

JOM 23796

Structure électronique du complexe organométallique binucléaire du biphenyle $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}$ et de son dianion $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}^{2-}$

H. Rabaâ^a, J.-Y. Saillard^b et A. Le Beuze^b^a Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, B.P. 133, Kénitra (Maroc)^b Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (URA 1495), Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 13 février 1993; révisé le 26 avril 1993)

Abstract

In their electrochemical and reactivity studies on the binuclear complex of biphenyl $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}$ (**2**) Rieke and collaborators suggested that the bireduced species 2^{2-} should have a structure of the type $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}^{2-}$, with a non-planar ligand exhibiting an exocyclic double bond (*i.e.* chemical coupling induced by reduction). Unfortunately, no direct structural proof is up-to-date available for this and related bis-chromium complexes. However, in a recent report on related bis-iron compounds of the type $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2\}^{2+}$ (3^{2+}) it has been possible to structurally characterize a similar chemical coupling upon reduction. This coupling was rationalized on the ground of MS-SCF- $X\alpha$ theoretical calculations. In this paper, we present similar calculations on the related **2** and 2^{2-} compounds. The molecular structures which were considered in the calculations for these molecules have been derived from the known structures of the isoelectronic species 3^{2+} and **3**. Our results indicate that the electronic structures of **2** and 2^{2-} are very similar to the ones of 3^{2+} and **3**, respectively. They confirm the suggestion of Rieke and collaborators about the formation of an exocyclic double bond upon reduction which stabilizes significantly the entering electron pair. Even, our calculations suggest that this coupling is likely to be stronger in the case of the chromium complexes.

Résumé

Le comportement électrochimique et la réactivité du complexe binucléaire du biphenyle $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}$ (**2**) ont conduit Rieke et collaborateurs à proposer pour l'espèce biréduite 2^{2-} une structure de type $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}^{2-}$ présentant un ligand non plan et une double liaison exocyclique (couplage chimique induit par réduction). Aucune preuve structurale directe n'est à ce jour disponible pour ce type de composés. Cependant une étude récente sur des espèces apparentées de type $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2\}^{2+}$ (3^{2+}) a pu apporter la preuve structurale d'un tel couplage sous réduction, qui a été rationalisé par une étude théorique en méthode MS-SCF- $X\alpha$. Nous présentons ici des calculs selon la même méthodologie sur les complexes **2** et 2^{2-} , en considérant pour ces complexes des structures similaires à celles, connues, de leurs homologues isoélectroniques 3^{2+} et **3**. Nos résultats indiquent que les structures électroniques calculées pour **2** et 2^{2-} sont très semblables à celles obtenues précédemment pour 3^{2+} et **3** et confirment l'hypothèse de Rieke et collaborateurs, à savoir que la réduction de **2** provoque bien la stabilisation de la paire électronique impliquée et l'apparition d'un couplage chimique. Nos calculs suggèrent même que ce couplage est plus fort dans le cas des complexes du chrome.

1. Introduction

Le benzène-chrome-tricarbonyle **1** et ses dérivés constituent l'une des familles de complexes organo-

métalliques mononucléaires les plus simples présentant simultanément des liaisons métal-carbonyle et métal-ligand organique. Cette simplicité structurale, associée à la présence de deux types de ligands chimiquement très différents ainsi qu'à une stabilité convenable, ont fait de cette classe de composés l'une des plus étudiée en chimie de coordination organométallique au cours

Correspondence to: Dr. H. Rabaâ.

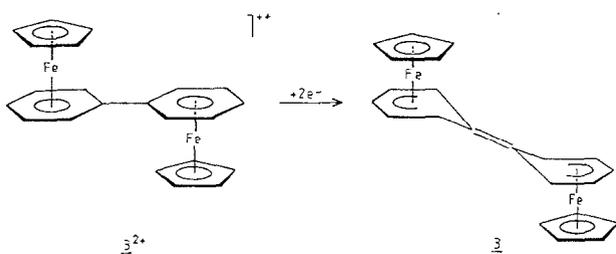


Schéma 1.

