

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

MEMOIRE

Présenté devant

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI D'OUUM-EL-BOUAGHI
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Pour obtenir le diplôme de
MAGISTER EN CHIMIE

OPTION : Spectrochimie

نوع exp CH. 68

Par

ZOUCHOUNE FAIROUZ

INTITULE

*DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE CLUSTERS DE FORMULE
[Re^{III}₃(μ-Cl)₃], ET ETUDE DE LA STABILITE DE SON COMPOSE MONODIMENSIONNEL
INFINI.*

Soutenu le : 29 octobre 2002 devant la commission d'examen

M. BOUHENGUEL	Maître de conférences	C. U Oum-El- Bouaghi	Président
S. E. BOUAOUD	Professeur	U. Constantine	Examineur
H. MERAZIG	Maître de conférences	U. Constantine	Examineur
B. ZOUCHOUNE	Maître de conférences	C. U Oum-El- Bouaghi	Promoteur

06/A
2

A mes très chères parents
A mon symbole le plus cher BACHIR

A mes frères, mes sœurs, mes belles sœurs, mes nièces.
A l'homme de ma vie future, mon cher fiancé DJAMEL.

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie humblement ce travail

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord et en premier lieu '*DIEU*' le tout puissant.

Mes remerciements s'adresse tout particulièrement à mon encadreur Monsieur **B. ZOUCOUNE**, Maître de Conférence au Centre Universitaire d'Oum El-Bouaghi, de m'avoir prêté main forte, et à qui je tiens vraiment à exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité à mon égard, pour ses conseils, pour ses orientations, pour son aide dans la rédaction du mémoire et l'interprétation des résultats, je le remercie profondément pour l'honneur qui ma fait de me confier ce travail, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **M. BOUHENGUEL**. Maître de Conférence au Centre Universitaire d'Oum-El-Bouaghi, pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider ce jury d'examen.

J' adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **S. E. BOUAOUD**. Professeur à l'Université de Constantine, et également à Monsieur **H. MERAZIG**. Maître de Conférence à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Sommaire

Abréviations	1
Chapitre Premier :	
Introduction générale	3
Partie A :	4
I- Introduction à la chimie des clusters	
II- Concept général des règles de comptage électronique	6
II-1 Règles de comptage électronique des modèles localisés	7
II-2 Règles de comptage électronique des modèles délocalisés	19
II-3. Limites de la théorie PSEP	23
II-4 Principe de la condensation polyédrique	23
Partie B :	25
Analogie isolobale	
I- Définition	
II- Régénéresence des fragments isolobaux	
III- Illustrations de l'analogie isolobale	30
Références	31
Chapitre deuxième : Structure électronique des deux monomères	
$[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{-3}$, $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O}_2)]^{-2}$	
I- Introduction	35
II- Analyse théorique des clusters $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{-3}$, $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})]^{-2}$	
II-1 Analyse du $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{-3}$	38
II-1-1 Considération électronique	
II-1-2. Géométrie du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{-3}$	
Approche qualitative	39
II-1-3. Structure électronique du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{-3}$ obtenue à partir de calculs en méthode de Hückel étendue	41
II-1-4. Analyse des populations de recouvrement	44
II-1-5. Analyse des charges nettes	45
III-1-1. Géométrie du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$	46
III-1-2. Structure électronique du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$ obtenue à partir de calculs en méthode de Hückel étendue	47
III-1-3. Analyse des populations de recouvrement	50
III-1-4. Analyse des charges nettes	51
IV. Conclusion.	53
Références.	54

Chapitre troisième : Structure électronique des deux dimères

		$[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{-4}$, $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{-4}$
I-	Introduction	57
II-	Description des deux dimères	
II-1.	Description de la structure du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{-4}$	57
II-2.	Description de la structure du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{-4}$	58
III	Analyse théorique des clusters	59
		$[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{-4}$, $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{-4}$
III-1.	Géométrie du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{-4}$	
III-2.	Structure électronique du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{-4}$	60
III-3.	Analyse des populations de recouvrement	64
III-4.	Analyse des charges nettes	65
IV-1.	Géométrie du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{-4}$	66
IV-2.	Structure électronique du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{-4}$	67
IV-3.	Analyse des populations de recouvrement	69
IV-4.	Analyse des charges nettes	70
V	Conclusion	73
	Références.	74
Conclusion générale.		

Annexes

Annexe 1 : Méthodes semi-empirique de la chimie théorique

I-1	Introduction	79
I-2	Approximation σ et π méthodes électroniques π	
I-3	Méthode E H T ou E H M O	80
II	Méthode de Hückel simple et ses applications	83
III	Paramètres de la méthode des orbitales de Hückel	86
IV	Détails de calculs	90
	Références	92
Résumés		95

Abréviations

HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (de l'anglais <i>Highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (de l'anglais <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>)
EHT	Théorie de Hückel Etendue (de l'anglais <i>Extended Hückel Theory</i>)
EVM	Electrons de Valence Métalliques
EVC	Electrons de Valence du Cluster
OA	Orbitale Atomique
OF	Orbitale Frontière
OM	Orbitale Moléculaire
OMF	Orbitale Moléculaire Frontière
OMS	Orbitale Moléculaire de Squelette
PSEP	Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (de l'anglais <i>Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory</i>)
PES	Paires d'électrons de Squelette
LDA	Local Density Approximation
NLDA	Non-Local Density Approximation

Chapitre Premier

Introduction générale

Partie A : Introduction à la chimie des clusters

Partie B : Analogie isolobale

Introduction générale

Ce manuscrit nous propose des études théoriques à l'aide des méthodes empiriques et semi-empiriques de chimie quantique. Ces différentes méthodes seront appliquées sur des composés qui se construisent autour d'un cœur triangulaire trimétallique de rhénium appelés clusters. Avant d'entamer les calculs sur des modèles expérimentales et théoriques, il est indispensables de voir à quelle catégorie de clusters appartiennent ces composés. Le classement de ces clusters nécessite la connaissance de la nature et le type de ligands qui garnissent le cœur métallique ainsi que l'obéissance aux règles de comptage électronique qui seront décrites lors de l'introduction à la chimie des clusters. Les différentes règles de comptage électronique auxquelles nous ferons appel consiste en la règle des dix-huit électrons. Cette règle est basés sur un modèle qui localise la liaison chimique (liaison à deux centres/deux électrons). Elle se démontre facilement à l'aide du diagramme orbitalaire d'un complexe ML_n . M est un métal de transition et a donc 9 orbitales atomique (OA) de valence. L est un ligand à deux électrons et possède une orbitale frontière (OF) de type σ généralement non liantes, contenant les deux électrons susceptibles d'être donnés au métal. Dans un système à liaisons localisées (liaisons à deux centres/deux électrons) on a forcément $n \leq 9$ car il n'est pas possible de faire plus de liaisons M-L que le métal n'a d' OA. L'interaction des n orbitales de ligands avec les n orbitales métalliques, les 9-n OA métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des 9 OM liantes et non liantes conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration $s^2(n-1)d^{10}np^6$. Le même principe appliqué aux éléments du groupe principal conduit à la règle de l'octet.

Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. Il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés. Il existe en fait différentes approches qualitatives pour rationaliser les décomptes des systèmes délocalisés. Dans ce contexte J.W. Lauher a proposé une approche empirique basée sur une étude en méthode de Hückel étendue d'un grand nombre de clusters. Il a ainsi proposé, pour chaque arrangement structural un compte électronique favorable qui satisfait le principe de structures à couches fermées ce sont des méthodes PSEP. Le principe de la condensation polyédrique permet de calculer le compte d'EVC (les électrons de valence du cluster) des clusters dont la géométrie résulte de la condensation de plusieurs polyèdres se partageant un sommet, une arête ou une face (triangulaire, carrée...)

Partie A :

I- Introduction à la chimie des clusters

Le terme cluster a été proposé en 1966 par F. Cotton,¹ pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster étendue pour inclure d'autres catégories de composés tel que les polyèdres constitués d'éléments de groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes.^{2,3}

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèses et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que la synthèse et les caractérisation de clusters ont été développées par des techniques physico-chimiques modernes, en particulier grâce aux travaux de cristallographes tel que Dahl.⁴

Lors des chapitres exposés dans cette première partie, nous nous intéresserons uniquement à l'étude des clusters de métaux de transition. On sait que la nature, le nombre et la disposition spatiale des ligands associés aux atomes métalliques modifient la structure électronique des clusters. Il est souvent commode de classer ce genre de composés en deux grandes catégories selon que les ligands sont donneurs ou accepteurs. Les clusters à ligands donneurs sont généralement constitués d'éléments de transition situés à droite du tableau périodique qui s'associent à des ligands suivants : O^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , et OR^- , le métal étant le plus souvent dans des états d'oxydation de +II ou +IV. La structure moléculaire s'articule autour d'un cœur métallique triangulaire. Citons par exemple le cœur triangulaire $[Re_3Cl_9L_3]$, ou octaédrique présent dans $[Mo_6Cl_8L_6]$ ou dans $[Ta_6Cl_{12}L_6]^{2+}$ (L représente un ligand à 2 électrons). Ces clusters sont représentés sur la Figure 1.⁵⁻⁹ On peut voir que dans le composé $[Mo_6Cl_8L_6]$ les atomes de chlore coiffent les huit faces triangulaires de l'octaèdre. Ils sont formellement considérés comme donneurs de cinq électrons chacun. Par contre, dans

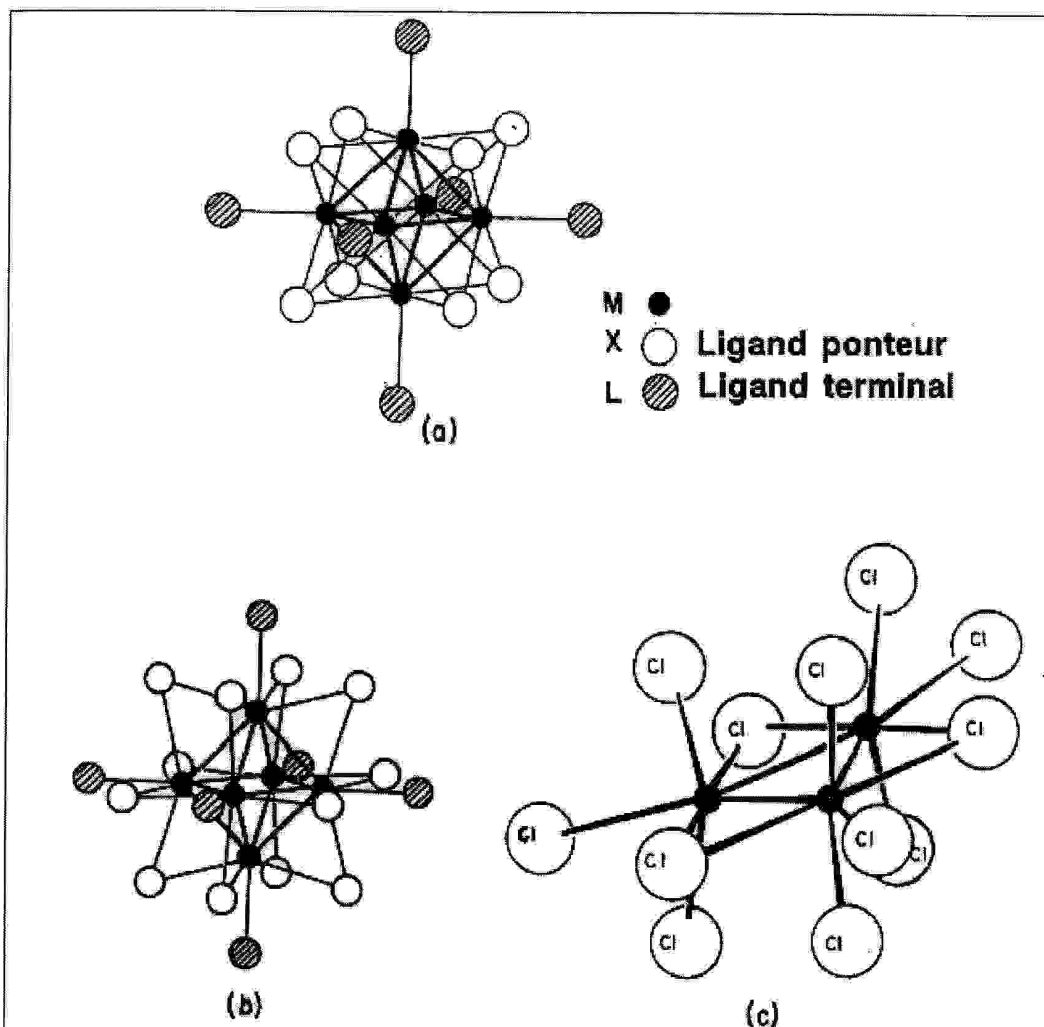


Figure 1 : Clusters octaédriques $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{L}_6]$ (a), $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{2+}$ (b), et structure du cluster triangulaire $[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3]$ (c) avec $\text{Cl} = \text{X}$.

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]$ les atomes de chlore pontent les arêtes de l'octaèdre et sont considérés comme donneurs de trois électrons.

La seconde catégorie, celle des clusters à ligands accepteurs, est celle qui a été la plus étudiée. Les structures moléculaires à ligands de type CO , NO^+ , CNR , PR_3 ou C_5H_5 sont extrêmement variées et la compréhension de leur stabilité a fait l'objet de nombreuses études théoriques.

La stabilité d'une molécule pour une architecture donnée dépend de son nombre d'électrons de valence. La compréhension de la stabilité des molécules dépend de l'élucidation des relations existant entre leur géométrie et leur nombre d'électrons. C'est la recherche de ces relations qui a motivé la plupart des travaux en chimie quantique dans le domaine des

clusters. La plupart des calculs publiés à ce jour sur des clusters ont été effectués en méthode de type Huckel étendue et Frenske-Hall. Ces dernières années ont cependant vu l'émergence fulgurante des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Toutes ces approches ont très largement contribué à la compréhension de la liaison chimique dans les clusters et aux règles de comptage électronique qui définissent leur stabilité. Ces règles sont décrites brièvement ci-dessous.

II. Concept général des règles de comptage électronique

Les règles de comptage électronique sont basées sur le principe des structures à couches fermées qui stipule qu'une molécule est thermodynamiquement stable si un grand écart HOMO/LUMO sépare les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes qui sont occupées, des OM anti-liantes qui sont vacantes (voir figure 2), partant de là on peut dire que la géométrie moléculaire est directement liée au nombre de niveaux liants, non liants et antiliants. Le principe de la structure à couche fermée trace donc une relation directe entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence. En générale, une structure donnée

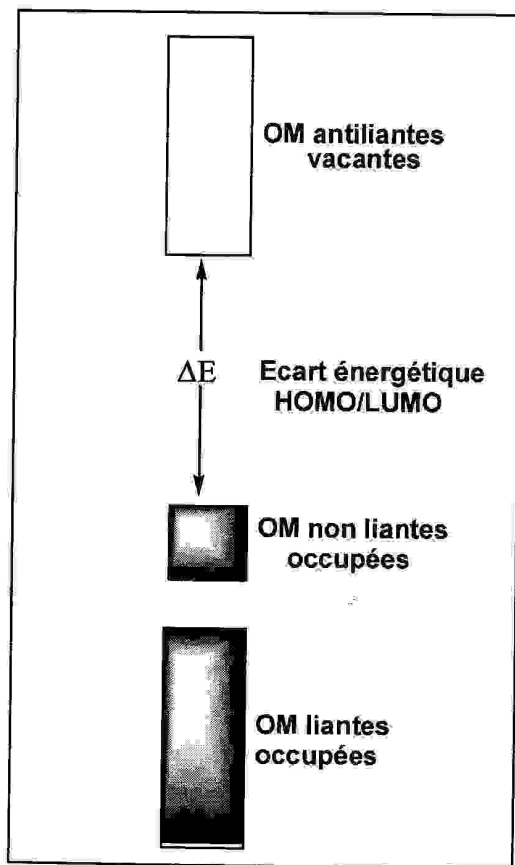


Figure 2 : Diagramme simplifié d'une molécule stable.

est toujours associée à un compte d'électrons favorable qui assure sa stabilité. Une variation de ce compte entraînerait directement une modification de la structure moléculaire.

II-1. Règles de comptage électronique des modèles localisés

Comme indiqué ci-dessus, la stabilité thermodynamique d'une molécule correspond à l'occupation de toutes les OM liantes et non liantes. La molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique HOMO/LUMO est grand. C'est cet écart HOMO/LUMO qui confère à la molécule sa stabilité vis-à-vis d'une distorsion Jahn-Teller. Pour un grand nombre de molécules organométalliques, cette relation entre l'arrangement structural et le compte d'électrons se confond avec la règle des dix-huit électrons.¹⁰ Cette règle est basée sur un modèle qui localise la liaison chimique (liaison à deux centres/deux électrons). Elle se démontre facilement à l'aide du diagramme orbitalaire d'un complexe ML_n représenté sur la figure 3.¹¹ M est un métal de transition et a donc 9 orbitales atomiques (OA) de valence. L est

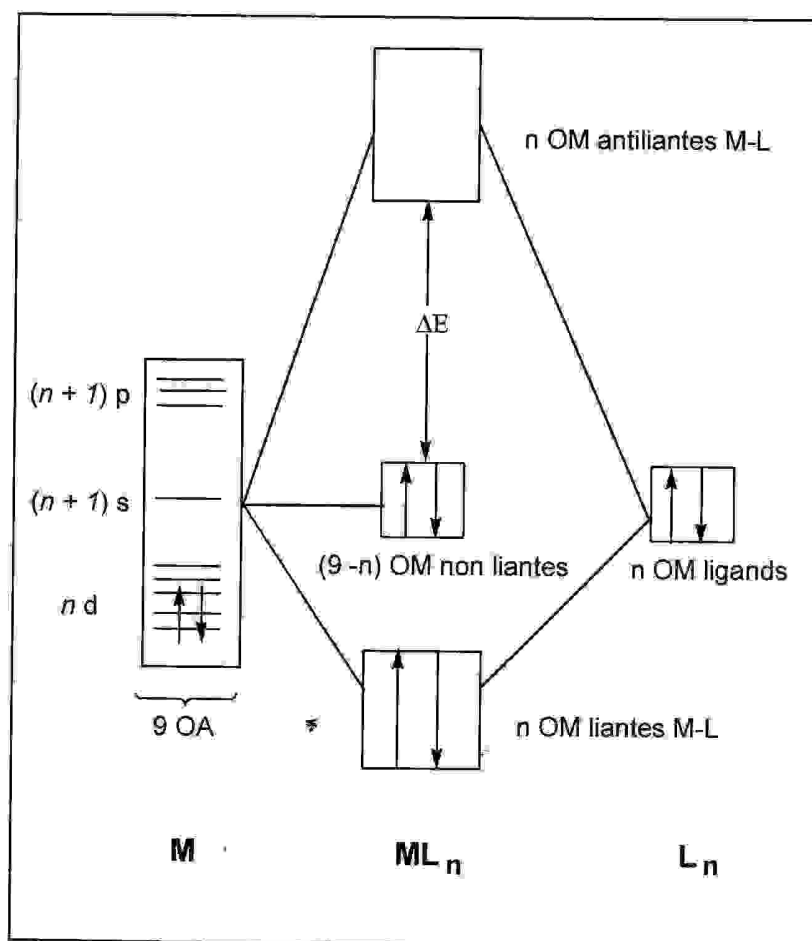


Figure 3 : Diagramme d'interaction orbitaire pour un fragment ML_n (règle des 18 électrons)
 ΔE est l'écart énergétique HOMO/LUMO.

un ligand à deux électrons et possède une orbitale frontière (OF) de type σ généralement non liantes, contenant les deux électrons susceptibles d'être donnés au métal. Dans un système à liaisons localisées (liaisons à deux centres/deux électrons) on a forcément $n \leq 9$ car il n'est pas possible de faire plus de liaisons M-L que le métal n'a d'OA. L'interaction des n orbitales de ligand avec les orbitales atomiques du métal conduit à la formation de n niveaux liants M-L et à n niveaux M-L antiliants. Les $9-n$ OA métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des 9 OM liantes et non liantes conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration $s^2(n-1)d^{10}np^6$. Le même principe appliqué aux éléments du groupe principal conduit à la règle de l'octet.

Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. Il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés.

II.1.1 Applications de la règle des dix-huit électrons aux complexes des métaux de transition

Dans cette partie, on introduira l'utilisation des orbitales d dans les complexes des métaux de transition. Premièrement on se contentera de construire les orbitales du fragment ML_6 de géométrie octaédrique. Ces niveaux moléculaires seront utilisés par la suite dans le développement des fragments ML_n . Il sera traité aussi l'influence du type de ligand et le nombre d'électrons sur la géométrie.

II.1.1.2 Fragment octaédrique ML_6

Nous commençons notre étude le fragment octaédrique ML_6 . Pour le moment le ligand L est défini comme étant un ligand simple donneur σ . En d'autres termes, L possède une seule orbitale frontière pointée vers le ligand contenant deux électrons. Parmi ce genre de ligand, on cite par exemples le ligand carbonyle CO , le ligand phosphine, amine, les groupes alkyles, ou les orbitales s des hydrures. Dans le schéma 1 sont présentés quelques complexes ML_6 , comme $Cr(PMe_3)_6$, tri(éthylènediamine) Fe^{2+} où le groupe éthylènediamine est $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

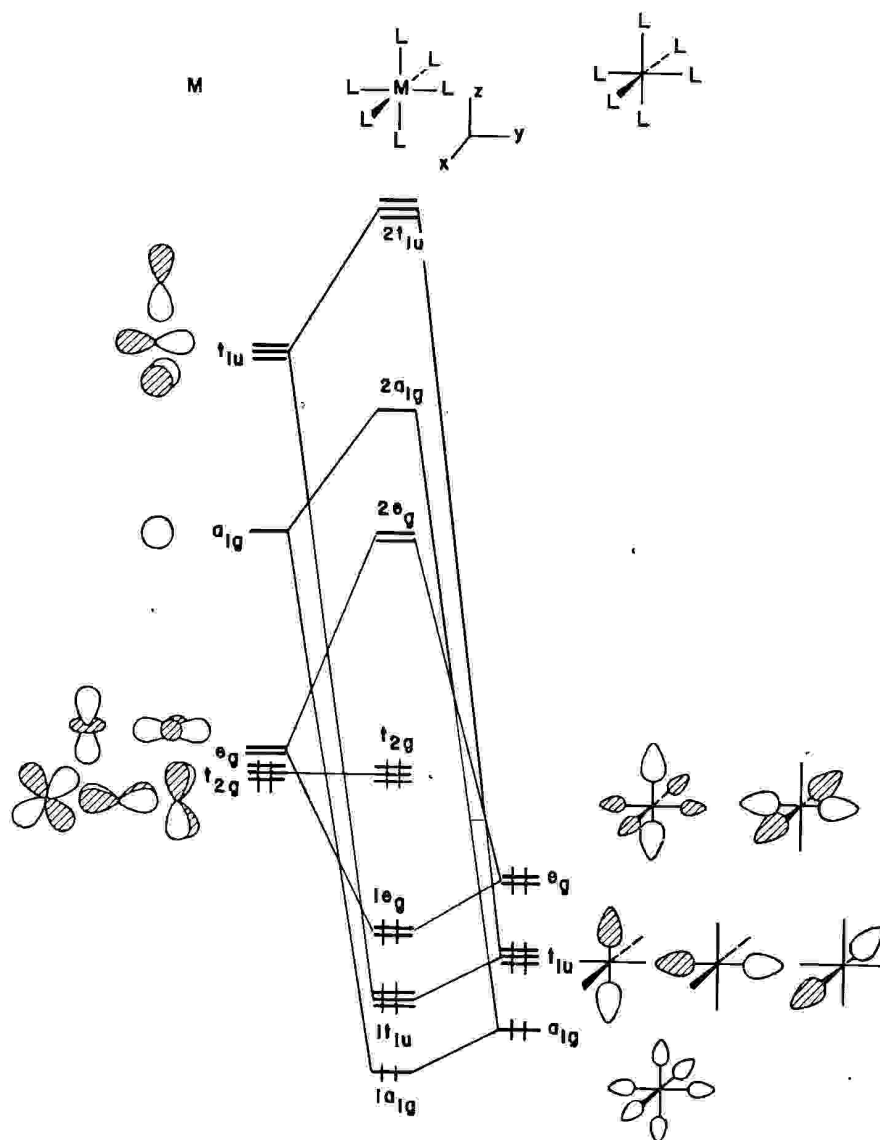


Figure 4 : diagramme d'interaction orbitale d'un fragment ML₆

Les niveaux e_g des ligands sont stabilisés par les orbitales métalliques qui donnent le niveau moléculaire 1e_g. L'ordre des orbitales liantes M-L est le même que celui dans la molécule AH₆. Dans ce cas, les six niveaux M-L liants sont localisés sur les ligands, auxquels correspondent six niveaux M-L antiliants de symétrie : 2e_g, 2a_{1g} et 2t_{1u}, qui sont légèrement localisés sur le métal. On remarque que les t_{2g} restent figés et ne sont pas perturbés pas les ligands, ce sont des niveaux non-liants, cependant ils jouent un rôle important lorsque les ligands de type π entrent en interaction avec le métal. La figure 4, montre que le complexe ML₆ est d'autant plus stables lorsque t_{2g} sont totalement remplies ou soient vides.

Le cas présenté sur la figure 4, montre la présence de six électrons dans les niveaux non-liants t_{2g} qui représentent les trois doublets nonliants localisés sur le métal. Ensemble avec les 12 électrons attribués aux niveaux liants M-L, conduit à une situation où 18 électrons de valence sont associés au métal.

Dans le diagramme présenté sur la figure 4, on voit que t_{2g} est la HOMO, tandis que $2e_g$ est la LUMO. Le schéma 2, montre l'éclatement d'énergie entre les niveaux t_{2g} et $2e_g$, cette différence dans l'énergie dépend de la force du ligand σ (en l'absence de l'effet π). Lorsque les niveaux relatifs aux ligands remontent en énergie ceci provoque des modifications au niveau de la différence d'énergie entre t_{2g} et $2e_g$ et une diminution du caractère d métallique. Par conséquent, il y a une forte interaction ; le niveau antiliant $2e_g$ est déstabilisé, alors que la différence d'énergie $t_{2g} - 2e_g$ augmente.

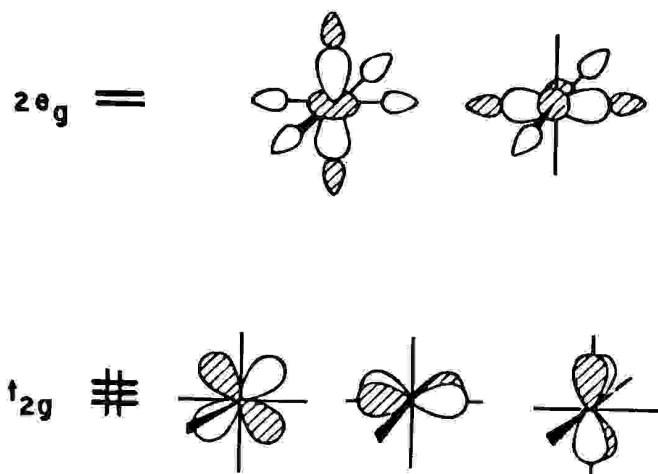


Schéma 2.

Le recouvrement entre les paires de ligand et les niveaux e_g métallique joue un rôle très important. Un ligand donneur σ fort crée une différence considérable d'énergie entre les niveaux t_{2g} et $2e_g$. Ceci correspond à un état fondamental singulet (les six électrons sont logés dans t_{2g} pour un à 18 électrons)^{*} qui est appelé situation de bas spin par les chimistes inorganiciens. C'est la situation la plus proche pour la plupart des composés organométalliques. La différence d'énergie $t_{2g} - 2e_g$ est faible lorsque les ligands sont trop électronégatifs. Bien que, l'état fondamental puisse avoir des électrons célibataires ce qui correspond à un état intermédiaire, ou un maximum d'électrons célibataire ce qui correspond à un système à haut spin.

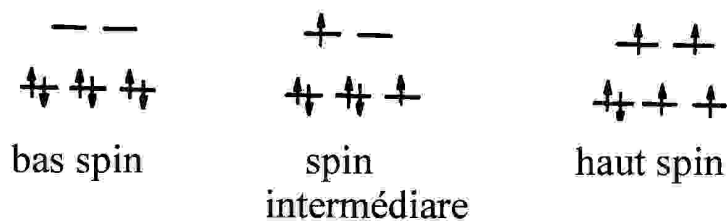


Schéma 3.

Ces situations peuvent être nommées par des termes simples tels que singulet ou triplet, ces situations sont rencontrées dans les diradicaux organiques ; voir le méthylène. Où la différence d'énergie b_2-2a_1 est petite. Le fait de mettre dans les orbitales moléculaires du complexe ML_6 plus de 18 électrons, causera des problèmes. Les électrons en excès seront logés dans l'orbitale $2e_g$ qui est fortement antiliante M-L. On s'attendra à ce que le complexe se distorde après allongement de la distance M-L, voir même cassure d'une ou deux liaisons M-L. Malgré l'isolation de $Cr(CO)_6^-$ avec 19 électrons, le produit se trouve en majorité sous forme de $Cr(CO)_6^-$, complexe avec 17 électrons. Mais ce qu'il faut retenir, c'est que l'orbitale $2e_g$ n'est pas fortement déstabilisée. Le compte électronique des complexes qui ont plus de 18 électrons avec le peuplement de l'orbitale $2e_g$ avec un seul électron est fréquent ; $Ni(OH_2)_6^{+2}$ est très bien connu comme exemple. Cela ne veut pas dire que ce peuplement n'est pas accompagné de modifications structurales. Des données existent pour le bas spin $Co(NH_3)_6^{3+}$ et le haut spin pour $Co(NH_3)_6^{2+}$. Dans ce premier complexe, t_{2g} est totalement remplie, par contre $2e_g$ est vacante. La longueur de la liaison Co-N est 1,94 Å. Dans le dernier complexe la composante e_g contient deux électrons. La longueur de la liaison Co-N augmente à 2,11 Å lorsqu'il y a moins de 18 électrons, une situation où t_{2g} est partiellement occupée. Ceci conduit à une distorsion de type Jahn-Teller ou à d'autres distorsions de géométrie (pour les complexes à bas spin) qui entraîne un abaissement de symétrie de la molécule.

II.1.1.3 Les effets π sur l'octaèdre

La figure 4 comment changera-t-elle lorsque l'effet π des ligands est pris en compte. Commençons par la substitution d'un ligand L par un carbonyle ce qui conduit à un complexe ML_5CO . Le ligand carbonyle est isoélectronique à N_2 . Les orbitales moléculaires de CO dont

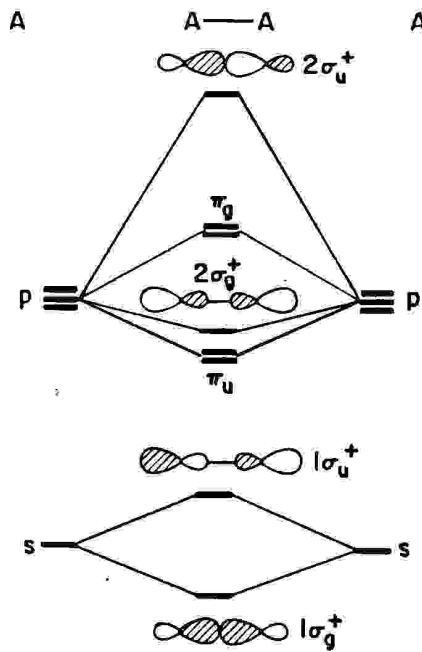


Figure 5. Diagramme moléculaire d'une molécule A_2 .

on a besoin pour l'analyse sont montrées sur le schéma. L'orbitale s dérive de l'orbitale $2s$ dans le cas de N_2 . C'est une orbitale hybride du carbone qui agit dans les complexes des métaux de transition. On note que l'hybridation de la densité électronique du carbone conduit à un ligand CO lié au métal du côté du carbone. Il y a aussi deux orbitales orthogonales π et π^* . Dans N_2 , il y a π_u et π_g . On remarque que l'orbitale π est localisée sur l'atome le plus électronégatif qui est l'oxygène, alors que π^* est localisée sur le carbone.

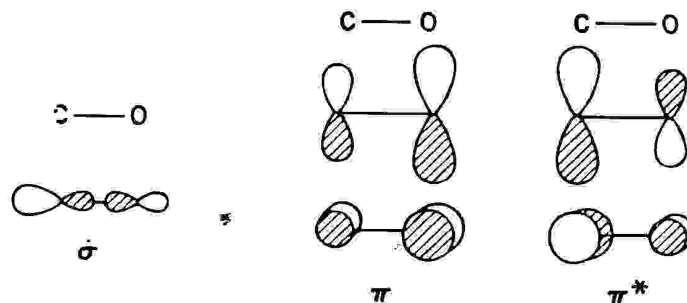


Schéma 4.

Comme mentionné auparavant, l'orbitale donneuse de type s se combine avec les cinq niveaux du groupe L_5 conduisant à une situation similaire à celle de la figure 4. Les deux composantes de $2e_g$, par exemple ne sont plus à la mêmes énergie. Ceci dépend de la force de l'effet donneur σ du ligand CO comparativement à celui du ligand L. Cependant, il y a une

parfaite correspondance. Que se passe-t-il pour les niveaux t_{2g} , on remarque un éclatement de niveaux, qui se séparent en b_2 et e . Les composantes e (d_{xz} et d_{yz}) interagissent avec les orbitales π et π^* du ligand carbonyle. La troisième composante de symétrie b_2 (d_{xy}) reste non liante. Le résultat de cette interaction est typiquement un modèle à trois niveaux comme dans le cas de H_3 linéaire, comme montré sur la figure 6.

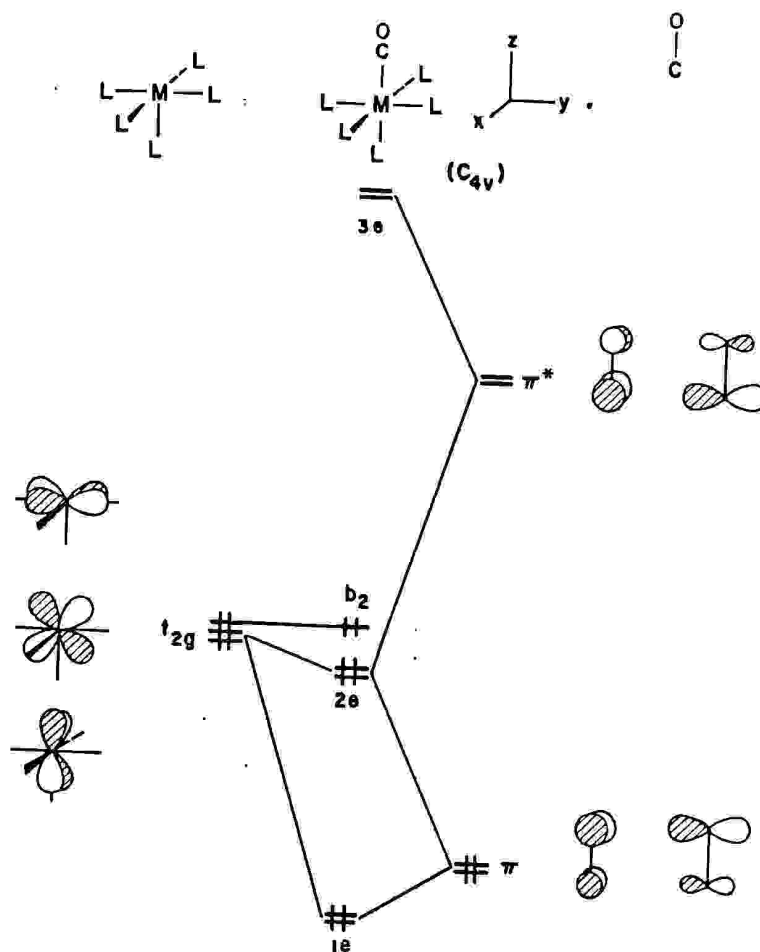


Figure 6.

