

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

II. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Alain Sérafini, Michel Péliissier, Jean-Michel Savariault,
Patrick Cassoux et Jean-François Labarre

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

Reçu le 24 avril 1975

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

II. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$

The previously proposed extension of the CNDO/2 formalism is used for investigating the electronic structure of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Thus, the ordering and the eigen values of molecular energy levels agree well with results provided by *ab initio* calculations and photoelectron spectroscopy. The formal charge on metal is found to be in any case positive, as in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Moreover, the validity of our parametrization is supported by the pretty agreement which exists between energy levels distribution and electronic structure provided by our technique and Veillard's *ab initio* results for $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. The parameters for the (Cr, Fe, Ni) set are now available and will allow to study large series of complexes in order to interpret their physical and chemical behaviour.

Key words: Transition metals – $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ – Extended CNDO/2

1. Introduction

Nous avons récemment proposé [1] une extension de la méthode CNDO/2 dont le formalisme diffère de celui de Clack *et al.* [2] essentiellement par le fait que l'exposant des orbitales *np* du métal de transition est pour notre part dans chaque cas optimisé par un ensemble de calculs moléculaires.

La validité d'une telle méthode semi-empirique réside dans la qualité de l'accord observé entre les valeurs des grandeurs électroniques et énergétiques auxquelles elle conduit et celles obtenues au moyen de calculs effectués par des méthodes *a priori*. Les tests doivent être concluants avant de songer à une application systématique à des séries de complexes d'éléments de transition dont la connaissance de la structure électronique devrait permettre d'interpréter les propriétés dans l'état fondamental.

Ce mémoire rapporte donc les éléments du test pour $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ainsi qu'une vue d'ensemble sur la paramétrisation des métaux de transition de la première période, celle-ci reposant sur les résultats antérieurement publiés quant

à $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [1] et s'appuyant également sur un calcul de l'anion $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

2. Paramétrisation

Il résulte de l'ensemble des travaux que nous présenterons dans la suite que le jeu optimal (en eV) des paramètres de liaison β_{4s} , β_{4p} et β_{3d} intervenant dans les éléments extradiagonaux de la matrice de Roothaan et des exposants est le suivant :

| | α_{4s} | β_{4s} | α_{4p} | β_{4p} | α_{3d} | β_{3d} |
|----|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Cr | 1.320 | -18.0 | 0.400 | -14.0 | 2.480 | -24.0 |
| Fe | 1.370 | -23.0 | 0.425 | -16.0 | 2.722 | -29.0 |
| Ni | 1.473 | -25.0 | 0.450 | -18.0 | 2.960 | -31.0 |

On remarque que les paramètres du nickel actuellement retenus diffèrent légèrement de ceux antérieurement publiés essentiellement au niveau du β de l'orbitale de polarisation $4p$ [1]: la nouvelle valeur nous paraît plus satisfaisante car (1) elle assure une variation monotone des β_{4p} dans la série étudiée, (2) elle conduit à une population p dans les trois complexes du nickel étudiés plus élevée que précédemment et donc plus proche des résultats *a priori*, (3) elle donne enfin de meilleures valeurs de l'énergie de liaison. En contrepartie – comme nous le verrons plus loin – les charges positives portées par Ni dans $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ sont légèrement plus faibles que précédemment (+0,15 et +0,23 contre +0,20 et +0,32), l'accord avec les valeurs *a priori* (+0,24 [3] et +0,46 [4]) dans le cas de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ demeurant satisfaisant, d'autant plus que l'on sait qu'une extension de la base se traduit dans un calcul nonempirique par une diminution de la charge sur le métal [3, 4].

3. La série $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Les géométries utilisées pour le calcul ont été respectivement: pour $\text{Cr}(\text{CO})_6$, celle de Whitaker *et al.* [5], pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$, celle de Beagley *et al.* [7] et pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$, celle de Ladell *et al.* [12]. Nous avons en effet constaté que, de toutes celles proposées, ce sont elles qui conduisent à une valeur minimale de l'énergie totale CNDO/2 [5–13].