de ces dernières décennies, tant sur le plan fondamental que sur celui des applications en synthèse [1–3]. D'autre part, les complexes des éléments de transition bi- ou poly-nucléaires suscitent un intérêt qui, s'il est beaucoup plus récent, n'en est pas moins considérable, en raison de leurs potentialités à générer des espèces à valence mixtes dont le domaine d'application s'étend de la catalyse homogène à l'électronique moléculaire [4]. Il paraît donc naturel de tenter de marier ces deux pôles d'intérêt par la synthèse et l'étude de complexes binucléaires dont chacun des deux fragments constitutifs est de type arène–chrome–tricarbonyle. C'est ce qu'ont fait en particulier Rieke et collaborateurs qui se sont plus particulièrement intéressés aux propriétés redox de complexes à 36 électrons $[(\eta^6:\eta^6\text{-arène conjugué})\text{bis}(\text{chrome-tricarbonyle})]$ [5], dont le composé-type est $[(\eta^6:\eta^6\text{-biphényle})\text{bis}(\text{chrome-tricarbonyle})]$ (2).

Pour notre part, nous avons récemment été associés à une étude concernant des composés isoélectroniques très proches, tel que $[(\eta^6:\eta^6\text{-biphényle})\text{bis}(\text{fer-cyclopentadiényle})]^{2+}$ (3^{2+}) et à leurs états réduits [6]. Cette étude a montré en particulier que la réduction à deux électrons de ces composés induisait une distorsion structurale (couplage chimique) correspondant à l'apparition d'une double liaison exocyclique sur le ligand organique ainsi que d'une perte de sa planéité, associée à un mode de coordination η^5 des atomes métalliques [6]. Cette distorsion, représentée sur le Schéma 1, a été caractérisée expérimentalement par diffraction des rayons X sur l'espèce neutre biréduite $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2\}$. Dans cette série pentaméthylée, l'espèce monoréduite $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2\}^+$ a pu elle-même être isolée et caractérisée structuralement. Elle présente une structure modérément distordue, intermédiaire entre

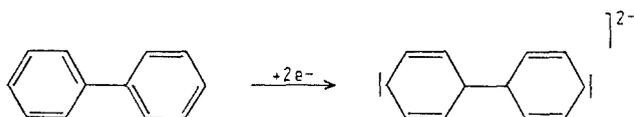


Schéma 2.

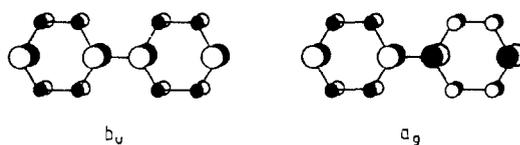


Schéma 3.

celle du dication et celle de l'espèce neutre. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et des calculs théoriques effectués sur le modèle $[(\eta^6:\eta^6\text{-biphényle})\text{bis}(\text{fer-cyclopentadiényle})]^{2+}$ (3^{2+}) et ses états réduits, 3^+ et 3 , conduisent à la conclusion que la réduction des bications à 36 électrons de type $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)]_2\}^{2+}$ correspond formellement à la réduction du ligand biphenyle en anion bicyclohexadiénylidène (Schéma 2), sans changement du degré d'oxydation (+II) des atomes métalliques. Le passage à la coordination η^5 permet aux atomes de fer de conserver leur environnement à 36 électrons. Nous avons montré que dans le cas de cette famille de composés, ce comportement sous réduction est favorisé par la position relativement basse en énergie d'une orbitale π^* du ligand biphenyle, de symétrie b_u dans le groupe C_{2h} , qui présente un caractère liant sur la liaison exocyclique (Schéma 3). L'énergie de cette orbitale est encore abaissée par la distorsion structurale, permettant son occupation dans les espèces réduites distordues. Le comportement électrochimique et la réactivité de la molécule parente à 36 électrons $\{(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}$ (2) a conduit Rieke et collaborateurs à proposer que l'espèce biréduite 2^{2-} présente elle aussi une structure distordue [5], correspondant donc à un complexe à 36 électrons du bicyclohexadiénylidène de formule $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}^{2-}$ (Schéma 4). Cependant aucune structure expérimentale n'est à ce jour disponible pour confirmer cette hypothèse. Afin de tester cette dernière, nous avons entrepris des calculs en méthode MS-SCF- $X\alpha$ sur les espèces neutre 2 et biréduite 2^{2-} , en leur imposant une structure hypothétique dérivée des géométries expérimentales connues de leurs homo-

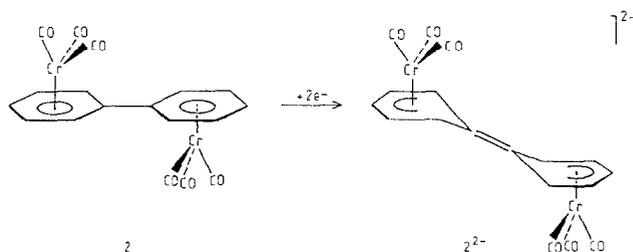


Schéma 4.

logues isoélectroniques en série du fer [6]. La comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment sur les complexes du fer [6] devrait nous permettre de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de Rieke et collaborateurs.