A basse énergie une orbitale de symétrie $1e$, est principalement p avec un mélange de d_{xz} et d_{yz} d'une façon liante. L'une des deux composantes de $1e$ est montrée sur le schéma ci-dessous. A haute énergie le niveau $3e$ dérive principalement de l'orbitale π^* du CO, elle se combine d'une façon antiliante avec d_{xz} et d_{yz} , le schéma 6 montre l'une de ces composantes. Le niveau intermédiaire $2e$, est légèrement plus compliqué, sont représentées par les composantes d_{xz} et d_{yz} métallique perturbées par les orbitales π et π^* du carbonyle. Les deux orbitales π et π^* , du point de vue énergie, sont situées de part et d'autres de l'orbitale t_{2g} .

L'orbitale 2e constituée de π^* du carbonyle mélangée d'une façon liante avec d_{xz} et d_{yz} du métal, au moment où π^* du carbonyle se mélange quant à elle d'une façon antiliante. Ceci est expliqué par le schéma 6.

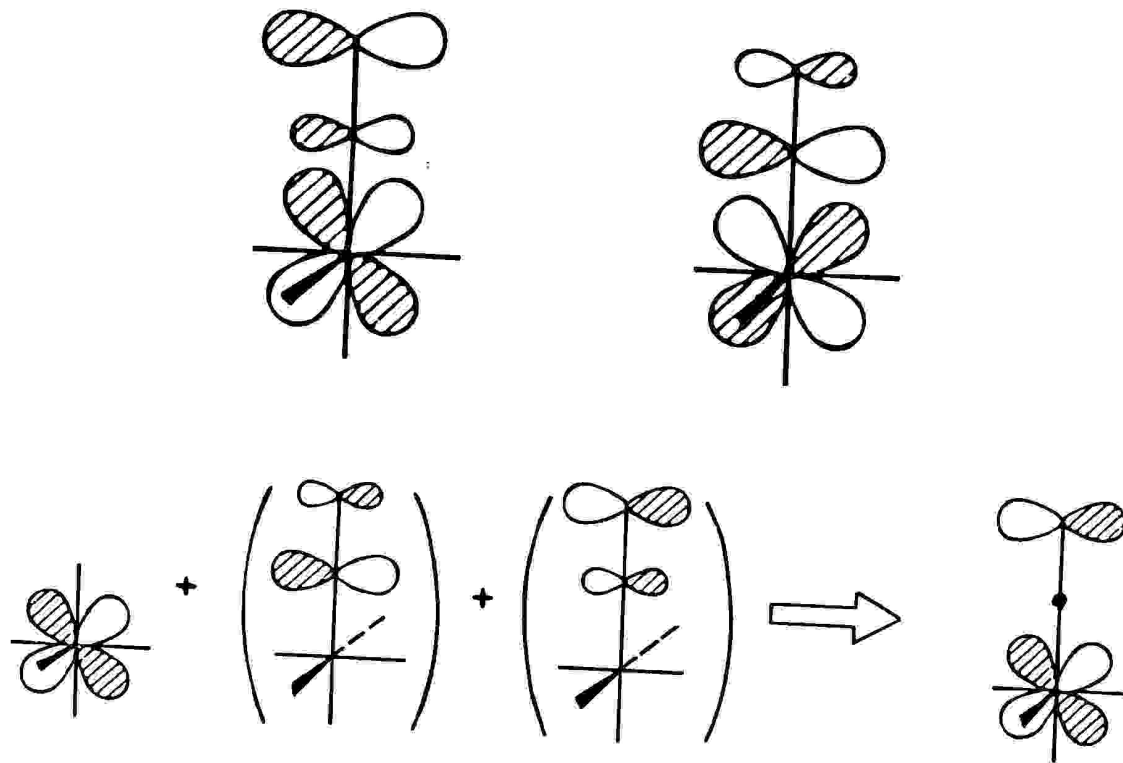


Schéma 6.

Dans ce cas, on remarque l'interaction de l'orbitale antiliante π^* du carbonyle avec les orbitales d_{xz} et d_{yz} métalliques est plus importante que celle de π du carbonyle. Généralement, CO est un ligand accepteur π , il y a une donation d'électrons issue des orbitales métalliques t_{2g} vers le carbonyle. Il a été mentionné qu'essentiellement l'interaction de l'orbitale antiliante π^* est plus importante que celle de l'interaction de l'orbitale liante π , ceci est aux facteurs de recouvrements. Il faut rappeler que les orbitales sont plus diffuses dans le cas de π^* que dans le cas π , ce qui permet un recouvrement considérable avec les orbitales métalliques d_{xz} et d_{yz} . C'est important aussi de constater que les niveaux 1e qui se sont stabilisés le plus. La stabilisation des niveaux 2e est faible. La liaison M-CO, peut être interprétée par un transfert d'électrons de l'orbitale s occupée du carbonyle vers les orbitales s, p et deux des cinq

orbitales vacantes du métal. De même par un transfert des orbitales t_{2g} occupées vers l'orbitale π^* vacante du carbonyle.

Lorsque le ligand possède uniquement une orbitale acceptrice π^* , alors une des composantes t_{2g} est stabilisée. On cite le cas du ligand carbène qui a une orbitale donneuse σ et une acceptrice π qui donne une liaison avec une seule orbitale parmi les niveaux t_{2g} . On évoque aussi le cas présenté sur la figure 7a, qui montre un recouvrement favorable et une forte interaction.

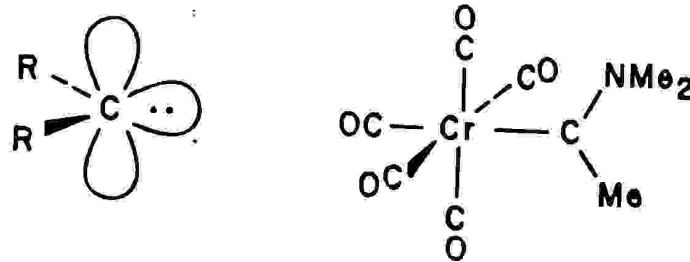


Schéma 7.

Une bonne fraction d'électrons est transférée des composantes t_{2g} vers le ligand carbène. Le carbone du carbène devient un site nucléophile. Lorsque l'interaction n'est pas forte figure 7b, le carbone du carbène reste nucléophile.

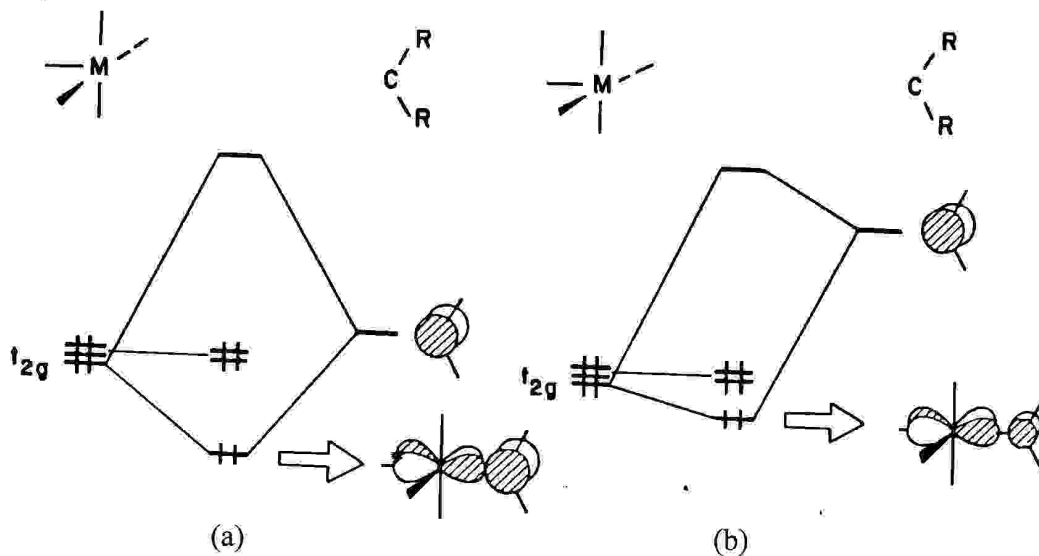


Figure 7.

Les ligands carbynes sont considérés comme ligands apparentés aux carbènes. Maintenant il y a deux orbitales orthogonales π accepteur π et une orbitale hybride σ donneur. Prenons le

ligand chargé positivement par analogie au cas du carbène. Les deux composantes t_{2g} dérivant du métal interagissent avec les orbitales p vacantes du carbyne.

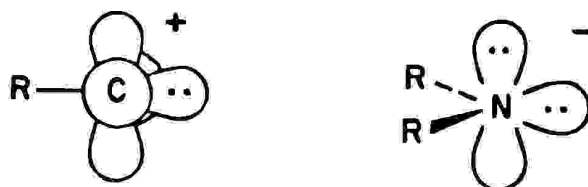


Schéma 8.

Par conséquent et une grande différence d'énergie séparant les deux composantes t_{2g} stabilisée et celle qui reste non liante. Les ligands des groupes amido sont de très bons ligands possédants une orbitale π occupée situé à haute énergie qui stabilise une ou deux composantes t_{2g} . Dans le même contexte, on peut citer les ligands halogènes ayant deux orbitales de type p occupées. Plusieurs ligands sont à la fois donneur σ et accepteur π . Pour exemples, on cite les orbitales π et π^* des ligands CO, N_2 , NO et RNC.

Un problème très intéressant apparaît lorsqu'il y a présence de deux ligands π accepteurs. Le cas hypothétique du complexe $(R_2C)_2ML_4$ trans. La question particulière est posée est la suivante : laquelle des deux conformations présentées sur le schéma 9 est la plus stable ? Dans les deux cas, les niveaux s sont situés aux mêmes énergies.

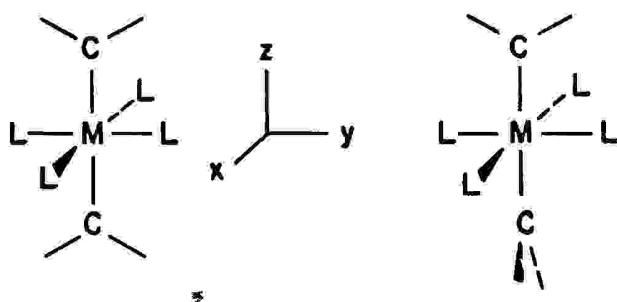


Schéma 9.

Pour la première conformation de symétrie D_{2h} , les deux ligands carbènes sont le même plan yz, donc les deux orbitales p interagissent avec l'orbitale d_{xz} du métal. Dans le cas de la géométrie D_{2d} , les deux carbènes sont perpendiculaires, l'une des deux orbitales p va se recouvrir avec l'orbitale d_{xz} , par contre la deuxième se recouvrira avec l'orbitale d_{yz} . La figure 8 illustre la différence des interactions π par le moyen du diagramme d'interaction.

Commençons par la géométrie D_{2h} . Les combinaisons liante et antiliante des orbitales p du carbène sont présentées à gauche de la figure 8. Elles de symétries b_{1u} et b_{2g} respectivement. Elles sont dégénérées du moment qu'elles sont loin l'une de l'autre. La combinaison b_{2g} a un homologue d_{xz} de même symétrie dans le deuxième fragment avec lequel elle va interagir. Cette orbitale métallique est fortement stabilisée, et que les deux autres composantes à savoir d_{xy} et d_{yz} restent non liantes. On note aussi que l'orbital b_{1u} du carbène n'a pas de correspondant métallique, par conséquent elle n'interagit pas et reste non liante. Concernant la géométrie D_{2h} , Les combinaisons du carbène sont montrées à droite de la figure 8. Pour ce cas, on note deux interactions liantes de symétrie e qui stabilisent les orbitales métalliques d_{xz} et d_{yz} . L'interaction de b_{2g} dans la géométrie est plus forte que dans le cas de l'interaction e pour la géométrie, mais point de vue énergie, la stabilisation dans le deuxième cas compte le double du premier, du moment qu'il y a stabilisation de deux composantes métalliques qui mettent en interaction quatre électrons. Donc sur cette base, on peut dire que la conformation D_{2d} est plus stable que celle de D_{2h} .

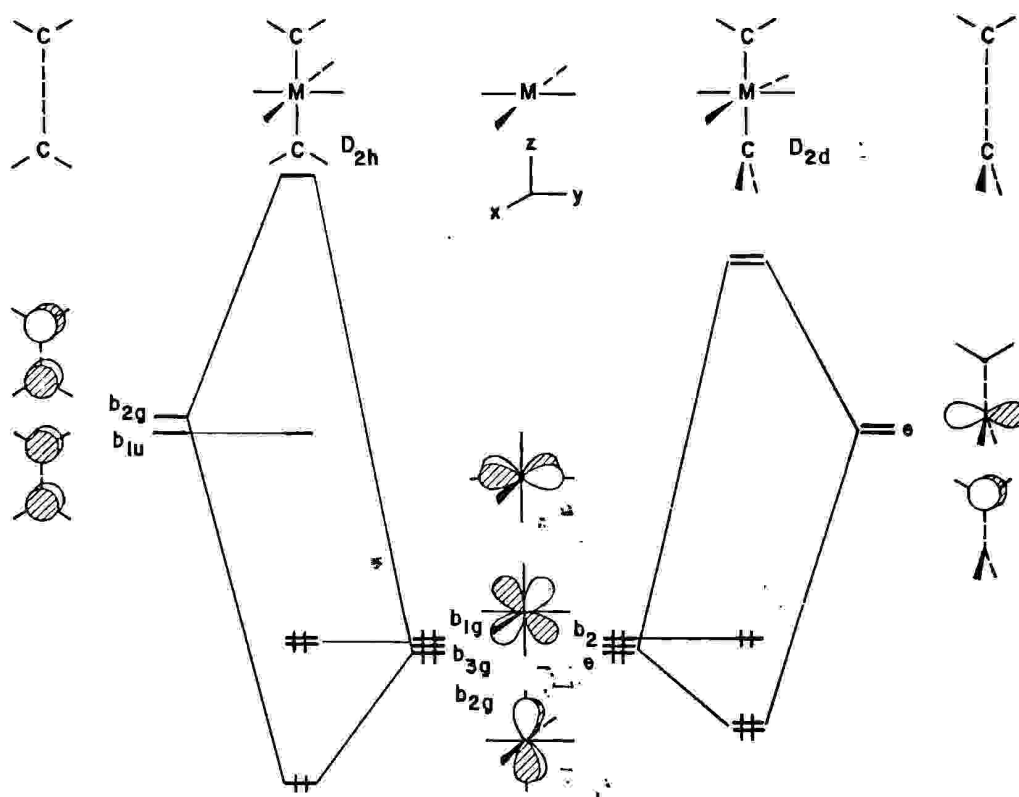


Figure 8.

II-2. Règles de comptage électronique des modèles délocalisés

Il existe en fait différentes approches qualitatives pour rationaliser les décomptes des systèmes délocalisés. Dans ce contexte J.W. Lauher a proposé une approche empirique basée sur une étude en méthode de Hückel étendue d'un grand nombre de clusters. Il a ainsi proposé, pour chaque arrangement structural un compte électronique favorable qui satisfait le principe de structures à couches fermées.¹² Une autre voie, basée sur une approche topologique de la structure des clusters (le nombre de sommets, d'arêtes et de faces), a été développée. C'est R. B.King qui a ouvert cette voie en s'appuyant sur la théorie des graphes.¹³ La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récemment, Teo a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler.¹⁴ Ce théorème s'exprime par l'équation $E = V + F - 2$ où V , E et F sont respectivement les nombres de sommets, d'arêtes et de faces. Assumant qu'un cluster est formé d'atomes de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence métallique (EVM) est donné par $EVM = (18 \times V) - (2 \times E)$. En combinant cette équation avec la relation d'Euler on obtient $EVM/2 = (8 \times V)F + 2$. Pour les clusters qui ne satisfont pas la règle des 18 électrons, Teo a proposé d'introduire un paramètre d'ajustement X dans l'équation finale suivante : $EVM/2 = (8 \times V)F + 2 + X$. X représente ici le nombre des paires d'électrons en excès. La valeur de X dépend de la nature et la taille de cluster. La signification de X a été interprétée par Teo comme étant le nombre d'OM de squelette antiliantes manquantes par rapport à un système localisé. En d'autres termes $X = E - A$, où A est le nombre d'OM antiliantes du squelette. Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des métaux de transition et aux clusters bi-dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivante : $EVC/2 = T = (3 \times V_e) + (8 \times V_m) - F + \varepsilon + X$, où EVC est le nombre d'électrons de valence du cluster, V_e et V_m sont respectivement les nombres de sommets occupés par les éléments du groupe principal et les métaux de transition et $\varepsilon = 1$ et 2 définit la dimension 2 et 3 respectivement du système. Dans cette théorie T est appelé nombre de paires d'électrons topologique, il est lié au nombre PES (B) (Paires d'électrons de squelette) par la relation $T = (3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.¹⁴

La théorie la plus récente et la plus complète qui propose des règles de comptage électronique est la théorie PSEP.^{15, 16} Cette théorie a connu ses débuts avec en particulier les travaux de Williams¹⁶, Wade^{12a,b} et Rudolph.¹⁷ Les règles de la théorie PSEP (en anglais Polyhedral Squeletal Electron Pair) corrélient la géométrie de la cage du cluster au nombre de paires d'électrons squelette (PES) qui sont les électrons localisés majoritairement sur la cage du cluster et donc responsable de sa cohésion. Le succès des règles de comptage de la théorie

PSEP est en grande partie dû à sa combinaison avec le concept de l'analogie isolobale.¹⁸ En effet, ces règles ont été d'abord appliquées aux composés boranes puis étendues aux clusters organométalliques à l'aide de l'analogie isolobale entre un fragment BH et divers fragments ML_n .

Les composés boranes forment des clusters qui se divisent en plusieurs catégories appelées *closo*, *nido*, *arachno* et *hypho* qui ont les formules respectives suivantes : B_nH_{n+2} , B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} , et B_nH_{n+8} , pour des raisons de commodité, on peut utiliser des formules déprotonées $B_nH_n^{x-}$ par conséquent, ces formules deviennent respectivement comme suit : $B_nH_n^{2-}$ (*closo*), $B_nH_n^{4-}$ (*nido*), BH_n^{6-} (*arachno*), et $B_nH_n^{8-}$ (*hypho*). Tous ces composés s'inscrivent dans des deltaedres réguliers de telle sorte que les fragments BH en occupent les sommets. Tous les sommets du deltaedre fondamental ne sont pas toujours occupés.

