pour  $ZnH_4$  BS). Enfin, les complexes  $d^5$  seront modélisés par le complexe  $CoH_4$  HS dans lequel on place un électron dans chacune des orbitales du bloc  $d$ .

# Chapitre 1

## Composés non substitués $MH_4$

L'interconversion **Td**  $\rightarrow$  **PC** ne représente qu'une petite partie sur la surface de potentiel, et il est important de réaliser au préalable une exploration qualitative plus large de cette surface. Cependant, ces systèmes sont généralement insaturés et demandent donc un traitement multiréférences. Ces calculs sont longs et il est préférable de réaliser une étude préliminaire à un niveau de calcul plus simple mais qualitativement correct, qui permettra une recherche et une caractérisation aisée des extrema de la surface. L'expérience acquise ces dernières années a montré que la fonctionnelle B3LYP<sup>35,38,39</sup> donne des résultats qualitatifs (et souvent quantitatifs) en bon accord avec l'expérience et les méthodes multiréférences corrélées.<sup>123</sup>

Ainsi, dans un premier temps nous avons réalisé une étude qualitative au niveau B3LYP de la surface de potentiel pour les complexes sélectionnés, en partant de structures modèles **Td** et **PC** et en cherchant les extrema qui leur sont connectés à l'aide d'analyse de fréquences. Cette première étude permet de préciser la nature des contributions énergétiques mises en jeu. Dans une deuxième partie, nous avons calculé les géométries et les énergies des principales structures obtenues au niveau B3LYP à l'aide de méthodes multiréférences corrélées (MRACPF).

Dans ces deux parties nous avons utilisé la même base; pour l'atome de métal, la base de Wachters<sup>124</sup> complétée par deux orbitales p diffuses,<sup>†</sup> une fonction d diffuse,<sup>125</sup> et une fonction de polarisation f.<sup>126</sup> Cela amène à une base (14s11p6d3f) contractée en [8s6p4d1f], notée W+f par la suite. Pour les atomes d'hydrogène, nous avons utilisé la base (4s)/[2s] de Dunning,<sup>127</sup> complétée par une fonction de polarisation p (coefficient  $\zeta_p = 1.20$ ) et trois fonctions diffuses: une s ( $\zeta_s = 0.071$ ) et deux p ( $\zeta_p = 0.40$  et  $0.13$ ) optimisées par Maître et coll.<sup>128</sup> L'association de ces deux bases sera noté TZP par la suite.

### 1.1 Etude préliminaire

#### 1.1.1 $TiH_4$

Les résultats pour les deux conformations **Td** et **PC** sont reportés dans la table 1.1. Ces deux structures étant très symétriques, toutes les distances sont égales et une seule valeur

---

<sup>†</sup> Nous avons utilisé les coefficients optimisés par Wachters<sup>124</sup> pour des états excités, multipliés par 1,5 comme le recommande Wachters, pour compenser le fait que les orbitales des états excités sont trop diffuses.

est reportée dans la table. L'angle  $\widehat{HTiH}$  correspond à l'angle  $\theta$  du schéma 2 c'est-à-dire à l'angle entre deux liaisons  $TiH$  en position « trans ».

Structure	$\Delta E$	$d_{TiH}$	$\widehat{HTiH}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,698	109,5	min
<b>PC</b>	65,9	1,766	180,0	SP4
<b>C<sub>4v</sub></b>	24,1	1,680	123,0	min

Table 1.1 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), *distances TiH* (en Å), *angles HTiH* (en °) et *nature des structures modèles au niveau B3LYP/TZP*. (a) *Energie Absolue*: -851.756230 u.a.

Dans la structure tétraédrique, la distance  $TiH$  vaut 1,698 Å, en bon accord avec les nombreuses études précédentes (TiH=1,67 Å-1,71 Å).<sup>129-134</sup> Les valeurs les plus récentes ont été obtenues par Schaefer et coll.<sup>131</sup> avec une base analogue à la nôtre au niveau HF (1,697 Å), CISD (1,706 Å) et CCSD (1,710 Å) et Webb et coll. au niveau CASSCF (1,70 Å).<sup>134</sup> Musaev et coll. ont réalisé l'étude de la conversion **Td** → **PC** au niveau HF, en utilisant la base de Wachters augmentée par une orbitale p seulement.<sup>130</sup> Nos résultats sont en bon accord avec les distances  $TiH$  calculées à ce niveau : 1,698 Å au lieu de 1,693 Å pour la structure **Td** et 1,766 Å au lieu de 1,754 Å dans la géométrie **D<sub>4h</sub>**. La valeur de la barrière est cependant inférieure à celle obtenue en B3LYP : 46,0 kcal·mol<sup>-1</sup> au lieu de 65,9 kcal·mol<sup>-1</sup>. Cette différence provient vraisemblablement du niveau de calcul.

La structure tétraédrique correspond au minimum en accord avec les prédictions de la théorie VSEPR puisque le bloc d étant vacant, la géométrie est *a priori* imposée par les répulsions entre les paires de liaisons.<sup>116</sup>

Les structures expérimentalement observées pour les composés  $d^0$   $ML_5$  et  $ML_6$  montrent que l'origine de cet accord n'est pas si simple. En effet, de nombreux composés  $d^0$  présentent une géométrie alternative à celle prédite directement par la théorie VSEPR. Par exemple, plusieurs complexes  $d^0$   $ML_6$  ont une géométrie proche d'un biprisme de symétrie  $D_{3h}$  ou  $C_{3v}$  et non octaédrique comme cela est prévu par cette théorie.<sup>135,136</sup> De même, certains complexes  $d^0$   $ML_5$  adoptent une structure proche d'une pyramide à base carrée ( $C_{4v}$ ) et non la bipyramide trigonale (BPT,  $D_{3h}$ ).<sup>137</sup> Ces distorsions ont été rationalisées<sup>135,138,139</sup> par le fait que, dans les structures modèles prédites par ces règles, plusieurs liaisons métal-ligand ne font intervenir que des orbitales p sur le métal alors qu'il existe des orbitales d non liantes (par symétrie). Ainsi, dans l'octaèdre, parmi les six liaisons, trois se développent exclusivement sur les OA p du métal, une sur l'orbitale 4s et enfin deux seulement font intervenir les orbitales 3d (Figure 1.1 à gauche). Or, pour les métaux de transition, en particulier pour ceux de la première série, les orbitales 4p sont beaucoup plus hautes en énergie que les orbitales 3d et conduisent donc à des liaisons métal-ligand beaucoup plus faibles. Dans la structure de symétrie **D<sub>3h</sub>** en revanche, cinq liaisons sur six font intervenir les orbitales 4s et 3d (Figure 1.1 à droite).

Ce raisonnement permet de comprendre pourquoi la structure plan-carrée est moins stable (65,9 kcal·mol<sup>-1</sup>) que la structure tétraédrique. En effet, dans la structure **Td**, les liaisons font

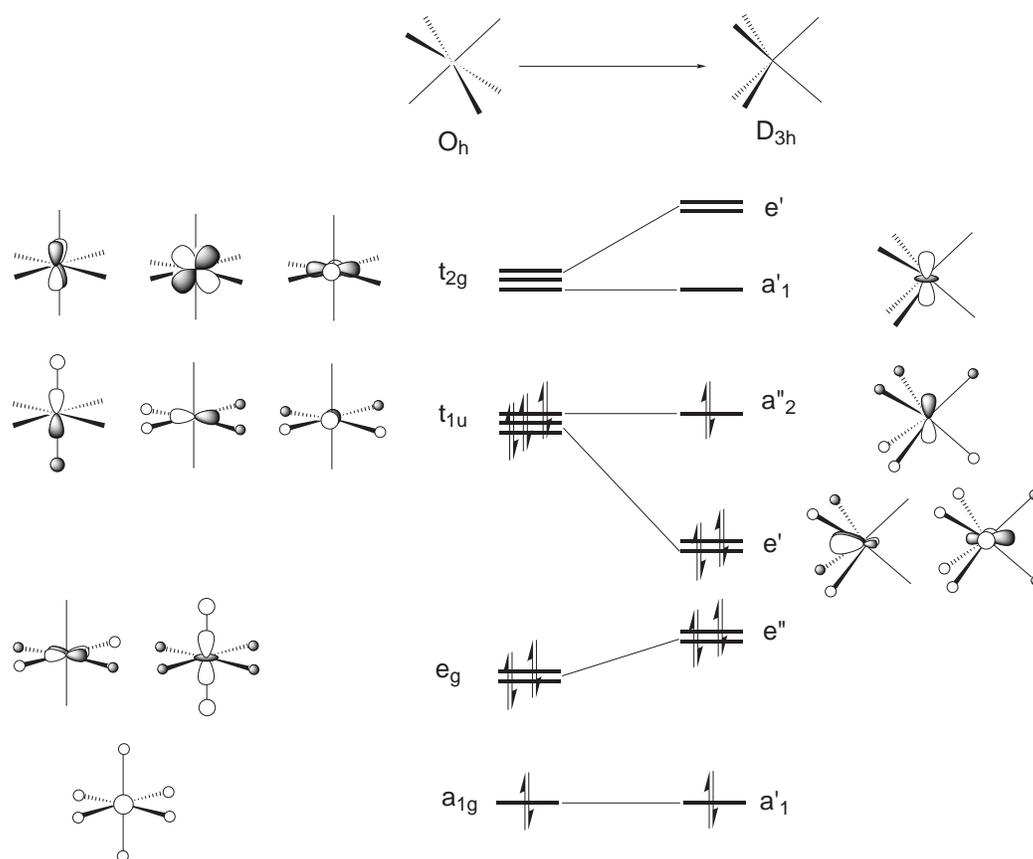


Figure 1.1 – Diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe  $ML_6$  dans une géométrie  $O_h$  et  $D_{3h}$ .

intervenir trois orbitales d et l'orbitale 4s : aucune déformation n'est stabilisante. A l'inverse, dans la structure plan-carrée, deux liaisons se développent exclusivement sur les orbitales 4p du métal (Figure 1.2 à droite) . Cette structure est donc beaucoup moins stable ( $65,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que le minimum tétraédrique ; elle possède de plus quatre fréquences imaginaires. Deux fréquences dégénérées ( $1262,0i \text{ cm}^{-1}$ ) correspondent à des « respirations » des liaisons TiH. Parmi les deux autres mouvements, le premier correspond à une déformation menant de la structure **PC** à la structure **Td** plus stable (fréquence à  $2513,4i \text{ cm}^{-1}$ ) et le deuxième ( $1576,7i \text{ cm}^{-1}$ ) est associée à une déformation vers une structure pyramidale de symétrie  $C_{4v}$ , représentée sur le schéma 1.1. Les résultats obtenus pour cette géométrie sont reportés dans la dernière ligne de la table 1.1 ; l'angle  $\widehat{HTiH}$  ( $123,0^\circ$ ) correspond à l'angle  $\theta$  indiqué sur le schéma 1.2.

Cette structure  $C_{4v}$  est un minimum secondaire situé  $24,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus de la structure tétraédrique. L'analyse du diagramme de Walsh (Figure 1.3) pour la déformation **PC**  $\rightarrow$   $C_{4v}$  permet de comprendre l'origine de la stabilité de cette structure. Ce diagramme est en effet très similaire à celui obtenu pour la déformation **PC**  $\rightarrow$  **Td** (Figure 1.2).

Dans tous les cas, les atomes d'hydrogène sont dans les plans nodaux de l'orbitale  $d_{xy}$  qui

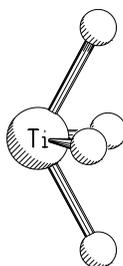
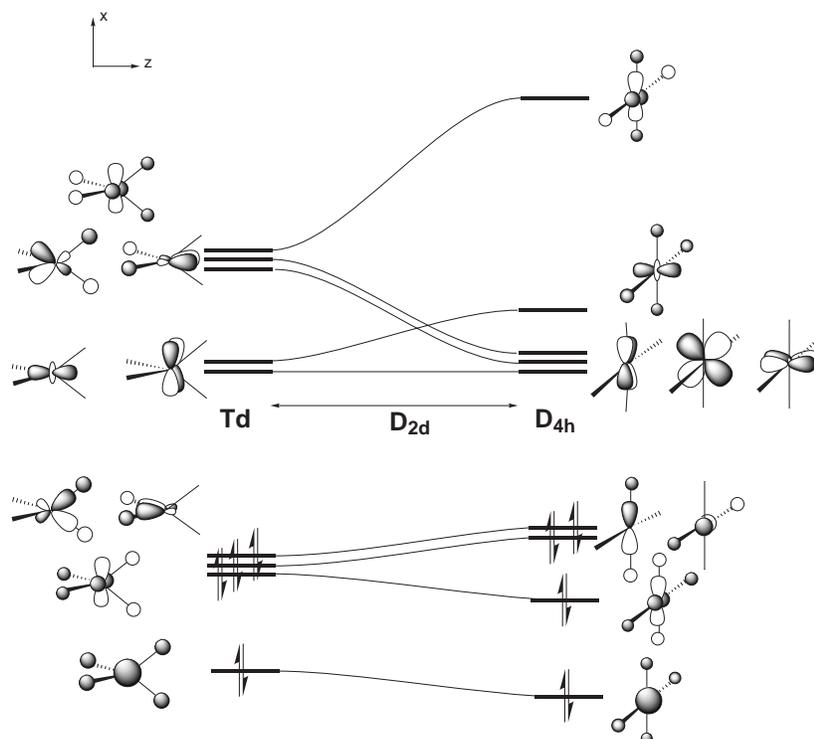


Schéma 1.1

Figure 1.2 – Diagramme de Walsh pour la déformation  $Td \rightarrow D_{4h}$ .

est non liante. Pour ces deux chemins, deux liaisons acquièrent un caractère  $d$  ce qui stabilise les orbitales de liaison et déstabilise les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Les atomes d'hydrogène sortent de la direction des lobes de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  ce qui se traduit par une déstabilisation de l'orbitale liante et une stabilisation de l'orbitale antiliante. L'orbitale  $d_{z^2}$  est stabilisée dans les deux cas car les hydrogènes passent dans le cône nodal lorsque l'angle  $HTiH$  vaut  $109,5^\circ$ . Dans cette situation, si tous les angles  $HTiH$  sont égaux, cela conduit à une structure  $Td$ , sinon l'angle  $\theta'$  entre deux liaisons adjacentes vaut  $70,5^\circ$  (structure  $C_{4v}$ , on a toujours  $\theta = 109,5^\circ$ ) (Schéma 1.2).

Les liaisons  $TiH$  sont donc presque aussi fortes dans ces deux structures ; cependant, les

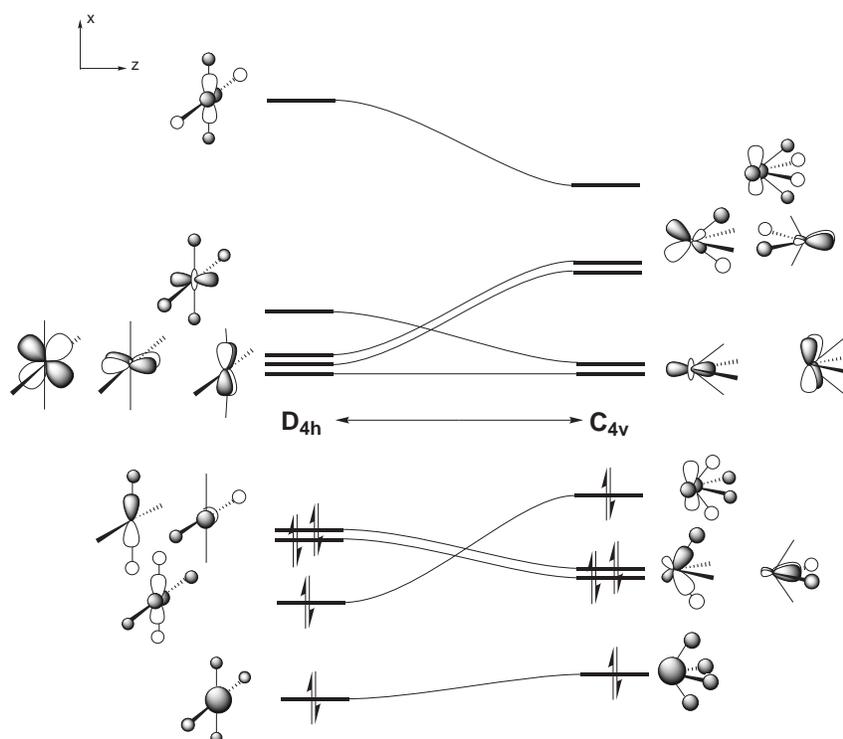
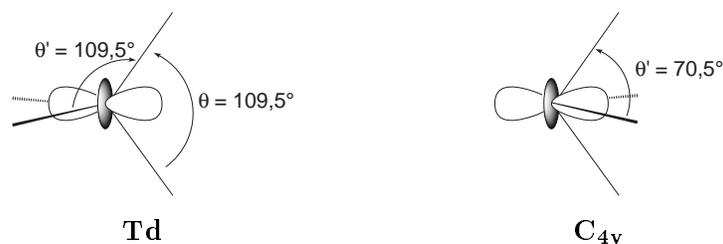
Figure 1.3 – Diagramme de Walsh pour la déformation  $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$ .

Schéma 1.2

répulsions entre, d'une part les atomes d'hydrogène entre eux, et d'autre part les paires de liaison entre elles sont plus fortes dans la structure  $C_{4v}$  qui est donc moins stable que la géométrie  $Td$ . Ces évolutions très similaires des orbitales indiquent que la structure  $C_{4v}$  sera toujours une structure alternative à la structure  $Td$ .

L'existence de cette structure  $C_{4v}$  montre les limites des règles VSEPR appliquées aux complexes des métaux de transition. La principale différence entre  $CH_4$  et  $TiH_4$  peut se rationaliser à l'aide d'une analyse de type Valence-Bond. En effet, Landis et coll.<sup>140-143</sup> ont montré que l'on peut comprendre les principales structures des complexes en terme d'hybridation  $sd^n$ . Pour  $TiH_4$ , les liaisons  $TiH$  font intervenir des hybrides  $sd^3$  sur le métal, analogues aux hybrides  $sp^3$  dans  $CH_4$ , et les orbitales  $1s$  des atomes d'hydrogène. Cependant, contrairement aux orbitales  $p$ , les orbitales  $d$  possèdent deux plans nodaux ; il y a donc deux angles

préférentiels entre deux hybrides  $sd^n$  (Schéma 1.3).

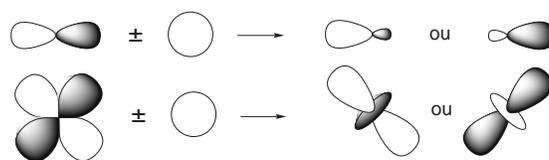
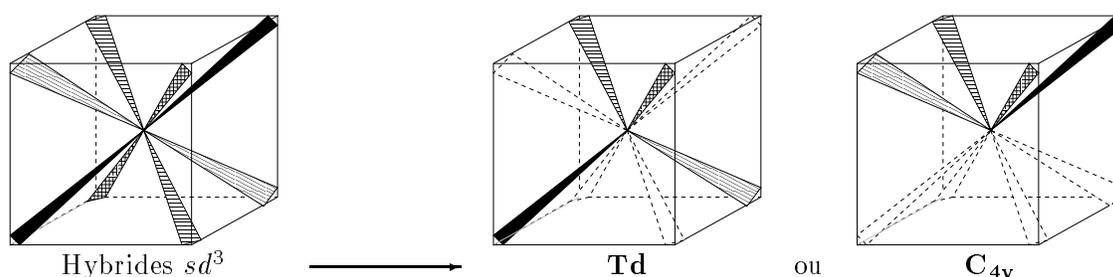


Schéma 1.3

Ces angles ont été déterminés par Landis et coll.<sup>140,143</sup> à l'aide d'une analyse de la « force de l'orbitale hybride », proposée initialement par Pauling, qui consiste à trouver l'angle pour lequel deux hybrides ont un recouvrement nul. Pour des hybrides  $sd^3$ , on retrouve les angles précédents correspondant au tétraèdre ( $\theta = \theta' = 109,5^\circ$ ) et à la structure pyramidale ( $\theta' = 70,5^\circ$ ) :



En conclusion, le complexe  $TiH_4$  présente deux minima : une structure **Td** en accord avec la théorie VSEPR et une structure **C<sub>4v</sub>** plus haute en énergie.

### 1.1.2 $CrH_4$ HS et $FeH_4$ BS

Pour les deux complexes  $CrH_4$  et  $FeH_4$ , il existe un état de spin dans lequel deux orbitales du bloc d sont occupées. Pour  $CrH_4$  dans son état triplet deux OM sont simplement occupées, et deux OM sont doublement occupées pour le complexes du fer singulet. Les résultats obtenus pour les différentes structures des complexes  $CrH_4$  HS et  $FeH_4$  BS sont reportés dans la table 1.2.