Afin de bien comprendre la structure électronique de ces espèces dinucléaires, il est nécessaire d'analyser tout d'abord celle de leur plus proche parent mononucléaire, à savoir le benzène-chrome-tricarbylène **1**. Curieusement, aucune étude en méthode MS-SCF- $X\alpha$ n'a été publiée à ce jour sur cette molécule. Nous commencerons donc par une brève discussion des résultats que nous avons obtenus par cette méthode sur le complexe **1**. L'ensemble des détails calculatoires est donné ci-dessous.

2. Détails des calculs

Les calculs ont été effectués selon la version standard de la méthode de diffusion multiple SCF-MS- $X\alpha$ [8], basée sur l'approximation $X\alpha$ de Slater pour la fonctionnelle de densité et sur la technique de diffusion multiple pour résoudre les équations monoélectroniques de Schrödinger. Cette approximation "muffin tin" a largement été employée pour l'étude de complexes de métaux de transition [9]. Les paramètres atomiques utilisés dans nos calculs sont donnés dans le Tableau 1. Les paramètres d'échange α ont été obtenus à partir de la tabulation de Schwarz [10] pour les sphères atomiques. Les valeurs de α relatives aux régions dites "intersphere" et "outersphere" correspondent à la moyenne pondérée des valeurs des sphères atomiques. Partant d'une géométrie donnée et de l'hypothèse des sphères tangentes, les rayons des sphères des atomes de carbone ont été augmentés de 25%, [9] de façon à avoir un bon recouvrement entre elles. Comme généralement effectué dans des calculs de ce type [9], une sphère vide a été introduite au centre des ligands cycliques. Des rayons de sphère atomiques identiques ont été utilisés pour les différents composés. Dans le but de modéliser l'environnement

TABLEAU 1. Paramètres atomiques utilisés dans les calculs

Sphère	Rayon (u.a.)	α
Cr	01.9622	0.71352
C	01.5184	0.75331
H	00.8833	0.77725
O	01.5315	0.74447
Cycles ligand ^a	01.2995	0.75736
1 ^b	06.9209	0.75736
2 ^b	11.4265	0.75628
2 ²⁻ ^b	11.9165	0.75628

^a Sphère vide. ^b Sphère externe.

TABLEAU 2. Energie et distribution de charges (%) des principales OM de valence du complexe **1**

	Occ.	E (eV)	Cr	C ₆ H ₆	(CO) ₃	I ^a	E ^a
5e	0	-01.27	26	02	46	23	03
1a ₂	0	-01.30	00	05	62	33	00
4e	0	-01.82	29	01	36	31	03
3a ₁	0	-02.06	12	04	17	46	21
2a ₁	0	-02.34	09	01	20	52	18
3e	0	-02.65	29	11	17	37	06
2e	0	-02.92	15	54	02	28	01
1a ₁	2	-05.82	62	02	16	21	00
1e	4	-05.95	54	07	13	26	00

^a I = région "intersphere"; E = région "outersphere".

électrostatique de l'anion **2**²⁻, une sphère de Watson [11] a été introduite avec un rayon identique à celui de la sphère externe. Ceci a pour effet d'empêcher la densité de charge de l'anion de devenir trop diffuse. Une base minimale a été utilisée pour décrire les orbitales atomiques. Les valeurs maximales des harmoniques sphériques incluses dans le calcul sont $l=2$ pour la sphère du métal (base s, p, d), $l=1$ pour les sphères des atomes de carbone (base s, p), $l=0$ pour les sphères des atomes d'hydrogène (base s) et $l=3$ pour la région extramoléculaire. Les calculs SCF ont été convergés jusqu'à l'obtention d'une précision de ± 0.001 Ry sur chaque niveau d'énergie. La méthodologie utilisée n'autorisant pas une comparaison directe des énergies des OM calculées pour les trois complexes étudiés (Tableaux 2, 3 et 4), une remise à l'échelle entre les trois diagrammes correspondants a été effectuée (Fig. 1) en alignant leur plus haut niveau occupé, à caractère z^2 non liant très marqué.

