

# Une extension de la méthode CNDO/2 à l'étude des complexes d'éléments de transition

## I. Ni(CO)<sub>4</sub> et Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Alain Serafini, Jean-Michel Savariault, Patrick Cassoux  
et Jean-François Labarre

Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de  
Chimie de Coordination, Toulouse, France

Reçu le 20 Septembre 1974

### *An Extension of the CNDO/2 Formalism for the Study of Transition Metal Complexes*

#### *I. Ni(CO)<sub>4</sub> and Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>*

An extension of the CNDO/2 formalism, similar to the method of Clack, Hush and Yandle but with a different parametrisation, is proposed for investigating the electronic structure of transition metal complexes. The results for Ni(CO)<sub>4</sub> and Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> agree well with those of *ab initio* calculations and with some experimental data. Such a semi-empirical approach may be performed, using *ab initio* results as reference data, in order to interpret the physical and chemical behaviour of large series of complexes in their ground state.

*Key words:* Transition metals – Ni(CO)<sub>4</sub> – Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

## 1. Introduction

Un nombre considérable de travaux physico-chimiques a été effectué à propos des complexes d'éléments de transition et en particulier du nickel [1–3], dans le but d'atteindre leur distribution électronique et plus particulièrement les caractéristiques propres aux liaisons de coordination qu'ils renferment.

Parallèlement à ces approches expérimentales, quelques études théoriques ont été entreprises au moyen de méthodes quantiques le plus souvent non-empiriques; toutefois, ces études ont été dans la pratique limitées au cas de la molécule Ni(CO)<sub>4</sub> [4–6].

C'est en ce sens que la méthode semi-empirique proposée par Clack, Hush et Yandle [7] a suscité un vif intérêt parmi les physico-chimistes, l'étude théorique des séries de complexes d'éléments de transition devenant alors envisageable.

## 2. Méthode

Un examen détaillé du formalisme proposé par Clack *et al.* nous a cependant conduits à introduire dans celui-ci certaines améliorations<sup>1</sup> que nous allons détailler maintenant :

1. L'exposant des orbitales  $4p$  du nickel – pris égal à celui de l'orbitale  $4s$  par Clack *et al.* – a été optimisé par un ensemble de calculs *moléculaires*.

Les calculs ainsi effectués nous ont permis de déterminer les valeurs optimales des paramètres de liaison  $\beta_{4s}$ ,  $\beta_{4p}$  et  $\beta_{3d}$  intervenant dans les éléments extra-diagonaux de la matrice de Roothaan.

2. Au cours de cet ensemble d'optimisations, nous nous sommes heurtés au problème bien connu de la divergence généralement observée quand on applique une méthode SCF à des molécules d'une certaine taille.

Nous avons donc introduit dans le programme plusieurs procédés d'extrapolation appartenant aux deux types suivants :

Au niveau de la matrice densité totale, nous avons utilisé le procédé de Froese [8].

Au niveau des vecteurs propres, nous avons introduit les procédés de Hartree et de Sack [9]. Pour ce dernier cas nous avons également inclus un programme de transformation de symétrie moléculaire du type de celui employé dans le programme IBMOL/4 [10].

## 3. Première application: le nickel tetracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Les premiers résultats obtenus au moyen de ce formalisme à propos de quelques molécules et complexes renfermant un élément de la première période de transition ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NiF}_6^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , ...) [11] nous ont permis de proposer pour l'atome de nickel le jeu de paramètres suivants (les exposants de Slater usuels étant conservés pour les atomes des ligands):

Orbitale $i$	Exposant	Paramètre de liaison ( $\beta_i$ en eV)
$4s$	1,473	-24,0
$4p$	0,45	-12,0
$3d$	2,96	-29,0

L'optimisation des paramètres conduit donc à attribuer aux orbitales  $4p$  un exposant très différent de celui de l'orbitale  $4s$ , ceci constituant une des particularités de notre paramétrisation.

Dans ces conditions, l'étude de la molécule  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a été conduite en utilisant la géométrie déterminée par Ladell *et al.* [12] au moyen de la diffraction électronique.

<sup>1</sup> On peut noter que le formalisme utilisé ne conserve pas l'invariance lors d'un changement des axes de référence; toutefois, dans la pratique, l'effet de celui-ci ne se répercute qu'au niveau de la septième décimale de l'énergie (exprimée en u.a.) ou de toute autre grandeur moyenne caractéristique de la molécule.