Le nombre des PES pour les clusters *closo* est $n + 1$, les clusters *nido* $n + 2$ PES, les clusters *arachno* $n + 3$ PES et les clusters *hypho* $n + 4$ PES. On peut récapituler les règles qu'on vient d'énoncer dans le tableau 1. Les espèces *closo* se définissent par une occupation complète de tous les sommets. Dans le cas des espèces *nido* un sommet du deltaedre fondamental reste vacant. Les espèces *arachno* et *Hypho* présentent 2 et 3 sommets vacants sur leur deltaedre fondamental. Dans ces clusters de formule générale $[B_nH_n]$, chaque fragment BH utilise deux électrons pour assurer la liaison BH. Ces électrons, localisés à l'extérieur immédiat de la cage du cluster seront qualifiés de périphériques par la suite.

Tableau-1. Résumé des règles PSEP

Géométrie	Nombre de sommets vacants	Nombre de paires électroniques de squelette	Exemples
Closo	0	$n + 1$	$B_6H_6^{2-}$
Nido	1	$n + 2$	B_8H_{12}
Arachno	2	$n + 3$	B_6H_{12}
Hypo	3	$n + 4$	B_3H_{11}

Il reste donc deux électrons sur chaque fragment BH pour participer à la cohésion de la cage du cluster. Tenant aussi compte de la charge, le nombre de PES de l'anion $[B_nH_n]$, est donc égal à $n + x/2$ (x pair). Il a été montré que le nombre de PES assurant la stabilité des

boranes est directement relié au nombre de sommets des deltaèdres fondamentaux dans lesquels ils s'inscrivent, indépendamment du fait que les sommets soient vacants ou non. Pour obtenir le nombre total d'électrons de valence de cluster (EVC), il faut ajouter au nombre d'électrons de squelette celui des électrons périphériques, c'est à dire les électrons associés aux liaisons BH terminales dans les espèces déprotonées B_nH_n . Ces électrons, localisés à l'extérieur immédiat de la cage du cluster seront qualifiés de périphériques par la suite (voir Figure 9). Il reste donc deux électrons sur chaque fragment.

Ces règles de comptage électronique ont pu être par la suite généralisées aux clusters comportant de métaux de transition à ligands accepteurs π en s'appuyant sur l'analogie isolobale. Par exemple l'analogie entre les fragments B-H et $M(CO)_3$ d^8 donneurs chacun de deux électrons comme montré sur la figure 10, nous permet de classer le borane $[B_6H_6]$ et son homologue organométallique $[Ru_6(CO)_{18}]$ dans la même famille de composés closo octaédriques à 6 sommets et 7 PES. Dans le cas d'un cluster octaédrique, le nombre d'électrons périphériques à considérer est 12 électrons par fragment ML_n . Le cluster $[Ru_6(CO)_{18}]$ est donc caractérisé par 7 PES et $(2 \times 7) + (6 \times 12) = 86$ EVC. Dans ce cas simple de cluster homonucléaire, le nombre d'EVC est égal à celui d'EVM.

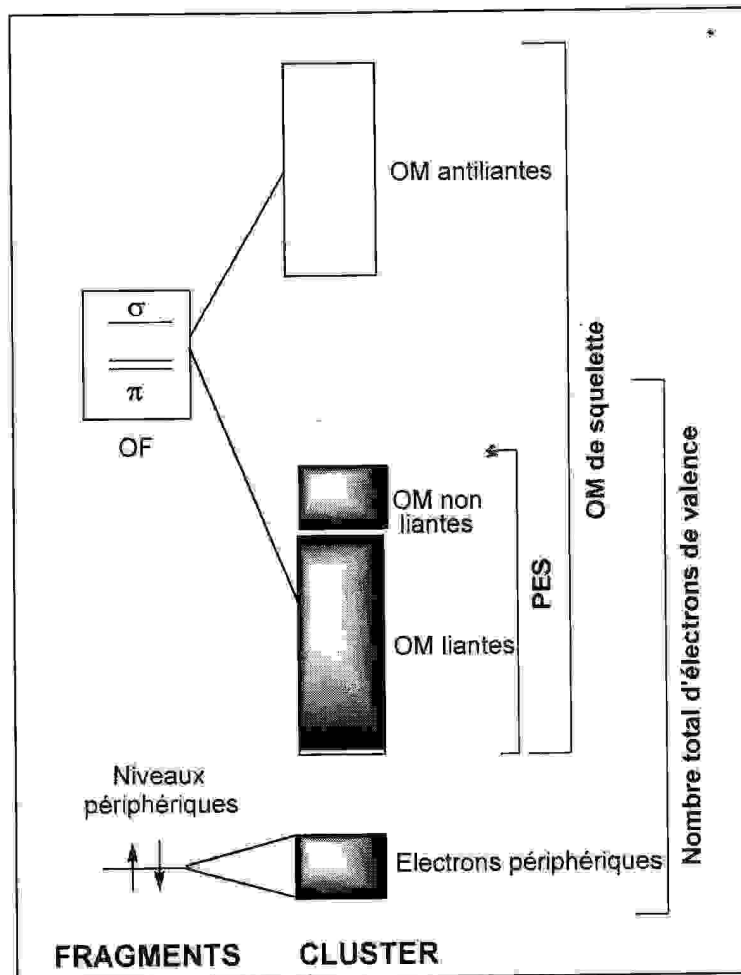


Figure 9 : Diagramme orbitalaire d'un cluster.

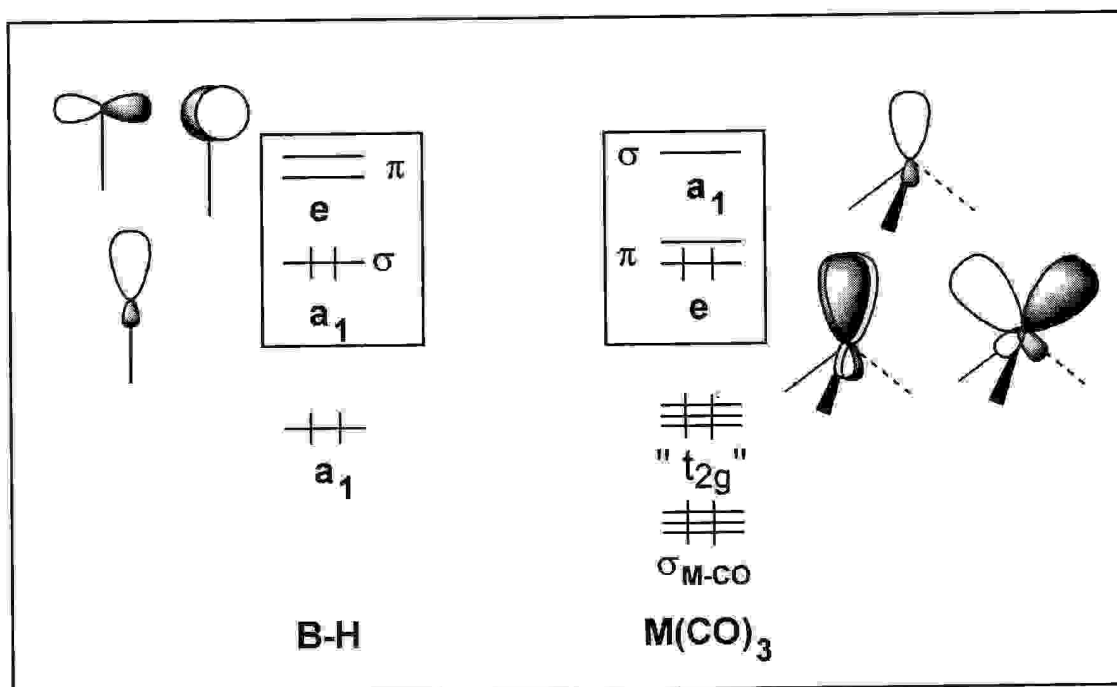


Figure 10 : Orbitales moléculaires frontières des fragments isolobaux B-H et $M(\text{CO})_3$, $M(d^8)$.

II-3. Limites de la théorie PSEP

Il est bon de rappeler que les règles de comptage électronique sont basées sur le principe de la configuration électronique à couche fermée qui présuppose un écart HOMO/LUMO significatif. Lorsque la nucléarité des clusters augmente, l'écart HOMO/LUMO tend à diminuer jusqu'à l'obtention d'un comportement métallique. Dans ce cas, le principe de configuration électronique à couche fermée ne peut plus s'appliquer, la structure électronique associée est souvent à couche ouverte avec des états excités facilement accessibles. Les relations structure-compte électronique rappellent alors celles qui s'appliquent aux composés de l'état solide, c'est à dire qu'un arrangement structural ne correspond pas uniquement à un seul compte électronique favorable, mais plutôt à une gamme de nombre d'électrons favorable.

La présence de ligands donneurs π dans les clusters métalliques peut être aussi l'origine du non-respect de la théorie PSEP, puisqu'ils déstabilisent les niveaux non liants métalliques et réduisent par conséquent l'écart HOMO/LUMO. La stabilité de ces composés à faible écart HOMO/LUMO est due à la grande connectivité entre les atomes de la cage cluster qui défavorise toute distortion de type Jahn-Teller.

II-4. Principe de la condensation polyédrique

Le principe de la condensation polyédrique permet de calculer le compte d'EVC des clusters dont la géométrie résulte de la condensation de plusieurs polyèdres se partageant un sommet, une arête ou une face (triangulaire, carrée...). Pour deux polyèdres A et B ayant un sommet commun, le compte électronique du cluster résultant est la somme des comptes de chacun des polyèdres A et B diminué du nombre d'électrons de l'atome mis en commun (18 si cet atome vérifie la règle des dix-huit électrons). La condensation de deux polyèdres par une arête, conduit au compte électronique $A+B-34$ où A et B sont les comptes électroniques des deux polyèdres, 34 est le nombre d'électrons associé à l'arête, si les deux atomes métalliques obéissent à la règle des dix-huit électrons. Dans le cas où l'arête commune possède moins d'orbitales acceptrices, alors le compte électronique calculé par la règle de condensation est modifiée. La chimie du platine peut être considérée comme un bon exemple pour clarifier cette exception. On peut citer les cas où l'entité de base $[\text{Pt}_2(\text{CNR})_6]^{2+}$, qui ne comporte que 30 électrons de valence. Par conséquent, la règle de condensation polyédrique appropriée aux clusters de platine est : $A+B-30$.

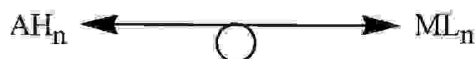
Les principes développés peuvent s'étendre aux polyèdres se partageant une face :

- 1) Pour une face triangulaire commune, le compte électronique est calculé sur la base de la somme des comptes électroniques des clusters isolés diminué du compte associé à cette face triangulaire, qui est de 48 comme dans le cas de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.^{19,20}
- 2) Pour une face carrée commune, alors le compte électronique est la somme des comptes électroniques des polyèdres isolés diminué de 64, ce nombre représente le compte d'électrons associé à une face carrée avec de simples liaisons métal-métal.

Partie B: Analogie isolobale

I- Définition

Il y a une caractéristique qui revient presque toujours qui consiste à l'existence de relations entre différents fragments. Ces relations relient par paires les orbitales de valences de ML_5 (C_{4v}) avec celles de ML_3 (C_{2v}), les orbitales de ML_4 (C_{2v}) avec celles de ML_2 (C_{2v}), et les niveaux de ML_3 (C_{3v}) avec ceux de MC_p . Les deux premières relations proviennent de la correspondance entre un motif octaédrique et un motif carré plan. La troisième est une conséquence du fait que, C_p présente trois orbitales donneuses au métal et qui sont topologiquement équivalentes à un groupe donneur de trois ligands L. Dans ce chapitre on va développer d'une façon détaillée ce concept. Cette relation est appelée l'analogie isolobale.¹⁸ On dit que deux fragments sont isolobaux si le nombre, les propriétés symétrique, l'occupation électronique et l'énergie approximative de leurs orbitales frontières (externes) sont similaires. Cette théorie est très utilisée, car elle relie les orbitales de fragments inorganiques et organométalliques des éléments du groupe principal avec ceux organiques, ou les orbitales des fragments AH_n sont corrélées à celle de fragments ML_n . La relation isolobale est symbolisée par le schéma 1 :



Si un fragment ML_n est isolobal à un arrangement AH_n , on peut remplacer ML_n par AH_n et produire ainsi un nouveau composé. Les deux molécules doivent avoir une description électronique très similaire et la même réactivité d'un point de vu qualitatif. Ainsi l'analogie isolobale est très utile pour codifier les données électroniques, structurales et réactionnelles. L'idée vient des commentaires de HALPERN²¹ sur les similarités possibles entre différents intermédiaires organiques et métalliques, mais c'est HOFFMANN qui a montré l'utilité de cette analogie et qui l'a développé par la suite. La stabilité des structures dans les clusters des boranes et des métaux de transition est développée par WADE²² et MINGOS²³.

II- Régénérescence des fragments isolobaux

La manière la plus simple pour voir comment des fragments particuliers sont isolobaux est représenté sur la Figure 1. La molécule type en chimie organique est le méthane

1.1. En cassant un pont C-H dans le sens homolytique, on obtient le radical méthyle 1.2 qui a une orbitale frontière contenant un électron dans la direction de l'hydrogène manquant. En

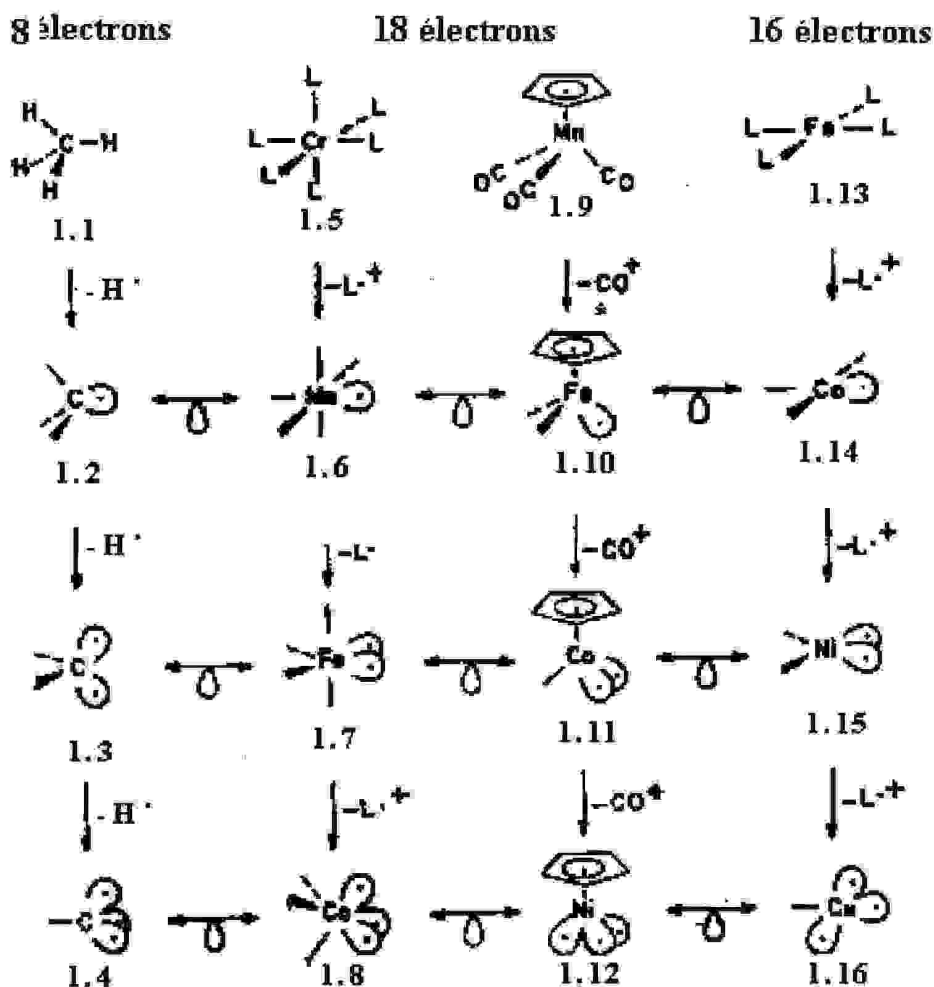


Figure 1 : Analogie isolobale entre les fragments organiques et fragments organométalliques.

enlevant un autre H, on obtient le méthylène 1.3. On a maintenant deux orbitales hybrides qui pointent approximativement vers les directions des H manquants. Si on prend un troisième H, on a le méthine 1.4 qui possède 3 orbitales frontières avec 3 électrons repartis entre eux, si on peut dire que 1.2, 1.3 et 1.4 représentent les 3 entités (AH_3 , AH_2 et AH ou A est élément du groupe principal), qu'on utilise dans la chimie organique et celle du groupe principal à l'exception des molécules hypervalentes riches en électrons. Un autre point de départ est CrL_6 1.5. Le choix de Cr ici est tout à fait arbitraire. Ce qui est important, c'est qu'on commence avec un composé octaédrique d^6 (saturé avec 18 électrons comme 1.1 où l'atome de carbone est saturé avec 8 électrons). On casse une liaison Cr-L d'un point de vue

homolytique, un électron reste avec Cr et un autre avec L. Ainsi on obtient un fragment CrL_5 en perdant un L^\cdot (L est un donneur neutre a un électron) comme le montre la figure -2. Pour avoir une charge maniable, on se déplace dans le tableau périodique et ainsi on a un MnL_5 neutre isoélectronique (électroniquement équivalent) à CrL_5 . Ce qui est important ici, c'est que 1.6 est un fragment MnL_5 d^7 de symétrie (C_{4v}). Il a une orbitale hybride dirigée suivant le bout manquant avec un seul électron. L'orbitale hybride est composée essentiellement d'une orbitale d métallique avec un peu de caractère s et p de symétrie a_1 . La figure -2 montre le passage d'un fragment ML_6 après cassure d'une liaison M-L. L'orbitale frontière du radical méthyle est aussi de symétrie a_1 , il est proche du traditionnel hybride sp^3 . Mais ce qui est important c'est que les orbitales frontières (avec 1 électron) pour MnL_5 et CH_3 sont dirigées loin des liaisons restantes et sont de symétrie a_1 , ce la veut dire qu'ils sont isolobaux. Le fragment $\text{Co}(\text{CN})_5$ et les autres systèmes d^7 le sont aussi. On discutera brièvement des conséquences de ceci, mais auparavant on doit noter que CH_3 et plusieurs d^7 ML_5 ont été étudiés par la spectroscopie et été piégés dans des matrices⁽⁵⁾ à basses températures. Ils ont un comportement chimique très similaire. En supprimant une autre liaison M-L du fragment MnL_5 et en se déplaçant dans le tableau périodique, on obtient le fragment FeL_4 1.7 qui est isolobale a CH_3 . On obtient aussi le fragment CoL_3 (C_{3v}) qui est isolobal a CH en cassant une autre liaison. Un autre point de départ est, le composé orthogonal plan à 16 électrons 1.9. Les fragments générés par l'enlèvement des trois L^\cdot successivement donne 1.10, 1.11 et 1.12. Ils ont aussi des partenaires isolobaux dans la série CH_3 jusqu'à CH. Il existe beaucoup d'autres points de départ possible comme $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 1.13 qui est un composé à 18 électrons avec une configuration octaédrique. On peut facilement voir que le remplacement du donneur fac L_3 dans 1.14 et 1.16 par Cp^\cdot donne les même fragments obtenus en 1.6 et 1.8. Tout composé à 18 électrons a base octaédrique ou à 16 électrons plan et orthogonal peut être utilisé comme point de départ, par exemple le benzène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ou le cyclobutadiène- $\text{Fe}(\text{CO})_3$. On peut aussi se déplacer dans les colonnes du tableau périodique pour obtenir d'autres fragments isolobaux. Ainsi CH_2 est isolobal à $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ ou $\text{Mo}(\text{CO})_5^-$. On peut aussi faire un ajustement des électrons des orbitales frontières et ainsi on a; $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{CpMn}(\text{CO})_2$, $\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}^+$ et $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}$, ou NH_3 sont isolobaux à $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ou

$\text{Rh}(\text{CO})_5^+$ où tous les composés métalliques sont des fragments «à base carré-pyramidale» C_{4v} (et non pas une bi-pyramide trigonale).