3.1. Diagrammes des niveaux d'énergie

Le Tableau 1 rassemble les séquences de niveaux d'énergie (et de leurs valeurs propres) obtenues. Ce tableau appelle les remarques suivantes:

1) Il existe un bon accord pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entre les séquences obtenues par les différents auteurs; seules trois inversions de niveaux sont observées (notre méthode conduisant d'ailleurs, pour chacun de ces trois couples, à des valeurs propres extrêmement voisines) mais celles-ci n'affectent que des niveaux relativement profonds et s'avèrent donc sans importance quant à l'interprétation des propriétés chimiques ou physico-chimiques;

2) les valeurs propres obtenues pour les premiers niveaux de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sont en très bon accord avec celles du calcul *a priori*; cet accord est sensiblement moins bon pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$;

Tableau 1. Séquences des niveaux d'énergie (en u.a.)

| Cr(CO) ₆ | | Fe(CO) ₅ | | Ni(CO) ₄ | |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ce travail | Réf. [6] | Ce travail | Ce travail | Réf. [5] | Réf. [6] |
| -0,31 (<i>t_{2g}</i>) | -0,39 (<i>t_{2g}</i>) | -0,29 (<i>e'</i>) | -0,28 (<i>t₂</i>) | -0,39 (<i>t₂</i>) | -0,43 (<i>t₂</i>) |
| -0,60 (<i>t_{1u}</i>) | -0,64 (<i>t_{1u}</i>) | -0,35 (<i>e''</i>) | -0,34 (<i>e</i>) | -0,47 (<i>e</i>) | -0,49 (<i>e</i>) |
| -0,64 (<i>e_g</i>) | -0,66 (<i>e_g</i>) | -0,59 (<i>a₂'</i>) | -0,66 (<i>t₂</i>) | -0,64 (<i>t₂</i>) | -0,68 (<i>t₂</i>) |
| -0,74 (<i>t_{1g}</i>) | -0,68 (<i>t_{1g}</i>) | -0,60 (<i>a₁'</i>) | -0,77 (<i>t₁</i>) | -0,65 (<i>t₁</i>) | -0,69 (<i>t₁</i>) |
| -0,76 (<i>t_{2u}</i>) | -0,69 (<i>t_{2u}</i>) | -0,65 (<i>e'</i>) | -0,80 (<i>e</i>) | -0,66 (<i>t₂</i>) | -0,70 (<i>e</i>) |
| -0,80 (<i>t_{1u}</i>) | -0,71 (<i>t_{2g}</i>) | -0,74 (<i>e''</i>) | -0,80 (<i>t₂</i>) | -0,67 (<i>e</i>) | -0,70 (<i>t₂</i>) |
| -0,81 (<i>a_{1g}</i>) | -0,71 (<i>t_{1u}</i>) | -0,76 (<i>a₁'</i>) | -0,82 (<i>a₁</i>) | -0,69 (<i>a₁</i>) | -0,72 (<i>a₁</i>) |
| -0,82 (<i>t_{2g}</i>) | -0,74 (<i>a_{1g}</i>) | -0,78 (<i>e'</i>) | -0,91 (<i>t₂</i>) | -0,79 (<i>t₂</i>) | -0,83 (<i>t₂</i>) |
| -0,88 (<i>e_g</i>) | -0,83 (<i>e_g</i>) | -0,80 (<i>a₂'</i>) | -1,34 (<i>a₁</i>) | -0,81 (<i>a₁</i>) | -0,85 (<i>a₁</i>) |
| -0,91 (<i>t_{1u}</i>) | -0,84 (<i>t_{1u}</i>) | -0,81 (<i>e'</i>) | -1,68 (<i>t₂</i>) | -1,53 (<i>a₁</i>) | -1,57 (<i>a₁</i>) |
| -1,37 (<i>a_{1g}</i>) | -0,90 (<i>a_{1g}</i>) | -0,81 (<i>a₁'</i>) | -1,77 (<i>a₁</i>) | -1,53 (<i>t₂</i>) | -1,57 (<i>t₂</i>) |
| -1,63 (<i>e_g</i>) | -1,57 (<i>a_{1g}</i>) | -0,84 (<i>e''</i>) | | | |
| -1,65 (<i>t_{1u}</i>) | -1,57 (<i>e_g</i>) | -0,88 (<i>a₁'</i>) | | | |
| -1,80 (<i>a_{1g}</i>) | -1,57 (<i>t_{1u}</i>) | -0,91 (<i>e'</i>) | | | |
| | | -0,91 (<i>a₂'</i>) | | | |
| | | -1,38 (<i>a₁'</i>) | | | |
| | | -1,64 (<i>a₁'</i>) | | | |
| | | -1,66 (<i>e'</i>) | | | |
| | | -1,67 (<i>a₂'</i>) | | | |
| | | -1,85 (<i>a₁'</i>) | | | |

