

## Etude LCAO MO CNDO 2 de la structure électronique de composés du titane

F. CHOPLIN et G. KAUFMANN

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale – Groupe de Spectrochimie Moléculaire  
2, rue Blaise Pascal, 67 Strasbourg, France

Reçu le 26 octobre 1971

### *A LCAO MO CNDO 2 Study of Titanium Complexes*

The authors have studied the compounds  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{TiCl}_4, 2 \text{ HCN}$ , using a modified GTO–CNDO 2 technique suitable for application to transition elements. The results concerning the bond length Ti–Cl and the order of molecular levels in  $\text{TiCl}_4$  are in agreement with experimental values. A Mulliken population analysis on  $\text{TiCl}_4, 2 \text{ HCN}$  indicates that the Ti–N bond has practically pure  $\sigma$  character.

Les auteurs ont étudié les molécules  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{TiCl}_4, 2 \text{ HCN}$  au moyen de la méthode GTO–CNDO 2 modifiée en vue de son application aux éléments de transition. Les résultats concernant la distance Ti–Cl et l'ordre des niveaux moléculaires dans  $\text{TiCl}_4$  sont en accord satisfaisant avec l'expérience. L'analyse de population sur le complexe  $\text{TiCl}_4, 2 \text{ HCN}$  décrit la liaison Ti–N comme une liaison faible à caractère presque uniquement  $\sigma$ .

Die Moleküle  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4, 2 \text{ HCN}$  wurden mit Hilfe einer verbesserten "GTO–CNDO 2" Methode im Rahmen einer Anwendung auf die Übergangselemente untersucht. Die Ergebnisse in bezug auf den Ti–Cl-Bindungsabstand und das Orbitalschema in  $\text{TiCl}_4$  sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Mullikensche Populationsanalyse für  $\text{TiCl}_4, 2 \text{ HCN}$  deutet auf eine relativ schwache Ti–N Bindung mit fast reinem  $\sigma$ -Charakter hin.

### 1. Introduction

La structure électronique des complexes d'éléments de transition est un domaine très étudié de la chimie de coordination. Actuellement, de nombreux calculs ont été déjà effectués, faisant appel soit à la théorie du champ des ligands, [1], soit à la théorie des orbitales moléculaires. A cause de la complexité et de la durée des calculs mis en oeuvre, celle-ci est le plus souvent appliquée sous forme approchée ou semi empirique, comme c'est le cas pour la méthode de Ballhausen et Gray [2], ou la méthode CNDO [6]. Un certain nombre d'études non empiriques ont été entreprises, sur des composés comme  $\text{CuCl}_4^{2-}$  [3],  $\text{MnO}_4^-$  [4],  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  [5], mais elles sont encore limitées par des considérations pratiques. La méthode CNDO 2, très utilisée pour les molécules faisant intervenir des éléments de la première et de la deuxième ligne [6], avait, jusqu'à présent, fourni des résultats peu encourageants pour des complexes de métaux de transition tels que  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{VCl}_4$  [7, 8]. Sa modification récente par Allen et coll. [9], et son application à des complexes octaédriques du type  $\text{XF}_6^-$  et  $\text{X}^{2+}, 6 \text{ H}_2\text{O}$  [10, 11], a permis d'obtenir des résultats corrects concernant la géométrie, l'ordre des niveaux moléculaires et la définition de la covalence de ces molécules.

Le but de notre travail est de reprendre les approximations introduites par ces auteurs, et de les appliquer à l'étude de la structure électronique du tétrachlorure de titane et de son complexe avec l'acide cyanhydrique:  $\text{TiCl}_4, 2\text{HCN}$ . La méthode est testée par rapport à  $\text{TiCl}_4$ , principalement en ce qui concerne la géométrie et l'ordre des orbitales moléculaires. Nous pouvons ainsi comparer les composés avant et après coordination, et proposer une interprétation qualitative de la nature des liaisons dans le complexe d'addition.