Il est important de noter qu'il y a quelques ajustements dans la géométrie des composés de la figure-1 quand on les prend à part. Par exemple, CH_3^+ est triangulaire et $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ est pyramidal, par contre CH_3^- est pyramidal et $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ est triangulaire. L'état fondamental de $d^{10} \text{ML}_2$ est linéaire⁽⁵⁾, et non incliné comme il apparaît 1.12. L'état fondamental de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (C_{4v}), même s'il est isolobal à CH_2^- , est de géométrie D_{3h} bi-pyramidale triangulaire. Les molécules représentées par 1.3; 1.7. 1.11 et 1.15 ont toute, des états électroniques singulet ou triplet.

Soit le fragment d^7 , $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ou $\text{Co}(\text{CN})_5^{-3}$. En dessus, les trois paires dans t_{2g} cette molécule doublet a un électron unique dans l'hybride placé loin de ML_5 . La similitude avec CH_3 , le radical du méthyle est clair (28). La figure 1 montre les orbitales a_1 de MnH_5^{-5} ce qui produit une comparaison plus réaliste.

Si $d^7\text{-ML}_5$ est similaire au CH_3 donc, ils vont se construire de la même façon. Réfléchissant à propos d'un radical de méthyle. Il dimérise de l'éthane et débute les chaînes de radicaux. $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ou $\text{Co}(\text{CN})_5^{-3}$ font de la même chose. Ils dimérise à $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ou $\text{Co}_2(\text{CN})_{10}^{-6}$ -cf 29-, et chacun a un riche radical type en chimie. On peut aussi codimérise les fragments organique et inorganique pour donner $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$. Cela n'est pas le meilleur moyen pour faire un complexe alkyl organométallique normal en labo, mais la construction sur papier est permise.

CH_3 et $d^7\text{-ML}_5$ se ressemblent. Une autre façon de voir cette ressemblance est de comparer les deux orbitales avec un probe ligand, dissous un atome d'hydrogène. Notez le remarquable parallélisme des deux overlaps le H-CH_3 overlap est partout plus petit que $\text{H-M}_N\text{L}_5$ mais leur dépendance de la distance est presque identique.

Un mot est nécessaire pour décrire la ressemblance des deux fragments CH_3 et $d^7\text{-ML}_5$. Ils ne sont certainement pas iso structuraux, et pas isoélectronique. C'est pourquoi, les deux possédants une orbitale frontière qui paraît approximativement la même pour les deux fragments.

L'utilité de l'analogie isolobale apparaît clairement quand un fragment est remplacé par son analogue isolobal dans une molécule. Puisque CH_3 est isolobal à $\text{Mn}(\text{CO})_5$, on peut remplacer l'un des groupes CH_3 ou les deux de l'éthane pour obtenir $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. se

sont des molécules bien connues . La description moléculaire des trois composés est similaire, du fait de la présence de liaisons C-C , C-Mn et Mn-Mn. Certainement, il y'a aussi d'autres orbitales moléculaires présentes, particulièrement pour les complexes « métaux de transition » où on a ignoré l'ensemble T_{2g} dans les métaux . Il faut noter aussi qu'un motif octaédrique est établi au centre de chaque métal.

De la même manière, les fragments CH_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$, et $\text{CpCo}(\text{CO})$ sont isolobaux, alors chacun d'eux possède deux orbitales frontières avec les mêmes propriétés de symétrie. Ces fragments montrés sur la Figure 2, possèdent une orbitale de symétrie a_1 et une autre de symétrie b_2 . Pour $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$, on remarque que b_2 est plus basse en énergie que a_1 . Ceci provient du fait que b_2 est principalement à caractère d-métallique, alors que a_1 est essentiellement à caractères s et p. Dans le fragment CH_2 l'orbitale a_1 est situé à un niveau plus bas que b_2 et que les deux électrons sont localisés dans a_1 .

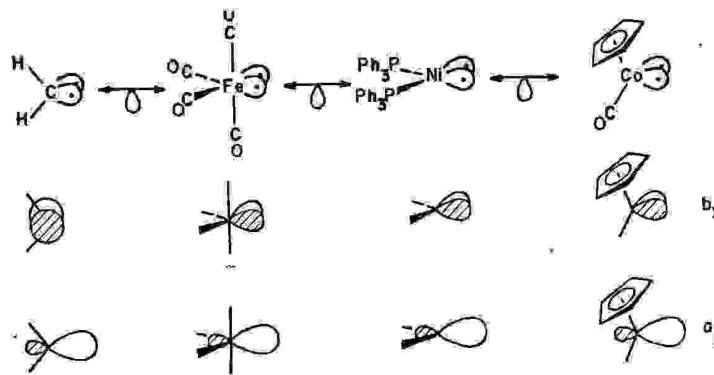


Figure 2 : Fragments isolobaux à CH_2 possédant deux orbitales frontières.

Le ligand le plus fréquent dans la chimie des métaux de transition est le ligand carbonyle CO. Il a une orbitale donneuse s bien dirigée située au-dessus d'une de niveaux accepteurs. Le ligand CO donne lieu à de fortes interactions metal-carbonyle, et il est parmi les rares ligands qui peuvent ponter deux ou trois centres métalliques. Un exemple pertinent est offert par la molécule d'éthane obtenue par interaction de deux fragments CH_3 qui est isolobal à $\text{Mn}(\text{CO})_5$, par conséquent l'éthane est isolobale à $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, le fragment $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ est aussi isolobal à CH_3 . La Figure 3 montre bien l'analogie isolobale qu'on vient d'évoquer.

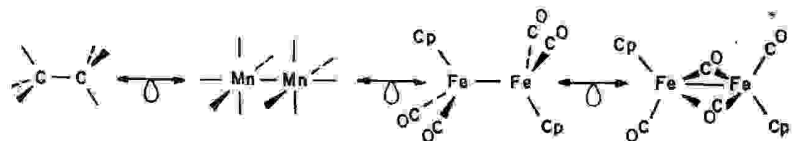
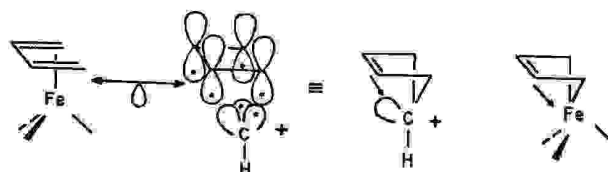


Figure 3 : Correspondance entre l'éthane et des complexes isolobaux.

III- Illustrations de l'analogie isolobale

Une série de composés organiques est obtenue lorsque le fragment ML_3 présent dans les complexes polyènes- ML_3 est remplacé par un analogue isolobal. Considérant le butadiène- $Fe(CO)_3$, comme étant construit à partir d'une interaction des 4 électrons- π du ligand butadiène avec le $Fe(CO)_3$ qui est isolobal à CH^+ , le CH^+ fragment a trois orbitales frontières avec deux électrons, montré dans un cas localisé sur la Figure 4b. La paire d'électrons forme deux liaisons s C-C et liaison p donnant lieu au cation cyclopentinium non classique.



Les ligands polyènes possèdent chacun trois orbitales p remplies. Les orbitales frontières des fragments $ML_3 d^6$ et CH^{3+} sont montrés sur la Figure 5, les deux fragments ont trois orbitales frontières vacantes de $a_1 + e$.

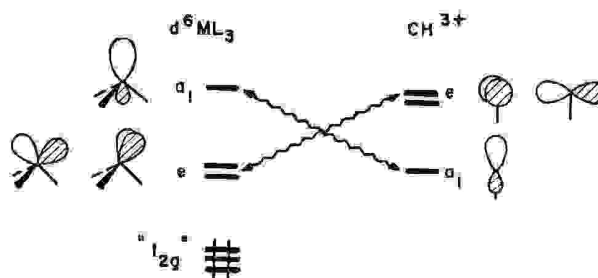


Figure 5 : Analogie isolobale entre le fragment $ML_3 d^6$ et le fragment CH^{3+} .

Références

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988; 5^{ème} Edition, p. 1052.
2. Corey, E. R., Dahl, L. F.; Beck, W. *J. Amer. Chem. Sec.*, **1963**, 85, 1202.
3. Cotton, F. A.; *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20,389.
4. a) Transition Metal Clusters, Johnson, B. F. G., Ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980 et references citées. b) Mingos, D. M. P.,* Walas, D. J. Introduction to Clusters Chemistry, Prentice-Hall, Inc.; Englewood Cliffs, N. J., **1990**, et references citées.
5. Perrin, A., Sergent. M., *New J. Chem.*, **1988**, 12, 337.
6. Corbett, J. D., *Acc. Chem., Res.*, **1986**, 14, 239.
7. Simon, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 159.
8. Perrin, A., Ihmain, S., Sergent. M., *New J. Chem.*, **1988**, 12, 321
9. Schäffer, H., von Schnering, H. G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1964**, 20, 833.
10. Wade, K. Transition Metal Clusters, Johnson, B. F. G., Ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1981**,193.
11. Albright, T. A., Burdett, J. K., and Whangbo, M.-H; *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1985**,299.
12. (a) Lauher, J W. *J. Amer. Chem. Sec.* **1978**, 100, 6305.(b) Lauher, J W. *J. Amer. Chem. Sec.* **1979**, 101, 2604. (c) Lauher, J W. *J. Amer. Chem. Sec.* **1986**, 108, 1521. (d) Lauher, J W. *J. catalysis.* **1980**, 66, 237.
13. (a) King, R B., Rouvray, D. H., *J. Amer. Chem. Sec.* **1977**, 99, 7834. (b) King, R B. *Chemical Applications of Topology and graph theory*; Elsevier: Amsterdam, 1983, 99.
14. (a) Teo, B. K. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1251, (b) Teo, B. K. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1257. (c) Teo, B. K. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1627. (d) Teo, B. K. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4209.
15. (a) Mingos, D. M. P; Johnston, R. L. *Struct. Bond.* (Berlin) **1987**, 68, 29. (b) Halet, J-H., Jaouen, G., Mc Glinchey, M., Saillard, J-Y. *Actualité Chimique*, **1985**, 23.
16. (a) Williams, R. E. *Prog. Boron.* **1970**, 2, 51, (b) Williams, R. E. *inorganic Chemistry*. **1971**, 10, 210. (c) Williams, R. E. *inorganic Chemistry*. *Radiochem.* **1976**, 18, 67.

17. (a) Rudolph, R. W., Pretzer, W. R. *Inorganic Chemistry*. **1972**, 11, 1974. (b) Rudolph, R. W., *Acc. Chem., Res.*, **1976**, 9, 446.
18. (a) Elian, M., Chen, M. M. L., Mingos, D. M. P.; Hoffman, R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1148. (b) Hoffman, R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1982**, 21, 711.
19. Johnson, B. F. G. *Lewis, J Adv. inorganic Chemistry*, Radiochem. **1981**, 25, 225.
20. Halet, J-H., Saillard, J-Y. *Struct. Bond.* **1997**, 87, 81.
21. Mingos, D. M. P.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 706.
22. Churchill, M. R., DeBoer, B. G., *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 878.
23. Sherwood, D. E., Hall, M. B., *Inorg. Chem.* **1982**, 24, 225.
24. J. Halpern, in *Adv in Chemistry; Homogenous Catalysis*, No. 70, American Chemical Society, Washington, D. C., **1968**, pp 1-24.
25. Zouchoune, B. *Thèse de doctorat d'état 2001*. Université de Constantine.

Chapitre Deuxième

Structure électronique des deux monomères



I-Introduction

Le polymère du chlorure de rhénium $[(\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6)]$ (1)¹ et l'anion $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ (2)² dissocié dans des solutions de HCl présentent un comportement diamagnétique du cœur Re_3^{+9} de symétrie D_{3h} (voir Figure 1), composés de trois liaisons doubles $\text{Re}=\text{Re}$ arrangées dans un triangle,³ ayant une stabilité remarquable attribuée aux liaisons métalloaromatique σ et π .⁴ Les composés (1) et (2) occupent une position fondamentale dans le développement de la liaison multiple en chimie des clusters de métaux.⁵

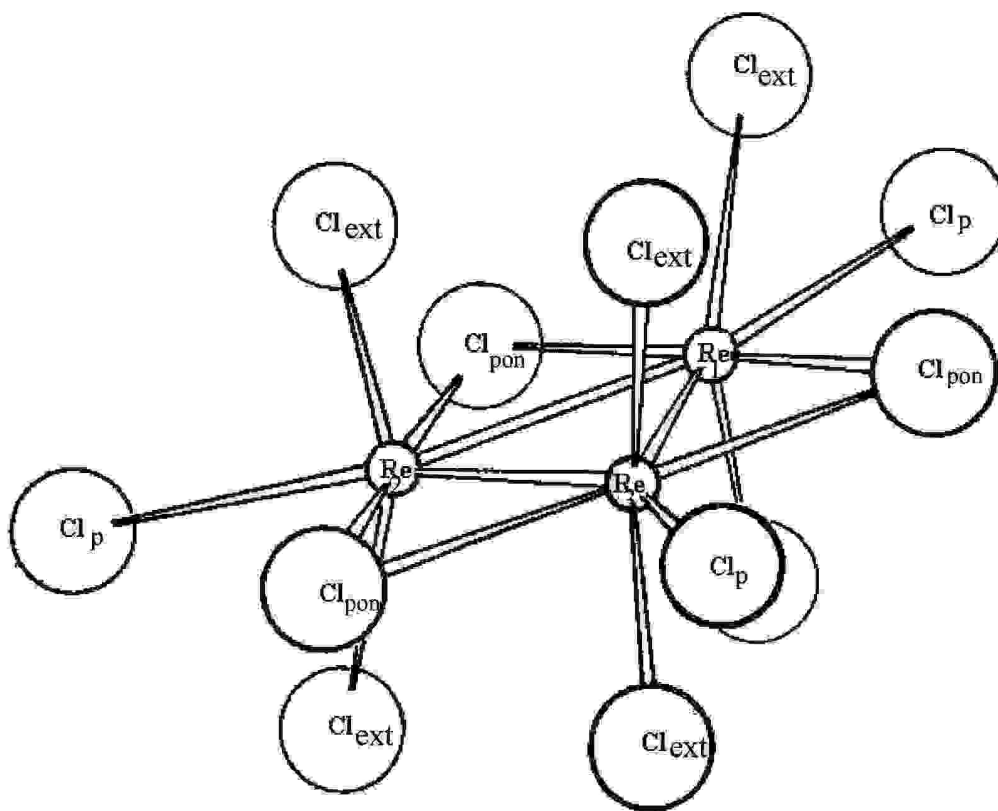


Figure 1 : Structure moléculaire du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$

La réduction du composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ conduit à la formation du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (**3**) de façon à ce que les deux ligands H_2O occupent des positions situées à l'extérieur du plan dans un arrangement trans comme montré sur la Figure 2.⁶

La structure des deux clusters se construit autour d'un cœur métallique triangulaire $[\text{Re}_3]$; l'étude montre que le cluster **2** se présente sous forme de cristaux rouge-rose, et cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique, avec les paramètres de maille suivants: $a = 10.69(0.02) \text{ \AA}$, $b = 14.00(0.02) \text{ \AA}$,

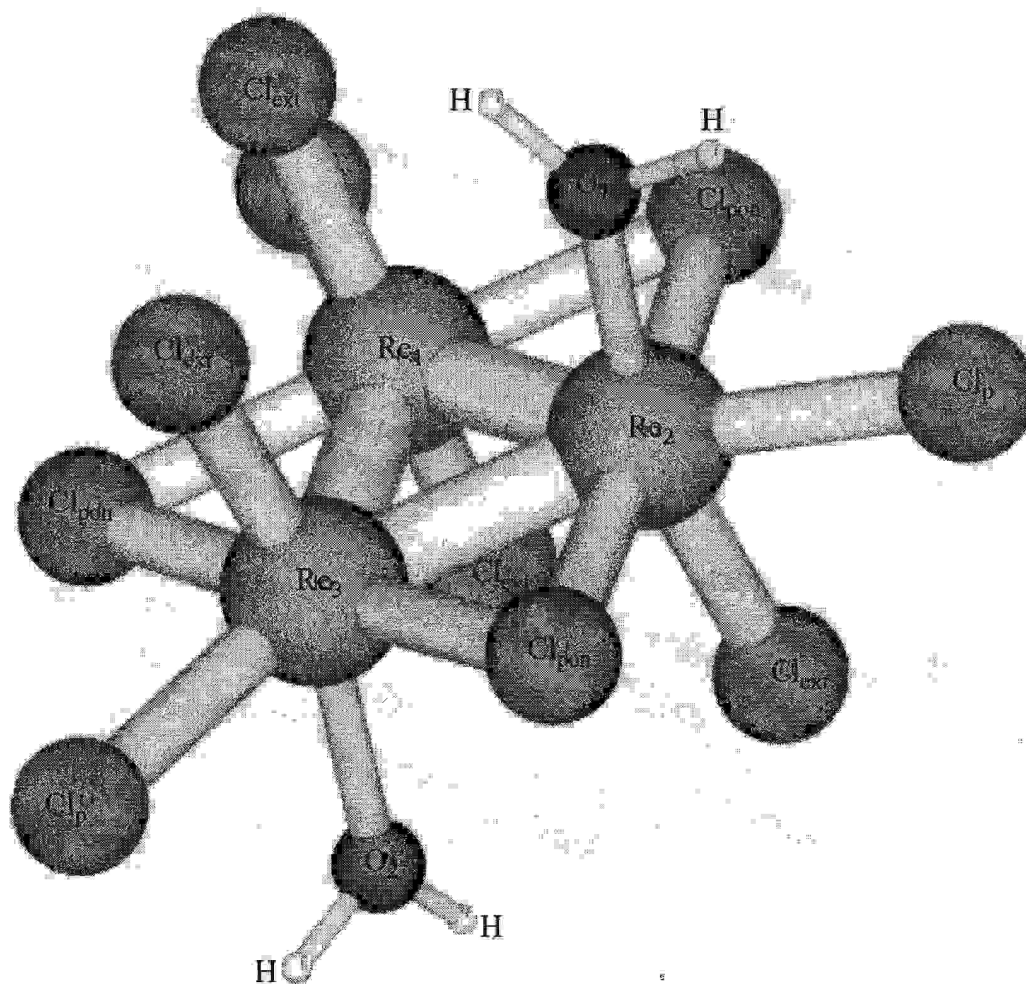


Figure 2 : Structure moléculaire du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{OH}_2)_2]^{2-}$

Et $c = 14.06(0.02) \text{ \AA}$. La structure de l'anion (**1**) se compose d'un triangle équilatéral des atomes de chlore avec un atome de rhénium au centre de chaque arête de sorte que les atomes de rhénium forment également un triangle équilatéral ($\text{Re-Re} = 2.477(0.01) \text{ \AA}$). Les six autres atomes de chlore

(trois situés dans le même plan des atomes de rhénium et les trois autres en dehors du plan) sont liés deux à deux

à chaque atome de rhénium, de façon à ce que les atomes de rhénium se retrouvent dans un environnement octaédrique.