Les calculs ont été effectués avec des géométries modélisées par idéalisation de la structure expérimentale du benzène-chrome-tricarbylène (**2**) pour **1** (symétrie C_{3v}) et **2** (symétrie C_{2h}). Pour ces deux complexes les ligands aromatiques sont rigoureusement

TABLEAU 3. Energie et distribution de charges (%) des principales OM de valence du complexe **2**

	Occ.	E (eV)	2Cr	2(CO) ₃	C ₁₂ H ₁₀	I ^a	E ^a
4b _u	0	-07.02	18	48	11	23	0
3a _g	0	-07.20	40	34	07	19	0
2b _g	0	-07.24	41	37	04	18	0
2a _u	0	-07.26	41	32	08	19	0
3b _u	0	-07.79	27	05	46	22	0
2a _g	2	-10.18	67	12	04	17	0
2b _u	2	-10.19	63	15	04	18	0
1a _u	2	-10.19	60	11	10	19	0
1a _g	2	-10.22	59	08	14	19	0
1b _g	2	-10.22	63	12	02	19	0
1b _u	2	-10.24	62	15	05	18	0

^a I = région "intersphere"; E = région "outersphere".

TABLEAU 4. Energie et distribution de charges (%) des principales OM de valence du complexe 2^{2-}

	Occ.	E (eV)	2Cr	2(CO) ₃	C ₁₂ H ₁₀	I ^a	E ^a
4b _u	0	-05.27	08	64	04	24	0
3a _g	0	-05.28	08	63	04	25	0
2a _u	0	-05.47	02	66	06	26	0
2b _g	0	-05.48	02	66	06	26	0
3b _u	2	-06.70	24	05	50	21	0
2a _g	2	-08.30	58	19	03	20	0
1b _g	2	-08.30	58	19	03	20	0
1a _u	2	-08.49	54	17	08	21	0
2b _u	2	-08.50	54	17	08	21	0
1a _g	2	-08.53	60	18	04	18	0
1b _u	2	-08.54	60	18	04	18	0

^a I = région "intersphere"; E = région "outersphere".

plans. Les distances interatomiques considérées (Å) sont: C-C 1.41; C-H 1.09 et Cr-C(arène) 2.23, Cr-C(O) 1.84 et C-O 1.15. La liaison exocyclique dans **2** a été prise égale à 1.50 Å. La conformation rotationnelle de **1** est la conformation expérimentale décalée. La conformation rotationnelle de **2** est celle où les atomes de carbone *ortho* et *para* sont éclipsés. La géométrie considérée pour l'espèce 2^{2-} est adaptée de celle observée expérimentalement pour **3** [6], pour la partie Cr-(C₁₂H₁₀) et de celle utilisée pour **2** pour la partie

Cr(CO)₃, avec, en particulier, les distances interatomiques suivantes (Å): Cr-C(moy.) 2.15, Cr-C(O) 1.84, C-O 1.15, C-H 1.09. La liaison exocyclique a été prise égale à 1.37 Å.

3. Structure électronique du benzène-chrome-tricarbonyle (**1**)

Les calculs ont été réalisés sur une molécule idéalisée de symétrie C_{3v} dans la conformation décalée qui est la plus stable (voir ci-dessus). Le diagramme énergétique associé aux plus hautes OM occupées et aux plus basses OM vacantes de **1** est représenté sur la partie gauche de la Fig. 1. Les énergies et la distribution de charges de ces niveaux sont données dans le Tableau 2. Ces résultats présentent des caractéristiques générales attendues pour ce genre de complexes [3,7]. Ainsi les trois plus hauts niveaux occupés, appelés groupe "t_{2g}" [7], présentent un fort caractère métallique non liant: 1a₁ (z²) et 1e (x²-y², xy) [3]. Ils sont situés juste au dessus des niveaux dérivés des orbitales π(C₆H₆). L'écart énergétique qui sépare le plus haut niveau occupé 1a₁ des plus bas niveaux vacants, 2e, est grand (2.9 eV), en accord avec la stabilité de ce complexe à 18 électrons. Les niveaux 2e présentent un caractère π*(C₆H₆) important. Ils sont situés 0.3 eV en dessous des niveaux 3e qui sont significativement antiliants métal-ligand et sont localisés préférentiellement sur le métal, avec un caractère dominant xz, yz. Des calculs en méthode de Hückel étendue sur **1** ont conduit à un ordre inverse pour ces deux niveaux vacants de symétrie e [3]. Il est cependant difficile de faire une comparaison directe entre des résultats obtenus par ces deux méthodes, surtout en ce qui concerne des niveaux virtuels. Notons seulement pour la suite la proximité énergétique des niveaux 1e et 2e.