Avant d'analyser ces résultats, il convient de préciser la structure électronique de ces complexes dans les deux géométries tétraédrique et plan-carrée. Tout d'abord, nous nous restreignons ici aux états singulet à couche fermée pour le complexe du fer  $FeH_4$  : les résultats présentés dans la table 1.2 ont été obtenus au niveau Restricted B3LYP/TZP ; ceux pour le complexe  $CrH_4$  triplet au niveau Restricted Open-shell B3LYP/TZP. Une étude plus complète (calculs multiréférences) des complexes  $CrH_4$  triplet et  $FeH_4$  singulet dans la géométrie plan-carrée est présentée dans l'annexe C (p. 114).

Dans la géométrie tétraédrique, il n'y a aucun doute sur la configuration la plus stable puisque seules les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$  sont non-liantes. Cela conduit donc à un état fondamental  $(xy)(z^2)$  pour  $CrH_4$  et  $(xy)^2(z^2)^2$  pour  $FeH_4$ . Cependant, lors de la déformation **Td** →

<b>CrH<sub>4</sub> HS</b>				
Structure	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,584	109,5	min
<b>PC</b>	70,4	1,674	180,0	SP2
<b>C4v</b>	14,2	1,561	119,2	SP2

<b>FeH<sub>4</sub> BS</b>				
Structure	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(b)</sup>	1,486	109,5	min
<b>PC</b>	84,5	1,607	180,0	TS
<b>C4v</b>	1,1	1,459	107,9	SP2

Table 1.2 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), distances  $MH$  (en Å), angles  $HMH$  (en °) et nature des structures modèles au niveau B3LYP/TZP. (a) Energie Absolue : -1046,73626 u.a. (b) Energie Absolue : -1265,94626 u.a.

**PC** (Figure 1.2), l'orbitale  $d_{z^2}$  devient légèrement antiliante, alors que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  deviennent non liantes. Ainsi, dans la structure plan-carrée, il y a plusieurs états d'énergie proche suivant la répartition des électrons dans ces quatre orbitales. Dans le cas du chrome, les différentes configurations pour un état triplet sont :  $(xy)(z^2)$ ,  $(xz)(yz)$ ,  $(xz)(xy)$ ,  $(yz)(xy)$ ,  $(xz)(z^2)$  et  $(yz)(z^2)$ . Seules les deux premières configurations correspondent à un état électronique monoréférence. Les quatre dernières configurations correspondent à des états de symétrie E et nécessitent donc un traitement multiréférences; elles ne seront pas considérées ici.<sup>†</sup> De même, pour  $FeH_4$ , seuls les résultats pour les configurations  $(xy)^2(z^2)^2$  et  $(xz)^2(yz)^2$  seront discutés.

Au niveau B3LYP, l'état le plus stable correspond à la configuration  $(xz)(yz)$  pour  $CrH_4$  et  $(xz)^2(yz)^2$  pour  $FeH_4$ ; les résultats des tables précédentes correspondent à ces états. Cette stabilité relative provient de deux facteurs : tout d'abord, le terme d'échange est plus fort dans cette configuration car les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dégénérées et ont donc un même développement spatial. L'échange entre les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$  fait intervenir une orbitale non liante et une orbitale légèrement antiliante qui a donc une extension spatiale différente. De plus, les termes monoélectroniques défavorisent l'état  $(xy)(z^2)$  car l'orbitale  $d_{z^2}$  est légèrement antiliante. Un calcul au niveau ROB3LYP pour les états  $(xy)(z^2)$  et  $(xy)^2(z^2)^2$  montre effectivement qu'ils sont situés 23,4 kcal·mol<sup>-1</sup> et 22,9 kcal·mol<sup>-1</sup> au-dessus de l'état fondamental pour  $CrH_4$  et  $FeH_4$  respectivement. A titre de comparaison, l'évolution de l'énergie des états  $(xy)(z^2)$  et  $(xz)(yz)$  est reportée dans la figure 1.4 pour le complexe  $CrH_4$  au cours de la déformation **Td** → **PC**.

Pour ces deux composés, on retrouve une nette préférence pour la structure tétraédrique, analogue à celle trouvée pour le complexe  $TiH_4$ . Pour ces deux complexes, seule la structure tétraédrique est un minimum. Les distances  $MH$  calculées sont en bon accord avec les valeurs

<sup>†</sup> voir l'annexe C pour plus de détails.

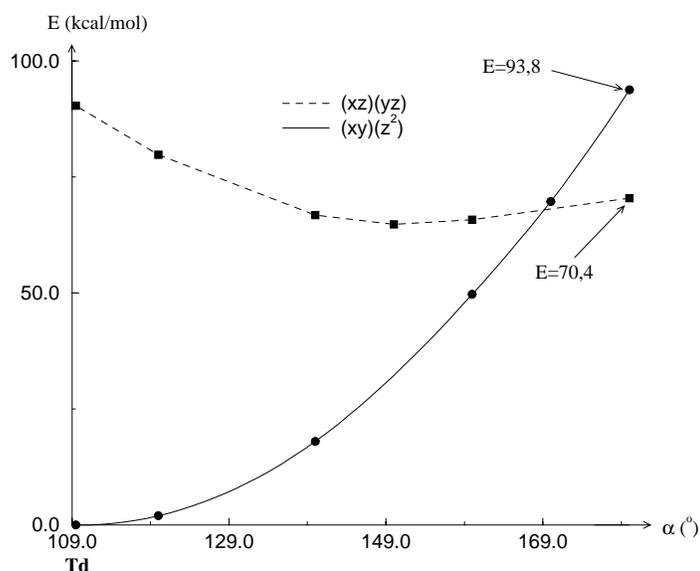


Figure 1.4 – Energie de  $CrH_4$  pour les configurations  $(xy)(z^2)$  et  $(xz)(yz)$  lors de la déformation  $Td$  vers  $PC$  au niveau  $ROB3LYP/TZP$ .

obtenues par Hood et coll. au niveau HF en utilisant une base triple  $\zeta$  sans orbitales f: 1,588 Å au lieu de 1,584 Å pour  $CrH_4$  et 1,494 Å au lieu de 1,486 Å pour  $FeH_4$  singulet.<sup>129</sup> Pour ces deux complexes, l'énergie de la structure  $C_{4v}$  est proche de celle du tétraèdre bien que ces structures pyramidales ne soient pas des minima. Cependant, dans le cas de  $FeH_4$ , la structure  $C_{4v}$  est quasiment isoénergétique avec la structure  $Td$  alors qu'elle est située 14,2 kcal·mol<sup>-1</sup> au-dessus du tétraèdre pour le complexe  $CrH_4$ . Cette différence peut s'interpréter en analysant les fréquences imaginaires des structures pyramidales. En effet, pour ces deux complexes, elles conduisent à des structures distordues qui sont des complexes du dihydrogène moléculaire:  $CrH_2(H_2)$  et  $FeH_2(H_2)$ . Les composés obtenus sont représentés ci dessous (Schéma 1.4) et leurs caractéristiques sont reportées dans la table 1.3.

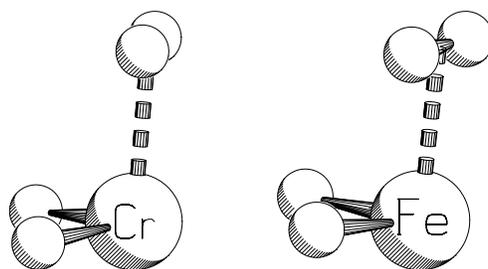


Schéma 1.4

La distance HH pour la molécule de dihydrogène complexée est plus longue que dans la molécule libre (0,745 Å au niveau B3LYP/TZP, et 0,74 Å en phase gazeuse) ce qui montre une rétrodonation notable du métal vers l'orbitale antiliante de  $H_2$ . De plus, ces distances sont en bon accord avec les valeurs expérimentales déterminées par diffraction de neutron comprises

Complexe	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	$d_{M(H_2)}$	$d_{H_2}$	Nature
$CrH_2(H_2)$	5,1 <sup>(a)</sup>	1,616	114,1	1,632	0,862	min
$FeH_2(H_2)$	-10,1 <sup>(b)</sup>	1,507	102,0	1,545	0,839	min

Table 1.3 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $kcal \cdot mol^{-1}$  par rapport à la structure **Td**), distances  $MH$  (en Å), angles  $HMH$  (en °) pour  $MH_2$ , distance  $HH$  dans  $H_2$  ( $d_{H_2}$ , en Å) et nature des complexes moléculaires au niveau B3LYP. (a) Energie Absolue : -1046,72820 u.a. (b) Energie Absolue : -1265,96242 u.a.

typiquement entre 0,8 et 1,0 Å,<sup>144</sup> et les valeurs théoriques.<sup>145</sup>

Des composés moléculaires ont été proposés par Xiao et coll. dans cas du chrome,<sup>146</sup> et par Chertihin et coll. pour le composé du fer,<sup>147</sup> pour expliquer l'origine des certaines bandes IR. Xiao et coll. ont envisagé  $CrH_2(H_2)$  comme précurseur de  $CrH_3$  en matrice de Krypton ou d'Argon a 12K. Une des structures qu'ils proposent est proche de celle obtenue par Schaefer et coll. au niveau CISD avec un base similaire à la nôtre.<sup>148</sup> Cependant, cette structure ne correspond pas à notre minimum, et elle est située environ 13  $kcal \cdot mol^{-1}$  au-dessus du minimum **Td** trouvé par Schaefer. En utilisant ces résultats, nous avons retrouvé une structure analogue à celle de Schaefer au niveau B3LYP/TZP, représentée sur le schéma 1.5, dans laquelle la molécule de dihydrogène est en position «side-on». Ce deuxième complexe moléculaire est cependant situé 21,0  $kcal \cdot mol^{-1}$  au-dessus du précédent.

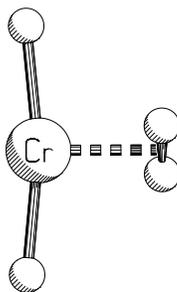


Schéma 1.5

Les caractéristiques de ces deux complexes moléculaires et de celui obtenu par Schaefer et coll. sont reportées dans la table 1.4. Le complexe «side-on» est très proche de celui obtenu par Schaefer et coll. : la distance  $MH$  vaut 1,696 Å au lieu de 1,711 Å et l'angle  $HMH$  vaut 169,1° au lieu de 169,5°. En revanche, la molécule de dihydrogène est plus liée au niveau B3LYP, ce qui se traduit par une distance  $Cr(H_2)$  plus courte (1,672 Å au lieu de 1,831 Å) et par une molécule  $H_2$  plus étirée (0,832 Å au lieu de 0,775 Å). Ce léger désaccord provient sans aucun doute des méthodes de calculs différentes.

Bien que la structure moléculaire soit un minimum pour les deux complexes, dans le cas du chrome, elle est située plus haut en énergie que le minimum tétraédrique, alors que c'est l'inverse pour le complexe du fer. Le fait que le complexe moléculaire soit le minimum

Structure	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	$d_{M(H_2)}$	$d_{H_2}$
$CrH_2(H_2)$	5,1	1,616	114,1	1,632	0,862
$CrH_2(H_2)$ «side-on»	21,0	1,696	169,1	1,672	0,832
<i>Schaefer</i>	13	1,711	169,5	1,831	0,775

Table 1.4 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en  $kcal \cdot mol^{-1}$  par rapport à **Td**), *distances MH* (en Å), *angles HMH* (en °) pour  $MH_2$  et *distance HH* dans  $H_2$  ( $d_{H_2}$ , en Å) des complexes moléculaires  $CrH_2(H_2)$ .

global pour le système  $Fe \cdot H_4$  peut s'expliquer par le fait que dans cette structure, le fer est formellement au degré d'oxydation  $+II$  alors qu'il serait oxydé au degré  $+IV$  dans le complexe  $FeH_4$ , ce qui est très inhabituel pour le fer.

Dans les deux cas, la différence d'énergie entre le complexe moléculaire et la structure  $C_{4v}$  est d'environ  $10 kcal \cdot mol^{-1}$ . Ainsi, la stabilité de cette structure pyramidale pour  $FeH_4$  reflète la grande stabilité de  $FeH_2(H_2)$ .

### 1.1.3 $FeH_4$ HS et $ZnH_4$ BS

Pour les complexes  $FeH_4$  quintuplet et  $ZnH_4$  singulet, quatre orbitales du bloc d sont simplement ou doublement occupées. Dans le cadre de notre hypothèse, l'échange est maximum dans une géométrie plan-carrée (Figure 1.2) : on s'attend donc à ce que cette structure soit privilégiée. Les résultats obtenus pour ces deux complexes sont reportés dans la table 1.5.

Comme dans le cas des complexes précédents, il est important de préciser la structure électronique de ces composés pour les différentes géométries. En plan-carré, la configuration électronique la plus stable consiste à occuper chacune des quatre orbitales pratiquement dégénérées  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$  par un ou deux électrons. En revanche, dans le cas d'une géométrie tétraédrique, il faut placer deux (ou quatre pour  $ZnH_4$ ) électrons dans les trois orbitales antiliantes dégénérées, ce qui conduit à des états multiréférence comme pour les complexes  $CrH_4$  triplet et  $FeH_4$  singulet. Cependant, la situation est différente pour les composés  $FeH_4$  quintuplet et  $ZnH_4$  singulet. Tout d'abord, dans les cas des complexes  $CrH_4$  et  $FeH_4$ , les différents états faisaient intervenir les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , dégénérées sur tout le chemin  $D_{2d}$ , et nécessitaient donc un traitement multiréférence pour tout le chemin. Il n'en est pas de même pour les complexes  $FeH_4$  HS et  $ZnH_4$  BS car, au cours de la déformation  $Td \rightarrow PC$ , la symétrie globale de la molécule est seulement  $D_{2d}$ . Par conséquent, les orbitales de symétrie  $T_2$  se scindent en deux groupes :  $(xz, yz)$  de symétrie  $E$  et  $x^2 - y^2$  de symétrie  $B_2$ . Or, lorsque l'on considère une géométrie intermédiaire, l'état fondamental multiréférence dans la géométrie **Td** est finalement décrit correctement par une seule configuration  $((xy)^2(z^2)^2(xz)^2(yz)^2)$  pour  $ZnH_4$ , par exemple) lorsqu'on s'approche de la géométrie plan-carré. Ainsi, l'allure de la courbe obtenue par un calcul DFT est correcte.

De plus, dans le cas du complexe  $FeH_4$  quintuplet en géométrie **Td**, les configurations envisageables sont  $(xy)(z^2)(xz)(yz)$ ,  $(xy)(z^2)(xz)(x^2 - y^2)$  et  $(xy)(z^2)(yz)(x^2 - y^2)$ . Or, elles constituent les trois composantes d'un état de symétrie  $T_2$ , elles n'interagissent donc pas.<sup>†</sup>

<sup>†</sup> On retrouve ce résultat si on se place dans le sous groupe  $D_2$ , ces trois configurations sont de symétrie

Autrement dit, pour ce complexe, l'énergie obtenue au niveau DFT est une bonne approximation de celle obtenue à un niveau multiréférences. Le fait de ne considérer qu'une configuration introduit cependant une mauvaise description des orbitales car on privilégie arbitrairement un remplissage : on observe une brisure de symétrie qui abaisse artificiellement l'énergie de cette structure par rapport au plan-carré. Dans le cas du complexe  $ZnH_4$ , les trois configurations correspondent à un état de symétrie E et à un état de symétrie  $A_1$ .<sup>†</sup> ce qui signifie qu'elles interagissent entre elles.<sup>‡</sup> Ainsi, l'énergie obtenue par un calcul DFT sera trop haute, et l'énergie relative du plan-carré est donc surestimée.

Une conséquence importante à ce niveau est le fait que la structure tétraédrique n'est pas un point stationnaire sur la surface de potentiel de ces complexes : les forces calculées en coordonnées internes sont nulles par compensation lorsque l'on impose une symétrie tétraédrique, mais ce n'est plus le cas en coordonnées cartésiennes. Il est donc impossible de caractériser cette structure par un calcul de fréquences. Dans les tables 1.5, les énergies des structures **Td** sont reportées uniquement pour comparaison. En revanche, les autres structures sur le chemin de symétrie  $D_{2d}$  ou  $C_{4v}$  sont des points stationnaires et ont été caractérisées.

FeH <sub>4</sub> HS				
Structure	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	Nature
<b>Td</b>	26,9	1,603	109,5	-
<b>D2d</b>	3,4	1,585	147,7	SP2
<b>PC</b>	13,9	1,618	180,0	SP4
<b>C4v</b>	<b>0<sup>(a)</sup></b>	1,571	138,8	SP2

ZnH <sub>4</sub> BS				
Structure	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	Nature
<b>Td</b>	81,8	1,658	109,5	-
<b>PC</b>	<b>0<sup>(b)</sup></b>	1,530	180,0	min

Table 1.5 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $kcal \cdot mol^{-1}$ ), distances  $MH$  (en  $\text{Å}$ ), angles  $HMH$  (en  $^\circ$ ) et nature des structures modèles au niveau B3LYP/TZP. (a) Energie Absolue : -1265,96242 u.a. (b) Energie Absolue : -1781,56610 u.a.

Le premier point à noter est le fait que pour ces deux complexes la structure plan-carrée est plus stable que la structure **Td**. Pour le complexe du fer, le plan-carré n'est pas un minimum et possède quatre fréquences imaginaires qui conduisent au tétraèdre ( $1221,5i \text{ cm}^{-1}$ ), à la structure pyramidale ( $1117,1i \text{ cm}^{-1}$ ) et à un complexe de  $H_2$  moléculaire ( $1019,1i \text{ cm}^{-1}$ , dégénérée) représenté sur le schéma 1.6 et décrit dans la table 1.6.

La structure la plus stable le long du chemin  $D_{2d}$  pour la déformation **Td**  $\rightarrow$  **PC** correspond à :  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  respectivement.

<sup>†</sup> Ceci se montre en réduisant la représentation associée à ces trois configurations dans le groupe Td. Dans le sous groupe  $D_2$ , ces trois configurations sont de symétrie  $A_1$ .

<sup>‡</sup> La description des états électroniques de ce complexe au cours de la déformation sera décrite plus tard à l'aide des méthodes multiréférences.

pond à une géométrie intermédiaire, de symétrie  $D_{2d}$  dans laquelle l'angle  $\theta$  vaut  $147,7^\circ$ . La stabilité de cette géométrie peut provenir de deux facteurs. Tout d'abord, dans le cadre de notre hypothèse, le terme d'échange est le facteur majoritaire ; celui-ci est maximal lorsque l'on peuple de façon équivalente des orbitales dégénérées. Pour ce complexe quintuplet cela revient à placer quatre électrons dans quatre orbitales. L'examen du diagramme de Walsh (Figure 1.2, p. 94) montre que cette situation se présente dans la géométrie plan-carrée où les trois orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont non liantes et l'orbitale  $d_{z^2}$  légèrement antiliante, mais aussi pour un angle  $\theta$  intermédiaire correspondant au croisement entre les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui deviennent antiliantes et l'orbitale  $d_{z^2}$  qui devient non liante. En ce point, on retrouve une situation analogue à celle de la structure plan-carrée : un groupe de quatre orbitales pratiquement non liantes, avec un groupe de trois strictement dégénérées. Il n'est donc pas surprenant que cette géométrie intermédiaire soit stable. D'autre part, le bloc  $d$  n'étant occupé que par quatre électrons, il est possible que la préférence des orbitales de liaison pour la structure tétraédrique compense la stabilisation de la structure plan-carrée due au bloc  $d$ , conduisant alors à une structure intermédiaire.

Cependant, la structure  $C_{4v}$  est la plus stable parmi ces quatre structures. On note que les deux structures  $D_{2d}$  et  $C_{4v}$  sont proches en énergie et que les angles  $HFeH$  sont similaires pour ces deux conformères. Ceci illustre les évolutions très similaires des orbitales pour les deux déformations  $PC \rightarrow Td$  et  $PC \rightarrow C_{4v}$ . De plus, ces deux structures ne sont pas des minima, et conduisent toutes les deux à un complexe moléculaire proche du minimum représenté sur le schéma 1.6 dans lequel la molécule de  $H_2$  est perpendiculaire au plan  $H_2Fe$ . Ce composé est un état de transition correspondant à la rotation de  $H_2$ , situé seulement  $0,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus du minimum. Cette barrière de rotation est un peu plus faible que les valeurs habituelles comprises entre  $0,5$  et  $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>145</sup> La caractérisation de ces espèces confirme que le complexe de  $H_2$  moléculaire est le seul minimum sur la surface de potentiel de  $FeH_4$  quintuplet que nous avons étudiée.

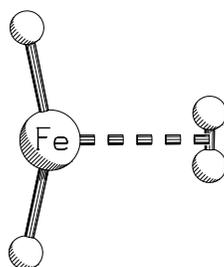


Schéma 1.6

Dans le cas du complexe  $ZnH_4$  singulet, la structure plan-carrée est le seul point stationnaire de la surface, et c'est un minimum. La structure tétraédrique est située à  $81,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus de cette structure ce qui confirme la forte préférence du bloc  $d$  pour une géométrie plan-carrée. Bien que cette valeur soit surestimée à ce niveau, on peut noter que l'écart énergétique entre les deux structures  $Td$  et  $PC$  est inversé par rapport à celui trouvé pour le complexe  $TiH_4$ . Puisque le tétraèdre est très défavorisé et que les structures  $Td$  et  $C_{4v}$  sont

	$\Delta E$	$d_{MH}$	$\widehat{HMH}$	$d_{M(H_2)}$	$d_{H_2}$	Nature
$FeH_2(H_2)$	-35,2 <sup>(a)</sup>	1,646	156,3	2,284	0,735	min

Table 1.6 – *Energie relative* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup> par rapport à  $C_{4v}$ ), *distance MH* (en Å), *angle HMH* (en °) pour  $MH_2$ , *distance HH dans  $H_2$*  ( $d_{H_2}$ , en Å) et *nature du complexe moléculaire au niveau B3LYP/TZP*. (a) *Energie Absolue*: -1266,01846 u.a.

similaires, il n'est pas étonnant de ne pas obtenir de structure pyramidale.