Pour le cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ les trois arêtes du triangle sont coiffées par trois ligands ponteurs Cl, où la distance Re-($\mu\text{-Cl}$) est égale à 2.39(0.03) Å, chaque sommet du triangle est lié à trois ligands terminaux Cl, deux entre eux sont situés à l'extérieur du plan des atomes de rhénium avec une distance Re-Cl_{ext} qui est de l'ordre de 2.36 Å(0.03), le troisième ligand se situe dans le plan du triangle avec une distance Re - Cl_p de l'ordre de 2.52 Å(0.03). La même description pour le cluster (3), seulement que deux des ligands Cl sont substitués par deux ligands OH₂ situés à l'extérieur du plan dans un arrangement trans, avec les distances Re-O qui varient de 2.118(4) Å à 2.209(3) Å.

Le cluster (3) se présente sous forme de cristaux de couleur pourpre foncé qui cristallisent dans le groupe d'espace triclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 10.32(2)$ Å, $b = 13.47(2)$ Å, $c = 21.10(5)$ Å, $\alpha = 99.77^\circ(1)$, $\beta = 94.19^\circ(1)$, $\gamma = 112.32^\circ(1)$.

Des calculs de type EHT⁷ et DFT⁸ ont été effectués en première étape sur les deux monomères de cluster puis sur les deux dimères. Notre étude consiste essentiellement en l'analyse du mode de liaison dans ces composés. Nous sommes intéressés, à l'interprétation de leur stabilité et de leur géométrie, le rôle de la substitution, ainsi qu'à la détermination des relations structure/compte électronique. Sachant que ces clusters font partie des clusters à ligands donateurs π . Les théories de liaison développées pour les métaux de transition ont généralement supposé que les orbitales moléculaires dérivées des orbitales σ sont complètement occupées.

Tandis que c'est habituellement le cas pour des clusters avec des ligands accepteurs π (tels que l'oxyde de carbone), il y a quelques autres classes importantes de clusters avec des ligands donateurs π . Le chlore, le brome, le soufre sont des ligands de ce type qui stabilisent les clusters de métaux de transition situés à gauche du tableau périodique tels que le niobium, le tantale, le molybdène, et le tungstène. Les ligands halogènes sont plus électro-négatifs que les métaux de transition, et dans ces clusters les atomes métalliques se trouvent dans des états d'oxydation formels plus élevés.

Les ligands donateurs π peuvent aider à stabiliser de tels clusters. Bien que les ligands donateurs π et accepteurs π ont des fonctions électroniques différentes. Les caractéristiques dans les clusters des métaux de transition, situés à droite et à gauche du tableau périodique, ont un certain nombre de similitudes entre elles. Par exemple, les deux types de ligand forment des ponts à travers

les sommets des squelettes de clusters métallique, et bien que le mode de liaison ne soit pas commun dans les clusters haloïdes, on l'a observé dans les clusters d'alcoxy.

II- Analyse théorique des clusters $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ et $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$:

II-1. Analyse du $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$

II-1-1. Considération électronique :

Si on considère le composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ comme un composé tri-métallique $[\text{Re}_3]$ entouré de ligands possédant un nombre de 48 EVM (Electrons de Valence Métallique). Ce compte est calculé en considérant les 24 électrons apportés par les 12 ligands Cl, les 7 électrons de valence de chaque atome de rhénium, en plus de la charge de (-3). Les trois atomes métallique satisfont la règle des dix-huit électrons, les liaisons M-M sont localisées, et peuvent être considérer comme des liaisons double à 4 électrons / 2 centres .

II-1-2 Géométrie du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$:

L'optimisation de la géométrie du cluster $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ montre que ce dernier adopte une structure triangulaire de symétrie D_{3h} , les résultats de l'optimisation regroupés dans le Tableau 1 ont été obtenus en méthode LDA (Local Density Approximation)⁹, et en méthode NLDA (Non local Density Approximation) avec des corrections de Becke¹⁰ et Perdew.¹¹

Tableau 1 : Distances et angles du cluster $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ de symétrie D_{3h} optimisés en méthodes LDA et NLDA.

Distances(Å), Angles (°)	LDA	NLDA	Valeurs expérimentales
Re ₁ -Re ₂	2.476	2.606	2.480
Re ₁ -Re ₃	2.476	2.606	2.475
Re ₃ -Re ₂	2.476	2.605	2.475
Re-Cl _{ext}	2.345	2.468	2.35-2.36
Re-Cl _{ponteur}	2.416	2.543	2.37-2.41
Re-Cl _p	2.520	2.652	2.49-2.54
Re-Re-Re	60	60	59.9-60.1
Re-Cl-Re	68.62	68.62	59.1

L'optimisation de géométrie en symétrie D_{3h} $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ montre que les trois liaisons Re-Re sont équivalentes, et elles sont de l'ordre de 2.606 Å en méthode NLDA et de l'ordre de 2.476 Å en méthode LDA. Les distances Re-Cl_{ext} (Cl situé à l'extérieur du plan du triangle) sont de l'ordre de 2.468 Å en NLDA, et elles sont de l'ordre de 2.345 Å en LDA, qui sont courtes par rapport à la distance Re-Cl_p (Cl situé dans le plan du triangle) qui sont de l'ordre de 2.652 Å en NLDA, et égale à 2.520 Å en LDA. Tandis que les distances Re-Cl_{ponteur} est égale à 2.543 Å en méthode NLDA, et de l'ordre de 2.416 Å en LDA. On remarque que pour toutes les distances optimisées en méthode LDA sont plus courtes de 5% par rapport à celles optimisées en méthode NLDA. On observe que les distances optimisées en méthode LDA sont en accord avec la présence de liaisons doubles Re-Re généralement observées dans les clusters du rhénium, et elles sont très proches à celles observées expérimentalement, tandis que les distances optimisées en méthode NLDA sont plus que celles observées expérimentalement.

Approche qualitative

Dans le composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$, les atomes métalliques vérifient la règle des dix-huit électrons, ainsi les 48 EVM se répartissent qualitativement comme suit : 12 électrons correspondant aux six liaisons métal-Cl_{pon}, 18 électrons correspondant aux neuf liaisons métal-Cl_{ext} 12 électrons qui occupent les niveaux métalliques correspondant aux trois doubles liaisons métal-métal, le reste des électrons qui sont au nombre de 6 électrons sont localisés sur les trois atomes métalliques et par conséquent, correspondent aux niveaux non liants. Le diagramme qualitatif de ce cluster est représenté sur la Figure 3. Il faut signaler, qu'on a représenté uniquement les électrons engagés dans la cage du cluster qui sont représentés par les électrons de la valence métalliques. Les doublets non liants localisés sur les chlore sont situés à basse énergie et ne sont pas représentés sur le diagramme de la figure 3.

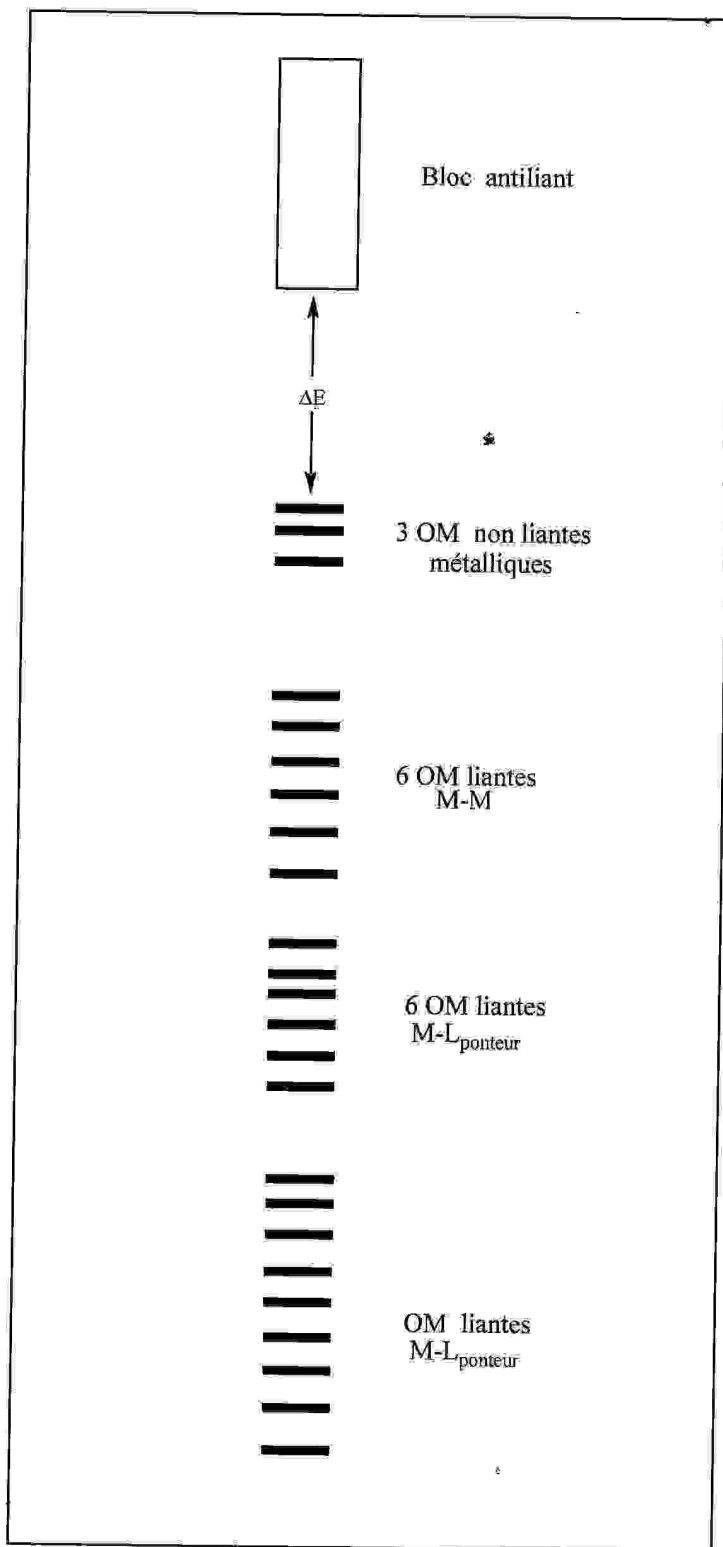


Figure 3 : Diagramme énergétique qualitatif du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$

II-I-3. Structure électronique du $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ obtenue a partir des calculs en méthode de Hückel étendue :

Les calculs en méthode de Hückel étendue ont été effectués sur un modèle idéalisé où toutes les liaisons équivalentes sont affectées de la même distance. Les ligands Cl possède une seule orbitale frontière, la distance est de l'ordre de 2.416Å pour le Re-Cl_{pon}, et égale respectivement à 2.345Å, 2.520Å pour les distances Re-Cl_{ext} et Re-Cl_p. Le diagramme d'interaction moléculaire présenté au niveau de la figure 4, montre un écart énergétique de 0.815 eV, qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants pour le compte de 48 EVM, les orbitales occupées qui sont situées juste au-dessous de la HOMO (OM 22) sont localisées majoritairement sur le cœur métallique. Cette répartition indique une forte présence d'atomes métallique dans ces orbitales, les différentes contributions métalliques et de ligands dans les orbitales moléculaires sont données dans le Tableau (2). Bien que nous avons six liaisons métal-métal (3 doubles liaisons), donc pour un modèle localisé nos calculs doivent vérifier la présence de six orbitales moléculaires qui ont le caractère métal-métal, et c'est le cas où on trouve à partir des OM situées entre -10.18 eV qui est la HOMO (OM 22) et (OM_s : 23, 25, 28, 29, 30, 31 et 32) ont un caractère métallique prépondérant des atomes de rhénium qui varie de 42% jusqu'à 83% avec un caractère liant métal-métal et par conséquent, correspondent aux six liaisons métal-métal. Les orbitales moléculaires 24, 26, 27, 34, 35 ont un caractère majoritaire métal-ligand (M-L), les niveaux les plus bas correspond aux doublets non liant localisées sur les ligands chlore.

Le diagramme de corrélation cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ obtenu par les deux méthodes EHT et DFT, montre un bon accord entre les deux résultats, en l'occurrence l'ordre des niveaux d'énergie. Par contre, on note quelques différences à savoir la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO qui passe de 0.816 eV à 0.370 eV et les positions de quelques OM, on cite par exemple le niveau $5a_2'$, situé à basse énergie en méthode EHT et qui se retrouve à haute énergie en méthode DFT. Ceci s'explique par la différence dans la localisation de l'OM sur les atomes, cette localisation qui n'est pas la même dans les deux méthodes. On note aussi des différences au niveau des OM vacantes qui sont beaucoup plus stables en méthode DFT qu'en méthode EHT, c'est le cas des OM $12e'$, $6a_2''$ et $8e'$. Sachant que la méthode de Hückel étendue est basée sur plusieurs approximations, notre étude comparative avec la méthode DFT montre beaucoup de similitudes qualitativement et quantitativement, ce qui renforce nos résultats malgré que les bases utilisées sont différentes.

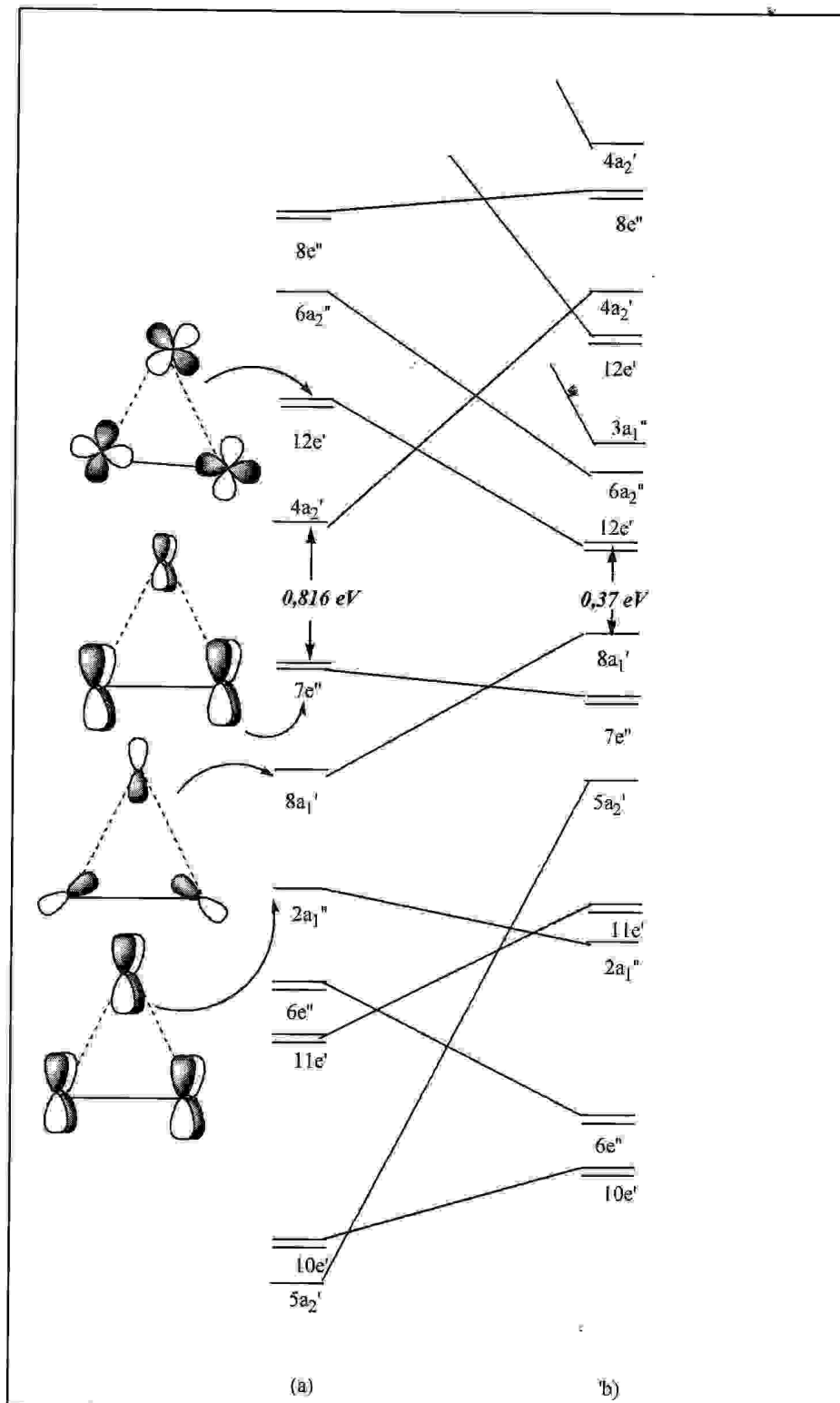


Figure 4 : Diagramme de corrélation obtenu en méthodes EHT (a) ,et DFT (b) pour le composé $\{\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9\}^{3-}$ en symétrie D_{3h}

Tableau 2 : Pourcentage des participations des atomes métalliques.