Tableau 2. Correlation avec la spectroscopie photoélectronique

| Parametre | Cr(CO) ₆ | | | Fe(CO) ₅ | | Ni(CO) ₄ | | |
|------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|---------------------|-----------|---------------------|-------------------------|-----------|
| | Ce travail | Calcul <i>a priori</i> | Exp. | Ce travail | Exp. | Ce travail | Calculs <i>a priori</i> | Exp. |
| 1° P.I. adiab. (en eV) | 8,40 | 9,80 [4] | 8,14 [14] [15] | 7,96 | 7,96 [14] | 7,56 | 10,75 [3] 10,8 [4] | 8,28 [14] |
| Δ(P.I.) (en eV) | 7,92 | 6,30 [4] | 4,80 [15] | 1,52 | 1,54 [14] | 1,78 | 2,07 [3] 1,60 [4] | 1,48 [14] |

3) la séquence obtenue pour Fe(CO)₅ ne peut pour l'instant être comparée à celle obtenue par un calcul *a priori*. Nous avons vérifié qu'elle demeure la même quelle que soit la géométrie [7-11] utilisée;

4) en accord avec les calculs *a priori*, les niveaux 5*t₂* et 2*e* de Ni(CO)₄ ainsi que le 2*t_{2g}* de Cr(CO)₆ ont un caractère 3*d* du métal prédominant.

Les valeurs propres ainsi obtenues peuvent être comparées (tableau 2) aux premiers potentiels d'ionisation adiabatiques donnés par la spectroscopie photoélectronique:

1) l'accord entre les valeurs CNDO/2 et expérimentales du premier P.I. est excellent pour Fe(CO)₅ et Cr(CO)₆ et un peu moins bon pour Ni(CO)₄; dans ce dernier cas toutefois, l'écart est du même ordre de grandeur que celui observé entre calcul *a priori* et expérience;

2) en ce qui concerne la différence, $\Delta(\text{P.I.}) = \text{P.I.}(2) - \text{P.I.}(1)$, des deux premiers potentiels d'ionisation la méthode que nous proposons donne des valeurs très proches de l'expérience pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$; l'accord est moins bon dans le cas de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mais l'écart théorie-expérience est du même ordre de grandeur (et de même sens) que celui du calcul *a priori*.

En résumé, notre méthode permet non seulement de trouver la séquence correcte des niveaux de valence mais conduit aussi à des valeurs propres de l'énergie qui, dans l'approximation du théorème de Koopmans, permettraient une prévision raisonnable des deux premiers potentiels d'ionisation expérimentaux.

3.2. Energie de dissociation des liaisons métal-carbone

Le Tableau 3 rapproche les valeurs calculées et expérimentales [16] des énergies D_{MC} des liaisons métal-carbone au sein de la série étudiée. On voit immédiatement que la méthode CNDO/2 étendue permet de retrouver l'expérience dans le cas des composés $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Cr}(\text{CO})_6$, la valeur théorique pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$ représentant seulement les 56 % de la donnée expérimentale.

Tableau 3. Énergies de dissociation des liaisons métal-carbone

| $D_{\text{MC}}(\text{kcal/mole})$ | $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ce travail | 27,4 | 15,4 | 33,6 |
| Expérience | 27,1 [16] | 27,7 [16] | 35,2 [16] |
| Calculs <i>a priori</i> | 40,0 [4] | — | 36,0 [4] 21,5 [3] |

3.3. Populations électroniques

Les Tableaux 4 et 6 rassemblent les populations électroniques, les charges atomiques et les indices de Wiberg [17] obtenus. Nous en avons rapproché les valeurs calculées pour ces mêmes grandeurs dans le CO libre ($d_{\text{CO}} = 1,128 \text{ \AA}$) ainsi que, lorsqu'ils existent, les résultats des calculs *a priori*.