## 2. Partie théorique

Les équations classiques de la méthode CNDO 2 [6] sont modifiées de façon à tenir compte de l'intervention, sur le métal de transition, de deux couches de valence ( $3d$ , et  $4s - 4p$ ) [9]. Dans notre travail, une modification supplémentaire intervient au niveau du choix des orbitales atomiques, et nous utilisons pour les décrire des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. Celles correspondant au titane ( $4s, 3d$ ) sont tirées des travaux de Veillard et coll. [12], et les fonctions  $4p(\text{Ti})$  sont calculées à partir d'un critère de recouvrement maximum. Pour les autres atomes C, H, N, Cl, nous utilisons les bases données par Roos et coll. [13].

Par rapport aux travaux précédents [9-11], l'utilisation de fonctions gaussiennes permet de calculer explicitement les intégrales coulombiennes du type  $\gamma 3d3d$  (monocentriques) et  $\gamma' 3d_A S_B$  (bicentrique) alors que dans les travaux précités ces quantités sont calculées à partir de la fonction  $3s$  du métal central. Si cette dernière approximation est valable pour des métaux de transition riches en électrons  $d$ , il nous est apparu qu'elle ne pouvait convenir dans le cas du titane. Dans ce cas, en effet, le calcul SCF sur  $\text{TiCl}_4$  diverge.

Les paramètres  $\beta_0$  retenus pour le titane ont été optimisés de façon à obtenir une valeur de la distance  $\text{TiCl}$  la plus proche de la valeur expérimentale

$$\beta_0(3d) = 0.5374 \text{ u.a.} \quad \beta_0(4s, 4p) = 0.318 \text{ u.a.}$$

Les paramètres  $\beta_0$  pour les autres atomes sont tirés des travaux de Pople [6], de même que les potentiels d'ionisation  $I_\mu$  et affinités électroniques  $A_\mu$ . Pour le titane, ces quantités ont été calculées à partir des données spectroscopiques.

La convergence correcte des vecteurs propres étant difficile à obtenir, nous avons utilisé un procédé décrit par Chesnut et coll. [14]. Pour chaque cycle du processus SCF, on emploie une matrice densité  $P^{(n)}$  définie par:

$$P^{(n)} = P^{(n-1)} + \delta(P^{(n')} - P^{(n-1)})$$

- $P^{(n-1)}$  matrice densité entrant au  $n^{\text{ième}}$  cycle,
- $P^{(n')}$  matrice densité sortant du  $n^{\text{ième}}$  cycle,
- $P^{(n)}$  matrice densité entrant au  $(n+1)^{\text{ième}}$  cycle,
- $\delta$  facteur constant pris égal à 0.7.

Afin d'étudier les liaisons dans le complexe, nous avons procédé à une analyse de population selon Mulliken [15] sur les vecteurs propres  $C'$ , obtenus par

déorthogonalisation de la base [16]

$$C' = S^{-1/2} C.$$

$C$  représente les vecteurs propres issus du calcul CNDO.

Tous les calculs ont été effectués sur le programme FORTRAN V SESOS 5 écrit par les auteurs pour ordinateurs IBM 360 et UNIVAC 1108 (Centre de Calcul de l'Institut de Mathématiques, et Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg).

### 3. Résultats et discussion

#### a) Tétrachlorure de titane

L'étude du tétrachlorure de titane a porté sur deux points: distance de liaison TiCl et ordre des niveaux moléculaires. La valeur expérimentale de cette distance est de 2.17 Å, et la valeur calculée est de 2.40 Å. La différence relative de 10% apparaît acceptable, compte tenu des résultats précédemment obtenus par cette méthode pour des complexes octaédriques de métaux de transition [11].

Etant donné que la valeur de la distance TiCl dans le complexe  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{HCN}$  est de 2.22 Å, nous avons retenu la structure électronique obtenue pour  $\text{TiCl}_4$  avec  $d\text{TiCl} = 2.17$  Å, afin de permettre la comparaison entre les composés avant et après coordination. En effet, le nombre de paramètres intervenant dans une optimisation de géométrie du complexe est trop important pour permettre un calcul complet, et il serait alors aberrant de comparer les valeurs 2.22 et 2.40.