N° d'OM	Contribution métal (%)	Atomes	Participation des orbitales atomiques								
			s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
18 (6a ₂)	6	Re ₁ Re ₂ Re ₃				2 2 2					
19 (12e)	64	Re ₁ Re ₂ Re ₃			2		10 10	3 3	18 18		
20 (12e)	61	Re ₁ Re ₂ Re ₃					* 37	4	10 10		
21 (4a')	84	Re ₁ Re ₂ Re ₃					21 21		28 7 7		
22 (7e'')	77	Re ₁ Re ₂ Re ₃				2 2				2 2	9 30 30
23 (7e''')	75	Re ₁ Re ₂ Re ₃				2				39 15 15	2 2
24 (8a ₁)	32	Re ₁ Re ₂ Re ₃	2 2 2	6	4 4			4 4 4			
25 (2a ₁)	83	Re ₁ Re ₂ Re ₃								21 21	27 7 7
26 (11e)	38	Re ₁ Re ₂ Re ₃					3 3	13 13	3 3		
27 (11e)	37	Re ₁ Re ₂ Re ₃					6	17 4 4	3 3		
28 (6e)	66	Re ₁ Re ₂ Re ₃								14 14	38
29 (6e)	66	Re ₁ Re ₂ Re ₃								6 16 16	14 14
30 (10e)	67	Re ₁ Re ₂ Re ₃					3 3		41 10 10		
31 (10e)	69	Re ₁ Re ₂ Re ₃					5 29 29		3 3		
32 (5a ₂)	42	Re ₁ Re ₂ Re ₃								11 3 3	8 8

A partir du tableau 2, on peut constater l'absence de participation des orbitales s et p dans la majorité des OM, les rares cas où il y a une participation, elle est faible et peut être considérée comme participation du second ordre. La participation des orbitales atomique d est majoritaire. Les recouvrement se font soit dans le plan des trois atomes de rhénium soit d'une façon perpendiculaire à ce même plans. Les recouvrement qui se font dans le plan donnent sont des recouvrement axiaux qui aboutissent aux liaisons s, telles que le montrent les OM 12^e, 71, 11 et 10. Dans ces OM, les liaisons métal-métal s'obtiennent par des recouvrement entre les orbitales $d_x^2 - y^2$ d'une part et les orbitales d_{xy} . Pour les recouvrement latéraux qui donnent aux liaisons p, s'établissent entre les orbitales d_z^2 , d_{xz} et d_{yz} .

II-I-4. Analyse des Population de recouvrement :

Pour évaluer la force des différentes liaisons, nous avons examiné les valeurs des populations de recouvrement réparties entre les atomes. Dans le tableau 3 suivant sont répertoriées les plus importantes valeurs de population de recouvrement :

Tableau 3 : Valeurs de population de recouvrement du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$

Liaisons	Populations de recouvrement
Re ₁ -Re ₂	0.338
Re ₁ -Re ₃	0.338
Re ₂ -Re ₃	0.338
Re-Cl _{pon}	0.402
Re-Cl _p	0.193
Re-Cl _{ext}	0.295

En supervisant les valeurs des populations de recouvrement, on constate que les valeurs correspondantes aux liaisons Re-Re sont évaluées par 0.338 qui indique la présence d'assez fortes interactions M-M. On remarque aussi de très fortes interactions entre les atomes du Re et les ligands Cl ponteurs témoignées par la valeur de 0.402, les valeurs des populations de recouvrement des liaisons Re-Cl_p, Re-Cl_{ext} qui sont respectivement de l'ordre de 0.193 et 0.295 mettent en évidence des

interactions moins fortes, mais qui sont loin d'être négligeables, ainsi ces valeurs importantes mettent en évidence la bonne cohésion du cluster. Ces différentes interactions sont illustrées par les configurations électroniques, en l'occurrence par les charges nettes des OA des atomes métalliques après interaction.

II-I-5. Analyse des charges nettes :

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre un certain transfert d'électrons, des OA métallique de type d ont donnés des électrons aux ligands, parce que et comme on le montre au niveau du Tableau 4 suivant :

Tableau 4 : Charges nettes calculées après interaction

Atomes	Charges nettes	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
Re ₁	-1.634	0.405	0.261	0.237	0.343	1.031	1.235	1.356	1.772	1.993
Re ₂	-1.634	0.405	0.243	0.255	0.343	1.275	1.235	1.112	1.938	1.827
Re ₃	-1.634	0.405	0.243	0.255	0.343	1.275	1.235	1.112	1.938	1.827
Cl _{pon}	-0.053	1.853	1.583	1.621	1.997					
Cl _{pon}	-0.053	1.853	1.640	1.564	1.997					
Cl _{pon}	-0.053	1.853	1.583	1.621	1.997					
Cl _{ext}	0.015	1.856	1.704	1.996	1.428					
Cl _{ext}	0.015	1.856	1.704	1.996	1.428					
Cl _p	0.657	1.890	1.395	1.996	1.062					
Cl _{ext}	0.015	1.856	1.923	1.777	1.428					
Cl _{ext}	0.015	1.856	1.923	1.777	1.428					
Cl _p	0.657	1.890	1.846	1.545	1.062					
Cl _{ext}	0.015	1.856	1.923	1.777	1.428					
Cl _{ext}	0.015	1.856	1.923	1.777	1.428					
Cl _p	0.657	1.890	1.846	1.545	1.062					

Les OA métalliques d_{yz}, d_{xz}, étaient occupées par deux électrons avant interaction, et les OA d_{xy}, d_{z²}, d_{x²-y²} occupées par un seul électron, par contre les OA s et p étaient vacantes et acquièrent des

occupations importante après interaction. On enregistre aussi une rétro-donation assez importante des atomes métalliques vers les ligands Cl témoignée par les valeurs de -0.053 .

En supervisant les charges nettes des autre atomes non métalliques, en remarque qu'ils ont transférés des électrons aux atomes de rhénium, ces transferts sont marqués par des occupations des orbitales s qui ont perdu des électrons aux profit des atomes de rhénium. Cette perte est évaluée à 0.657 pour les ligands Cl_p , et de 0.015 pour les ligands Cl_{ext} , pour les atomes Cl_{pont} chargés négativement après un gain d'électrons par l'OA p_z (1.997), sachant que cette orbitale était occupée par un seul électron avant interaction.

III-1-1. Géométrie du cluster $[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(H_2O)_2]^{2-}$

L'optimisation de géométrie a été effectuée en symétrie C_2 , les résultats sont regroupés dans le Tableau (5) montrent que les distances Re-Re sont équivalente, et elles sont de l'ordre de 2.606 \AA en méthode NLDA et de l'ordre de 2.476 \AA en méthode LDA, tandis que pour les distances $Re-Cl_{ext}$, $Re-Cl_p$, $Re-Cl_{ponteur}$ sont évaluées respectivement en méthode NLDA par 2.468 \AA , 2.520 \AA , 2.543 \AA , et elles sont de l'ordre de 2.345 \AA , 2.520 \AA , 2.416 \AA en méthode LDA. Pour les distances Re-O elles sont de l'ordre de 2.305 \AA , en NLDA, et de l'ordre de 2.190 \AA en LDA

Tableau 5 : Distances et angles optimisés en méthodes LDA et NLDA pour le cluster $[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(H_2O)_2]^{2-}$:

Distances(\AA)	LDA	NLDA	Valeurs expérimentales
Re_1-Re_2	2.476	2.606	2.484
Re_1-Re_3	2.476	2.606	2.482
Re_3-Re_2	2.476	2.605	2.478
$Re-Cl_{ext}$	2.345	2.468	2.333-2.349
$Re-Cl_{ponteur}$	2.416	2.543	2.397-2.411
$Re-Cl_p$	2.520	2.652	2.473-2.521
$Re-O$	2.190	2.305	2.118-2.209

III-I-2. Structure électronique du $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ obtenue à partir des calculs en méthode de Hückel étendue :

Les calculs en méthode de Hückel étendue ont été effectués sur un modèle idéalisé où toutes les liaisons équivalentes sont affectées des mêmes distances. Les ligands Cl possèdent une seule orbitale frontière, la distance est de l'ordre de 2.416\AA pour le $\text{Re-Cl}_{\text{pon}}$, et égale respectivement à 2.345\AA , 2.520\AA pour les distances $\text{Re-Cl}_{\text{ext}}$ et Re-Cl_p . Le diagramme d'interaction moléculaire présenté au niveau de la figure 5, montre un écart énergétique de 0.161eV pour la charge expérimentale de -2 , qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants pour le compte de 47 EVM, les orbitales occupées qui sont situées juste au-dessous de la HOMO (OM 27b) sont localisées majoritairement sur le cœur métallique. Cette répartition indique une forte présence d'atomes métalliques dans ces orbitales, les différentes contributions métalliques et de ligands dans les orbitales moléculaires sont données dans le Tableau 6. Bien que nous avons six liaisons métal-métal (3 doubles liaisons), donc pour un modèle localisé nos calculs doivent vérifier la présence de six orbitales moléculaires qui ont le caractère métal-métal, et c'est le cas où on trouve à partir des OM situées entre -10.18 eV qui est la HOMO (OM 27b) et (OM_s : 28a, 28a, 26a, 25b, 25a et 24a) ont un caractère métallique prépondérant des atomes de rhénium qui varie de 32% jusqu'à 84% avec un caractère liant métal-métal et par conséquent, correspondent aux six liaisons métal-métal. Les orbitales moléculaires 27b, 26, 27a, 34, 35 ont un caractère majoritaire métal-ligand (M-L), les niveaux les plus bas correspondent aux doublets non liant localisés sur les ligands chlore et les atomes d'oxygène.

Comparativement aux contributions aux résultats obtenus pour le premier cluster, on remarque que la participation métallique qui passe de 76% métallique pour la HOMO du premier cluster à 30% pour la HOMO du deuxième, ceci s'explique par l'influence des atomes d'oxygène sur les différentes interactions. On constate que les chlore (Cl_{ext}) qui ont été substitués dans le deuxième cluster ne participent pas dans la HOMO, par contre l'oxygène participe avec 6% dans la HOMO du cluster (3). En conclusion la HOMO 27b n'a pas un caractère majoritaire, mais plutôt un caractère métal-ligand. Le diagramme de corrélation cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{OH}_2)_2]^{3-}$ obtenu par les deux méthodes EHT et DFT, montre un bon accord entre les deux résultats, en l'occurrence l'ordre des niveaux d'énergie. Par contre, on note quelques différences à savoir la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO qui passe de 0.785 eV à 0.46 eV et les positions de quelques OM, on cite par exemple. On note aussi des différences au niveau des OM vacantes qui sont beaucoup plus stables en méthode DFT qu'en méthode EHT, c'est le cas des OM 29a, 31b et 30a. Sachant que la méthode de Hückel étendue est basée sur plusieurs approximations, notre étude comparative avec la méthode DFT montre beaucoup de similitudes qualitativement et quantitativement, ce qui renforce nos résultats malgré que les bases utilisées sont différentes.

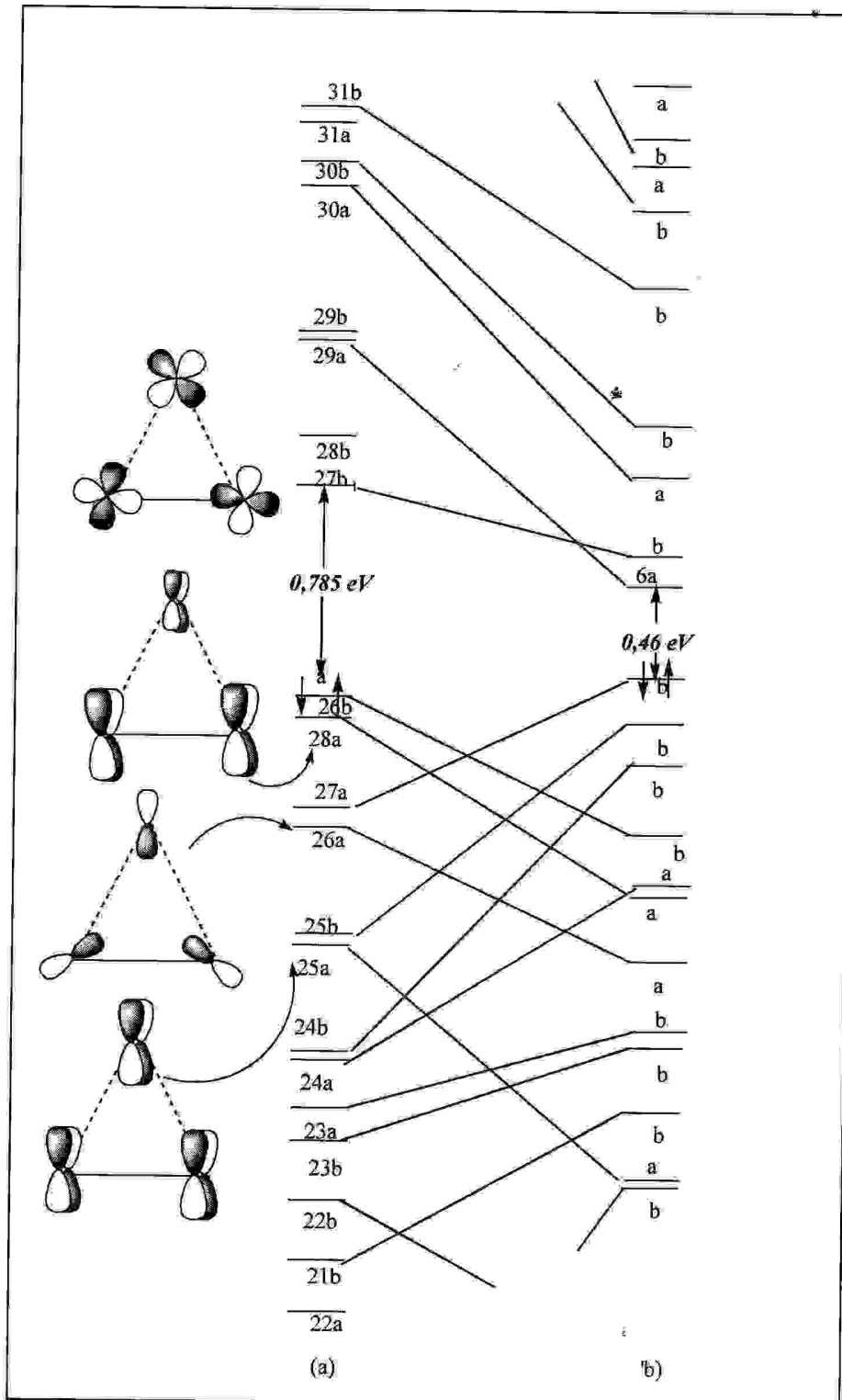


Figure 5: Diagramme de corrélation obtenu en méthodes EHT (a) ,et DFT (b) pour le composé $\{\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2\}^{1-}$ en symétrie C_2

III-I-2. Structure électronique du $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$ obtenue à partir des calculs en méthode de Hückel étendue :

Les calculs en méthode de Hückel étendue ont été effectués sur un modèle idéalisé où toutes les liaisons équivalentes sont affectées des mêmes distances. Les ligands Cl possèdent une seule orbitale frontière, la distance est de l'ordre de 2.416 Å pour le $\text{Re-Cl}_{\text{pont}}$, et égale respectivement à 2.345 Å, 2.520 Å pour les distances $\text{Re-Cl}_{\text{ext}}$ et Re-Cl_p . Le diagramme d'interaction moléculaire présenté au niveau de la figure 5, montre un écart énergétique de 0.161 eV pour la charge expérimentale de -2, qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants pour le compte de 47 EVM, les orbitales occupées qui sont situées juste au-dessous de la HOMO (OM 27b) sont localisées majoritairement sur le cœur métallique. Cette répartition indique une forte présence d'atomes métalliques dans ces orbitales, les différentes contributions métalliques et de ligands dans les orbitales moléculaires sont données dans le Tableau 6. Bien que nous avons six liaisons métal-métal (3 doubles liaisons), donc pour un modèle localisé nos calculs doivent vérifier la présence de six orbitales moléculaires qui ont le caractère métal-métal, et c'est le cas où on trouve à partir des OM situées entre -10.18 eV qui est la HOMO (OM 27b) et (OM_s : 28a, 28a, 26a, 25b, 25a et 24a) ont un caractère métallique prépondérant des atomes de rhénium qui varie de 32% jusqu'à 84% avec un caractère liant métal-métal et par conséquent, correspondent aux six liaisons métal-métal. Les orbitales moléculaires 27b, 26, 27a, 34, 35 ont un caractère majoritaire métal-ligand (M-L), les niveaux les plus bas correspondent aux doublets non liants localisés sur les ligands chlore et les atomes d'oxygène.