#### 1.1.4 $CoH_4$ HS

Dans ce dernier complexe  $d^5$ , toutes les orbitales du bloc d sont simplement occupées. La contribution de l'échange dans la préférence géométrique est donc moins importante que dans les complexes précédents. D'autre part, on peuple l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  qui est très déstabilisée au cours de la déformation du tétraèdre vers le plan-carré. La préférence géométrique est donc, dans ce cas, principalement induite par les facteurs monoélectroniques. Les résultats obtenus sont reportés dans la table 1.7.

Structure	$\Delta E$	$d_{CoH}$	$\widehat{HCoH}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,631	109,5	min
<b>PC</b>	54,0	1,805	180,0	SP3
<b><math>C_{4v}</math></b>	37,7	1,728	138,8	SP3

Table 1.7 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), *distances CoH* (en Å), *angles HCoH* (en °) et *nature des structures modèles au niveau B3LYP/TZP*. (a) *Energie Absolue*: -1384,93572 u.a.

La structure tétraédrique correspond au seul minimum observé pour ce complexe. Les distances  $CoH$  obtenues à ce niveau sont plus longues que celle obtenues par Schaefer et coll. au niveau HF: 1,631 Å au lieu de 1,607 Å.<sup>129</sup> Cela provient vraisemblablement des niveaux de calculs; en effet, dans la géométrie tétraédrique, trois orbitales d participent aux liaisons, et ont donc une occupation électronique supérieure à un. La corrélation dynamique doit donc être considérée ce qui n'est pas fait au niveau HF; ce point sera analysé plus détail par les calculs multiréférences corrélés présentés dans le paragraphe suivant. La structure plan-carré est beaucoup haute en énergie (54,0 kcal·mol<sup>-1</sup>) et possèdent trois fréquences imaginaires correspondant à une déformation vers la structure  $C_{4v}$  et à des « respirations » des liaisons  $CoH$ . La structure  $C_{4v}$  est aussi un point selle d'ordre trois, situé 37,7 kcal·mol<sup>-1</sup> au-dessus du minimum **Td**. Le fait que cette géométrie soit moins stable que le tétraèdre provient du fait que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est beaucoup moins stabilisée lorsque l'on passe de la géométrie plan-carrée à la structure pyramidale du fait de l'interaction forte qui apparaît entre les hydrogènes (Figure 1.3 p. 95).

### 1.1.5 Les complexes moléculaires $MH_2(H_2)$

Dans cette étude préliminaire, seuls trois complexes moléculaires ont été obtenus : deux pour les composés du fer (singulet et quintuplet) et un pour  $CrH_4$ . Dans leur étude des composés  $MH_2(H_2)$ , Schaefer et coll. ont aussi isolé un complexe moléculaire  $TiH_2(H_2)$  triplet, situé  $8,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus du minimum tétraédrique singulet.<sup>148</sup> Sur la surface singulet en revanche, la seule structure stable correspond au tétraèdre  $TiH_4$ , en accord avec nos résultats. Ainsi, pour un état de spin donné, seuls les complexes de  $H_2$  moléculaire pour le fer sont plus stables que leurs analogues tétrahydrures  $MH_4$ .

Nous n'avons pas cherché à isoler de complexes moléculaires pour les autres métaux. En effet, comme cela a déjà été évoqué pour les complexes du fer, dans ces composés la molécule  $H_2$  est un ligand  $L$  et le degré d'oxydation formel du métal est donc  $+II$  et non  $+IV$ . Ainsi, les décomptes électroniques sont modifiés et ne correspondent plus aux décomptes modèles choisis pour cette étude. De plus, les orbitales de  $MH_2$  sont très différentes de celles de  $MH_4$ . Enfin, ces complexes sont un peu particuliers car la liaison  $H-H$  n'est pas directionnelle car constituée d'orbitales  $s$  sphériques ; il est donc relativement facile de passer de  $MH_2$  à  $M(H_2)$ . Il n'est pas de même pour des ligands  $X$  plus classiques comme les groupements alkyles par exemple pour lesquels la liaison  $MR$  fait intervenir une orbitale « hybride » de type  $sp^3$  dirigée vers le métal.

Ces complexes ne seront donc plus évoqués par la suite, mais il est important de noter qu'ils se situent dans une gamme d'énergie similaire à celle des structures  $\mathbf{Td}$ ,  $\mathbf{D}_{2d}$  et  $\mathbf{D}_{4h}$ .

### 1.1.6 Conclusion

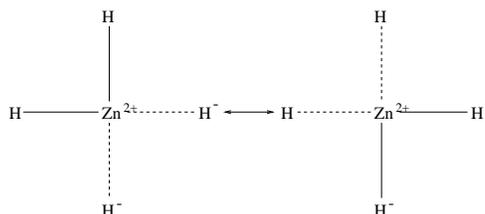
Notre hypothèse permet une rationalisation simple des préférences géométriques observées pour quelques décomptes modèles. La géométrie trouvée pour le complexe  $d^0 TiH_4$  confirme la préférence des orbitales moléculaires décrivant les liaisons  $MH$  pour un arrangement tétraédrique, conformément à la théorie VSEPR. C'est aussi cette structure qui est adoptée par les complexes  $d^5$  sextuplet dans lesquels toutes les orbitales du bloc  $d$  sont occupées. Ces deux résultats sont en accord avec les données expérimentales : pratiquement tous les composés  $ML_4$   $d^0$  et  $d^{10}$  ont une structure tétraédrique. Cette préférence pour la structure  $\mathbf{Td}$  est aussi observée pour les complexes  $d^2$  triplet ( $CrH_4$ ) ou  $d^4$  singulet ( $FeH_4$ ).

Lorsque l'on considère des complexes dans lesquels quatre orbitales sont peuplées de façon équivalente, la géométrie plan-carrée devient la plus favorable. Pour les complexes  $d^8$  singulet ( $ZnH_4$ ), c'est le seul minimum sur la surface de potentiel, en accord avec les données expérimentales : pratiquement tous les composés  $ML_4$   $d^8$  adoptent une structure plan-carrée.<sup>122</sup> Pour le complexe  $d^4$  quintuplet ( $FeH_4$ ), on obtient une géométrie  $\mathbf{D}_{2d}$  proche du plan-carré. Cette structure est en accord avec le fait que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont basses en énergies dans cette gamme d'angle, et que l'on retrouve un groupe de quatre orbitales quasiment dégénérées.

Ces résultats sont en accord avec les approches récentes de Landis,<sup>143</sup> King<sup>149</sup> et Hall.<sup>150</sup> Deux points différencient significativement l'approche de Landis et coll. et celles de King et Hall. Tout d'abord, Landis utilise une description Valence-Bond des liaisons métal-ligand

alors que King et Hall utilisent une description à l'aide d'orbitales de symétrie. Dans ces trois approches cependant, on utilise le même décompte électronique : les électrons non liants sont placés dans des orbitales  $d$  pures et pour simplifier les raisonnements, on ne considère que des décomptes faisant intervenir des orbitales doublement occupées ; les raisonnements pour les couches ouvertes étant formellement identiques.

Le rôle des orbitales  $4p$  du métal dans les liaisons métal-ligand est encore assez mal défini. En particulier, Landis et coll. considèrent que ces orbitales sont trop hautes en énergie et ne font pas partie des orbitales de valence. Ainsi les liaisons  $MH$  sont décrites seulement par des orbitales hybrides  $sd^n$ . La géométrie préférentielle est ensuite déduite des angles entre les orbitales hybrides. Cependant, puisqu'il n'y a que cinq orbitales  $d$  et une orbitale  $s$ , dans cette approche, le métal ne peut faire que six liaisons à deux centres/deux électrons ; les complexes possédant plus de 12 électrons sont donc des hypervalents et impliquent des liaisons à trois centres / quatre électrons (notée  $3c/4e$ ) décrivant la résonance entre les deux formes mésomères :  $H^- \cdots {}^+M - H$  et  $H - M^+ \cdots {}^-H$ . Pour les complexes à moins de 12 électrons, on utilise des hybrides  $sd^3$  : on retrouve ainsi les structures tétraédriques et  $C_{4v}$ , mais il est impossible d'obtenir une géométrie plan-carrée. A l'opposé, dans les complexes hypervalents, on a forcément une liaison  $3c/4e$  ce qui implique un angle de  $180^\circ$  entre deux liaisons  $MH$ . Ainsi,  $ZnH_4$  est un complexe à 16 électrons, soit huit électrons non liants ce qui « gèle » quatre orbitales  $d$ . On peut donc réaliser deux liaisons  $3c/4e$  impliquant des orbitales hybrides  $sd$  formant un angle de  $90^\circ$  :



A l'inverse, King et Hall considèrent les orbitales  $4p$  parmi les orbitales de valence. Cela permet d'avoir un traitement unifié pour tous les décomptes. Cependant, les orbitales  $4s$  et  $3d$  sont utilisées préférentiellement pour décrire les liaisons  $MH$ , et les orbitales  $4p$  ne sont utilisées que dans les cas où ce sont les seules orbitales de symétrie adaptées. Ainsi, parmi les géométries envisageables pour un complexe  $ML_4$  ( $Td$ ,  $D_{2d}$ ,  $PC$  et  $C_{4v}$ ), seule la géométrie plan-carrée nécessite l'utilisation de ces orbitales.<sup>149</sup> L'analyse de Hall et coll. complète l'approche de King en considérant explicitement les orbitales de symétrie nécessaires pour tous les décomptes ( $d^0$ ,  $d^2$ ,  $d^4$  et  $d^8$  couches fermées) pour les géométries envisagées.<sup>150</sup> Les résultats obtenus pour un complexe  $ML_4$  sont reportés dans la table 1.8 pour les décomptes modèles que nous avons étudiés, limités aux géométries les plus symétriques. Les géométries permises par Hall correspondent aux résultats que nous avons obtenus. En particulier, on retrouve le fait que pour les complexes avec quatre orbitales occupées ( $FeH_4$  quintuplet et  $ZnH_4$  singulet) on puisse obtenir une géométrie  $D_{2d}$  mais que la structure tétraédrique n'est pas permise.

Une limite de ces trois approches est qu'elles prédisent plusieurs structures sans préciser la plus probable. Notre hypothèse diffère donc de ces approches car nous considérons explici-

Décompte	OA d non liantes	Hybridation	géométries possibles
$d^0$	0	$sd^3$	<b>Td, D<sub>2d</sub>, C<sub>4v</sub></b>
$d^4$ BS	2	$sd^3$	<b>Td, D<sub>2d</sub>, C<sub>4v</sub></b>
$d^8$ BS	4	$sdp^2$	<b>D<sub>2d</sub>, PC</b>

Table 1.8 – *Géométries possibles pour  $ML_4$  en fonction du décompte électronique, d'après Hall et coll.*<sup>150</sup>

tement la structure électronique des complexes à travers le diagramme de corrélation **Td** → **PC** (Figure 1.2). Ainsi, pour un décompte et un état de spin donné, il nous est possible de prédire quelle structure sera la plus stable.

Comme nous l'avons vu, dans plusieurs cas, l'état électronique le plus stable est mal décrit par une seule configuration et nécessite un traitement multiréférences. Il convient donc de vérifier que nos prédictions qualitatives obtenues au niveau B3LYP dans cette partie sont toujours valides dans un traitement plus précis.

## 1.2 Etude multiréférence

### 1.2.1 Choix de la méthode

Comme nous considérons ici des espèces insaturées, il existe de nombreuses orbitales non liantes (ou quasiment non liantes) sur le métal (Figure 1.2 p. 94). Cela se traduit par l'existence de nombreux états électroniques d'énergie proche, qu'il faut considérer soigneusement. En particulier, la plupart de ces états sont des couches ouvertes et font intervenir plusieurs configurations avec des poids similaires : leur description demande donc un calcul multiréférences. Nous avons choisi ici d'effectuer un calcul CASSCF de valence, ce qui nous assure *a priori* une description identique de nos systèmes sur toute la surface de potentiel. Cela correspond à un espace actif de treize orbitales décrivant les quatre orbitales 1s des hydrogènes et les orbitales 4s, 4p et 3d du métal. Ainsi, les électrons de valence seront distribués dans ces treize orbitales de valence. Cet espace actif nous assure une description qualitativement correcte de la surface de potentiel, mais il est insuffisant si l'on veut obtenir des résultats quantitatifs. En particulier, dans le cas des complexes où certaines orbitales d sont doublement occupées, il est obligatoire de tenir compte de la corrélation dynamique. On peut alors envisager de rajouter un deuxième jeu d'orbitales d dans l'espace actif ce qui conduirait à un espace de 18 orbitales actives, ce qui n'est pas réalisable pour les complexes étudiés. Une façon de pallier ce manque de corrélation est de compléter le calcul par une évaluation de la corrélation dynamique. Nous avons choisi la méthode multiréférence ACPF qui a déjà fait ces preuves pour des systèmes similaires.<sup>123</sup> De plus, seules les configurations dont le poids est supérieur à 0,05 dans la fonction CASSCF sont incluses dans le traitement de corrélation. Ce seuil est arbitraire et nous avons testé d'autres valeurs pour le complexe  $FeH_4$  quintuplet et  $TiH_4$ .

Enfin, bien que l'on ait vu précédemment qu'il existait des structures alternatives parfois plus basses en énergie, on se limite ici aux seules structures  $Td \rightarrow D_{2d} \rightarrow PC$ .

### 1.2.2 $TiH_4$

Les résultats obtenus aux niveaux CASSCF et MRACPF sont reportés dans la table 1.9. Pour faciliter les discussions, les résultats obtenus précédemment au niveau B3LYP sont aussi reportés dans les deux dernières colonnes.

Structure	CASSCF		MRACPF		B3LYP	
	$\Delta E$	$d_{TiH}$	$\Delta E$	$d_{TiH}$	$\Delta E$	$d_{TiH}$
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,728	0 <sup>(b)</sup>	1,718	0	1,698
<b>PC</b>	58,6	1,789	56,1	1,776	65,9	1,766

Table 1.9 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et distances  $TiH$  (en Å) pour les structures modèles aux niveaux CASSCF, ACPF et B3LYP pour  $TiH_4$ . (a) Energie Absolue : -850.76290 u.a. (b) Energie Absolue : -850.78466 u.a.

On retrouve une préférence nette pour la structure tétraédrique. Cependant, la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus au niveau B3LYP montre que cette différence

est un peu moins marquée aux niveaux CAS et ACPF (58,6 ou 56,1 kcal·mol<sup>-1</sup> au lieu de 65,9 kcal·mol<sup>-1</sup>). Cette différence d'environ 10 kcal·mol<sup>-1</sup> provient vraisemblablement d'une meilleure description des liaisons TiH dans la structure plan-carrée au niveau multiréférences.

Par ailleurs, les distances obtenues au niveau CAS sont plus grandes que celles obtenues au niveau B3LYP : 1,728 Å au lieu de 1,698 Å pour le tétraèdre et 1,789 Å au lieu de 1,766 Å pour le plan-carré. Cet allongement correspond à un phénomène bien connu en chimie quantique : la prise en compte de la corrélation non dynamique lors calcul CASSCF se traduit le plus souvent par un allongement des distances internucléaires traduisant un peuplement des orbitales antiliantes. Lorsque l'on tient compte de la corrélation dynamique, on diminue le poids relatif des excitations vers ces antiliantes, ce qui conduit généralement à un raccourcissement des distances obtenues au niveau CAS. Ainsi, les distances obtenues après un calcul MRACPF qui tient aussi compte de la corrélation dynamique sont en meilleur accord avec les distances B3LYP : 1,718 Å au lieu de 1,698 Å en B3LYP pour la structure tétraédrique, et 1,776 Å au lieu de 1,766 Å pour le plan-carré. Cet accord satisfaisant provient du fait que l'énergie calculée avec ces deux méthodes (MRACPF et B3LYP) inclut en partie la corrélation dynamique, qui est absente d'un calcul au niveau CASSCF. Par conséquent, puisque la corrélation dynamique est importante pour décrire les orbitales d de ces complexes, seuls les résultats MRACPF et B3LYP seront comparés par la suite.

Le bon accord entre les géométries obtenues par les calculs multiréférences corrélés et les calculs B3LYP n'est pas surprenant : le bloc d étant vacant dans le complexe  $TiH_4$ , la fonction d'onde est pratiquement monoréférence, la configuration majoritaire correspondant à la double occupation de toutes les orbitales de liaisons. Son poids dans la fonction d'onde vaut 0,94.

### 1.2.3 CrH<sub>4</sub> HS et FeH<sub>4</sub> BS

Les résultats obtenus pour les différentes structures des complexes  $CrH_4$  triplet et  $FeH_4$  singulet sont reportés dans la table 1.10.

Pour ces deux composés, on trouve à nouveau une préférence marquée pour la géométrie tétraédrique. Comme pour le complexe  $TiH_4$ , les distances  $CrH$  et  $FeH$  dans cette dernière géométrie sont plus longues que celles obtenues au niveau B3LYP (Table 1.2) : l'allongement vaut environ 0,08 Å au niveau CAS et 0,04 Å au niveau ACPF pour ces deux complexes.

La comparaison des caractéristiques des structures plan-carrées n'est pas aussi simple car il existe plusieurs états multiréférences dans cette géométrie. En particulier, l'état le plus stable aux niveaux CAS et ACPF n'est pas celui observé en DFT : il correspond maintenant à un état de symétrie E dans lequel on a excité un électron d'une orbitale liante «  $p$  » vers l'orbitale  $d_{xy}$  ; par exemple, un des déterminants majoritaires pour l'état fondamental de  $CrH_4$  plan-carré est reproduit sur le schéma 1.7.

Pour ce complexe, l'état fondamental se développe sur huit références analogues à celle-ci, qui diffèrent par l'orbitale liante  $p$  excitée et par la place de l'électron  $\beta$  dans les quatre orbitales  $p$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . De même, l'état électronique fondamental de  $FeH_4$  singulet se développe sur quatre configurations. Ces deux états seront décrits plus en détail dans l'annexe C.

CrH <sub>4</sub> HS						
Structure	CASSCF		MRACPF		B3LYP	
	$\Delta E$	$d_{CrH}$	$\Delta E$	$d_{CrH}$	$\Delta E$	$d_{CrH}$
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,661	0 <sup>(b)</sup>	1,611	0	1,584
<b>PC</b>	54,2	1,793	55,9	1,744	70,4	1,674

FeH <sub>4</sub> BS						
Structure	CASSCF		MRACPF		B3LYP	
	$\Delta E$	$d_{FeH}$	$\Delta E$	$d_{FeH}$	$\Delta E$	$d_{FeH}$
<b>Td</b>	0 <sup>(c)</sup>	1,569	0 <sup>(d)</sup>	1,524	0	1,486
<b>PC</b>	51,3	1,700	54,6	1,627	84,5	1,607

Table 1.10 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et distances MH (en Å) pour les structures modèles aux niveaux CASSCF, MRACPF et B3LYP pour CrH<sub>4</sub> HS et FeH<sub>4</sub> BS. (a) Energie Absolue: -1045,53274 u.a. (b) Energie Absolue: -1045,66751 u.a. (c) Energie Absolue: -1264,54189 u.a. (d) Energie Absolue: -1264,77960 u.a.

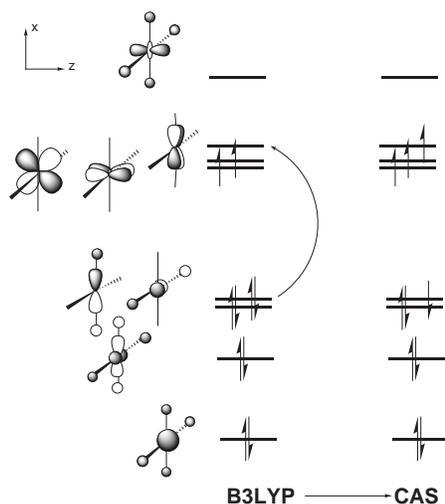


Schéma 1.7

Il est toutefois intéressant de comparer les résultats obtenus aux niveaux MRACPF et B3LYP pour les états  $(xz)(yz)$  (pour CrH<sub>4</sub>) et  $(xz)^2(yz)^2$  (pour FeH<sub>4</sub>) ; ceux-ci sont reportés dans la table 1.11.