4. Structure électronique du complexe binucléaire neutre $\{(\eta^6-\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}$ (**2**)

Les calculs ont été réalisés sur une géométrie idéalisée de symétrie C_{2h}, avec un ligand biphenyle parfaitement plan et une conformation éclipsée des greffons Cr(CO)₃ (voir annexe). Le diagramme énergétique associé aux plus hautes OM occupées et aux plus basses OM vacantes de **2** est représenté au centre de la Fig. 1. Les énergies et la distribution de charges de ces niveaux sont données dans le Tableau 3. Le complexe **2** à 36 électrons peut être conceptuellement considéré comme résultant de la dimérisation d'une entité mononucléaire à 18 électrons, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$, équivalente au complexe **1** déprotonné. Dans ces conditions, il est facile de prédire qualitativement les principales caractéristiques du diagramme d'OM du

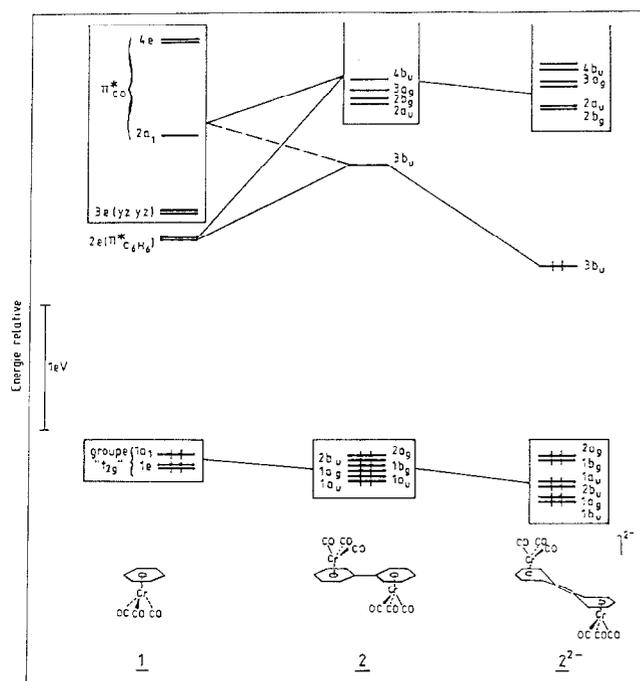


Fig. 1. Représentation schématisée des principales corrélations entre les diagrammes d'OM des complexes **1**, **2** et 2^{2-} . Les diagrammes ont été remis à l'échelle en alignant leurs plus hauts niveaux occupés, à caractère z², qui sont essentiellement non liants (voir détails calculatoires).

“dimère” **2** à partir de celles du diagramme du “monomère” **1**, représentées sur la Fig. 1. Chaque OM du monomère se dédouble dans le dimère en une combinaison liante et une combinaison antiliante. La différence d'énergie entre ces deux combinaisons dépend du recouvrement entre les orbitales des monomères. Plus ces orbitales sont localisées sur les atomes de carbone exocycliques qui relient les deux fragments, plus le recouvrement (et donc l'interaction) sera fort. Il en résulte que seules les OM dérivées des orbitales π et π^* du ligand arénique, et qui ont par symétrie une localisation sur les atomes de carbone exocycliques, vont générer chacune une paire de combinaisons dont la liante sera significativement stabilisée et l'antiliante significativement déstabilisée. C'est en particulier le cas de l'une des OM $2e$ du monomère **1** (Fig. 1), qui possède un caractère π^* (arène) important et est symétrique par rapport au plan-miroir contenant la liaison exocyclique. L'autre composante ne pourra donner lieu à aucune interaction significative dans le dimère. La composante symétrique du niveau monomérique $2e$ va donc générer dans le dimère une combinaison antiliante (de symétrie a_g) très haute en énergie et une combinaison liante (de symétrie b_u) à relativement basse énergie. Le caractère prédominant biphénylique de cette OM b_u est représenté sur le Schéma 3. On peut donc s'attendre à ce que cette OM, combinaison liante des LUMO monomériques, soit elle-même LUMO du dimère **2**.