Tableau 1

		Ni(CO) <sub>4</sub> Ce travail	CO Ce travail	Ni(CO) <sub>4</sub> [4]	Ni(CO) <sub>4</sub> [5]
Populations électroniques					
Ni	4s	0,66		-0,02	-0,04
	4p	0,23		0,57	0,35
	3d <sub>e</sub>	3,53		3,80	3,77
	3d <sub>t</sub>	5,38		5,43	5,46
C	2s	1,55	1,69	1,53	1,56
	2p	2,40	2,27	2,17	2,21
O	2s	1,70	1,70	1,79	1,83
	2p	4,40	4,34	4,56	4,52
Charges atomiques					
Ni		9,80		9,76	9,54
C		3,95	3,96	3,71	3,77
O		6,10	6,04	6,35	6,35
Indices de Wiberg					
Ni-C		0,61			
C-O		2,36	2,62		

Le tableau 1 rassemble les populations électroniques, les charges atomiques et les indices de Wiberg [13] obtenus. Nous en avons rapproché les valeurs calculées pour ces mêmes grandeurs dans l'oxyde de carbone libre ( $d_{C-O} = 1,128 \text{ \AA}$  [14]). Figurent également à titre de comparaison les résultats obtenus au moyen de méthodes *ab initio* par Demuyneck et Veillard [4] et par Hillier et Saunders [5].

Ce tableau montre qu'un accord très satisfaisant existe entre nos résultats et ceux déduits de calculs non-empiriques. Notamment, l'occupation des orbitales 3d du nickel – dont l'importance est déterminante dans l'interprétation du comportement physico-chimique de Ni(CO)<sub>4</sub> – est correctement représentée par notre méthode semi-empirique. La population de l'orbitale 4s, bien que faible, est légèrement supérieure à celles, très faibles et même négatives, qui avaient été déterminées par les calculs non empiriques et dont les auteurs avaient toutefois souligné le caractère peu significatif.

Sur le plan des transferts de charge on constate un excellent accord au niveau du sens des transferts  $\sigma$  et  $\pi$ : le transfert  $\sigma$  (C → Ni) s'effectue essentiellement de l'orbitale 2s du carbone vers les orbitales 4s et 4p du nickel ( $\approx 0,18$  e par liaison). On peut noter que, de ce point de vue, l'atome d'oxygène n'est affecté qu'au deuxième degré par ce transfert  $\sigma$  (0,03 e sont engagés par cet atome dans le transfert de chaque CO vers l'atome de nickel).

En contrepartie, il apparaît un transfert  $\pi$  de sens opposé au précédent (traduction de la coordination  $\pi$  en retour invoquée par le chimiste) qui provient alors uniquement des orbitales 3d du nickel. Un tel recouvrement se traduit par le départ de l'atome de métal de 1,10 e qui se répartissent à raison de 0,275 e par liaison, ceux-ci se distribuant dans la proportion (65%, 35%) dans les orbitales 2p <sub>$\pi$</sub>  du carbone et de l'oxygène.

Le transfert de charge  $\pi$  étant alors supérieur au transfert  $\sigma$  le long d'une liaison nickel-carbone, on conçoit l'origine de la charge formelle positive (+0,20) qui apparaît sur l'atome de nickel dans  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , cette valeur étant d'ailleurs en parfait accord avec celles (+0,24, +0,46) proposées par Demuynck et Veillard d'une part, et Hillier et Saunders d'autre part.

La méthode semi-empirique que nous proposons semble donc une des rares qui conduise à une charge correcte sur l'atome central d'un complexe de transition [15-18].

En outre, l'importance relative des transferts  $\sigma$  et  $\pi$  le long de la liaison Ni-C étant très nettement en faveur du second, ceci confirme l'interprétation des données obtenues par spectroscopie infra-rouge [19] et au Laboratoire par effet Faraday [3].

En ce qui concerne l'assignation des niveaux d'énergie de valence, on retrouve exactement l'ordre proposé par Hillier et Saunders

$$1a_1 < 1t_2 < 2a_1 < 2t_2 < 3a_1 < 3t_2 < 1e < 1t_1 < 4t_2 < 2e < 5t_2$$

et par Demuynck et Veillard, à l'exception pour ces derniers auteurs de l'inversion des niveaux  $3t_2$  et  $1e$ ; on peut noter toutefois l'extrême proximité des valeurs propres obtenues par notre méthode (-0,793 et -0,794 u.a.) pour ces deux niveaux. Ces assignations sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues au moyen de la spectroscopie photoélectronique [20].

L'énergie de la liaison Ni-C est égale à 15,9 kcal/mole (à comparer aux 21,5 kcal/mole trouvées par Demuynck et Veillard, et à la valeur expérimentale 35,2 kcal/mole [21]).