Pour ces deux complexes, on observe un très bon accord entre les distances obtenues en B3LYP et en MRACPF : l'allongement est inférieur à 0,01 Å. De plus, l'énergie relative de cette structure plan-carrée est du même ordre de grandeur à tous les niveaux de calcul : environ 70 kcal·mol<sup>-1</sup> pour CrH<sub>4</sub> et 80 kcal·mol<sup>-1</sup> pour FeH<sub>4</sub>. Comme précédemment, cet accord provient du fait que, pour les deux complexes, l'état considéré est monoréférence : le poids de la configuration utilisée pour les calculs B3LYP est supérieur à 0,9 pour ces deux

état $(xz)(yz)$ pour <b>CrH<sub>4</sub></b> HS		
<b>D<sub>4h</sub></b>	MRACPF	B3LYP
$\Delta E$	67,4	70,4
$d_{CrH}$	1,681	1,674

état $(xz)^2(yz)^2$ pour <b>FeH<sub>4</sub></b> BS		
<b>D<sub>4h</sub></b>	MRACPF	B3LYP
$\Delta E$	74,9	84,5
$d_{FeH}$	1,608	1,607

Table 1.11 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et *distances MH* (en Å) pour la structure **D<sub>4h</sub>** aux niveaux MRACPF et B3LYP pour *CrH<sub>4</sub>* HS et *FeH<sub>4</sub>* BS.

complexes.

### 1.2.4 FeH<sub>4</sub> HS et ZnH<sub>4</sub> BS

Les résultats obtenus pour les complexes *FeH<sub>4</sub>* quintuplet et *ZnH<sub>4</sub>* singulet sont reportés dans la table 1.12.

<b>FeH<sub>4</sub> HS</b>						
Structure	CASSCF		MRACPF		B3LYP	
	$\Delta E$	$d_{FeH}$	$\Delta E$	$d_{FeH}$	$\Delta E$	$d_{FeH}$
<b>Td</b>	29,6	1,659	30,2	1,619	13,0	1,603
<b>PC</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,656	0 <sup>(b)</sup>	1,625	0	1,618

<b>ZnH<sub>4</sub> BS</b>						
Structure	CASSCF		MRACPF		B3LYP	
	$\Delta E$	$d_{ZnH}$	$\Delta E$	$d_{ZnH}$	$\Delta E$	$d_{ZnH}$
<b>Td</b>	48,6	1,779	64,5	1,724	81,8	1,658
<b>PC</b>	0 <sup>(c)</sup>	1,560	0 <sup>(d)</sup>	1,544	0	1,530

Table 1.12 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et *distances MH* (en Å) pour les structures modèles aux niveaux CASSCF, MRACPF et B3LYP pour *FeH<sub>4</sub>* HS et *ZnH<sub>4</sub>* BS. (a) *Energie Absolue*: -1264,61293 u.a. (b) *Energie Absolue*: -1264,81969 u.a. (c) *Energie Absolue*: -1779,94561 u.a. (d) *Energie Absolue*: -1780,22325 u.a.

Contrairement aux complexes précédents, pour *FeH<sub>4</sub>* quintuplet et *ZnH<sub>4</sub>* singulet, la structure plan-carrée est monoconfigurationnelle et la structure tétraédrique nécessite une description multiréférence. Cependant pour ces deux complexes, on retrouve une préférence nette pour la géométrie **D<sub>4h</sub>** en accord avec les résultats B3LYP. Ainsi, bien que la géométrie **Td** soit mal décrite en DFT, les positions relatives de ces deux structures sont correctes.

Les distances obtenues pour la géométrie **D<sub>4h</sub>** aux niveaux MRACPF et B3LYP sont en

bon accord pour ces deux complexes : 1,625 Å au lieu de 1,618 Å pour  $FeH_4$ , 1,536 Å au lieu de 1,530 Å pour  $ZnH_4$ , ce qui correspond à un allongement inférieur à 0,01 Å. En revanche, l'allongement des liaisons  $MH$  est plus important pour la structure tétraédrique que pour la structure plan-carrée : 0,016 Å au lieu de 0,007 Å pour  $FeH_4$  et 0,066 Å au lieu de 0,006 Å pour  $ZnH_4$ .

La comparaison des énergies relatives de la structure tétraédrique montre que l'origine de la mauvaise description de cette structure au niveau DFT est différente pour les deux complexes. En effet, dans le cas de  $FeH_4$ , l'énergie relative calculée au niveau MRACPF est supérieure à la valeur obtenue en B3LYP alors que c'est l'inverse pour  $ZnH_4$ . Comme nous l'avons vu précédemment, ceci vient du fait que, pour l'état fondamental du complexe  $FeH_4$ , les trois configurations envisageables ( $(xy)(z^2)(xz)(yz)$ ,  $(xy)(z^2)(xz)(x^2 - y^2)$  et  $(xy)(z^2)(yz)(x^2 - y^2)$ ) n'interagissent pas. Par conséquent, l'erreur commise par une description monoréférence provient uniquement de la brisure de symétrie qui abaisse artificiellement l'énergie de la structure tétraédrique. Lorsque l'on considère ces trois configurations de façon équivalente, on supprime cette brisure de symétrie et on obtient donc une énergie relative supérieure. Ceci se traduit par la disparition de la structure  $\mathbf{D}_{2d}$  qui n'est plus un extremum sur le chemin  $\mathbf{Td} \rightarrow \mathbf{PC}$ . Ce résultat n'est pas surprenant car cette structure résultait d'un compromis entre la préférence des paires de liaisons (qui favorisent la structure tétraédrique) et celle du bloc d. Or, lorsque l'énergie relative de la structure  $\mathbf{Td}$  augmente, le rôle du bloc d augmente et on favorise finalement la structure  $\mathbf{D}_{4h}$ .

En revanche, pour le complexe  $ZnH_4$ , les trois configurations  $(xy)^2(z^2)^2(xz)^2(yz)^2$ ,  $(xy)^2(z^2)^2(xz)^2(x^2 - y^2)^2$  et  $(xy)^2(z^2)^2(yz)^2(x^2 - y^2)^2$  peuvent interagir. Il faut donc les combiner pour obtenir les états électroniques de  $ZnH_4$  singulet dans la géométrie tétraédrique. Une façon d'obtenir la décomposition de ces états sur ces trois configurations consiste à établir puis à diagonaliser l'hamiltonien dans cette base. Puisque les trois orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dégénérées, les trois configurations ont la même énergie et le même terme d'interaction. La matrice de l'hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \varepsilon \end{pmatrix}$$

où  $\varepsilon$  représente l'énergie d'une de ces configurations et  $\beta$  le terme d'interaction entre deux configurations. La diagonalisation de cette matrice conduit à trois états qui s'écrivent, en omettant le facteur de normalisation :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= |(xy)(z^2)(xz)(yz)| + |(xy)(z^2)(xz)(x^2 - y^2)| + |(xy)(z^2)(yz)(x^2 - y^2)| \\ \Psi_2 &= 2 \times |(xy)(z^2)(xz)(yz)| - |(xy)(z^2)(xz)(x^2 - y^2)| - |(xy)(z^2)(yz)(x^2 - y^2)| \\ \Psi_3 &= |(xy)(z^2)(xz)(x^2 - y^2)| - |(xy)(z^2)(yz)(x^2 - y^2)| \end{aligned}$$

Puisque ces configurations diffèrent par deux spin-orbitales, le terme d'interaction  $\beta$  correspond à  $J_{ij} - K_{ij}$  (avec  $i$  et  $j$  parmi  $(xz, yz, x^2 - y^2)$ ) : il est donc positif. Ainsi, l'état fondamental correspond aux deux états  $\Psi_2$  et  $\Psi_3$  d'énergie  $\varepsilon - \beta$  et l'état  $\Psi_1$  est un état excité d'énergie  $\varepsilon + 2\beta$ . L'énergie calculée avec une seule de ces configurations est donc sur-estimée d'un facteur  $\beta$  par rapport à celle d'un calcul multiréférences (CAS ou ACPF). Ceci

se traduit par une énergie relative de la structure tétraédrique trop élevée au niveau B3LYP (81,8 kcal·mol<sup>-1</sup> au lieu de 64,5 kcal·mol<sup>-1</sup>).

### 1.2.5 CoH<sub>4</sub>

Les résultats obtenus pour le complexe *CoH<sub>4</sub>* sextuplet sont reportés dans la table 1.13.

CoH <sub>4</sub> HS						
Structure	CASSCF		MRACPF		B3LYP	
	$\Delta E$	$d_{CoH}$	$\Delta E$	$d_{CoH}$	$\Delta E$	$d_{CoH}$
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,630	0 <sup>(b)</sup>	1,625	0	1,631
<b>PC</b>	41,0	1,868	41,0	1,781	54,0	1,805

Table 1.13 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) *et distances CoH* (en Å) *pour les structures modèles aux niveaux CASSCF, MRACPF et B3LYP pour CoH<sub>4</sub>. (a) Energie Absolue: -1383,49551 u.a. (b) Energie Absolue: -1383,73874 u.a.*

L'état électronique fondamental de ce complexe est obtenu en plaçant un électron dans chaque orbitale du bloc d, ce qui conduit à une seule configuration. Puisque cet état est monoconfigurationnel, on obtient un très bon accord entre les distances calculées aux niveaux ACPF et B3LYP : la différence est inférieure à 0,02 Å.<sup>†</sup> Cependant, contrairement aux complexes précédents, les distances *CoH* sont plus *courtes* au niveau MRACPF. Ceci provient du fait que pour ce complexe, toutes les orbitales antiliantes du bloc d sont occupées ce qui se traduit par des distances plus grandes que pour les complexes précédents. Or, comme nous l'avons précédemment, la prise en compte de la corrélation dynamique se traduit par un raccourcissement des liaisons. Cet effet est particulièrement important pour la géométrie **D<sub>4h</sub>** dans laquelle l'orbitale fortement antiliante  $d_{x^2-y^2}$  est peuplée :  $\Delta d = 0,02$  Å.

### 1.2.6 Test de la méthode

Le seuil choisi pour sélectionner les références pour le calcul MRACPF étant arbitraire, il est nécessaire de vérifier qu'il est suffisamment bas pour ne pas introduire d'erreur systématique. Pour cela, nous avons effectué des calculs supplémentaires pour un complexe monoconfigurationnel (*TiH<sub>4</sub>*) et un complexe multiconfigurationnel (*FeH<sub>4</sub>* HS).

Puisque *TiH<sub>4</sub>* est un système monoconfigurationnel, le fait de considérer des seuils plus faibles pour le choix des références devrait peu modifier les résultats. Pour ce complexe qui possède peu d'électrons, il est possible d'effectuer un calcul en sélectionnant toutes les références (c'est-à-dire dans lequel le seuil est nul) ; les résultats obtenus dans ce cas sont reportés dans la table 1.14. Le fait de considérer toutes les références se traduit par des modifications des distances Ti inférieures à 0,01 Å et à une différence d'énergie relative inférieure à 0,1 kcal·mol<sup>-1</sup>.

<sup>†</sup> En particulier, on retrouve une distance plus longue que celle obtenue par Schaefer et coll. au niveau HF (1,607 Å).<sup>129</sup>

Structure	$\Delta E$	$d_{FeH}$
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,721
<b>PC</b>	56,2	1,776

Table 1.14 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et *distances TiH* (en Å) pour les structures modèles au niveau ACPF/TZP pour TiH<sub>4</sub>. (a) *Energie Absolue*: -850.78791 u.a.

Pour le complexe FeH<sub>4</sub> quintuplet, le nombre de références est trop important pour utiliser un seuil nul et le celui-ci a donc été fixé à 0,01. † Les résultats obtenus avec ce seuil sont reportés dans la table 1.15

Structure	$\Delta E$	$d_{FeH}$
<b>Td</b>	23,8	1,623
<b>PC</b>	0 <sup>(a)</sup>	1,625

Table 1.15 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et *distances FeH* (en Å) pour les structures modèles au niveau ACPF avec un seuil égal à 0,01 pour FeH<sub>4</sub> HS. (a) *Energie Absolue*: -1264,82203 u.a.

La comparaison des tables 1.12 et 1.15 montre que la modification des distances est pratiquement négligeable : inférieure à 0,01 Å. En revanche, l'énergie relative du tétraèdre est abaissée de 6,4 kcal·mol<sup>-1</sup> (de 30,2 kcal·mol<sup>-1</sup> à 23,8 kcal·mol<sup>-1</sup>), mais cette structure reste défavorable par rapport à la géométrie **D<sub>4h</sub>**.

En définitive, la valeur du seuil modifie peu les résultats obtenus lors des calculs MRACPF.

### 1.2.7 Conclusion

La prise en compte explicite de la corrélation non dynamique et de la corrélation dynamique à l'aide de calculs multiréférences corrélés (MRACPF) ne modifie pas les préférences géométriques observées au niveau DFT. En particulier, lorsque les états les plus stables sont monoconfigurationnels, les distances issues de calculs MRACPF ou B3LYP diffèrent en moyenne de seulement 0,01 Å. Pour les complexes TiH<sub>4</sub> et CoH<sub>4</sub>, les deux structures **Td** et **PC** sont décrites par des états monoconfigurationnels et on peut alors comparer les énergies relatives obtenues en MRACPF et B3LYP : l'écart vaut environ 10 kcal·mol<sup>-1</sup> dans les deux cas. On retrouve une erreur similaire pour l'énergie relative de l'état  $(xz)^2(yz)^2$  de FeH<sub>4</sub> singulet (9,8 kcal·mol<sup>-1</sup>) et un écart plus faible (3,0 kcal·mol<sup>-1</sup>) pour l'état  $(xz)(yz)$  de CrH<sub>4</sub> plan-carré. Toutefois les états les plus stables pour ces deux complexes dans la géométrie **D<sub>4h</sub>** ne sont pas ceux obtenus en B3LYP. En particulier, ils correspondent à des états dans lesquels deux électrons de liaisons sont désappariés. ‡ Enfin, les états des structures tétraédriques des complexes FeH<sub>4</sub> quintuplet et ZnH<sub>4</sub> singulet sont multiconfigurationnels et les résultats obtenus en DFT diffèrent plus notablement de ceux obtenus en MRACPF. L'erreur sur les distances vaut 0,02 Å pour FeH<sub>4</sub> HS et 0,06 Å pour ZnH<sub>4</sub>.

† Ceci constitue un calcul de sept jours sur un Pentium III à 600MHz.

‡ Voir l'annexe C page suivante.

## Annexe C

# Etats électroniques de $\text{CrH}_4$ HS et $\text{FeH}_4$ BS en géométrie plan-carrée.

Comme nous l'avons déjà vu dans les paragraphes précédents, la structure électronique de ces deux complexes est surprenante pour la géométrie  $\text{D}_{4h}$  dans laquelle l'état le plus stable correspond à une configuration dans laquelle deux électrons d'une orbitale liante sont désappariés (Schéma 1.7 p. 108). Les différents états envisageables pour les complexes  $\text{CrH}_4$  triplet et  $\text{FeH}_4$  singulet sont décrits dans cette annexe. De façon à simplifier l'écriture des configurations, seules les orbitales dont l'occupation change seront indiquées. De plus, les deux OM liantes entre les OA 4p et les orbitales de symétrie des atomes d'hydrogènes seront (abusivement) notées  $p_x$  et  $p_y$  :

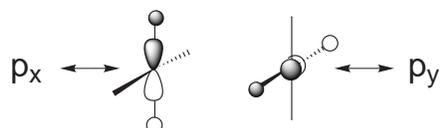


Schéma C.1

Pour le complexe  $\text{CrH}_4$ , de nombreux états sont envisageables lorsque l'on considère d'une part ceux obtenus en répartissant deux électrons dans les quatre orbitales quasidegénérées  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$ , d'autre part ceux possédant quatre électrons célibataires répartis dans les orbitales  $p_x$  (ou  $p_y$ ),  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$ . La description de tous ces états est fastidieuse et présente un intérêt restreint : nous nous limiterons aux états les plus stables de chaque symétrie. Pour le complexe  $\text{FeH}_4$ , la situation est analogue en considérant d'une part les états singulets couches fermées et d'autre part les singulets couches ouvertes obtenus en désappariant les électrons d'une orbitale  $p$ .

Les caractéristiques des quatre états les plus stables obtenus pour les complexes  $\text{CrH}_4$  triplet et  $\text{FeH}_4$  singulets sont reportés dans la table C.1 au niveau MRACPF. Malgré leur caractère surprenant, la plupart de ces états sont des points stationnaires sur la surface de potentiel, seuls les états de symétrie  $E_u$  ont un gradient non nul.

CrH<sub>4</sub>HS

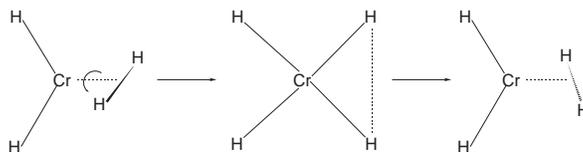
Symétrie	$\Delta E$	$d_{CrH}$	Configurations majoritaires
$A_{2g}$	11,4	1,681	$(px)^2(py)^2(xz)(yz)$
$A_{2u}$	4,8	1,746	$(px)(py)^2(yz)(xy)(z^2) + (px)^2(py)(xz)(xy)(z^2)$
$B_{1u}$	0 <sup>(a)</sup>	1,744	$(px)(py)^2(xz)(xy)(z^2) + (px)^2(py)(yz)(xy)(z^2)$
$E_u$	1,3	1,757	$(px)(py)^2(xz)(yz)(xy) + (px)^2(py)(xz)(yz)(xy)$

FeH<sub>4</sub>BS

Symétrie	$\Delta E$	$d_{FeH}$	Configurations majoritaires
$A_{1g}$	20,3	1,608	$(px)^2(py)^2(xz)^2(yz)^2$
$A_{2u}$	3,1	1,619	$(px)^2(py)(xz)(yz)^2(xy)(z^2) - (px)(py)^2(xz)^2(yz)(xy)(z^2)$
$B_{1u}$	13,8	1,629	$(px)(py)^2(yz)(xy)^2(z^2)^2 + (px)^2(py)(xz)(xy)^2(z^2)^2$
$E_u$	0 <sup>(b)</sup>	1,627	$(px)^2(py)(xz)^2(yz)^2(xy) + (px)(py)^2(xz)^2(yz)^2(xy)$

Table C.1 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>) et distances MH (en Å) pour les états électroniques les plus stables de CrH<sub>4</sub> HS et FeH<sub>4</sub> BS en **D**<sub>4h</sub>. (a) Energie Absolue: -1045,57834 u.a. (b) Energie Absolue: -1264,69252 u.a.

Pour ces deux complexes, l'état le plus stable au niveau B3LYP est situé au moins 10 kcal·mol<sup>-1</sup> au-dessus de l'état fondamental. L'origine de la stabilité de ces états n'a pas encore été totalement élucidée. Deux hypothèses semblent les plus probables: tout d'abord, une polarisation de spin des liaisons MH aurait pour effet minimiser la perte de l'échange lors de la formation des liaisons comme cela a déjà été observé pour les composés  $MH^+$ .<sup>121</sup> Une deuxième hypothèse peut cependant être envisagée. En effet, lors des calculs au niveau B3LYP, nous avons obtenu des complexes moléculaires énergétiquement proche de la structure tétraédrique. Or la structure plan-carrée est située au-dessus de ces complexes. On peut donc envisager que les états électroniques de cette géométrie contrainte soient en fait mieux décrit à partir des états électroniques des composés CrH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) et FeH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>). La structure **D**<sub>4h</sub> apparaît alors comme un extremum sur la surface de ces composés. En partant de la deuxième structure obtenue pour CrH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) (composé «side-on»), on pourrait envisager la structure plan-carrée comme un état de transition (fortement contraint) pour la rotation de H<sub>2</sub>:



Dans cet «état de transition», la distance  $Cr(H_2)$  vaut  $\frac{d_{MH}}{\sqrt{2}}$  soit environ 1,24 Å pour l'état  $E_u$ . Cette distance, beaucoup plus courte que celles observées sur les minima moléculaires, correspond à une contrainte forte en accord avec le fait que la différence d'énergie entre l'état  $E_u$  de la structure plan-carrée et le composé moléculaire «side-on» soit importante (environ 40 kcal·mol<sup>-1</sup> si on estime que l'écart relatif entre le tétraèdre et ce composé moléculaire

est similaire à celui obtenu en B3LYP). Malheureusement, la vérification de cette hypothèse demande au préalable une étude des états électroniques de  $MH_2$ , et s'écarte donc trop de notre objectif.

## Chapitre 2

### $MCl_4$

La substitution des atomes d'hydrogène par des chlorures permet de stabiliser un métal déficient en électrons par interaction entre les orbitales vacantes du métal et les paires libres des atomes de chlore. Le bloc d est donc modifié par rapport à celui des composés non substitués  $MH_4$ . Dans notre hypothèse, la préférence géométrique due au bloc d provient de l'optimisation des termes biélectroniques qui dépendent fortement de la présence et du nombre d'orbitales dégénérées. De plus, pour les complexes possédant moins de neuf électrons d, nous avons supposé que les termes monoélectroniques sont moins importants. Ainsi, avant de présenter nos résultats, il convient d'analyser l'évolution des orbitales moléculaires lors de la déformation  $Td \rightarrow PC$  pour les composés  $MCl_4$ .