L'ordre des niveaux moléculaires ne varie pas lorsque la distance TiCl est comprise entre 2.0 et 2.30 Å (Fig. 1). Au delà de cette valeur, le dernier niveau occupé n'est plus un niveau  $t_1$  mais un niveau  $t_2$ . Pour la distance obtenue à l'énergie minimale, l'ordre des niveaux occupés est:

$$a_1 < t_2 \ll a_1 < e < t_2 < t_1 < t_2.$$

Pour la valeur  $d\text{TiCl}$  expérimentale (2.17 Å), l'ordre des niveaux avec leurs énergies (en u.a.) est le suivant:

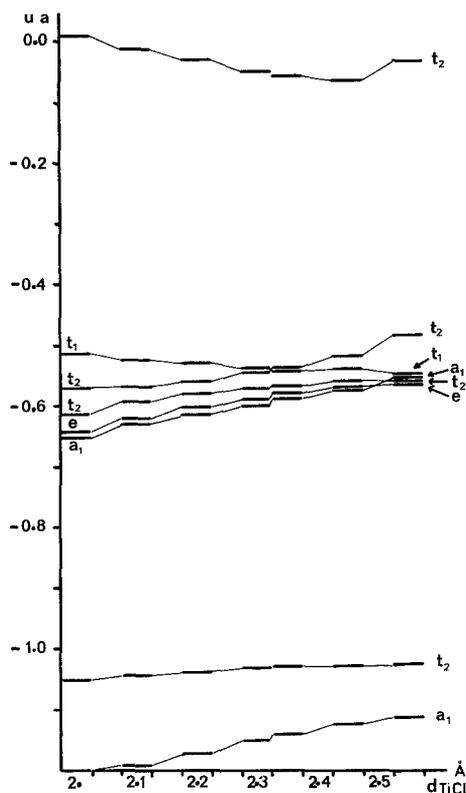
$$1a_1 < 1t_2 \ll 2a_1 (0.618) < 1e (-0.608) < 2t_2 (-0.583) < 3t_2 (-0.563) < 1t_1 (-0.529).$$

Cet ordre est à rapprocher de celui obtenu par étude du spectre photoélectronique de  $\text{TiCl}_4$  [17]

$$e < a_1 < t_2 < t_2 < t_1.$$

Les énergies correspondantes sont de  $-0.433$  u.a. ( $t_1$ ),  $-0.470$  u.a.,  $-0.486$  u.a.,  $-0.513$  u.a. ( $a_1$ ). On observe, comme il est courant dans le cadre des calculs CNDO [6, 18], une valeur absolue des énergies théoriques plus importante que celle des énergies expérimentales correspondantes. Cependant le rangement des niveaux est respecté, sauf en ce qui concerne une inversion  $e/a_1$ , mais avec une faible différence d'énergie entre ces deux niveaux (0.01 u.a.).

Si l'on compare ces résultats à ceux de Becker et coll. [7], on observe dans leur calcul une répartition de ces cinq niveaux entre  $-0.55$  et  $-0.88$  u.a., avec une énergie extrêmement basse pour l'orbitale  $2t_2$ , qui se retrouve très en dessous du niveau  $2a_1$ .

Fig. 1. Ordre des niveaux moléculaires dans  $\text{TiCl}_4$ 

Pour la valeur 2.17 Å de la distance  $\text{TiCl}$ , l'ordre est:

$$1t_2 < 1a_1 < 2t_2 < 2a_1 < 1e < 3t_2 < t_1.$$

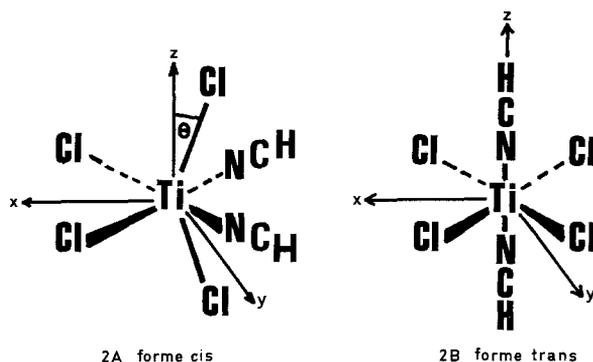
Dans notre cas, nous obtenons une répartition des cinq orbitales étudiées dans un domaine d'énergies relativement restreint ( $-0.615$  à  $-0.529$ ), ce qui correspond bien au domaine expérimental ( $-0.513$  à  $-0.433$ ), compte tenu de l'abaissement des valeurs énergétiques, défaut intrinsèque de la méthode CNDO.

D'autre part, aucun des travaux précités ne fournit de valeur optimale pour la distance  $\text{TiCl}$ .

En ce qui concerne la structure électronique du tétrachlorure de titane, on observe une charge assez importante de 1.56 sur le titane, correspondant à un métal à un degré d'oxydation 4. En l'absence de déorthogonalisation, cette charge est de 1.27. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Clack et coll. [10] pour le complexe  $\text{Ti}^{\text{III}} 6\text{H}_2\text{O}$  où la charge sur le titane est de 0.96. La population électronique  $4p$  paraît cependant un peu forte, si on la compare à celle obtenue pour de nombreux complexes de métaux de transition. Il est possible que le critère de recouvrement maximum soit insuffisant pour déterminer la fonction  $4p$ , ce qui peut entraîner des erreurs lors de la déorthogonalisation, puisque celle-ci fait intervenir directement la matrice des intégrales de recouvrement.

b) Complexe  $\text{TiCl}_4, 2 \text{HCN}$ 

Le complexe formé peut avoir deux structures: une forme *cis* (Fig. 2A) et une forme *trans* (Fig. 2B). Nous avons essayé de déterminer la structure la plus stable au moyen du calcul. Si on reporte sur le composé *trans* les longueurs de liaison données pour la forme *cis* [19], on obtient une différence d'énergie de 0.004 u.a. en faveur de la forme *cis* (110.614 contre 110.610 u.a.). Cette différence est insuffisante et peut être facilement inversée si l'on fait varier les paramètres géométriques du composé *trans*. Dans le cas du composé *cis*, nous avons envisagé une variation de l'angle  $\theta$  (voir Fig. 2A), et l'énergie minimale est obtenue pour  $\theta \approx 40^\circ$  ( $E = -110.640$  u.a.), mais là encore la différence  $E_{cis} - E_{trans}$  est trop minime pour nous permettre de conclure. La valeur de l'angle  $\theta$  diffère notablement de la valeur expérimentale ( $\theta_{exp.} \approx 13^\circ$ ) et correspond à une déformation assez faible du tétraèdre  $\text{TiCl}_4$  lors de la coordination avec les molécules d'acide cyanhydrique. Cependant, le calcul que nous avons effectué ne tient pas compte des interactions intermoléculaires existant dans le cristal, et la valeur expérimentale ne peut pas servir exactement de référence.

Fig. 2A et B. Structure du complexe  $\text{TiCl}_4, 2 \text{HCN}$ 

L'analyse de population effectuée après déorthogonalisation montre les effets suivants (cf. Tableau 1): un transfert global de  $0.10 e$  s'effectue du groupement HCN vers le titane. Ce transfert provient de tous les atomes puisque la charge positive sur le carbone augmente de  $0.10 e$  et celle sur l'hydrogène de  $0.04 e$ . On note une augmentation de la charge négative sur l'azote de  $0.04 e$ . Au niveau de la liaison CN, la population électronique passe de  $1.46 e$  (HCN libre) à  $1.56 e$ , et ceci est à rapprocher de l'augmentation de la fréquence  $\nu_{CN}$  dans le complexe [21], qui passe de  $2097 \text{ cm}^{-1}$  à  $2134 \text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation correspond à un transfert électronique  $\sigma + \pi$  du carbone vers l'azote, avec prédominance de la population  $\sigma$  (le rapport  $\sigma/\pi$  (CN) passe de 0.63 dans HCN libre à 0.71 dans le complexe) [22, 23].