3.3.1. Charges formelles sur le métal

On constate que la charge formelle portée par le Métal est dans les trois cas *positive* et que l'accord entre nos valeurs et celles des calculs *a priori* est le suivant:

pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$: +0,15; +0,24 [3]; +0,46 [4];

pour $\text{Cr}(\text{CO})_6$: +0,50; +0,70 [4].

La charge formelle portée par le fer est trouvée égale à +0,43.

Le fait que ces charges soient positives est en accord avec les résultats obtenus par ESCA quant au signal $1s$ (CBE_{1s}) du Carbone dans le CO complexé et dans le CO libre: dans la série des métaux carbonyles étudiée, le fait que CBE_{1s} augmente lors de la complexation indique [18–20] qu'un transfert global d'électrons s'effectue du Métal vers le CO lors de cette complexation, ce qui a pour effet d'appauvrir le Métal en électrons et donc de lui conférer une charge formelle positive.

Tableau 4. Populations électroniques et charges atomiques

| Atome | Orbitale | CO | | Cr(CO) ₆ | | Fe(CO) ₅ | | Ni(CO) ₄ | | | |
|-----------------|----------|--------------------------------|-------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Ce travail | [3] | [4] | Ce travail | [4] | Ce travail | [4] | Ce travail | [3] | [4] |
| M | 4s | - | - | - | 0,57 | -0,12 | 0,62 | -0,04 | 0,67 | -0,02 | -0,04 |
| | 4p | - | - | - | 0,14 | -0,11 | 0,20 | 0,35 | 0,30 | 0,57 | 0,35 |
| | 3d | - | - | - | {4,09 (t _{2g}) 0,70 (e _g)} | {4,67 (t _{2g}) 0,88 (e _g)} | {0,39 (d' ₁) 3,01 (e' ₁) 3,35 (e' ₁)} | {3,77 (e) 5,46 (t ₂)} | {3,56 (e) 5,32 (t ₂)} | {3,80 (e) 5,43 (t ₂)} | {3,77 (e) 5,46 (t ₂)} |
| Charge atomique | | | | | +0,50 | +0,70 | +0,43 | +0,15 | +0,15 | +0,24 | +0,46 |
| C | 2s | 1,69 | 1,67 | 1,63 | 1,53 | 1,52 | 1,50 | 1,55 | 1,53 | 1,53 | 1,56 |
| | 2p | {1,09 (σ) 1,18 (π) +0,04 | 1,95 | {0,94 (σ) 1,06 (π) +0,37 | {1,07 (σ) 1,36 (π) +0,04 | {0,97 (σ) 1,28 (π) +0,23 | 2,46 | 2,40 | 2,40 | 2,17 | 2,21 |
| Charge atomique | | | +0,37 | +0,37 | | | +0,04 | +0,05 | +0,05 | +0,29 | +0,23 |
| O | 2s | 1,70 | 1,81 | 1,84 | 1,70 | 1,83 | 1,69 | 1,69 | 1,69 | 1,79 | 1,83 |
| | 2p | {1,52 (σ) 2,81 (π) -0,04 | 4,57 | {1,59 (σ) 2,94 (π) -0,37 | {1,44 (σ) 2,98 (π) -0,12 | {1,53 (σ) 2,99 (π) -0,35 | 4,43 | 4,40 | 4,40 | 4,56 | 4,52 |
| Charge atomique | | | -0,37 | -0,37 | | | -0,12 | -0,09 | -0,09 | -0,35 | -0,35 |

3.3.2. Transferts de charge

Le Tableau 5 rassemble les transferts de charge (TC) intervenant le long des liaisons Métal-carbone et carbone-oxygène lors de la complexation. Nos calculs ayant été effectués en plaçant l'une des branches (M-C-O) le long de l'un des axes de coordonnées, nous avons pu obtenir également les composantes TC_σ et TC_π , la notation (σ, π) définissant – par abus de langage d'ailleurs – la direction de la liaison et celle qui lui est perpendiculaire.

Au niveau des transferts globaux, l'électroneutralité de Pauling est bien respectée. On retrouve en outre la description intuitive donnée par le chimiste de la liaison de coordination multiple Métal-carbone: celle-ci procède en effet d'un transfert TC_σ dirigé de C vers M et correspondant à la liaison dative C→M, auquel se superpose un transfert TC_π en retour ("back-coordination") dirigé de M vers C et d'amplitude toujours plus grande que TC_σ .