#### 2.1 Diagramme de Walsh $Td \rightarrow PC$ pour $MCl_4$

##### 2.1.1 Structure tétraédrique

Le fait de remplacer les atomes d'hydrogène par des atomes de chlore ne modifie pas la symétrie globale de la molécule. Les représentations irréductibles associées aux orbitales atomiques du métal sont donc les mêmes que pour  $MH_4$  : l'orbitale 4s est de symétrie  $A_1$ , les orbitales 4p de symétrie  $T_2$ , les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$  de symétrie E et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de symétrie  $T_2$ . Les orbitales 3s des atomes de chlore sont bases de deux représentations irréductibles  $A_1 \oplus T_2$  comme les quatre orbitales 1s des atomes d'hydrogène. Quant aux orbitales 3p, on peut distinguer deux groupes : celui des orbitales dirigées le long de la liaison  $MCl$ , notée  $p_\sigma$ , et celui des orbitales perpendiculaires à cette liaison, notées  $p_\pi$  (Schéma 2.1).

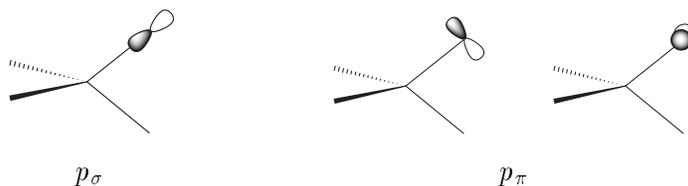


Schéma 2.1

La représentation associée aux quatre orbitales  $p_\sigma$  se décompose à nouveau en  $A_1 \oplus T_2$  et celle des huit orbitales  $p_\pi$  en  $E \oplus T_1 \oplus T_2$ . Les orbitales de symétrie  $T_1$ , décrivant des paires libres des atomes de chlore, sont non liantes. Le diagramme d'interaction entre les différentes orbitales pour la structure  $Td$  est reporté sur la figure 2.1.

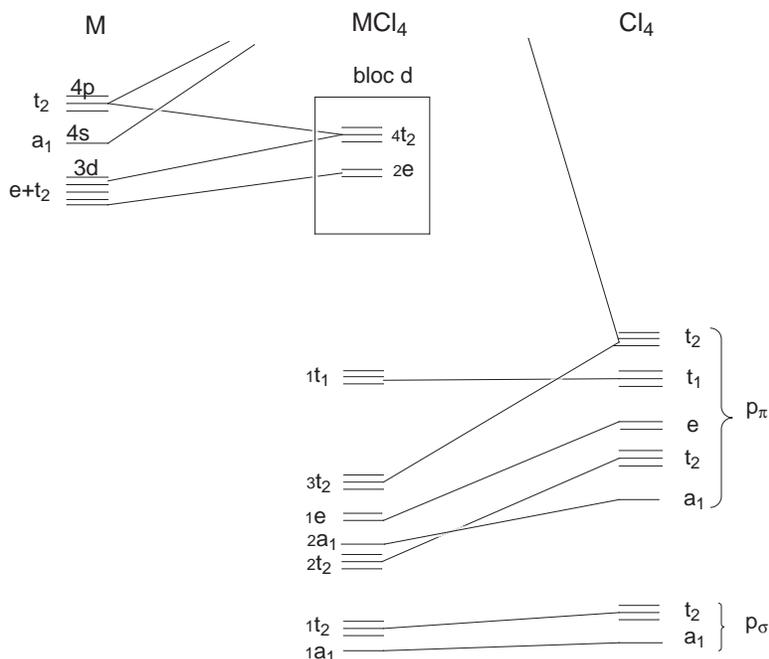


Figure 2.1 – Diagramme d'interaction entre un métal de transition et  $Cl_4$  en géométrie tétraédrique

### 2.1.2 Diagramme de Walsh

Lorsque l'on considère la déformation  $Td \rightarrow PC$ , la symétrie globale de la molécule est  $D_{2d}$  comme dans le cas de  $MH_4$ . Ainsi, la symétrie des orbitales change et on observe une levée de dégénérescence pour les orbitales de symétrie  $T_1$ ,  $T_2$  et  $E$  dans la structure tétraédrique. Pour simplifier l'analyse, on peut séparer les orbitales en quatre groupes : les orbitales  $3s$  des atomes de chlore, les orbitales non liantes de symétrie  $T_1$  dans la géométrie tétraédrique, les autres orbitales de liaisons et le bloc d. Les orbitales  $3s$  des atomes de chlore étant très basses en énergie, elles interagissent peu avec les autres orbitales. L'interaction entre ces quatre orbitales doublement occupées est répulsive ; un raisonnement analogue à celui utilisé dans la théorie VSEPR montre que ce groupe d'orbitales favorise la structure tétraédrique car leur répulsion est minimale dans cet arrangement.

Au cours de la déformation, les orbitales de symétrie  $T_1$  se séparent en deux groupes : une orbitale de symétrie  $A_2$  en  $D_{2d}$  qui n'interagit pas avec le métal quelque soit la géométrie, et deux orbitales dégénérées de symétrie  $E$  en  $D_{2d}$  qui acquièrent un très léger caractère métallique, mais que l'on peut encore considérer comme pratiquement non liantes (Schéma

2.2). En  $D_{4h}$ , ces trois orbitales sont de symétrie  $A_{2g}$  et  $E_u$ . Cependant, elles sont déstabilisées car on passe d'un recouvrement antiliant de type  $\pi$  entre les orbitales  $p_\pi$  dans la géométrie tétraédrique à un recouvrement de type  $\sigma$  dans la structure  $D_{4h}$  (Schéma 2.2). Ces trois orbitales favorisent donc la structure tétraédrique.

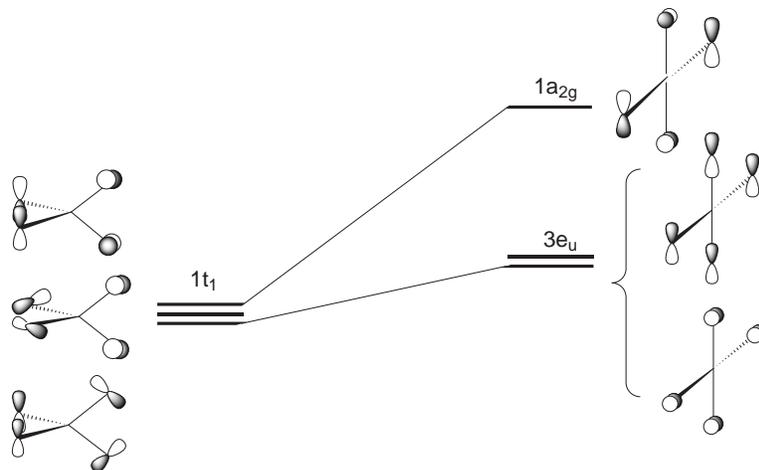


Schéma 2.2

L'évolution des neuf autres orbitales liantes localisées majoritairement sur les ligands est complexe (Schéma 2.3) : on ne peut pas prédire facilement la préférence géométrique globale, mais leur effet sera vraisemblablement faible car les évolutions se compensent en partie. Ainsi, la préférence géométrique des orbitales autres que celles du bloc d pour la structure tétraédrique provient majoritairement de la déstabilisation des paires libres (orbitales de symétrie  $T_1$  dans la structure  $Td$ ) et de façon moindre des orbitales 3s.

L'évolution du bloc d (Figure 2.2) correspond qualitativement à celle observée pour les complexes  $MH_4$  (Figure 1.2, p. 94) : on retrouve un groupe de deux orbitales basses en énergie et de trois légèrement antiliantes pour la structure tétraédrique, et un groupe de quatre orbitales pratiquement non liantes en  $D_{4h}$ . L'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est déstabilisée lors de la déformation car le recouvrement antiliant avec les orbitales  $p_\sigma$  des ligands augmente, alors que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont stabilisées car leur recouvrement avec les orbitales axiales  $p_\sigma$  devient nul. Cependant, dans le cas de ligands donneurs  $\pi$ , ces deux orbitales interagissent avec des orbitales  $p_\pi$  dans la géométrie  $D_{4h}$  et elles ne sont donc plus non liantes. L'orbitale  $d_{z^2}$  est légèrement stabilisée lors du passage à la structure plan-carrée. En revanche, l'orbitale  $d_{xy}$  est déstabilisée car le recouvrement avec les orbitales  $p_\pi$  dans le plan de la molécule augmente (on passe d'un recouvrement de type  $\delta$  à un recouvrement  $\pi$  plus important).

Les calculs ont été réalisés au niveau B3LYP en utilisant la base W+f pour le métal et la base 6-311G\* pour les atomes de chlore. Cette base sera notée TZP.

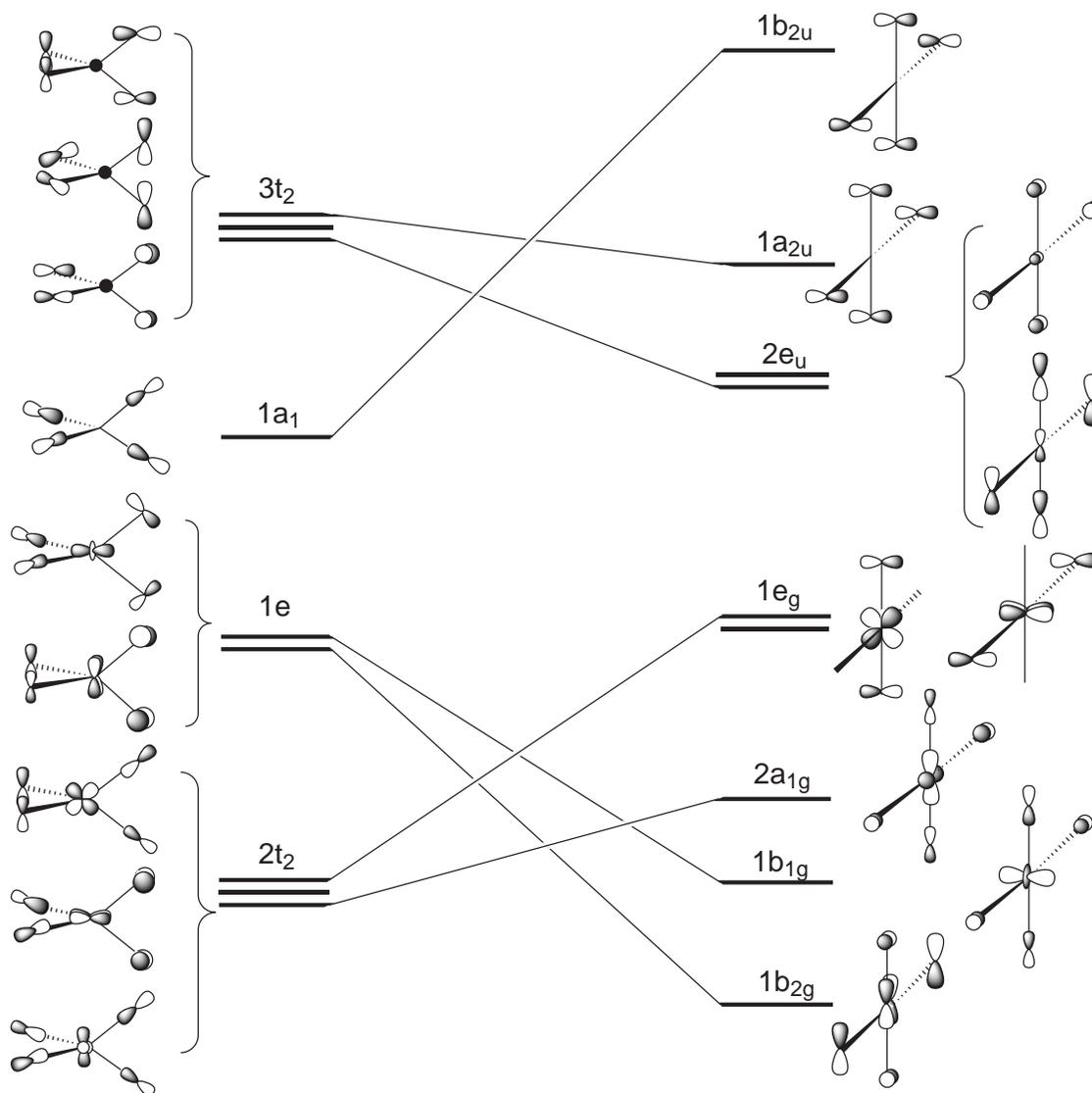


Schéma 2.3

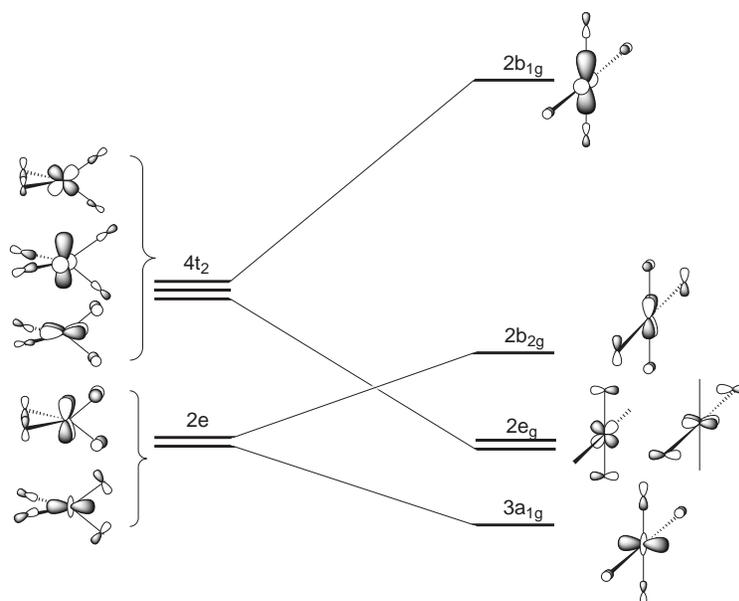


Figure 2.2 – Diagramme de Walsh pour la déformation  $Td \rightarrow PC$  pour  $MCl_4$ .

## 2.2 Résultats antérieurs

Seuls quelques composés tétrachlorés des métaux de transition de la première série ont été isolés. Parmi ceux-ci, seules les structures de  $TiCl_4$  et  $VCl_4$  ont été caractérisées par diffraction d'électrons en phase gazeuse.<sup>151</sup> L'existence de  $CrCl_4$  est envisagée à haute température, mais ce complexe n'a pas encore été isolé.<sup>122, 152</sup> Pour les autres métaux de transition, les composés tétrachlorés n'ont pas été synthétisés. En revanche, on obtient facilement  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$  et  $ZnCl_2$ . Ceci est en accord avec le fait que pour les derniers métaux de la première série de transition, les degrés d'oxydation les plus courants sont Fe(+II) et Co(+II) (comme dans  $FeCl_2$ , par exemple) et Fe(+III) (comme dans  $FeCl_3$ ) pour le fer et le cobalt ; pratiquement tous les composés du zinc sont des complexes de Zn(+II).<sup>153</sup> A l'inverse, le titane adopte préférentiellement un degré d'oxydation +IV, comme dans  $TiCl_4$  ou dans le rutile  $TiO_2$ , très utilisé comme pigment blanc.

$TiCl_4$  est utilisé industriellement comme intermédiaire dans la production du titane métallique.<sup>152</sup> En chimie, il est employé sous forme de dérivés organométalliques, tels que  $MeTiCl_3$  par exemple, dont l'utilisation la plus connue est le catalyseur de Ziegler-Natta pour la polymérisation des alcènes. On utilise aussi ces dérivés comme acide de Lewis, en chimie organique par exemple pour activer les fonctions aldéhydes.<sup>154</sup>

## 2.3 $TiCl_4$

Les résultats pour les deux géométries **Td** et **PC** sont reportés dans la table 2.1. Comme précédemment, une seule distance  $MCl$  est reportée dans la table et l'angle  $\widehat{ClTiCl}$  correspond à l'angle entre deux liaisons  $TiCl$  en position « trans ».

Structure	$\Delta E$	$d_{\text{TiCl}}$	$\widehat{\text{ClTiCl}}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	2,184	109,5	min
<b>PC</b>	55,1	2,256	180,0	TS

Table 2.1 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distances  $\text{TiCl}$  (en Å), angles  $\text{ClTiCl}$  (en °) et nature des structures modèles au niveau  $B3LYP/TZP$ . (a) Energie Absolue :  $-2690.64195$  u.a.

Comme pour le composé non substitué  $\text{TiH}_4$ , la géométrie tétraédrique est la plus stable, la structure plan-carrée correspondant à un état de transition reliant deux structures tétraédriques. La distance  $\text{TiCl}$  calculée (2,184 Å) est en bon accord avec la valeur expérimentale d'une part (2,170 Å)<sup>151</sup> et les études théoriques précédentes d'autre part (2,155 Å-2,197 Å).<sup>155-158</sup> Ces valeurs ont été obtenues en partie à l'aide de pseudo-potentiels qui permettent d'obtenir des résultats en bon accord avec les calculs « tous électrons », entre 2,155 Å et 2,197 Å selon la partition coeur valence et la méthode de calcul. Lorsque l'on utilise des pseudo-potentiels « petit coeur », les résultats sont en bon accord avec l'expérience : 2,183 Å au niveau HF/LANL2DZ.<sup>157</sup> Les résultats les plus récents sont ceux obtenus par Cross et coll. en utilisant une procédure analogue à G2 pour évaluer les effets de bases et de corrélation ; ils trouvent une distance  $\text{TiCl}$  égale à 2,173 Å,<sup>155</sup> en très bon accord avec la valeur expérimentale.

Contrairement aux composés tétrahydrures, la structure  $\text{C}_{4v}$  n'est pas un point stationnaire pour les dérivés chlorés. Cela peut s'expliquer par les répulsions entre les paires libres des atomes de chlore qui sont beaucoup plus fortes que les interactions entre deux atomes d'hydrogène, ce qui défavorise cette structure. Celle-ci n'a jamais été localisée comme extremum sur la surface de potentiel pour les complexes  $\text{MCl}_4$  et ne sera plus mentionnée par la suite.

La comparaison des énergies relatives de la structure **PC** pour  $\text{TiH}_4$  (65,9  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\text{TiCl}_4$  (55,1  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est surprenante. En effet, la répulsion entre les paires libres des atomes de chlore favorise la géométrie **Td**, et cet effet s'ajoute *a priori* à la préférence des paires de liaisons. On attendrait donc un écart énergétique entre ces deux structures supérieur dans le cas des dérivés chlorés. Cependant, comme nous l'avons vu, l'évolution énergétique des paires de liaison est complexe, et induit vraisemblablement une préférence peu marquée. Ainsi, l'énergie relative de la structure **D<sub>4h</sub>** de  $\text{TiCl}_4$  provient majoritairement de la répulsion entre les paires libres des atomes de chlore plus importante dans cette structure que dans le tétraèdre. Un calcul en utilisant la méthode de Hückel étendue permet d'obtenir une estimation de ces différents effets. En prenant une distance  $\text{TiCl}$  égale à 2,2 Å, constante lors de la déformation, on trouve que la structure **D<sub>4h</sub>** est située à 36,7  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus du minimum tétraédrique. Cette énergie provient presque exclusivement de la déstabilisation des paires libres  $\text{T}_1$  qui vaut 31,7  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit 86% de l'énergie totale. Les contributions des orbitales 3s et des autres orbitales de liaisons sont faibles : 3,3  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 1,6  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement, en faveur du tétraèdre. Le bloc d étant vacant ne joue aucune rôle dans ce complexe.

## 2.4 $\text{CrCl}_4$ HS et $\text{FeCl}_4$ BS

Les résultats pour les deux géométries **Td** et **PC** sont reportés dans la table 2.2.

$\text{CrCl}_4$ HS				
Structure	$\Delta E$	$d_{\text{CrCl}}$	$\widehat{\text{ClCrCl}}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	2,123	109,5	min
<b>PC</b>	49,0	2,244	180,0	-

$\text{FeCl}_4$ BS				
Structure	$\Delta E$	$d_{\text{FeCl}}$	$\widehat{\text{ClFeCl}}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(b)</sup>	2,075	109,5	min
<b>PC</b>	49,0	2,142	180,0	TS

Table 2.2 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distances  $M\text{Cl}$  (en  $\text{\AA}$ ), angles  $\text{ClMCl}$  (en  $^\circ$ ) et nature des structures modèles au niveau  $B3LYP/TZP$  pour  $\text{CrCl}_4$  HS et  $\text{FeCl}_4$  BS. (a) Energie Absolue:  $-2885,54806$  u.a. (b) Energie Absolue:  $-3104,68307$  u.a.

Pour  $\text{FeCl}_4$ , la structure tétraédrique est la plus stable, et la géométrie plan-carrée est un état de transition situé  $49,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au dessus de ce minimum. La structure plan-carrée observée pour  $\text{CrCl}_4$  n'est pas un point stationnaire; comme pour  $\text{CrH}_4$  (voir annexe C), la structure électronique associée à cette géométrie est complexe et nécessitera des études ultérieures.

Par analogie avec les résultats obtenus pour  $\text{FeH}_4$ , et en utilisant le fait qu'expérimentalement seul  $\text{FeCl}_2$  (ou  $\text{FeCl}_3$ ) existe, nous avons recherché un complexe moléculaire de  $\text{FeCl}_4$ . Seule une structure très haute en énergie  $80,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus du tétraèdre (Schéma 2.4, table 2.3) a pu être localisée. Cette grande différence d'énergie provient certainement de l'état singulet imposé au fragment  $\text{FeCl}_2$  qui ne correspond pas à l'état fondamental.