L'ensemble des électrons apportés par les deux molécules d'acide cyanhydrique se répartit uniformément sur le groupement  $\text{TiCl}_4$ . La charge négative augmente sur les atomes de chlore, et la population de la liaison  $\text{TiCl}$  diminue lorsqu'on

Tableau 1. Populations électroniques

		TiCl <sub>4</sub>	HCN	TiCl <sub>4</sub> 2 HCN
Ti	S	0,31	—	0,21
	px	0,15	—	0,16
	py	0,15	—	0,14
	pz	0,15	—	0,26
	dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0,17	—	0,12
	dxy	0,44	—	0,53
	dz <sup>2</sup>	0,17	—	0,69
	dyz	0,44	—	0,14
	dxz	0,44	—	0,19
	q	1,56	—	1,56
Cl <sub>1</sub>	S	1,97	—	1,99
	p	5,42	—	5,44
	q	-0,39	—	-0,43
Cl <sub>2</sub>	S	1,97	—	1,99
	p	5,42	—	5,46
	q	-0,39	—	-0,45
N	S	—	1,80	1,75
	px	—	1,16	1,20
	py	—	1,16	1,19
	pz	—	1,06	1,08
	q	—	-0,18	-0,22
C	S	—	1,19	1,16
	px	—	0,87	0,85
	py	—	0,88	0,85
	pz	—	0,95	0,93
	q	—	0,11	0,21
H	S	—	0,93	0,89
	q	—	0,07	0,11

pas de TiCl<sub>4</sub> au complexe. Ce fait correspond à l'abaissement de la fréquence de vibration  $\nu_{\text{TiCl}}$ , qui passe de 498 cm<sup>-1</sup> (dans TiCl<sub>4</sub>) à 330, 380 cm<sup>-1</sup> (dans le complexe) [21].

La liaison TiN possède une population électronique faible de 0.112 *e*, contenant un pourcentage  $\sigma$  de 0.85, le reste étant constitué par un recouvrement  $p_{\pi}p_{\pi}$ . Ce schéma donne donc une liaison  $\sigma$  à peu près pure entre l'azote et le titane, liaison constituée par un transfert des électrons 2*s*(N) et 2*p* $\sigma$ (N) vers le titane. Les faibles transferts électroniques mis en jeu indiquent une liaison faible, ne contenant pas de participation  $d_{\pi}(\text{Ti}) \rightarrow p_{\pi}(\text{N})$ , qui constitue un facteur de stabilisation dans de nombreux complexes d'éléments de transition. Ces conclusions rejoignent celles des études expérimentales effectuées sur le complexe qui décrivent ce dernier comme peu stable, partiellement décomposé en ses constituants à température ordinaire, et totalement dès 80° C [20].

Le modèle développé ici ne tenant pas compte des interactions dans le cristal, il ne peut mettre en évidence la liaison hydrogène entre H et un atome de chlore d'une molécule voisine. Cette interaction conduit à une diminution de la force

Tableau 2. Populations de liaison et fréquences de vibration

	HCN	TiCl <sub>4</sub> [21]	TiCl <sub>4</sub> , 2 HCN [21]
$\nu$ CN cm <sup>-1</sup>	2097	—	2134
pop CN	1,466	—	1,562
$\nu$ TiCl cm <sup>-1</sup>	—	498,5	330, 380
pop TiCl	—	0,441	0,393/0,357
$\nu$ TiN cm <sup>-1</sup>	—	—	281
pop TiN	—	—	0,112
$\nu$ CH cm <sup>-1</sup>	3311	—	3173
pop CH	0,811	—	0,818

de liaison CH dans le complexe, alors que notre calcul montre un renforcement de celle-ci, par suite d'un transfert électronique des électrons de l'hydrogène vers le carbone.