Une analyse plus fine de l'origine de ces transferts de charge au niveau des orbitales montre que la complexation s'accompagne essentiellement de la diminution de la population 2s du carbone et d'une augmentation de celle des orbitales $2p_\pi$ de ce même atome, cette dernière étant due à un enrichissement en électrons provenant en majeure partie des orbitales 3d du Métal.

Cette analyse est identique à celles faites par les auteurs de calculs *a priori*, mais, disposant pour notre part de la série (Cr, Fe, Ni), nous pouvons aller un peu plus loin et remarquer que *le Fer est de ces trois Métaux celui qui est à la fois le meilleur donneur π et le meilleur accepteur σ .*

Tableau 5. Transferts de charge lors de la complexation

| | Cr(CO) ₆ | Fe(CO) ₅ | Ni(CO) ₄ |
|--|---------------------|--------------------------|---------------------|
| $TC_\sigma(\text{O} \rightarrow \text{C})$ | 0,08 | 0,08 (ax.) 0,06 (éq.) | 0,04 |
| $TC_\pi(\text{C} \rightarrow \text{O})$ | 0,17 | 0,17 (ax.) 0,15 (éq.) | 0,09 |
| TC global | 0,09 | 0,09 (ax.) 0,09 (éq.) | 0,05 |
| $TC_\sigma(\text{C} \rightarrow \text{M})$ | 0,26 | 0,29 (ax.) 0,29 (éq.) | 0,23 |
| $TC_\pi(\text{M} \rightarrow \text{C})$ | 0,35 | 0,37 (ax.) 0,37 (éq.) | 0,27 |
| TC global | 0,09 | 0,08 (ax.) 0,08 (éq.) | 0,04 |

3.3.3. Indices de Wiberg

Il est intéressant de noter que W_{MC} est dans tous les cas inférieur à l'unité alors que – nous venons de le voir – les liaisons Métal-carbone étudiées présentent un caractère π important. Ceci est à rapprocher du fait que les populations de re-

Tableau 6. Indices de Wiberg et constantes de force (en mdyne/Å)

| | W_{MC} | Population de recouvrement | k_{MC} | W_{CO} | Population de recouvrement | k_{CO} |
|---------------------|------------------------|----------------------------|--|--------------|----------------------------|--|
| CO | — | — | — | 2,62 | 1,06 [4] | 18,5 [25] |
| Cr(CO) ₆ | 0,66 | 0,244 [4] | 2,10 ^a [24] 2,08 ^b [24] | 2,29 | 1,22 [4] | 17,04 ^a [24] 17,24 ^b [24] |
| Fe(CO) ₅ | ax.: 0,72 éq.: 0,68 | — | 3,27 [26] 3,09 [26] | 2,27 2,29 | — | 16,95 [23] 16,57 [23] |
| Ni(CO) ₄ | 0,63 | 0,116 [4] | 2,06 [22] | 2,36 | 1,19 [4] | 17,82 [22] |

^a à l'état solide. — ^b à l'état gazeux.

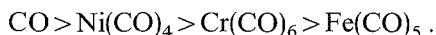
couvrement au sens de Mulliken obtenues pour ces mêmes liaisons par les méthodes *a priori* sont elles aussi très faibles (0,116 par exemple dans le cas de Ni(CO)₄ [4]).

Il apparaît donc que l'ordre de grandeur de l'indice de Wiberg d'une liaison de coordination ne peut s'interpréter sur les mêmes bases que celles généralement adoptées dans le cas d'une liaison de covalence normale.

D'un point de vue numérique, la séquence des W_{MC} est la suivante:



tandis que celle de W_{CO} est:



L'ordre des W_{MC} constitue un support quantitatif de l'interprétation empirique que nous avons récemment donnée du comportement magnétooptique en région de transparence (effet Faraday) des métaux carbonyles étudiés [21].

Les valeurs de W_{MC} et de W_{CO} peuvent en outre être corrélées d'une manière monotone (Tableau 6) — sauf peut-être au niveau du problème axial/équatorial dans Fe(CO)₅ — avec les constantes de force k_{MC} et k_{CO} déduites de l'Infra-Rouge. L'évolution de nos valeurs de W_{MC} , parallèle à celle des constantes k_{MC} , est en particulier utile dans le cas de Fe(CO)₅ puisqu'il n'existe pas de calcul *a priori* de référence; cela constitue un élément de confiance en la validité des résultats obtenus par notre méthode à propos de cette molécule.