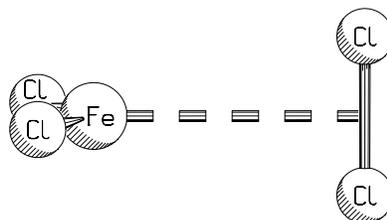


Schéma 2.4

## 2.5 $\text{FeCl}_4$ HS et $\text{ZnCl}_4$ BS

Les résultats pour les deux géométries **Td** et **PC** sont reportés dans la table 2.4.

Complexe	$\Delta E$	$d_{MCl}$	$\widehat{ClMCl}$	$d_{M(Cl_2)}$	$d_{Cl_2}$
$\text{FeCl}_2(\text{Cl}_2)$	80,2 <sup>(a)</sup>	2,187	140,5	3,490	2,056

Table 2.3 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport à la structure **Td**), distances  $MCl$  (en Å), angles  $ClMCl$  (en °) pour  $MCl_2$ , distance  $ClCl$  dans  $Cl_2$  ( $d_{Cl_2}$ , en Å) et nature des complexes moléculaires au niveau B3LYP/TZP. (a) Energie Absolue : -1046,55522 u.a.

<b>FeCl<sub>4</sub> HS</b>				
Structure	$\Delta E$	$d_{FeCl}$	$\widehat{ClFeCl}$	Nature
<b>Td</b>	4,9	2,156	109,5	-
<b>D<sub>2d</sub></b>	0 <sup>(a)</sup>	2,145	126,1	min
<b>PC</b>	21,5	2,187	180,0	min

<b>ZnCl<sub>4</sub> BS</b>				
Structure	$\Delta E$	$d_{ZnCl}$	$\widehat{ClZnCl}$	
<b>Td</b>	18,2	2,320	109,5	-
<b>D<sub>2d</sub></b>	0 <sup>(b)</sup>	2,227	139,6	min
<b>PC</b>	2,0	2,235	180,0	-

Table 2.4 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distances  $MCl$  (en Å), angles  $ClMCl$  (en °) et nature des structures modèles au niveau B3LYP/TZP pour  $\text{FeCl}_4$  HS et  $\text{ZnCl}_4$  BS. (a) Energie Absolue : -3104,72068 u.a. (b) Energie Absolue : -3620,20001 u.a.

Comme pour les espèces non substituées, la structure tétraédrique n'est pas un point stationnaire sur la surface de potentiel. Dans le cas de  $\text{FeCl}_4$ , on retrouve que le minimum sur le chemin **Td** → **PC** est une structure **D<sub>2d</sub>** comme pour  $\text{FeH}_4$ . Cependant, la minimisation de la répulsion des paires libres favorise une structure tétraédrique ce qui se traduit ici par un angle  $ClFeCl$  égal à 126,1°, plus proche de celui du tétraèdre ( $\theta = 109,5^\circ$ ) que du plan carré ( $\theta = 180^\circ$ ). Pour les mêmes raisons, la géométrie **Td** est maintenant plus stable que la géométrie plan-carrée.

De même, la préférence pour la structure plan-carrée n'est plus que de 16,2  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{ZnCl}_4$  au lieu de 81,8  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{ZnH}_4$  (Table 1.5 p. 101). Cependant, la géométrie la plus stable est, comme pour  $\text{FeCl}_4$ , une structure **D<sub>2d</sub>**, intermédiaire entre le tétraèdre et le plan-carré. Le fait que la structure **D<sub>4h</sub>** ne corresponde plus à la géométrie la plus stable pour ces deux complexes provient de deux facteurs. D'une part, comme dans  $\text{TiCl}_4$ , en plus des paires de liaisons, la répulsion entre les paires libres des atomes de chlore défavorise la structure plan-carrée car elle est minimale dans la géométrie tétraédrique. D'autre part, d'après notre hypothèse, c'est la maximisation du terme d'échange qui favorise cette structure pour les composés  $MH_4$ . Or, bien que l'on retrouve quatre orbitales proches en énergie pour les complexes  $MCl_4$  en géométrie **D<sub>4h</sub>**, elles ne sont plus aussi proches en énergie les unes des autres que dans  $MH_4$ . Enfin, elles sont délocalisées sur les ligands, ce qui accroît leur extension spatiale, et diminue donc l'importance des termes d'échange. Ainsi, la préférence

géométrique du bloc d pour la structure plan-carrée est moins marquée, ce qui se traduit par des structures des complexes  $M\text{Cl}_4$  plus proches du tétraèdre que dans le cas des composés  $M\text{H}_4$ .

## 2.6 $\text{CoCl}_4$

Les résultats pour les deux géométries **Td** et **PC** sont reportés dans la table 2.5.

Structure	$\Delta E$	$d_{\text{CoCl}}$	$\widehat{\text{ClCoCl}}$	Nature
<b>Td</b>	0 <sup>(a)</sup>	2,141	109,5	min
<b>PC</b>	25,8	2,232	180,0	TS

Table 2.5 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distances  $\text{CoCl}$  (en  $\text{\AA}$ ), angles  $\text{ClCoCl}$  (en  $^\circ$ ) et nature des structures modèles au niveau  $B3LYP/TZP$ . (a) Energie Absolue :  $-3223.72042$  u.a.

Pour ce dernier complexe, toutes les orbitales du bloc d sont occupées, et on retrouve une préférence pour la structure tétraédrique. La géométrie **D<sub>4h</sub>** est un état de transition reliant deux minima tétraédriques, située  $25,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus. Cette préférence est moins marquée que pour  $\text{CoH}_4$  ( $54,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , table 1.7 p. 103). Dans ces complexes, la préférence géométrique du bloc d provient en grande partie des termes monoélectroniques, et en particulier de la forte déstabilisation de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  lorsque l'on passe de la géométrie tétraédrique au plan-carré. L'origine de cette préférence moins marquée peut provenir du fait que, pour le complexe  $\text{CoCl}_4$ , l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  interagit avec des orbitales  $p_\sigma$  et  $p_\pi$  dans la structure **Td** mais seulement avec des orbitales  $p_\sigma$  dans la structure **PC**. Ainsi, cette orbitale est relativement moins déstabilisée pour  $\text{CoCl}_4$  que pour  $\text{CoH}_4$ .

## 2.7 Conclusion

Globalement, le remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de chlore modifie peu les préférences géométriques observées précédemment. La différence essentielle provient de la répulsion entre les paires libres des atomes de chlore qui constitue un facteur supplémentaire<sup>†</sup> favorisant la structure tétraédrique. D'autre part, les liaisons  $M\text{Cl}$  étant polarisées vers les atomes de chlore se repoussent moins. La préférence géométrique des paires de liaisons est donc plus faible que dans les espèces non substituées, et la préférence géométrique des orbitales autres que celles du bloc d provient maintenant de la minimisation de la répulsion entre les paires libres. La structure tétraédrique est toujours favorisée pour les complexes  $d^0$ ,  $d^2$  triplet et  $d^4$  singulet, mais la préférence est moins marquée que pour les espèces non substituées. La minimisation de la répulsion des paires libres se traduit par une structure **D<sub>2d</sub>** plus proche du tétraèdre pour  $\text{FeCl}_4$  HS que pour  $\text{FeH}_4$  HS et par une structure préférentielle **D<sub>2d</sub>** pour  $\text{ZnCl}_4$  au lieu de la structure plan-carrée de  $\text{ZnH}_4$ . Enfin, pour les complexes  $d^5$ , la structure **Td** reste la plus favorable.

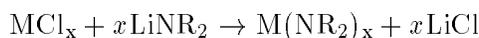
<sup>†</sup> Par rapport aux espèces non substituées.

## Chapitre 3

# M(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

### 3.1 Résultats antérieurs

Bien que la synthèse du premier dérivé amino  $Zn(NEt_2)_2$  remonte au siècle dernier,<sup>159</sup> ces dérivés constituent une chimie récente. En effet, les premières synthèses systématiques de ces composés sont dues à Thomas et Bradley dans les années 1960,<sup>7, 160-162</sup> selon la réaction :



Dermer et coll. ont utilisé une réaction similaire entre le tétrachlorure de titane et le diphenyle amidure de potassium pour synthétiser  $Ti(NPh_2)_4$ ,<sup>163</sup> isolé sous forme d'un solide rouge. Comme cela a déjà été évoqué, la synthèse de dérivés tétraamino ( $x=4$ ) suivant cette réaction n'est envisageable que lorsque le groupement  $R$  n'est pas trop encombrant. Dans le cas contraire ( $R = ^iPr$ ,  $R = ^tBu$  ou  $R = N(SiMe_3)_2$ ), la coordination maximale obtenue sera de trois. Pour des groupements  $R$  peu volumineux, Bradley et coll. ont synthétisé  $Ti(NMe_2)_4$ ,<sup>164</sup>  $V(NMe_2)_4$ ,<sup>160</sup>  $V(NEt_2)_4$ ,<sup>160</sup>  $Cr(NEt_2)_4$ ,<sup>7</sup>  $Mo(NMe_2)_4$  et  $Mo(NEt_2)_4$ ,<sup>161</sup> en utilisant cette voie de synthèse. Les dérivés dialkylamino pour les métaux plus lourds de la première série de transition sont limités aux dérivés tricoordonnés pour le fer ( $Fe[N(SiMe_3)_2]_3$ ) ou même dicoordonnés pour le cobalt ( $Co[N(SiMe_3)_2]_2$ ) et le zinc.<sup>8</sup> En particulier, plusieurs complexes bis(amino) du zinc  $Zn(NR_2)_2$  ont été synthétisés avec différents substituants :  $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$  (**I**),<sup>165</sup>  $Zn[N(SiMe_3)(^tBu)]_2$  (**II**),<sup>166</sup> ou  $Zn[\overline{N[C(CH_3)_2(CH_2)_3C(CH_3)_2]}]_2$  (**III**).<sup>167</sup> La structure de ces trois complexes a été déterminée en phase solide par diffraction des rayons X et ils présentent des caractéristiques structurales très proches : la distance  $Zn-N$  est toujours proche de 1,820 Å (1,824 Å dans **I**, 1,823 Å dans **II** et 1,819 Å dans **III**) et l'angle  $NZnN$  est proche de 180° : 180°, 179,4° et 179,4° dans **I**, **II** et **III** respectivement. De plus, dans ces trois composés, ainsi que dans toutes les structures déterminées expérimentalement, les groupes  $MNC_2$  sont quasiment plans.

Les dérivés du titane  $Ti(NR_2)_4$  ont été particulièrement étudiés du point de vue expérimental<sup>168</sup> et théorique<sup>155, 169, 170</sup> car ils constituent des précurseurs importants pour obtenir des films de nitrure de titane (TiN) par dépôt chimique en phase gazeuse en présence d'une source d'azote. Les couches minces de TiN présentent des propriétés physico-chimiques très importantes industriellement comme une dureté élevée, une grande résistance à la corrosion

et une bonne conductivité électrique, par exemple. L'utilisation de  $Ti(NMe_2)_4$  en présence d'un excès d'ammoniac permet d'obtenir des films très purs à partir de 300-400°C.<sup>155,168</sup> La structure de ce complexe a été déterminée en phase gazeuse par diffraction d'électrons<sup>171</sup> : sa symétrie globale n'est pas Td mais seulement  $S_4$  (*vide infra*).

La structure du complexe du molybdène  $Mo(NMe_2)_4$  a aussi été caractérisée, et cette molécule est de symétrie  $D_{2d}$ .<sup>172</sup> Une autre particularité de ce complexe est le fait qu'il soit diamagnétique, ce qui est surprenant pour un complexe du molybdène formellement  $d^2$ . Chisholm et coll. ont expliqué ce comportement par une forte levée de dégénérescence des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  due aux interactions avec les paires libres des atomes d'azote, favorisant alors l'état singulet par rapport à l'état triplet. Bien que la structure du complexe  $Cr(NMe_2)_4$  n'ait pas été caractérisée expérimentalement, la comparaison de son spectre de photoélectrons avec celui de  $Mo(NMe_2)_4$  indique que sa structure est aussi proche d'une géométrie  $D_{2d}$ .<sup>173</sup> Or, ce complexe du chrome est *paramagnétique*. Il semble donc nécessaire de comparer plus précisément les états singulet et triplet pour ces deux complexes.

Nous avons donc étudié les complexes modèles  $Ti(NH_2)_4$ ,  $Cr(NH_2)_4$  singulet *et* triplet,  $Mo(NH_2)_4$  singulet *et* triplet,  $Zn(NH_2)_4$  singulet *et*  $Co(NH_2)_4$  sextuplet pour des géométries proches du tétraèdre et du plan-carré. Cependant, la présence de groupes amino réduit la symétrie globale de la molécule. En particulier, si on gèle la rotation de ces ligands et qu'on suppose qu'ils sont plans, la plus haute symétrie envisageable pour le complexe est  $D_{2d}$ , avec un coeur  $MN_4$  de symétrie Td. Expérimentalement, la structure du complexe  $Ti(NMe_2)_4$  n'est pas  $D_{2d}$  car les groupes amino ont « tourné » autour de la liaison  $Ti - N$ , de façon analogue à ce qui est observé pour les dérivés triamino de l'aluminium. Cependant, dans la structure « Td », la molécule n'est pas plane, et il est impossible de trouver une référence commune à tous les groupements. Nous avons donc choisi de référencer l'angle de rotation  $\alpha$  par rapport au plan  $NMN$  formé par l'atome d'azote (noté  $N_1$ ) du groupe amino que l'on considère, le métal, et un atome d'azote voisin (noté  $N_2$ ). Le choix du deuxième atome d'azote est *a priori* arbitraire.<sup>†</sup> Une fois ce plan  $N_1MN_2$  déterminé,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  seront comptés par rapport à ce plan, et les angles de rotation  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$  des deux autres groupes sont référencés par rapport au plan contenant le métal et les deux *autres* atomes d'azote. Les angles de rotation  $\alpha_i$  ont ensuite la même signification que pour les complexes de l'aluminium : l'angle de rotation est égal à 0° lorsque le groupement  $NH_2$  est dans le plan de référence et à 90° lorsque ce groupe est perpendiculaire au plan, c'est-à-dire lorsque la paire libre de l'atome d'azote est *dans* le plan. La figure 3.1 résume ces conventions.

On obtient une géométrie  $D_{2d}$  lorsque tous les angles de rotation  $\alpha_i$  valent 0° (Figure 3.2-a, noté  $D_{2d0}$ ) ou 90° (Figure 3.2-b, noté  $D_{2d90}$ ), et que le coeur  $MN_4$  est tétraédrique.

## 3.2 OM de la structure « Td »

Rappelons que le ligand amino interagit principalement avec ses deux dernières orbitales occupées notées  $n_\sigma$  et  $n_\pi$  respectivement (Schéma 3.1).

---

<sup>†</sup> En pratique, on choisira ce deuxième atome de façon à obtenir des angles de rotation les plus symétriques possibles.

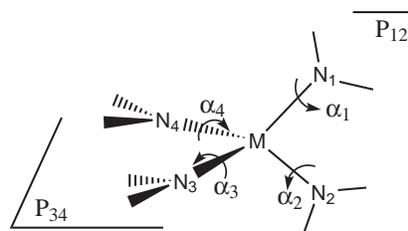


Figure 3.1 – Définition des références pour les angles de rotation des groupes amino dans  $M(NH_2)_4$ .

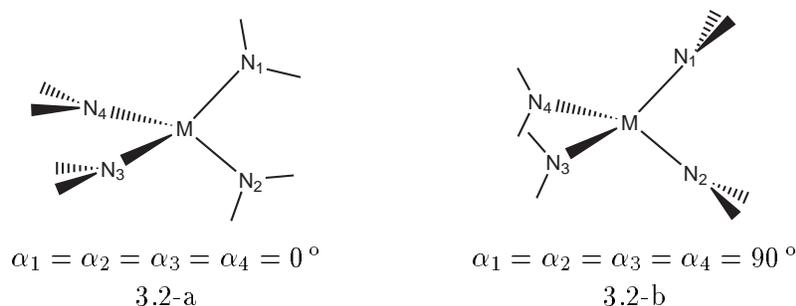


Figure 3.2 – Définition des angles de rotation pour les deux structure  $D_{2d}$ .

L'interaction entre les OA du métal central et les quatre orbitales  $n_\sigma$  conduit à un bloc d similaire à celui de  $MH_4$  (Figure 1.2, p. 94). On peut donc, dans une première analyse, considérer seulement les modifications induites par la donation  $\pi$  des ligands amino sur le bloc d établi précédemment dans le cas de ligands donneurs  $\sigma$  uniquement. En symétrie  $D_{2d}$ , la symétrie des orbitales du bloc d est modifiée: l'orbitale  $d_{xy}$  est de symétrie  $B_1$ ,  $d_{z^2}$  de symétrie  $A_1$ ,  $d_{x^2-y^2}$  de symétrie  $B_2$  et  $(d_{xz}, d_{yz})$  de symétrie  $E$ .

### 3.2.1 Bloc d pour la structure $D_{2d^0}$

Lorsque l'on considère la structure  $D_{2d^0}$  dans laquelle tous les angles de rotation sont nuls, la représentation associée aux quatre paires libres des atomes d'azote se réduit en  $A_2 \oplus B_1 \oplus E$ . Ainsi, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  ne sont pas modifiées alors que les orbitales  $d_{xy}$  et  $(d_{xz}, d_{yz})$  deviennent encore plus antiliantes (Figure 3.3). La prise en compte des interactions  $\pi$  modifie

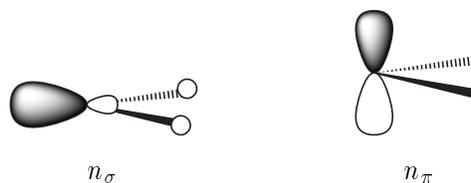


Schéma 3.1

donc notablement le bloc d ; en particulier, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  ne sont plus dégénérées. Ainsi, pour les complexes possédant deux électrons d, ou pourra envisager un état singulet  $(z^2)^2$  comme alternative à l'état triplet.

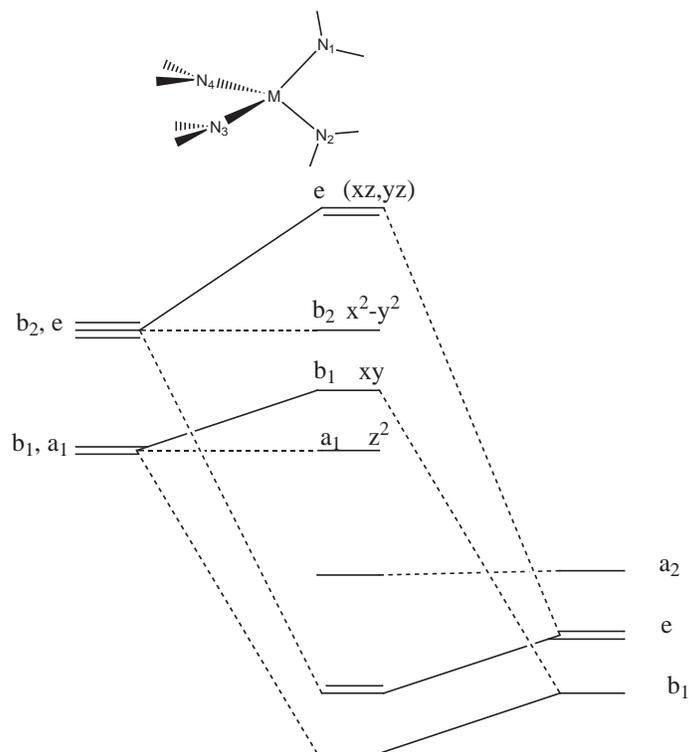


Figure 3.3 – Orbitales Moléculaires de  $M(NH_2)_4$  dans la géométrie  $D_{2d}$

### 3.2.2 Bloc d pour la structure $D_{2d^{90}}$

Lorsque l'on considère la structure  $D_{2d^{90}}$  dans laquelle tous les angles de rotation sont égaux à  $90^\circ$ , la représentation associée aux quatre paires libres des atomes d'azote se réduit en  $A_1 \oplus B_2 \oplus E$ . Cette fois, les orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$  et  $(d_{xz}, d_{yz})$  sont modifiées alors que l'orbitale  $d_{xy}$  reste non liante. (Figure 3.4). Encore une fois, la prise en compte des interactions  $\pi$  se traduit par une levée de dégénérescence des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$ .