La description du contenu électronique des liaisons du composé  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , faite sur la base des indices de Wiberg, appelle deux commentaires:

La multiplicité de la liaison C-O décroît fortement quand l'oxyde de carbone se lie au nickel, comme cela avait été déjà observé par spectroscopie infra-rouge [22].

La liaison Ni-C, en dépit d'une polarité d'amplitude raisonnable et d'une population  $\pi$  élevée, est caractérisée par un indice de Wiberg inférieur à l'unité; ce résultat, qui pourrait faire conclure à l'existence d'une liaison donneur-accepteur  $\sigma$  pure [23], indique clairement que la notion d'indice de Wiberg doit être utilisée avec précautions dans le cas des complexes considérés.

#### 4. Deuxième application: le tetrakis (trifluorophosphine) nickel, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$

Nous avons utilisé la géométrie proposée par Almenningen *et al.* [24] au moyen de la diffraction électronique:

$$d_{\text{Ni-P}} = 2,099 \text{ \AA}; d_{\text{P-F}} = 1,561 \text{ \AA}; \widehat{\text{NiPF}} = 118,4^\circ; \widehat{\text{FPF}} = 99,2^\circ.$$

Le tableau 2 rassemble les populations électroniques, les charges atomiques et les indices de Wiberg obtenus pour le complexe et pour  $\text{PF}_3$  libre calculé avec  $d_{\text{P-F}} = 1,569 \text{ \AA}$ ,  $\widehat{\text{FPF}} = 97,7^\circ$  [25].

Ce tableau appelle les remarques essentielles suivantes:

Tableau 2

		Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PF <sub>3</sub>
Populations électroniques			
Ni	4s	0,76	
	4p	0,27	
	3d <sub>e</sub>	3,40	
P	3d <sub>i</sub>	5,25	
	3s	1,51	1,76
	3p	1,61	1,45
F	3d	1,40	1,13
	2s	1,83	1,84
	2p	5,36	5,38
Charges atomiques			
Ni		9,68	
P		4,52	4,34
F		7,19	7,22
Indices de Wiberg			
Ni-P		0,85	
P-F		1,25	1,26

Ici encore, on constate la faiblesse relative des populations des orbitales 4s et 4p comparées à celle des orbitales 3d; toutefois, les orbitales 4s et 4p sont sensiblement plus occupées que dans le cas de Ni(CO)<sub>4</sub>.

Les charges portées par les atomes de fluor et l'indice de Wiberg de la liaison P-F demeurent inchangés lors de la complexation du PF<sub>3</sub> sur le nickel; ce résultat supporte l'observation faite en spectroscopie photoélectronique par Hillier [26] et Green [27] quant à l'invariance de la partie du spectre relative à PF<sub>3</sub> libre ou coordonné.

La liaison Ni-P résulte bien – en accord avec le modèle des physico-chimistes – de la superposition:

a) d'un transfert  $\sigma$  (P → Ni) essentiellement issu de l'orbitale 3s du phosphore (0,25 e).

b) et d'un transfert  $\pi$  en retour (Ni → P) correspondant au passage de 0,34 e des orbitales 3d du nickel vers les orbitales 3p et 3d du phosphore.

Nous voyons donc ici encore, que le transfert  $\pi$  l'emporte sur son homologue  $\sigma$  et qu'ils sont tous deux plus importants dans Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> que dans Ni(CO)<sub>4</sub>. PF<sub>3</sub> apparaît donc comme étant à la fois un meilleur accepteur  $\pi$  et un meilleur donneur  $\sigma$  que CO.

En ce qui concerne les charges électroniques le nickel acquiert une charge formelle +0,32 qui est  $\approx 50\%$  supérieure à celle obtenue dans Ni(CO)<sub>4</sub>. Les atomes de phosphore se chargent d'une manière appréciable par rapport à PF<sub>3</sub> libre, ceci n'étant que la traduction de la prééminence de la coordination  $\pi$  en retour sur le transfert  $\sigma$ (P → Ni), coordination en retour qui demeure localisée sur chacun des atomes de phosphore.

Du point de vue des indices de Wiberg, on note que la liaison Ni-P se caractérise à nouveau – en dépit de sa forte multiplicité – par un indice (0,85)

inférieur à l'unité mais supérieur à celui (0,61) attaché à la liaison Ni-C de Ni(CO)<sub>4</sub>.