4. Le cas de Ni(PF₃)₄ et de Ni(CN)₄²⁻

Nous avons dit en introduction que la paramétrisation que nous proposons repose sur un ensemble de calculs moléculaires effectués sur des édifices ayant fait l'objet d'une étude *a priori* antérieure (Ni(CN)₄²⁻ [3, 28]) ou à propos desquels il existe dans la littérature des données énergétiques ou électroniques expérimentales auxquelles pourront être confrontés les résultats du calcul (cas de Ni(PF₃)₄ dont la séquence et l'assignation des niveaux d'énergie moléculaires de valence ont pu être déterminées par spectroscopie photoélectronique [29, 30]).

4.1. Ni(PF₃)₄

La calcul de Ni(PF₃)₄ a été antérieurement présenté [1] et les modifications de la paramétrisation du nickel dont nous avons parlé dans l'introduction n'apportent guère d'éléments vraiment nouveaux.

Il est intéressant toutefois – dans l'esprit de ce qui précède – de souligner les points suivants:

1) comme le montre le Tableau 7, l'accord entre valeurs calculées et expérimentales [29, 30] des premiers potentiels d'ionisation est moins bon que dans le cas de Ni(CO)₄;

2) l'énergie de dissociation de la liaison (Ni–P) vaudrait 148 Kcal/mole, valeur qui, bien que la donnée expérimentale correspondante ne soit pas connue, paraît excessivement élevée; le fait que D_{NiP} soit supérieur à D_{NiC} semble toutefois logique sur la base de la stabilité thermique très remarquable de Ni(PF₃)₄ comparée à celle de Ni(CO)₄;

3. les charges formelles portées par Ni, P et F sont respectivement +0,23, –0,49 et –0,18; les transferts de charge globaux $TC(\text{Ni} \rightarrow \text{P})$ et $TC(\text{F} \rightarrow \text{P})$ sont égaux à 0,06 et 0,04 e: on note à cet égard qu'il existe dans Ni(PF₃)₄ un transfert de charge global dirigé de F vers P alors qu'il est dirigé de C vers O dans Ni(CO)₄;

4. l'indice de Wiberg W_{NiP} est lui aussi inférieur à l'unité (Tableau 8) mais supérieur à W_{NiC} dans Ni(CO)₄, ce qui indique que PF₃ est à la fois meilleur donneur σ et meilleur accepteur π que CO; ceci est confirmé par le fait que k_{NiP} est supérieur à k_{NiC} . W_{PF} pour sa part demeure inchangé lors de la coordination de PF₃ sur Ni, ce qui s'accorde parfaitement avec la constance de la longueur de la liaison P–F lors de cette complexation [34] et avec les données de la spectroscopie photoélectronique [29, 30]. Ce résultat s'accorde mal par contre avec l'évolution de la constance de force k_{PF} qui semble avoir été observée quand PF₃ se lie au nickel [31].

Tableau 7. Niveaux d'énergie et potentiels d'ionisation de Ni(PF₃)₄.

| Ce travail | Exp. [29] | Exp. [30] |
|-----------------|----------------|-----------|
| 14,33 (t_2) | 9,69 (t_2) | 9,55 |
| 17,10 (e) | 10,74 (e) | 10,58 |
| 19,06 (t_2) | 13,17 | 13,09 |
| 21,16 (t_1) | 14,65 | – |
| 21,16 (a_2) | 15,97 | 15,83 |
| 21,50 (t_1) | 17,48 | 17,43 |
| 21,76 (t_2) | 19,42 | 19,27 |

Tableau 8. Indices de Wiberg et constantes de force de PF₃ et de Ni(PF₃)₄.

| | PF ₃ | Ni(PF ₃) ₄ |
|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| W_{NiP} | – | 0,88 |
| k_{NiP} (mdyn/Å) | – | 2,20 [31]; 2,71 [32]; 2,53 [33] |
| W_{PF} | 1,26 | 1,25 |
| k_{PF} (mdyn/Å) | 5,72 [31]; 5,17 [32]; 6,14 [33] | 6,15 [31]; 7,73 [32] |