Formellement, les interactions entre les orbitales du métal et les paires libres correspondent à une donation de deux électrons par interaction de la paire libre vers le métal. Ainsi, le fragment  $(NR_2)_4$  donne formellement 10 électrons dans la structure  $D_{2d^0}$  (quatre électrons  $\sigma$  en tant que ligand X, et six électrons  $\pi$  seulement car l'orbitale de symétrie  $A_2$  est non liante) et 12 dans la structure  $D_{2d^{90}}$ . Pour respecter la règle des 18 électrons, il faut donc envisager des métaux possédant moins de huit électrons, c'est-à-dire situés avant le fer pour une géométrie  $D_{2d^0}$  ou avant le chrome pour une structure  $D_{2d^{90}}$  ou de symétrie inférieure. Ce décompte électronique permet de mieux comprendre les difficultés rencontrées lors des tentatives de synthèses des dérivés  $Co(NR_2)_4$  par exemple.<sup>162</sup> Inversement, pour les complexes du titane

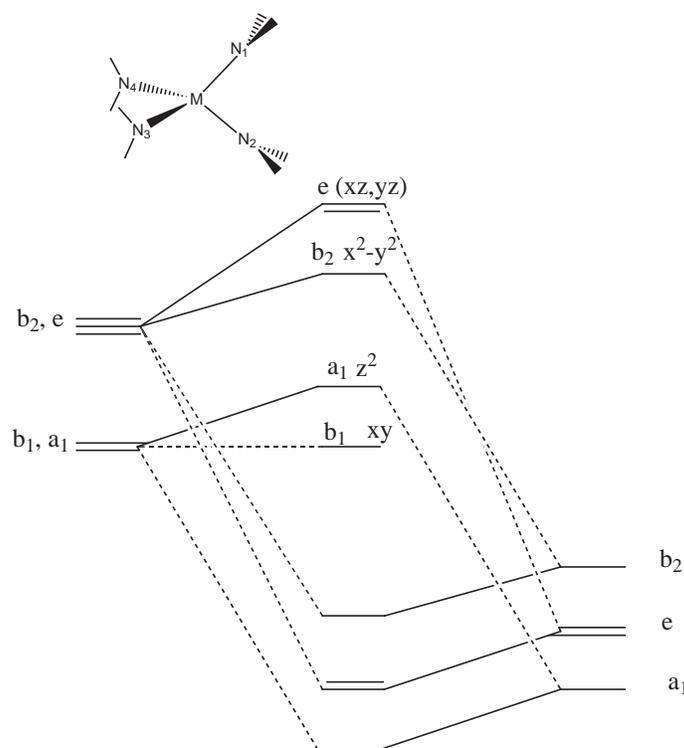


Figure 3.4 – Orbitales Moléculaires de  $M(NH_2)_4$  dans la géométrie  $D_{2d^{90}}$

par exemple, cela permet d'obtenir des composés possédant formellement 16 électrons au lieu de seulement huit dans le cas de ligands purement donneurs  $\sigma$ .

### 3.2.3 Rôle des orbitales $\pi_{NH_2}$

Dans les diagrammes précédents nous avons négligé l'influence des orbitales les plus basses de  $NH_2$  qui décrivent les liaisons  $N-H$ . Parmi celles-ci, l'orbitale notée généralement  $\pi_{NH_2}$  (Schéma 3.2) est aussi une orbitale de symétrie  $\pi$  qui peut interagir avec les orbitales du bloc d.



Schéma 3.2

Une façon simple de considérer l'effet de ces orbitales est de remarquer qu'elles sont dans des plans perpendiculaires à la paire libre  $n_\pi$ . Ainsi dans la structure  $D_{2d^0}$ , tout se passe pour ces orbitales comme pour les orbitales  $n_\pi$  dans la structure  $D_{2d^{90}}$  : elles sont de symétrie  $A_1 \oplus B_2 \oplus E$ . Puisque les orbitales  $\pi_{NH_2}$  sont plus contractées que les orbitales  $n_\pi$ , leur interaction avec les orbitales d est plus faible. Ainsi, la forme du bloc d trouvée précédemment

est maintenue et le bloc d réel correspond à une légère déstabilisation des orbitales de symétrie  $A_1$  ( $d_{z^2}$ ),  $B_2$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) et  $E$  ( $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ). Le même raisonnement s'applique pour obtenir le bloc d « réel » de la structure  $\mathbf{D}_{2d^{90}}$  qui se déduit du précédent en déstabilisant légèrement les orbitales de symétrie  $B_1$  ( $d_{xy}$ ) et  $E$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ).

### 3.3 Diagramme de Walsh

Les diagrammes de Walsh pour le passage des structures  $\mathbf{D}_{2d^0}$  et  $\mathbf{D}_{2d^{90}}$  à la structure plan-carrée sont très similaires et seul celui correspondant à la structure  $\mathbf{D}_{2d^0}$  sera discuté. Ce diagramme limité au bloc d est reporté sur la figure 3.5. Bien que les énergies reportées dans cette figure tiennent compte des interactions avec les orbitales de liaisons de  $NH_2$ , les contributions de ces orbitales dans la description des orbitales du bloc d ont été négligées. Dans la géométrie plan-carrée obtenue par déformation de  $\mathbf{D}_{2d^0}$ , les paires libres sont de symétrie  $A_{2g} \oplus B_{2g} \oplus E_u$ . Les orbitales du bloc d sont de symétrie  $E_g$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ),  $B_{2g}$  ( $d_{xy}$ ),  $A_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ) et  $B_{1g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ). Les niveaux reportés tiennent compte des interactions supplémentaires avec les orbitales de liaisons de  $NH_2$ , en particulier des orbitales  $\pi_{NH_2}$ .

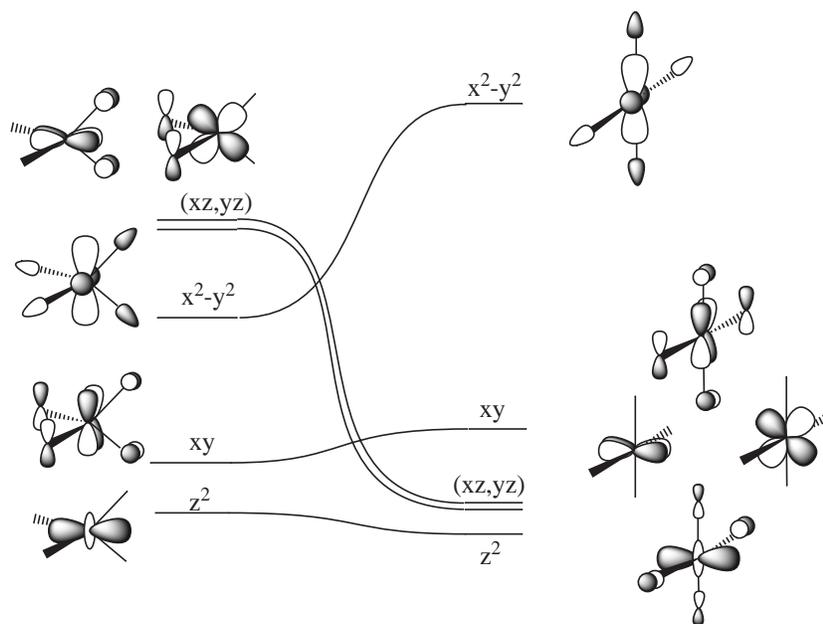


Figure 3.5 – Diagramme de Walsh pour  $M(NH_2)_4$  pour  $\mathbf{Td} \rightarrow \mathbf{PC}$ , en partant de la structure  $\mathbf{D}_{2d^0}$

Ce diagramme diffère peu de ceux obtenus précédemment pour  $MH_4$  et  $MCl_4$ . En effet, bien que les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  d'une part,  $d_{x^2-y^2}$  et ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) d'autre part ne soient pas dégénérées dans la structure  $\mathbf{D}_{2d^0}$ , elles restent proches en énergie et on peut considérer que l'on a encore un groupe de deux orbitales pratiquement non liantes basses en énergie et un groupe de trois orbitales antiliantes. On retrouve alors que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est déstabilisée

lorsque l'on passe de la structure « tétraédrique » au plan-carré, alors que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont stabilisées. L'énergie de l'orbitale  $d_{z^2}$  change peu car elle interagit au départ avec les orbitales  $\pi_{NH_2}$  puis avec les orbitales  $n_\sigma$  et reste donc légèrement anti liante au cours de la déformation. Enfin, l'orbitale  $d_{xy}$  est déstabilisée, comme pour les composés  $MCl_4$ .

### 3.4 Résultats

La recherche de « structures modèles » reste difficile à cause de la grande diversité des orientations relatives des groupes amino, ce qui conduit à un grand nombre de géométries de symétrie basse. Aussi, au cours de cette étude préliminaire, nous avons considéré tous les conformères *différents* obtenus en faisant varier (de façon indépendante) les angles de rotation  $\alpha_i$  par pas de  $30^\circ$  pour la structure « tétraédrique ».† Pour simplifier cette première étape, nous avons imposé que le coeur  $MN_4$  soit tétraédrique, c'est-à-dire que toutes les distances métal-azote soient égales et que tous les angles  $NMN$  valent  $109,5^\circ$ . Expérimentalement, cette dernière condition n'est pas toujours vérifiée, et les structures obtenues à ce stade sont rarement des points stationnaires. Nous avons alors réalisé une optimisation totale des structures les plus stables. Une procédure analogue a été utilisée pour l'étude de la structure « plan-carrée ». Cependant, dans ce cas, les angles de rotation  $\alpha_i$  sont *tous* référencés par rapport au plan  $MN_4$ , et les conformères ont été générés en les faisant varier par pas de  $45^\circ$ .‡

Ces calculs représentent une analyse préliminaire de la surface de potentiel très complexe de ces composés, et nous avons utilisé la méthode B3LYP avec le pseudo-potentiel « petit coeur » LANL2DZ de Hay et Wadt.<sup>48</sup> L'analyse des résultats se fera en deux temps : tout d'abord nous regarderons la validité de notre hypothèse pour relier la géométrie préférentielle d'un complexe au décompte électronique du métal. Ensuite, nous comparerons les états singulet et triplet pour les deux complexes  $Cr(NH_2)_4$  et  $Mo(NH_2)_4$ .

### 3.5 Préférence géométrique

Les résultats obtenus pour les complexes  $Ti(NH_2)_4$ ,  $Cr(NH_2)_4$  triplet,  $Zn(NH_2)_4$  singulet et  $Co(NH_2)_4$  sextuplet sont reportés dans cette partie. Dans tous ces complexes, les groupes amino tournent autour des liaisons  $MN$  et la symétrie du complexe est souvent basse ; la structure « tétraédrique » est le plus souvent de symétrie  $S_4$  ou  $D_{2d}$  et la géométrie « plan-carrée » de symétrie  $D_{4h}$  ou  $C_4$ . Dans les autres cas, pour simplifier la désignation de ces structures, nous continuerons de les référencer par **Td** et **PC**.

#### 3.5.1 $Ti(NH_2)_4$

Les résultats pour les deux géométries **S<sub>4</sub>** et **PC** sont reportés dans la table 3.1.

La structure la plus stable est une structure proche du tétraèdre, de symétrie **S<sub>4</sub>** (Schéma 3.3) dans laquelle l'angle  $NTiN$  est légèrement plus fermé ( $106,2^\circ$ ) que l'angle tétraédrique

† Cela conduit à 66 conformères.

‡ Cela conduit à 34 conformères.

Structure	$\Delta E$	$d_{TiN}$	$\widehat{NTiN}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	Nature
<b>S<sub>4</sub></b>	0 <sup>(a)</sup>	1,896	106,2	42,5	43,6	-42,7	-43,3	min
<b>PC</b>	40,3	1,939	180,0	20,4	20,2	20,3	20,0	TS

Table 3.1 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distances  $TiN$  (en  $\text{Å}$ ), angles  $NTiN$  (en  $^\circ$ ) et nature des structures modèles au niveau B3LYP/LANL2DZ. (a) Energie Absolue : -282,05318 u.a.

(109,5 $^\circ$ ). On retrouve que la structure **S<sub>4</sub>** est la plus stable, et comme pour les composés  $MCl_4$ , la structure **PC** est un état de transition.

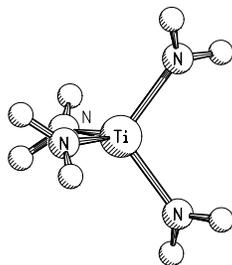


Schéma 3.3

Les caractéristiques géométriques du minimum sont en très bon accord avec les études théoriques précédentes.<sup>155,170</sup> Schlegel et coll. ont trouvé un minimum **S<sub>4</sub>** dans lequel les distances  $TiN$  valent 1,904  $\text{Å}$ , l'angle  $NTiN$  vaut 108,2 $^\circ$  et les angles de rotation  $\alpha_i$  valent respectivement : 42,5 $^\circ$ , 42,5 $^\circ$ , -42,5 $^\circ$  et -42,5 $^\circ$ , au niveau B3LYP avec la base de Wachters augmentée (celle que nous avons utilisée précédemment) pour le métal et 6-311G\* pour l'azote et l'hydrogène.<sup>155,170</sup> D'autre part, nos résultats pour  $Ti(NH_2)_4$  sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement par Haaland et coll. pour  $Ti(NMe_2)_4$ <sup>171</sup> : la distance  $TiN$  est égale à 1,917  $\text{Å}$ , l'angle  $NTiN$  à 107,2 $^\circ$  et les angles de rotation à 51 $^\circ$ . Les faibles différences observées proviennent sans doute de la gêne stérique des substituants méthyles. Par exemple, pour les composés de l'aluminium, la comparaison des résultats pour  $Al(NH_2)_3$  et  $Al(NMe_2)_3$  montre un allongement de la distance  $AlN$  de 0,02  $\text{Å}$  et une augmentation de l'angle de rotation d'environ 20 $^\circ$ .

L'énergie relative de la structure plan-carrée est inférieure à celle observée pour  $TiH_4$  (65,9  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et pour  $TiCl_4$ . La différence avec  $TiH_4$  peut provenir en partie, comme pour les dérivés chlorés, du fait que les liaisons sont polarisées vers les atomes d'azote et donc que leur préférence géométrique est moins marquée. La différence avec  $TiCl_4$  s'explique vraisemblablement par le fait que les ligands amino n'ont qu'une seule paire libre. Ainsi, la répulsion entre ces paires peut être fortement diminuée, comme cela a été montré pour les dérivés de l'aluminium, par une rotation synchrone des groupes amino autour des liaisons. Cette rotation synchrone des groupes amino est observée dans la structure plan-carrée et traduit vraisemblablement une diminution de la répulsion de paire. On observe également une rotation importante des groupes amino dans la structure **S<sub>4</sub>**, conrotatoire entre les deux

groupes d'un même plan, mais disrotatoire entre les deux plans. L'analyse de ce mouvement est plus complexe que pour les dérivés de l'aluminium car les angles de rotation entre deux groupes situés dans deux plans différents ne sont pas égaux. Puisque les paires libres favorisent la structure tétraédrique, il n'est pas étonnant qu'on diminue la préférence pour cette géométrie lorsqu'on minimise leur répulsion.

### 3.5.2 Cr(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les résultats pour les deux conformations **S**<sub>4</sub> et **PC** pour l'état triplet de Cr(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sont reportés dans la table 3.2.

Structure	$\Delta E$	$d_{CrN}$	$\widehat{NCrN}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	Nature
<b>S</b> <sub>4</sub>	0 <sup>(a)</sup>	1,830	101,8	-32,9	-32,9	32,9	32,9	min
<b>PC</b>	16,5	1,880	180,0	-0,2	0,1	0,0	0,0	TS

Table 3.2 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), distances CrN (en Å), angles NCrN (en °) et nature des structures modèles au niveau B3LYP/LANL2DZ. (a) Energie Absolue: -310,16695 u.a.

La structure **S**<sub>4</sub> correspond à nouveau à la géométrie la plus stable, et la structure plan-carrée est un état de transition situé 16,5 kcal·mol<sup>-1</sup> au-dessus, qui interconvertit deux structures **S**<sub>4</sub>. Comme pour Ti(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, on observe une rotation non négligeable (32,9°) des groupes amino dans la structure **S**<sub>4</sub>.

### 3.5.3 Zn(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les résultats pour les deux conformations **D**<sub>2d</sub><sup>o</sup> et **PC** sont reportés dans la table 3.3.

Structure	$\Delta E$	$d_{ZnN}$	$\widehat{NZnN}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	Nature
<b>D</b> <sub>2d</sub> <sup>o</sup>	0 <sup>(a)</sup>	2,017	109,5	0,0	0,0	0,0	0,0	-
<b>PC</b>	12,6	2,034	180,0	-64,7	64,7	64,7	-64,7	-

Table 3.3 – Energies relatives ( $\Delta E$ , en kcal·mol<sup>-1</sup>), distances ZnN (en Å), angles NZnN (en °) et nature des structures modèles au niveau B3LYP/LANL2DZ. (a) Energie Absolue: -289,27627 u.a.

L'optimisation de la structure dérivée du tétraèdre conduit à la structure **D**<sub>2d</sub><sup>o</sup> qui, contrairement à ce que l'on obtenait précédemment pour ZnH<sub>4</sub> et ZnCl<sub>4</sub>, est plus stable que la structure plan-carrée. Cette différence peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, aucune des deux structures **Td** et **PC** n'est un point stationnaire, et une optimisation totale conduit à la molécule Zn(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>) (Schéma 3.4, table 3.4) qui correspond au dérivé diamino du zinc, complexé par une molécule d'hydrazine (H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>). On retrouve ici le fait que les composés tétraamino du zinc sont instables à cause des interactions répulsives entre les orbitales du bloc d, occupées dans ce complexe, et les paires libres.

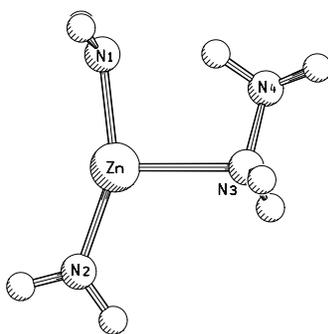


Schéma 3.4

	$\Delta E$	$d_{ZnN_1}$	$d_{ZnN_2}$	$\widehat{N_1ZnN_2}$	$d_{ZnN_3}$	$d_{N_3N_4}$
$Zn(NH_2)_2(H_2NNH_2)$	-70,2 <sup>(a)</sup>	1,936	1,884	154,4	2,239	1,452

Table 3.4 – *Energie relative* ( $\Delta E$ , en  $kcal \cdot mol^{-1}$  par rapport à  $D_{2d^0}$ ), *distance ZnN* (en Å), *angle NZnN* (en °) pour  $Zn(NH_2)_2$ , *distance NN dans  $H_2NNH_2$*  ( $d_{N_3N_4}$ , en Å) pour le complexe  $Zn(NH_2)_2(H_2NNH_2)$  au niveau B3LYP/LANL2DZ. (a) *Energie Absolue*: -289.38816 u.a.

La distance moyenne  $ZnN$  (1,910 Å) est plus grande que la valeur observée expérimentalement qui est comprise entre 1,812 Å et 1,850 Å.<sup>167</sup> Cet allongement peut provenir du fait que, dans notre cas, la molécule est complexée par l'hydrazine. Cette complexation est relativement forte, car la distance entre le zinc et l'hydrazine est à peine plus grande qu'une des distances  $Zn - (NMe_2)$ . L'angle  $NZnN$  est assez fermé (154,4°) alors que les structures expérimentales sont pratiquement linéaires. Cette différence est probablement une autre conséquence de la complexation.

La forte répulsion entre les paires libres et le bloc d se traduit par les grands angles de rotation observés dans la structure plan-carrée. Dans la structure  $D_{2d^0}$ , l'angle de rotation est nul, car dans ce cas, seules trois orbitales du bloc d interagissent avec les paires libres, au lieu de quatre dans la structure  $D_{2d^0}$  ou cinq dans une structure  $S_4$ . La répulsion entre le bloc d et les paires libres modifie profondément les évolutions des orbitales, et il est probable que la préférence géométrique du bloc d soit atténuée. Par conséquent, on retrouve la structure imposée par les paires de liaisons.

Enfin, la stabilité relative de la structure  $D_{2d^0}$  peut aussi indiquer que  $Zn(NH_2)_4$  n'est pas un bon modèle des complexes  $d^8$ . En effet, le zinc se situant à la fin de la première série des métaux de transition, ses orbitales d sont beaucoup plus contractées que celles des atomes précédents : elles sont alors intermédiaires entre des orbitales de valence (série de transition) et des orbitales de coeur (bloc 4p).

### 3.5.4 $Co(NH_2)_4$

Les résultats pour les deux conformations **Td** et **PC** sont reportés dans la table 3.5.

Structure	$\Delta E$	$d_{CoN}$	$\widehat{NCoN}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	Nature
<b>S<sub>4</sub></b>	-0,1	1,913	106,7	-0,1	0,0	-0,1	0,1	min
<b>PC</b>	17,9	1,958	180,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-

Table 3.5 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en  $kcal\cdot mol^{-1}$ ), *distances CoN* (en Å), *angles NCoN* (en °) et *nature des structures modèles au niveau B3LYP/LANL2DZ*. (a) *Energie Absolue* : -368,84084 u.a.

La structure la plus stable pour  $Co(NH_2)_4$  correspond, comme précédemment, à une structure  $D_{2d0}$ . La structure plan-carrée est située  $17,9 kcal\cdot mol^{-1}$  au-dessus, et ne correspond pas à un point stationnaire. Une analyse plus détaillée des différents états électroniques de cette structure serait donc nécessaire.

### 3.6 Comparaison des états triplet et singulet pour $Cr(NH_2)_4$ et $Mo(NH_2)_4$

Expérimentalement, les complexes  $Cr(NH_2)_4$  et  $Mo(NH_2)_4$  ont des spectres de photo-électrons proches et donc vraisemblablement des géométries proches. En phase gazeuse, le complexe du molybdène a été trouvé de symétrie  $D_{2d}$ . Afin de comprendre l'origine des propriétés magnétiques différentes observées pour ces deux composés, nous avons étudié les états triplet et singulet pour ces deux complexes dans une géométrie proche du tétraèdre. Les résultats obtenus sont reportés dans la table 3.6.