Enfin la séquence des niveaux d'énergie de valence est la suivante:

$$1a_1 < 1t_2 < 2t_2 < 1t_1 < 1e < 2a_1 < 3t_2 < 3a_1 < 4t_2 < 2e < 2t_1 < 5t_2 < 6t_2 < 3e < 3t_1 < 4a_1 < 4e < 7t_2 < 4t_1 < 1a_2 < 5t_1 < 8t_2 < 5e < 9t_2.$$

Elle est en parfait accord avec les assignations récemment obtenues par la spectroscopie photoélectronique [26, 27].

## 5. Conclusions

Les valeurs des paramètres CNDO que nous proposons pour le nickel permettent d'obtenir un accord très encourageant entre les résultats ainsi obtenus et ceux provenant de calculs non-empiriques, tout au moins au niveau des grandeurs (ordre des niveaux d'énergie, charges atomiques, populations électroniques,...) qui présentent un *intérêt direct* pour le chimiste. Ces résultats permettent en outre d'interpréter certaines données expérimentales et de confirmer en particulier le schéma des transferts de charge  $\sigma$  et  $\pi$  sur lequel les physico-chimistes avaient basé l'interprétation empirique de leurs observations.

On dispose ainsi d'une méthode rapide et sûre d'approche de la structure électronique des complexes du nickel, cette méthode pouvant être appliquée à des complexes d'autres éléments de transition.

## Bibliographie

1. Verkade, J.G.: *Coord. Chem. Rev.* **9**, 1 (1972)
2. Bigorgne, M., Benard, J.: *Rev. Chim. Min.* **3**, 831 (1966)
3. Cassoux, P., Labarre, J.-F., Savariault, J.-M.: *Rev. Roum. Chim.* (in print) (1974)  
Gallais, F., Cassoux, P., Savariault, J.-M.: *Rev. Chim. Min.* (in print) (1974)
4. Demuynek, J., Veillard, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **28**, 241 (1973)
5. Hillier, I.H., Saunders, V.R.: *Chem. Commun.* **642** (1971)
6. Johnson, K.H.: *Wave mechanics: The first fifty years*, p. 332. London: Butterworths 1973
7. Clack, D.W., Hush, N.S., Yandle, J.R.: *J. Chem. Phys.* **57**, 3503 (1972)
8. Froese, C.: *Can. J. Phys.* **41**, 1895 (1963)
9. Roothaan, C.C.J., Bagus, P.S.: *Methods in computational physics*, Vol. 2, p. 47. New York: Academic Press, 1963
10. Veillard, A.: IBMOL version 4, Special IBM Technical Report. San José, California (1968)
11. Serafini, A., Savariault, J.-M.: Résultats non publiés
12. Ladell, J., Post, B., Fankuchen, I.: *Acta Cryst.* **5**, 795 (1952)
13. Wiberg, K.A.: *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968)
14. *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*. London: The Chemical Society. Burlington House 1958
15. Nieuwpoort, W.C.: *Philips Res. Rept. Suppl.* **6**, 1 (1965)
16. Schreiner, A.F., Brown, T.L.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3366 (1968)
17. Hillier, I.H.: *J. Chem. Phys.* **52**, 1948 (1970)
18. Jansen, H.B., Ros, P.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **34**, 85 (1974)
19. Cotton, F.A.: *Inorg. Chem.* **3**, 702 (1964)

20. Lloyd, D.R., Schlag, E.W.: *Inorg. Chem.* **8**, 2544 (1969)  
Hillier, I.H., Guest, M.F., Higginson, B.R., Lloyd, D.R.: *Mol. Phys.* **27**, 215 (1974)
21. Cotton, F.A., Fischer, A.K., Wilkinson, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 800 (1958)
22. Jones, L.H.: *J. Chem. Phys.* **28**, 1215 (1958)
23. Labarre, J.-F., Leibovici, C.: *Intern. J. Quantum Chem.* **6**, 625 (1972)
24. Almenningen, A., Andersen, B., Astrup, E.E.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 1579 (1970)
25. Morino, Y., Kuchitsu, K., Moritani, T.: *Inorg. Chem.* **8**, 867 (1969)
26. Hillier, I.H., Saunders, V.R., Ware, M.J., Bassett, P.J., Lloyd, D.R., Lynaugh, N.: *Chem. Commun.* 1316 (1970)
27. Green, J.C., King, D.I., Eland, J.H.D.: *Chem. Commun.* 1121 (1970)

Dr. J.-F. Labarre  
Centre National de la Recherche Scientifique  
Laboratoire de Chimie de Coordination  
B.P. 4142  
F-31030 Toulouse-Cedex, France