4.2. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

Le calcul a été conduit en adoptant la géométrie de Holt *et al.* [35]. Le Tableau 9 rapproche la séquence des niveaux d'énergie obtenue par notre méthode de

 Tableau 9. Séquences des niveaux d'énergie de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (en ua)

| Ce travail | Réf. [28] |
|---------------------|---------------------|
| -0,074 (e_u) | -0,120 (e_u) |
| -0,107 (a_{2g}) | -0,122 (a_{2g}) |
| -0,119 (e_g) | -0,131 (e_g) |
| -0,127 (b_{2u}) | -0,136 (b_{2u}) |
| -0,128 (b_{2g}) | -0,155 (b_{2g}) |
| -0,222 (a_{2u}) | -0,159 (a_{2u}) |
| -0,251 (a_{1g}) | -0,182 (a_{1g}) |
| -0,256 (b_{1g}) | -0,182 (b_{1g}) |
| -0,287 (e_u) | -0,194 (e_u) |
| -0,292 (e_g) | -0,231 (a_{1g}) |
| -0,310 (a_{1g}) | -0,262 (b_{1g}) |
| -0,337 (b_{1g}) | -0,266 (e_g) |
| -0,365 (b_{2g}) | -0,277 (e_u) |
| -0,370 (e_u) | -0,355 (b_{2g}) |
| -0,779 (a_{1g}) | -0,378 (a_{1g}) |
| -1,012 (b_{1g}) | -0,875 (b_{1g}) |
| -1,073 (e_u) | -0,877 (e_u) |
| -1,261 (a_{1g}) | -0,879 (a_{1g}) |

 Tableau 10. Populations électroniques, charges atomiques et indices de Wiberg de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

| Atome | Orbitale | Ce travail | Réf. [5] |
|-----------------------|--|------------|----------|
| Ni | 4s | 0,74 | 0,41 |
| | 4p _{xz} , 4p _y | 0,21 | 0,17 |
| | 4p _z | 0,11 | 0,04 |
| | 3d _z ² | 1,97 | 1,96 |
| | 3d _{xz} , 3d _{yz} | 1,98 | 1,97 |
| | 3d _x ² -y ² | 0,57 | 0,91 |
| | 3d _{xy} | 1,95 | 1,95 |
| | Charge atomique | +0,28 | +0,46 |
| C | 2s | 1,41 | 1,26 |
| | 2p _σ | 1,15 | 1,14 |
| | 2p _π | 0,85 | 0,84 |
| | 2p _{π'} | 0,88 | 0,91 |
| Charge atomique | -0,28 | -0,14 | |
| N | 2s | 1,59 | 1,66 |
| | 2p _σ | 1,42 | 1,53 |
| | 2p _π | 1,17 | 1,18 |
| | 2p _{π'} | 1,11 | 1,10 |
| Charge atomique | -0,29 | -0,47 | |
| W_{NiC} | | 0,549 | - |
| W_{CN} | | 2,860 | - |

celle de Veillard *et al.* [3, 28]: les huit premiers niveaux ont la symétrie correcte et des valeurs propres relativement proches de celles données par le calcul *a priori*.

Comme l'avait remarqué Veillard, un désaccord total existe entre ces données et celles de la spectroscopie photoélectronique, en raison de la non validité du théorème de Koopmans.

Le Tableau 10 indique les populations électroniques, les charges formelles et les indices de Wiberg de l'édifice: l'accord avec les résultats *a priori* est encourageant bien que notre méthode conduise à des charges trop voisines sur C et N.

5. Conclusions

Il semble donc que la méthode CNDO/2 étendue que nous proposons conduise d'une manière assez générale à des valeurs des grandeurs énergétiques et électroniques utiles au chimiste qui soient en accord raisonnable avec les résultats obtenus par les méthodes *a priori*.

Il nous paraît donc désormais possible d'envisager l'étude de séries de complexes homologues pour donner aux expérimentateurs les éléments nécessaires à l'interprétation de l'évolution des propriétés moléculaires au sein de telles séries.

Il n'en demeure pas moins que l'obtention d'une paramétrisation fiable pour d'autres éléments de transition repose sur la nécessaire comparaison avec des données *a priori*, ce qui justifie pleinement à nos yeux un développement parallèle et harmonieux des approches semi- et non-empiriques.