Composé	$\Delta E$	$d_{MN}$	$\widehat{NMN}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	Nature
$Cr(NH_2)_4$ Triplet	0 <sup>(a)</sup>	1,830	101,8	-32,9	-32,9	32,9	32,9	min
$Cr(NH_2)_4$ Singulet	14,1	1,806	106,7	28,3	28,1	28,1	28,3	min
$Mo(NH_2)_4$ Triplet	7,2	1,980	97,6	-28,3	-28,3	28,7	29,0	min
$Mo(NH_2)_4$ Singulet	0 <sup>(b)</sup>	1,952	108,4	29,4	29,3	29,3	29,4	min
$Mo(NMe_2)_4$ Exp.	-	1,926	107,3	0	0	0	0	-

Table 3.6 – *Energies relatives* ( $\Delta E$ , en  $kcal\cdot mol^{-1}$ ), *distances MN* (en Å), *angles NMN* (en °) et *nature des structures modèles au niveau B3LYP/LANL2DZ pour  $Cr(NH_2)_4$  et  $Mo(NH_2)_4$  singulet et triplet* (a) *Energie absolue* : -310,16695 u.a. (b) *Energie absolue* : -291,40147 u.a.

On retrouve que l'état triplet est l'état le plus stable pour le complexe du chrome, mais que l'état fondamental du composé du molybdène est un état singulet, en accord avec le fait que, expérimentalement,  $Cr(NH_2)_4$  est paramagnétique alors que  $Mo(NH_2)_4$  est diamagnétique. La distance  $MoN$  obtenue pour l'état singulet est en bon accord avec la valeur déterminée expérimentalement pour  $Mo(NMe_2)_4$  : 1,952 Å au lieu de 1,926 Å. En revanche, dans la structure déterminée expérimentalement, de symétrie  $D_{2d}$ , les angles de rotation sont nuls, alors que nous obtenons une structure  $S_4$  avec des angles de rotation égaux à 29° environ. Cette différence provient vraisemblablement de la présence des substituants méthyles sur les groupes amino.

Dans chaque structure, les angles de rotation sont très proches pour ces deux complexes :  $32,9^\circ$  environ pour  $Cr(NH_2)_4$  et  $28,5^\circ$  environ pour  $Mo(NH_2)_4$  dans la structure  $S_4$ , et  $28,1^\circ$  pour  $Cr(NH_2)_4$  et  $29,3^\circ$  environ pour  $Mo(NH_2)_4$  dans la structure plan-carrée. Les évolutions sont très similaires lorsque l'on passe de l'état singulet à l'état triplet : les distances  $MN$  sont plus longues d'environ  $0,03 \text{ \AA}$  (de  $1,806 \text{ \AA}$  à  $1,830 \text{ \AA}$  pour  $Cr(NH_2)_4$  et de  $1,952 \text{ \AA}$  à  $1,980 \text{ \AA}$  pour  $Mo(NH_2)_4$ ) et l'angle  $NMN$  s'ouvre de  $4,9^\circ$  pour  $Cr(NH_2)_4$  et de  $10,8^\circ$  pour  $Mo(NH_2)_4$ .

La différence d'état de spin de ces deux complexes ne provient donc pas d'une différence de géométrie. Le fait que l'état singulet soit l'état fondamental pour le complexe du molybdène alors que c'est l'état triplet pour le complexe du chrome est une conséquence de la plus grande valeur de l'échange pour le chrome par rapport au molybdène. Ceci est interprété par le fait que les orbitales 4d sont plus diffuses que les orbitales 3d car elles possèdent un noeud radial, de façon à être orthogonales aux orbitales 3d des couches internes.<sup>174</sup>

### 3.7 Conclusion

La substitution des atomes d'hydrogène par des ligands amino abaisse la symétrie globale de la molécule ce qui se traduit par une modification profonde du bloc d. En particulier, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  ne sont plus dégénérées dans la géométrie tétraédrique. On retrouve cependant une préférence pour cette géométrie pour les complexes  $Ti(NH_2)_4$  et  $Cr(NH_2)_4$ , qui possèdent peu d'électrons dans le bloc d. Pour  $Zn(NH_2)_4$ , les interactions  $\pi$  sont déstabilisantes, et la structure plan-carrée est située au-dessus de la structure  $D_{2d0}$ , le minimum absolu étant un complexe dicoordonné du zinc. Pour le cobalt, les orbitales du bloc d ne sont occupées que par un électron, la répulsion avec les paires libres est faible, et ce complexe adopte, comme précédemment, une géométrie proche du tétraèdre.

Enfin, la levée de dégénérescence des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  se traduit par un état fondamental singulet pour le complexe  $Mo(NH_2)_4$ , en accord avec l'expérience. L'état fondamental du complexe du chrome est un état triplet, stabilisé par le fait que l'échange entre deux orbitales 3d est beaucoup plus fort qu'entre deux orbitales 4d.

## Conclusion générale

Le travail effectué au cours de cette thèse s'articule autour des ligands donneurs  $\pi$  amino. Nous avons analysé les modifications géométriques et électroniques qui découlent de la substitution d'un atome d'hydrogène (le plus simple donneur  $\sigma$ ) par un groupement  $NR_2$ .

Nous avons d'abord étudié les composés triamino de l'aluminium, dans lesquels on observe expérimentalement des structures différentes suivant la nature des groupements amino  $NR_2$ . Cette étude a montré l'importance des interactions entre le métal central et les paires libres des atomes d'azote d'une part, mais aussi entre ces paires libres. D'un point de vue électronique, les structures obtenues résultent d'un compromis entre la conjugaison qui favorise une structure plane et la minimisation de la répulsion de paires qui induit la rotation des groupes amino. Ces deux effets antagonistes conduisent à des variations faibles de l'énergie électronique et la gêne stérique, même faible, induit des distorsions notables de la géométrie par rapport aux espèces non substituées. En particulier, les géométries différentes observées expérimentalement pour  $Al[N(SiMe_3)_2]_3$  et  $Al(N^iPR_2)_3$  reflètent deux façons de minimiser la gêne stérique entre des substituants encombrants.

L'étude de ces distorsions structurales dans les composés des métaux de transition s'est faite en deux temps. Nous avons d'abord étudié les composés tétrahydrures  $MH_4$  pour quelques décomptes modèles, pour lesquels nous avons montré que l'on peut rationaliser simplement la géométrie préférentielle en considérant la maximisation des termes biélectroniques au sein du bloc d. Cette hypothèse permet en particulier de retrouver une géométrie tétraédrique pour les complexes  $d^0$  et plan-carrée pour les complexes  $d^8$ .

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les complexes  $MCl_4$ . Dans ces composés, la préférence géométrique des orbitales de liaisons provient majoritairement de la minimisation de la répulsion entre les paires libres, ce qui favorise la structure tétraédrique. On retrouve ainsi la préférence **Td** pour les composés  $d^0$ ,  $d^2$  HS,  $d^4$  BS et  $d^5$ . Pour les complexes  $d^4$  HS et  $d^8$  BS, on obtient une structure **D<sub>2d</sub>**, intermédiaire entre le tétraèdre et le plan-carré. Celle-ci résulte d'un compromis entre la minimisation de la répulsion des paires libres et la maximisation des termes biélectroniques dans le bloc d, qui favorise la structure plan-carrée pour ces décomptes.

Dans les composés des métaux de transition, la substitution d'atomes d'hydrogène par des ligands amino entraîne des modifications structurales similaires à celles observées pour les dérivés de l'aluminium : les groupes amino  $NR_2$  tournent autour des liaisons  $MN$  de façon à minimiser la répulsion de paires. Cela conduit à de profondes modifications des propriétés électroniques : expérimentalement, le complexe  $Mo(NMe_2)_4$ , formellement  $d^2$ , est diamagnétique.

Durant la dernière partie de ce travail, nous avons montré que l'origine de ces modifications provient du caractère monoface du ligand amino qui induit une levée de dégénérescence des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  dans la structure « tétraédrique ». Pour le chrome les termes biélectroniques sont importants et l'état fondamental du complexe  $Cr(NH_2)_4$  est triplet malgré cette levée de dégénérescence, alors que le complexe  $Mo(NH_2)_4$  est singulet, en accord avec les résultats expérimentaux pour  $Cr(NMe_2)_4$  et  $Mo(NMe_2)_4$ .

# Bibliographie

- [1] Bock, H.; Ruppert, K.; Näther, C.; Havlas, Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1180-1183.
- [2] Chance, J. M.; Kahr, B.; Buda, A. B.; Toscano, J. P.; Mislow, K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226-3232.
- [3] Bock, H.; Borrmann, H.; Havlas, Z.; Oberhammer, H.; Ruppert, K.; Simon, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1678-1681.
- [4] Bruckmann, J.; Krüger, C.; Borrmann, H.; Simon, A.; Bock, H. *Zeitschrift für Kristallographie* **1995**, *210*, 521.
- [5] Fleurat-Lessard, P.; Volatron, F. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10151.
- [6] Fleurat-Lessard, P. "Etude théorique des distorsions structurales induites par des substituants donneurs  $\pi$ ", Rapport de DEA, Physico-Chimie Moléculaire, 1995.
- [7] Basi, J. S.; Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1433.
- [8] Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *Acc. Chem. Res.* **1976**, 273.
- [9] Cummins, C. C. *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 685.
- [10] Alyea, E. C.; Basi, J. S.; Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *Chem. Comm.* **1968**, 495.
- [11] Andersen, R. A.; Faegin, Jr., K.; Green, J. C.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P.; Rydal, K. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782.
- [12] Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Rositer, P. T. *J. C. S. Chem. Comm.* **1969**, 14.
- [13] Chisholm, M. H.; Hammond, C. E.; Huffman, J. C. *J. C. S. Chem. Comm.* **1987**, 1423.
- [14] Koch, W. O.; Kaiser, J. T.; Krüger, H.-J. *J. C. S. Chem. Comm.* **1997**, 2237.
- [15] Andersen, R. A.; Beach, D. B.; Jolly, W. L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4741.
- [16] Fleurat-Lessard, P.; Volatron, F. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1849.

- [17] Froese, R. D. J.; Humbel, S.; Svensson, M.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 227.
- [18] Yang, W. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1438.
- [19] Friesner, R. A.; Murphy, R. B.; Beachy, M. D.; Ringnalda, M. N.; Pollard, W. T.; Dunietz, B. D.; Cao, Y. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1913.
- [20] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 5129.
- [21] Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [22] Titmuss, S. J.; Cummins, P. L.; Bliznyuk, A. A.; Rendell, A. P.; Gready, J. E. *Chem. Phys. Letters* **2000**, *320*, 169.
- [23] Spiegelmann, F.; Malrieu, J. P.; Maynau, D.; Zurrú, J. P. *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 69.
- [24] Krylov, A. I.; Sherrill, C. D.; Byrd, E. F. C.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10669.
- [25] Bartlett, R. J.; Purvis, G. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 561.
- [26] Pople, J. A.; Binkley, J.; Seeger, R. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1.
- [27] Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. *Int. J. Quant. Chem.* **1974**, *8*, 61.
- [28] Ahlrichs, R.; Scharf, P.; Ehrhardt, C. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 890.
- [29] Gdanitz, R. J.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Letters* **1988**, *143*, 413.
- [30] Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülischer, M. P.; Malmqvist, P.-A.; Serrano-Andrés, L. *Adv. Chem. Phys* **1996**, *93*, 219.
- [31] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [32] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [33] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [34] Ceperlay, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
- [35] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [36] Lee, C.; Yand, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [37] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [38] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [39] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- [40] Cramer, C. J.; Smith, B. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9664.
- [41] Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [42] Raffanetti, R. C. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4452.
- [43] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 4233.
- [44] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [45] Janlowski, K.; Becherer, R.; Scharf, P.; Schiffer, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1413.
- [46] Almlöf, J.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070.
- [47] Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [48] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [49] Brooks, B. R.; Bruccoleri, R. E.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187.
- [50] Nilsson, L.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 591.
- [51] Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. L.; Gould, I. R.; Merz, Jr., K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- [52] Allinger, N. L.; Yuh, Y. *QCPE* **1980**, *12*, 395.
- [53] Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*,.
- [54] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [55] Dorigo, A. E.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1650.
- [56] Eksterowics, J. E.; Houk, K. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2439.
- [57] Warshel, A.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5612.
- [58] Birge, R. R.; Sullivan, M. J.; Kohler, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 358.
- [59] Gao, J.; Xia, X. *Science* **1992**, *258*, 631.
- [60] Stanton, R. V.; Hartsough, D. S.; Merz, Jr., K. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11868.
- [61] Stanton, R. V.; Hartsough, D. S.; Merz, Jr., K. M. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 113.
- [62] Gao, J.; Freindorf, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3182.
- [63] Field, M. F.; Bash, P. A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700.

- [64] Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 718.
- [65] Warshel, A.; Levitt, M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227.
- [66] Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
- [67] Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frish, M. J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *461-462*, 1.
- [68] Warshel, A.; Weiss, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6218.
- [69] Aqvist, J.; Warshel, A. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2523.
- [70] Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1606.
- [71] Freindorf, M.; Gao, J. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 386.
- [72] Reuter, N.; Dejaegere, A.; Maignet, B.; Karplus, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1720.
- [73] Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 87.
- [74] Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10580.
- [75] Harrison, M. J.; Burton, N. A.; Hillier, I. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12285.
- [76] Zhang, Y.; Lee, T.-S.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 46.
- [77] Eurenus, K. P.; Chatfield, D. C.; Brooks, B. R.; Hodoscek, M. *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *60*, 1189.
- [78] Philipp, D. M.; Friesner, R. A. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1468.
- [79] Murphy, R. B.; Philipp, D. M.; Friesner, R. A. *Chem. Phys. Letters* **2000**, *321*, 113.
- [80] Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170.
- [81] Eichler, U.; Kölmel, C. M.; Sauer, J. *J. Comput. Chem.* **1996**, *18*, 463.
- [82] Théry, V.; Rinaldi, D.; Rivail, J.-L.; Maignet, B.; Ferenczy, G. G. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 269.
- [83] Gao, J.; Amara, P.; Alhambra, C.; Field, M. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4714.
- [84] Antes, I.; Thiel, W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9290.
- [85] Hypercube, Inc., Ontario, Canada "HyperChem", 1994.
- [86] Cui, Q.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1133.

- [87] Antes, I.; Thiel, W. On the treatment of Link Atoms in Hybrid Methods. In *Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods*, Vol. 712; Gao, J.; Thompson, M. A., Eds.; ACS: Washington, DC, 1998; Chapter 4, page 50.
- [88] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. "Gaussian 92, Revision C.4", Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [89] Burkert, U.; Allinger, N. L. *Molecular Mechanics*; ACS: Washington, DC, 1982.
- [90] Maseras, F. Quantitative consideration of steric effects through hybrid quantum mechanics/molecular mechanics methods. In *Computational Organometallic Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 2000.
- [91] Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *105*, 1959.
- [92] Svensson, M.; Humbel, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3654.
- [93] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; ; Pople, J. A. "Gaussian 98, Revision A.6", Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [94] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *92*, 7221.
- [95] Maseras, F. Hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Methods in Transition Metal Chemistry. In *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 4; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1999.
- [96] Maseras, F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 4008.
- [97] Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687.
- [98] Matsubara, T.; Maseras, F.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2573.

- [99] Zhang, Y.; Liu, H.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3483.
- [100] Turner, A. J.; Moliner, V.; Williams, I. H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 1323.
- [101] Sheldrick, G. M.; Sheldrick, W. S. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2279.
- [102] Clark, A. H.; Anderson, G. A. *J. C. S. Chem. Comm.* **1969**, 1082.
- [103] Almenningen, A.; Gundersen, G.; Mangerud, M.; Seip, R. *Acta Chem. Scand.* **1981**, *A35*, 341.
- [104] Volatron, F.; Demachy, I. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *198*, 253-258.
- [105] Brothers, P. J.; Wehmschulte, R. J.; Olmsted, M. M.; Ruhlandt-Senge, K.; Parkin, S. R.; Power, P. P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2792.
- [106] Longi, P.; Mazzanti, G.; Bernardini, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1960**, *90*, 180.
- [107] Waggoner, K. M.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Polyhedron* **1990**, *9*, 257.
- [108] Fink, W. H.; Power, P. P.; Allen, T. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1431.
- [109] Davy, R. D.; Jaffrey, K. L. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8930.
- [110] Knabel, K.; Krossing, I.; Nöth, H.; Schwenk-Kircher, H.; Schmidt-Amelunxen, M.; Seifert, T. *Eur. J. Inorg. Chem* **1998**, 1095.
- [111] Levin, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5649.
- [112] Wehmschulte, R. J.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2106.
- [113] Allinger, N. L.; Zhou, X.; Bergsma, J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1994**, *312*, 69.
- [114] Xiao, Z. L.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2696.
- [115] Chertihin, G. V.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8322.
- [116] Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495.
- [117] Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2261.
- [118] Walsh, A. D. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [119] Albright, T. A. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1339.
- [120] Carter, E. A.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5679.
- [121] Ohanessian, G.; Brusich, M. J.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7179.
- [122] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; Interscience Publishers: New York, 5<sup>e</sup> ed.; 1988.

- [123] Siegbahn, P. E. M. *Adv. In. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 333.
- [124] Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.
- [125] Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.
- [126] Bauschlicher, C. W. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 183.
- [127] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [128] Maître, P.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11912.
- [129] Hood, D. M.; Pitzer, R. M.; III, H. F. S. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 705.
- [130] Musaev, D. G.; Boldyrev, A. I. *Soviet J. Coord. Chem.* **1984**, 175.
- [131] Thomas, J. R.; Quelch, G. E.; Seidl, E. T.; III, H. F. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6857.
- [132] Neuhaus, A. H.; Glendening, E. D.; Streitzeiser, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3688.
- [133] Jolly, C. A.; Marynick, D. S. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2893.
- [134] Webb, S. P.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7195.
- [135] Kaupp, M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678.
- [136] Kleinhenz, S.; Pfennig, V.; Seppelt, K. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687.
- [137] Haaland, A.; Hammel, A.; Rypdal, K.; Verne, H. P.; Volden, H. V.; Pulham, C.; Brunvoll, J.; Weidlein, J.; Greune, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464.
- [138] Kang, S. K.; Tang, H.; Albright, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971.
- [139] Demolliens, A.; Jean, Y.; Eisenstein, O. *Organometallics* **1986**, *5*, 1457.
- [140] Landis, C. R.; Cleveland, T.; Firman, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859.
- [141] Landis, C. R.; Firman, T. K.; Root, D. M.; Cleveland, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1842.
- [142] Landis, C. R.; Cleveland, T.; Firman, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2641.
- [143] Firman, T. K.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12650.
- [144] Bau, R.; Drabnis, M. H. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *259*, 27.
- [145] Maseras, F.; Lledos, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
- [146] Xiao, Z. L.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 636.
- [147] Chertihin, G. V.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6402.

- [148] Ma, B.; Collins, C. L.; III, H. F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 870.
- [149] King, R. B. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3057.
- [150] Bayse, C. A.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1348.
- [151] Morino, Y.; Uehara, H. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4543.
- [152] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; Reed Educational and Professional Publishing: Oxford, 2<sup>e</sup> ed.; 1997.
- [153] Venkataraman, D.; Du, Y.; Wilson, S. R.; Hirsch, K. A.; Zhang, P.; Moore, J. S. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 915.
- [154] Reets, M. T.; Hüllmann, M.; Seitz, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 477.
- [155] Cross, J. B.; Schlegel, H. B. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2466.
- [156] Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 919.
- [157] Russo, T. V.; martin adn P. J. hay, R. L.; Rappé, A. K. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9315.
- [158] Webb, S. P.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2552.
- [159] Frankland, J. *J. Chem. Soc.* **1857**, 419.
- [160] Alyea, E. C.; Bradley, D. C. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2330.
- [161] Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2741.
- [162] Bonnett, R.; Bradley, D. C.; Fisher, K. J.; Rendall, I. F. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1622.
- [163] Dermer, D. C.; Fernelius, W. C. *Z. Anorg. Chem.* **1935**, *221*, 83.
- [164] Bradley, D. C.; Thomas, I. M. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857.
- [165] Haaland, A.; Hedberg, K.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1972.
- [166] Rees, Jr., W. S.; Green, D. M.; Hesse, W. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1667.
- [167] Rees, Jr., W. S.; Just, O.; Schumann, H.; Weimann, R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1001.
- [168] van der Vis, M. G. M.; Konings, R. J. M.; Oskam, A.; Walter, R. *J. Mol. Struct.* **1994**, *323*, 93.
- [169] Cundari, T. R.; Morse, Jr., J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 189.
- [170] Baboul, A. G.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem. B* .

- 
- [171] Haaland, A.; Rypdal, K.; Volden, H. V.; Andersen, R. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 891.
- [172] Chisholm, M. H.; Cotton, F. A.; Extine, M. W. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1329.
- [173] Chisholm, M. H.; Cowley, A. H.; Lattman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 46.
- [174] Ohanessian, G.; Brusich, M. J.; Goddard, W. A. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 386.