L'examen de la Fig. 1 et du Tableau 3 confirme cette prédiction qualitative, à ceci près que le caractère biphénylique majoritaire de la LUMO $3b_u$ (46%) ne prédomine pas de façon écrasante. On remarque d'autre part que le niveau $4b_u$, qui formellement peut être considéré comme la combinaison liante des composantes symétriques $3e$ de **1**, présente un caractère biphénylique non négligeable (11%). Cette “dilution” du caractère métallique sur les deux niveaux $3b_u$ et $4b_u$ provient de l'interaction au second ordre entre ces deux combinaisons b_u des OM monomériques $2e$ et $3e$. Cette interaction n'est pas négligeable en raison de la proximité en énergie entre les niveaux $2e$ et $3e$ du monomère (Fig. 1). Il n'en reste pas moins que la LUMO de **2** présente un caractère biphénylique majoritaire avec une localisation significative sur la liaison exocyclique (20%). Dans le cation isoélectronique 3^{2+} , la LUMO $3b_u$ présente un caractère métallique prédominant (50%) et un caractère biphénylique plus faible (14% dont 9% sur la liaison exocyclique) [6]. Dans ce complexe, c'est le niveau $4b_u$, situé 1.1 eV au dessus de $3b_u$, qui est majoritairement localisé sur le ligand biphényle (59%) [6]. La distorsion induite par la réduction de ce complexe (Schéma 1) correspond donc à l'occupation du niveau $4b_u$ plutôt que $3b_u$, via un

croisement de niveaux évité. Dans le cas de **2**, l'OM “active” est comparativement beaucoup plus accessible puisqu'il s'agit cette fois de la LUMO $3b_u$. Ce résultat suggère que la réduction de **2** doit entraîner un couplage chimique similaire à celui observé en série du fer (Schéma 1), et sans doute plus facile. Cette différence entre les complexes **2** et 3^{2+} provient du caractère plus électropositif du chrome(0) comparé au fer(II). Dans le cas de **2**, les orbitales de valence du métal sont situées à plus haute énergie et par conséquent la combinaison b_u des OA xz se situe à une énergie supérieure à celle de l'OM b_u à caractère π^* biphénylique. L'inverse se produit dans 3^{2+} .

5. Structure électronique du complexe binucléaire biréduit $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\}^{2-}$ (2^{2-})

Les calculs ont été réalisés sur une géométrie idéale de symétrie C_{2h} , dérivée de la structure expérimentale du complexe $\{(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2\}$ [6]. Le ligand organique n'est donc plus considéré plan, et le mode de coordination des atomes métalliques est de type η^5 (voir annexe). Le diagramme énergétique associé aux plus hautes OM occupées et aux plus basses OM vacantes de **2** est représenté sur la partie droite de la Fig. 1. L'énergie et la distribution de charges de ces niveaux sont données dans le Tableau 4. La principale différence entre les diagrammes d'OM de **2** et 2^{2-} est la stabilisation du niveau $3b_u$ qui maintenant se trouve situé au milieu d'un grand écart énergétique séparant les niveaux antiliants des autres niveaux liants. Cette stabilisation, déjà observée dans le cas des complexes 3^{2+} et **3**, permet l'occupation de ce niveau dans l'espèce réduite. Le caractère biphénylique de cette OM (50%) s'accroît légèrement dans 2^{2-} , de même que sa localisation sur la liaison exocyclique (24%) Ces valeurs sont supérieures à celles calculées pour **3** (respectivement 33% et 19%). Elles suggèrent que le couplage chimique (distorsion) devrait être plus important dans 2^{2-} que dans **3**.

Dans notre étude précédente concernant le cation 3^{2+} et ses états réduits nous avons montré que le peuplement, lors de la réduction, d'une orbitale b_u présentant un caractère liant π sur la liaison exocyclique (Schéma 3) n'est pas le seul facteur contribuant à la présence du couplage chimique observé dans l'espèce réduite [6]. Une contribution secondaire est apportée par le “dépeuplement” de la combinaison antiliante de niveaux π (arène) qui est de symétrie a_g (Schéma 3). Cette orbitale, qui est en fait la HOMO du biphényle libre, n'est pas bien individualisée dans les complexes **2** et 3^{2+} , mais se trouve “diluée” dans plusieurs des plus hauts niveaux occupés de symétrie a_g . Lors de la distorsion structurale, ces orbitales se