#### 4. Conclusion

A partir des approximations récentes introduites dans la méthode CNDO [9], en vue de son extension aux éléments de transition, nous avons étudié la molécule de tétrachlorure de titane et de son complexe avec l'acide cyanhydrique. Les résultats concernant TiCl<sub>4</sub> sont en accord satisfaisant avec l'expérience, compte tenu des erreurs que l'on peut attendre d'une telle méthode: en particulier, la distance de liaison TiCl est à 10% de la valeur expérimentale, mais l'ordre des niveaux moléculaires correspond à celui obtenu par étude du spectre photo-électronique de cette molécule. Le nombre de renseignements expérimentaux sur le complexe TiCl<sub>4</sub>, 2 HCN est insuffisant pour permettre une vérification complète des fonctions d'onde obtenues pour ce composé. Cependant, l'étude des populations électroniques permet de confirmer un certain nombre de propriétés mises en évidence de manière qualitative. Comme dans le cas des complexes octaédriques, une étude extensive sur les complexes tétraédriques devrait permettre de confirmer les approximations introduites dans la méthode CNDO2 appliquée à de telles molécules.

*Remerciements.* Nous remercions Monsieur le Professeur Jeannin et Monsieur Constant de l'Université de Toulouse, pour avoir mis à notre disposition, avant publication, leurs résultats sur la structure cristalline du complexe TiCl<sub>4</sub>, 2 HCN, et pour les discussions fructueuses à ce sujet.

#### Bibliographie

1. Davies, D.R., Webb, G.A.: *Coord. chem. Rev.* **6**, 95 (1971).
2. Ballhausen, C.J., Gray, H.B.: *Molecular orbital theory*. New York, Amsterdam: W.A. Benjamin 1965.
3. Demuynck, J., Veillard, A.: *Chem. Physics Letters* **6**, 204 (1970).
4. Hillier, I.H., Saunders, V.R.: *Chem. Physics Letters* **9**, 219 (1971).
5. Demuynck, J., Veillard, A., Vinot, G.: *Chem. Physics Letters* **10**, 522 (1971).
6. Pople, J.A., Segal, G.A.: *J. chem. Physics* **43**, 5136 (1965).
7. Becker, C.A.L., Ballhausen, C.J., Trajberg, I.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 355 (1969).  
— Dahl, J.P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **14**, 26 (1969).

8. Dahl, J. P., Johansen, H.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 26 (1968).
9. Allen, G. C., Clack, D. W.: *J. chem. Soc. (London) (A)* **1970**, 2668.
10. Clack, D. W., Farrimond, M. S.: *J. chem. Soc. (London) (A)* **1971**, 299.
11. Allen, G. C., Clack, D. W., Farrimond, M. S.: *J. chem. Soc. (London) (A)* **1971**, 2728.
12. Roos, B., Veillard, A., Vinot, G.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **20**, 1 (1971).
13. — Siegbahn, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 209 (1970).
14. Chesnut, D. B., Wormer, P. E. S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **20**, 250 (1971).
15. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833 (1955).
16. Löwdin, P. O.: *J. chem. Physics* **18**, 365 (1950).
17. Cox, P. A., Evans, S., Hamnett, A., Orchard, A. F.: *Chem. Physics Letters* **7**, 414 (1970).
18. Absar, I., van Wazer, J. R.: *J. physic. Chem.* **75**, 1360 (1971).
19. Constant, G. C., Jeannin, Y.: *Acta crystallogr.* (à paraître).
20. — — Communication privée.
21. Kawai, K., Kanesaka, I.: *Spectrochim. Acta* **25 A**, 1265 (1969).
22. Reedijk, J., Zuur, A. P., Groeneveld, W. L.: *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **86**, 1127 (1967).
23. Purcell, K. F.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 247 (1967).

Dr. F. Choplin  
Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale  
Groupe de Spectrochimie Moléculaire  
2, rue Blaise Pascal  
F-67 Strasbourg, France