Références

1. Serafini, A., Savariault, J.-M., Cassoux, P., Labarre, J.-F.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **36**, 241 (1975)
2. Clack, D. W., Hush, N. S., Yandle, J. R.: *J. Chem. Phys.* **57**, 3503 (1972)
3. Demuynck, J., Veillard, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **28**, 241 (1973)
4. Hillier, I. H., Saunders, V. R.: *Mol. Phys.* **22**, 1025 (1971)
5. Whitaker, A., Jeffery, J. W.: *Acta Cryst.* **23**, 977 (1967); **23**, 984 (1967)
6. Brockway, L. O., Ewens, R. V. G., Lister, M. W.: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1350 (1938)
7. Beagley, B., Schmidling, D. G.: *J. Mol. Struct.* **22**, 466 (1974)
8. Davis, M. I., Hanson, H. P.: *J. Phys. Chem.* **69**, 3405 (1965); **71**, 775 (1967)
9. Donohue, J., Caron, A.: *J. Phys. Chem.* **70**, 603 (1966); **71**, 777 (1967)
10. Beagley, B., Cruickshank, D. W. J., Pinder, P. M., Robiette, A. G., Sheldrick, G. M.: *Acta Cryst.* **B 25**, 737 (1969)
11. Almenningen, A., Haaland, A., Wahl, K.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 2245 (1969)
12. Ladell, J., Post, B., Fankuchen, I.: *Acta Cryst.* **5**, 795 (1952)
13. Crawford, B. L., Horwitz, W.: *J. Chem. Phys.* **16**, 147 (1948)
14. Lloyd, D. R., Schlag, E. W.: *Inorg. Chem.* **8**, 2544 (1969)
15. Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D., Brundle, C. R.: *Molecular photoelectron spectroscopy*. New York: J. Wiley 1970
16. Cotton, F. A., Fisher, A. K., Wilkinson, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 800 (1959)
17. Wiberg, K. A.: *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968)
18. Barber, M., Connor, J. A., Hillier, I. H., Saunders, V. R.: *Chem. Commun.* 682 (1971)
19. Kramer, L. N., Klein, M. P.: *Chem. Phys. Letters* **8**, 183 (1971)
20. Clark, D. T., Adams, D. B.: *Chem. Commun.* 740 (1971); *Chem. Phys. Letters* **10**, 121 (1971)
21. Savariault, J.-M., Cassoux, P., Gallais, F.: *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **277 C**, 759 (1973)
22. Bouquet, G., Bigorgne, M.: *Spectrochim. Acta* **27 A**, 139 (1971)
23. Bor, G.: *Inorg. Chim. Acta* **3**, 191 (1969)
24. Jones, L. H., McDowell, R. S., Goldblatt, M.: *Inorg. Chem.* **8**, 2349 (1969)

25. Jones, L.H.: *J. Mol. Spectr.* **5**, 133 (1960); *Spectrochim. Acta* **19**, 329 (1963)
26. Fateley, W.G., Lippincott, E.R.: *Spectrochim. Acta* **10**, 8 (1957)
27. Pistorius, C.W.F.T., Haarhoff, P.C.: *J. Chem. Phys.* **31**, 1439 (1959); Stammreich, H., Sala, O., Tavares, Y.: *J. Chem. Phys.* **30**, 856 (1959)
28. Demuynck, J., Veillard, A., Vinot, G.: *Chem. Phys. Letters* **10**, 522 (1971)
29. Hillier, I.H., Saunders, V.R., Ware, M.J., Bassett, P.J., Lloyd, D.R., Lynaugh, N.: *Chem. Commun.* 1316 (1970)
30. Green, J.C., King, D.I., Eland, J.H.D.: *Chem. Commun.* 1121 (1970)
31. Loutellier, A., Bigorgne, M.: *J. Chim. Phys.* **67**, 107 (1970)
32. Edwards, H.G.M., Woodward, L.A.: *Spectrochim. Acta* **26 A**, 897 (1970)
33. Cyvin, S.J.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 193 (1974)
34. Almenningen, A., Andersen, B., Astrup, E.E.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 1579 (1970)
35. Holt, E.M., Watson, K.J.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 14 (1969)

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