mélangent avec des OM vacantes de même symétrie qui ont un fort caractère métallique. Il en résulte, pour ces niveaux occupés, une perte de caractère phénylique au profit d'un gain de caractère métallique. Par conséquent la distorsion s'accompagne d'une perte de caractère antiliant π sur la liaison exocyclique et donc d'un renforcement de celle-ci. Ainsi lorsque l'on passe de 3^{2+} à 3 , nous avons montré que la localisation globale sur la liaison exocyclique de l'ensemble de ces niveaux a_g occupés décroît de 0.6 électron [6]. Dans le cas de 2 et 2^{2-} la décroissance correspondante est plus importante (1.1 électron), ce qui une fois encore suggère un couplage chimique (Schéma 4) plus important dans le cas des dérivés du chrome.

6. Conclusion

Nous avons calculé en méthode MS-SCF- $X\alpha$ la structure électronique des complexes 2 et 2^{2-} dont les géométries moléculaires ne sont pas connues. Si la géométrie considérée pour 2 est certainement très proche de la structure réelle, nous avons assumé a priori que la géométrie de 2^{2-} est similaire à celle, connue, du complexe isoélectronique 3 . Cette dernière résulte d'une distorsion structurale de 3^{2+} (voir Schémas 1 et 4). Notre hypothèse se trouve confirmée par le fait que les structures électroniques calculées pour 2 et 2^{2-} sont très semblables à celles obtenues précédemment pour 3^{2+} et 3 . En d'autres termes la distorsion sous réduction représentée sur le Schéma 4 provoque bien la stabilisation de la paire électronique impliquée et l'apparition d'une double liaison exocyclique. Nos résultats suggèrent que le couplage chimique est plus fort dans le cas des complexes du chrome(0), principalement en raison du caractère plus électropositif du métal. Nos conclusions sont en parfait

accord avec celles proposées par Rieke et collaborateurs [5], sur la base d'observations chimiques et électrochimiques indirectes.

Références

- 1 G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1971) C36; idm, *ibid.*, 72 (1974) 377; M.F. Semmelhack, H.T. Hall Jr., F. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu et J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535; G. Jaouen, *Trans. Met. Organomet.*, II (1978) 65.
- 2 B. Rees et P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 29 (1973) 2515.
- 3 T.A. Albright, P. Hofmann et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546.
- 4 R.H. Holm, dans A.W. Addison, W.R. Cullen, D. Dolphin et B.R. James (eds.), *Biological Aspects of Inorganic Chemistry* Wiley, New York, 1977 Chap. 2; W.E. Geiger et N.G. Connelly, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 87; C. Joachim et J.P. Launay, *J. Chim. Phys.*, 6 (1990) 37.
- 5 R.D. Rieke et S.N. Mulligan, *Organometallics*, 2 (1983) 171; R.D. Rieke et W.P. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6314; R.D. Rieke, S.N. Mulligan et L.D. Schulte, *Organometallics*, 6 (1987) 699; R.D. Rieke, W.P. Henry et J.S. Arney, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 420; R.D. Rieke, K.P. Daruwala et M.W. Forkner, *Organometallics*, 10 (1990) 2946; R.D. Rieke, K.P. Daruwala, L.D. Schulte et S.M. Pankas, *Organometallics*, 11 (1992) 284.
- 6 H. Rabaâ, M. Lacoste, D. Astruc, N. Ardoin, F. Varret, J.-Y. Saillard et A. Le Beuze, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 9548.
- 7 T.A. Albright, J.K. Burdett et M.H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley New York, 1984.
- 8 J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw-Hill, New York, 1974; K.H. Johnson, *Adv. Quantum Chem.*, 7 (1973) 143; H. Chermette, *Folia Chim. Theor. Latina*, IX (1981) 2.
- 9 D.A. Case et M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6132; J. Weber, A. Goursot, E. Pénigault, J.H. Ammeter et J. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1491; J. Weber, H. Chermette et J. Heck, *Organometallics*, 8 (1989) 2544; *Applications of Density Functional to the Properties of Inorganic Systems*, Symposium, Arles, Sept. 88, dans *J. Chim. Phys.*, 88 (1989) 4.
- 10 K. Schwarz, *Phys. Rev.*, B5 (1972) 2466; J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, (1972) 1.
- 11 R.E. Watson, *Phys. Rev.*, 111 (1958) 1108.