Comparativement aux contributions aux résultats obtenus pour le premier cluster, on remarque que la participation métallique qui passe de 76% métallique pour la HOMO du premier cluster à 30% pour la HOMO du deuxième, ceci s'explique par l'influence des atomes d'oxygène sur les différentes interactions. On constate que les chlore (Cl_{ext}) qui ont été substitués dans le deuxième cluster ne participent pas dans la HOMO, par contre les oxygènes participent avec 6% dans la HOMO du cluster (3). En conclusion la HOMO 27b n'a pas un caractère majoritaire, mais plutôt un caractère métal-ligand. Le diagramme de corrélation cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{OH}_2)_2]^{3-}$ obtenu par les deux méthodes EHT et DFT, montre un bon accord entre les deux résultats, en l'occurrence l'ordre des niveaux d'énergie. Par contre, on note quelques différences à savoir la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO qui passe de 0.785 eV à 0.46 eV et les positions de quelques OM, on cite par exemple. On note aussi des différences au niveau des OM vacantes qui sont beaucoup plus stables en méthode DFT qu'en méthode EHT, c'est le cas des OM 29a, 31b et 30a. Sachant que la méthode de Hückel étendue est basée sur plusieurs approximations, notre étude comparative avec la méthode DFT montre beaucoup de similitudes qualitativement et quantitativement, ce qui renforce nos résultats malgré que les bases utilisées sont différentes.

occupations importante après interaction. On enregistre aussi une rétro-donation assez importante des atomes métalliques vers les ligands Cl témoignée par les valeurs de -0.053 .

En supervisant les charges nettes des autre atomes non métalliques, en remarque qu'ils ont transférés des électrons aux atomes de rhénium, ces transferts sont marqués par des occupations des orbitales s qui ont perdu des électrons aux profit des atomes de rhénium. Cette perte est évaluée à 0.657 pour les ligands Cl_p , et de 0.015 pour les ligands Cl_{ext} , pour les atomes Cl_{pon} chargés négativement après un gain d'électrons par l'OA p_z (1.997), sachant que cette orbitale était occupée par un seul électron avant interaction.

III-1-1. Géométrie du cluster $[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(H_2O)_2]^{2-}$

L'optimisation de géométrie a été effectuée en symétrie C_2 , les résultats sont regroupés dans le Tableau (5) montrent que les distances Re-Re sont équivalente, et elles sont de l'ordre de 2.606 \AA en méthode NLDA et de l'ordre de 2.476 \AA en méthode LDA, tandis que pour les distances Re- Cl_{ext} , Re- Cl_p , Re- $Cl_{ponteur}$ sont évaluées respectivement en méthode NLDA par 2.468 \AA , 2.520 \AA , 2.543 \AA , et elles sont de l'ordre de 2.345 \AA , 2.520 \AA , 2.416 \AA en méthode LDA. Pour les distances Re-O elles sont de l'ordre de 2.305 \AA , en NLDA, et de l'ordre de 2.190 \AA en LDA

Tableau 5 : Distances et angles optimisés en méthodes LDA et NLDA pour le cluster

$[Re_3(\mu-Cl)_3 Cl_7(H_2O)_2]^{2-}$:

Distances(\AA)	LDA	NLDA	Valeurs expérimentales
Re ₁ -Re ₂	2.476	2.606	2.484
Re ₁ -Re ₃	2.476	2.606	2.482
Re ₃ -Re ₂	2.476	2.605	2.478
Re- Cl_{ext}	2.345	2.468	2.333-2.349
Re- $Cl_{ponteur}$	2.416	2.543	2.397-2.411
Re- Cl_p	2.520	2.652	2.473-2.521
Re-O	2.190	2.305	2.118-2.209

III-I-2. Structure électronique du $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ obtenue à partir des calculs en méthode de Hückel étendue :

Les calculs en méthode de Hückel étendue ont été effectués sur un modèle idéalisé où toutes les liaisons équivalentes sont affectées des mêmes distances. Les ligands Cl possèdent une seule orbitale frontière, la distance est de l'ordre de 2.416 Å pour le $\text{Re-Cl}_{\text{pon}}$, et égale respectivement à 2.345 Å, 2.520 Å pour les distances $\text{Re-Cl}_{\text{ext}}$ et Re-Cl_p . Le diagramme d'interaction moléculaire présenté au niveau de la figure 5, montre un écart énergétique de 0.161 eV pour la charge expérimentale de -2, qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants pour le compte de 47 EVM, les orbitales occupées qui sont situées juste au-dessous de la HOMO (OM 27b) sont localisées majoritairement sur le cœur métallique. Cette répartition indique une forte présence d'atomes métalliques dans ces orbitales, les différentes contributions métalliques et de ligands dans les orbitales moléculaires sont données dans le Tableau 6. Bien que nous avons six liaisons métal-métal (3 doubles liaisons), donc pour un modèle localisé nos calculs doivent vérifier la présence de six orbitales moléculaires qui ont le caractère métal-métal, et c'est le cas où on trouve à partir des OM situées entre -10.18 eV qui est la HOMO (OM 27b) et (OM_s : 28a, 28a, 26a, 25b, 25a et 24a) ont un caractère métallique prépondérant des atomes de rhénium qui varie de 32% jusqu'à 84% avec un caractère liant métal-métal et par conséquent, correspondent aux six liaisons métal-métal. Les orbitales moléculaires 27b, 26, 27a, 34, 35 ont un caractère majoritaire métal-ligand (M-L), les niveaux les plus bas correspondent aux doublets non liant localisés sur les ligands chlore et les atomes d'oxygène.

Comparativement aux contributions aux résultats obtenus pour le premier cluster, on remarque que la participation métallique qui passe de 76% métallique pour la HOMO du premier cluster à 30% pour la HOMO du deuxième, ceci s'explique par l'influence des atomes d'oxygène sur les différentes interactions. On constate que les chlore (Cl_{ext}) qui ont été substitués dans le deuxième cluster ne participent pas dans la HOMO, par contre les oxygènes participent avec 6% dans la HOMO du cluster (3). En conclusion la HOMO 27b n'a pas un caractère majoritaire, mais plutôt un caractère métal-ligand. Le diagramme de corrélation cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{OH}_2)_2]^{3-}$ obtenu par les deux méthodes EHT et DFT, montre un bon accord entre les deux résultats, en l'occurrence l'ordre des niveaux d'énergie. Par contre, on note quelques différences à savoir la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO qui passe de 0.785 eV à 0.46 eV et les positions de quelques OM, on cite par exemple. On note aussi des différences au niveau des OM vacantes qui sont beaucoup plus stables en méthode DFT qu'en méthode EHT, c'est le cas des OM 29a, 31b et 30a. Sachant que la méthode de Hückel étendue est basée sur plusieurs approximations, notre étude comparative avec la méthode DFT montre beaucoup de similitudes qualitativement et quantitativement, ce qui renforce nos résultats malgré que les bases utilisées sont différentes.

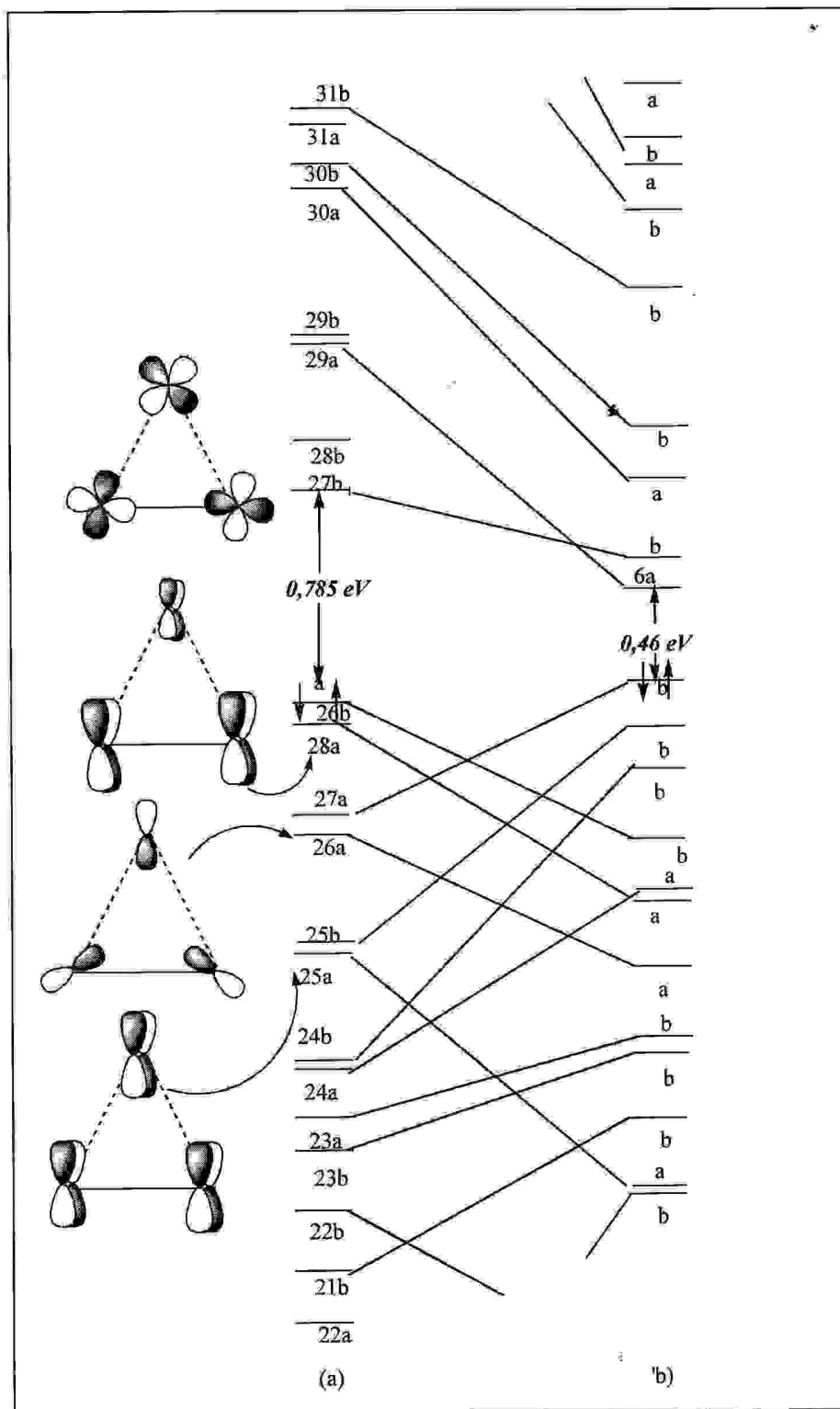


Figure 5: Diagramme de corrélation obtenu en méthodes EHT (a), et DFT (b) pour le composé $\{\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2\}^{1-}$ en symétrie C_2

Tableau 6 : Pourcentage des participations des atomes métalliques

N° d'OM	Contribution métallique(%)	Atomes	Participation des orbitales atomiques (%)								
			s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
19 (31a)	36	Re ₁					6	4			
		Re ₂				4		3	2		
		Re ₃				4		3	2		
20 (30b)	28	Re ₁									
		Re ₂			2	5		7			
		Re ₃			2	5		7			
21 (30a)	53	Re ₁					19	14			
		Re ₂					2		8		
		Re ₃					2		8		
22 (29b)	58	Re ₁									
		Re ₂			2	2	13		12		
		Re ₃			2	2	13		12		
23 (29a)	40	Re ₁									
		Re ₂	2				11	5	2		
		Re ₃	2				11	5	2		
24 (28b) LUMO	84	Re ₁								28	
		Re ₂					5	16		7	
		Re ₃					5	16		7	
25 (27b) HOMO	30	Re ₁									
		Re ₂					15				
		Re ₃					15				
26 (26b)	71	Re ₁									
		Re ₂			3					39	
		Re ₃							2	14	
27 (28a)	72	Re ₁									
		Re ₂						12			
		Re ₃						28		2	
28 (27a)	33	Re ₁									
		Re ₂				5	10	10			
		Re ₃							4		
29 (26a)	83	Re ₁									
		Re ₂						33			
		Re ₃						8		17	
30 (25b)	64	Re ₁									
		Re ₂								6	
		Re ₃						13		16	
31 (25a)	67	Re ₁									
		Re ₂							31		
		Re ₃								18	
32 (24b)	67	Re ₁									
		Re ₂					2	2		43	
		Re ₃					2	2		8	
33 (24a)	64	Re ₁									
		Re ₂					6	24		2	
		Re ₃					6	24		2	

L'orbital moléculaire 27b qui représente la HOMO du cluster (3) pour la charge de -2a une participation qui n'est pas majoritaire métallique. Lorsqu'on enlève un électron de cette orbitale (dépeuplement de cette orbitale), les populations de recouvrement métal-métal augmente, elle passe de 0.331 à 0.336 et lorsque cette orbitale est occupée par deux électrons la population de recouvrement diminue de 0.331 à 0.326. ceci nous amène à dire que cette OM est antiliante métal-métal et le cluster préfère avoir une charge de -1 qu'une charge de -2 pour une meilleure stabilité.

II-I-3. Analyse des Population de recouvrement :

Pour évaluer la force des différentes liaisons, nous avons examiné les valeurs des populations de recouvrement réparties entre les atomes. Dans le tableau suivant sont répertoriées les plus importantes valeurs de population de recouvrement :

Tableau 7 : Valeurs de population de recouvrement du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$

liaisons	Population de recouvrement
$\text{Re}_1 - \text{Re}_2$	0.331
$\text{Re}_1 - \text{Re}_3$	0.331
$\text{Re}_2 - \text{Re}_3$	0.359
$\text{Re}_1 - \text{Cl}_{\text{pon}}$	0.403
$\text{Re}_{2,3} - \text{Cl}_{\text{pon}}$	0.416 - 0.417
$\text{Re}_1 - \text{Cl}_{\text{ext}}$	0.297
$\text{Re}_{2,3} - \text{Cl}_{\text{ext}}$	0.386
$\text{Re}_1 - \text{Cl}_{\text{p}}$	0.200
$\text{Re}_{2,3} - \text{Cl}_{\text{p}}$	0.194
$\text{Re}_2 - \text{O}_1$	0.194
$\text{Re}_3 - \text{O}_2$	0.194

En supervisant les valeurs des population de recouvrement, on remarque que les valeurs correspondantes aux liaisons Re -Re sont importantes, ceci indique de fortes interaction métal-métal qui sont de l'ordre de 0.331 pour la liaison $\text{Re}_1\text{-Re}_2$, et $\text{Re}_1\text{-Re}_3$, tandis que cette valeur a augmenté entre la liaison $\text{Re}_2\text{-Re}_3$ qui est de l'ordre de 0.359 cette différence est due à la substitution de Cl par

O, cela veut dire que les ligands OH_2 exercent un effet attractif moins fort que les ligands Cl^- . Cet effet produit un raccourcissement dans les liaisons du cœur triangulaire $[\text{Re}_3]$, comparativement au cluster $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$. On constate aussi de très fortes interactions entre les atomes de rhenium, et les ligands Cl (ponteurs), et qui témoignent par les valeurs respectives des populations de recouvrement 0,402, 0,416, 0,417, pour les interactions entre les ligands Cl terminaux et les atomes métalliques sont évaluées respectivement par 0,200, 0,194, pour les liaisons Re_1-Cl_p , (Re_2-Cl_p , Re_3-Cl_p), pour les liaisons $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{ext}}$ témoignées par les valeurs respectives 0,297, 0,386. Ces différentes interactions sont illustrées par les configurations électroniques, en l'occurrence par les charges nettes des OA des atomes métalliques après interaction.

III-I-4. Analyse des charges nettes :

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre un certain transfert d'électrons, des ligands vers les OAs (s et p) des atomes métalliques, par ce que et comme on le montre au niveau du tableau 7 suivant.

Les OA s, p_x , p_y , p_z étaient vacantes, et elles acquièrent des occupations respectivement 0,393, 0,237, 0,343 et 0,240 pour l'atome Re_1 , et de 0,398, 0,247, 0,259 et 0,245 pour les deux atomes Re_2 , et Re_3 , mettant en évidence une forte interaction de ces orbitales atomiques.

En supervisant les charges nettes des autres atomes non métallique, on remarque qu'ils ont transféré des électrons aux atomes de rhénium, ces transferts sont marqués par des occupations des orbitales s qui ont perdu des électrons au profit des atomes de rhénium. Cette perte est évaluée à 0,680 pour le ligand (Cl_p lié à Re_1), et de 0,209 pour les ligands Cl_p (Cl_p lié à Re_2 , Re_3), et des occupations de 0,027, 0,285 pour les ligands Cl_{ext} , liés respectivement aux atomes Re_1 , (Re_2 , Re_3), pour les atomes Cl_{pon} chargés négativement après un gain d'électrons. On enregistre aussi, une rétro-donation très importante des atomes métalliques vers les ligands O témoignée par les valeurs de -0,599, ceci définit les fortes interactions observées au niveau des valeurs des populations de recouvrement.

IV. Conclusion

L'étude des deux clusters triangulaires (2) et (3) a permis de mettre en évidence la force des liaisons M-M. Le caractère liant M-M est principalement contenu dans les orbitales moléculaires situées aux environs de la HOMO. Les populations de recouvrement calculées qui sont de l'ordre de 0.33 confirment la présence de liaisons doubles Re-Re, parce que généralement les populations de recouvrement M-M pour les liaisons simples ne dépassent pas 0.20.¹². L'écart HOMO/LUMO n'est pas très important, ceci s'explique par la faiblesse des interactions M-L en raison de l'écart important des électronégativité du rhénium et le chlore. On note des valeurs importantes des populations de recouvrement M-L_{pon}, ce qui est en accord avec les distances optimisées. Le caractère hybride plutôt que purement d des orbitales frontières des fragments métalliques est contrôlé par l'arrangement structural des ligands (en particulier par la présence de ligands pontants s'étendant dans le plan métallique).

Le passage du cluster (2) au cluster (3) est accompagné d'une diminution des populations de recouvrement M-M aux profit des interactions M-L, en particulier les interactions M-O. Ce changement s'expliquent en mettant en évidence la différence d'énergie entre le métal et l'oxygène qui est plus petite que celle entre le métal et le chlore. Ce qui permet d'obtenir de fortes interactions M-O par rapport aux interactions M-Cl.

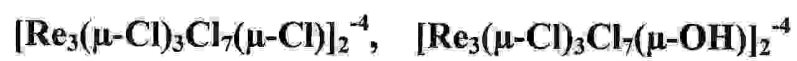
Lors du passage du cluster (2) au cluster (3), on remarque une réduction de la charge formelle du cœur métallique Re₃ qui est de -4.9 dans le cluster (2), et devient égale à -4.0 dans le cas du cluster (3). Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui mettent en jeu la perte d'un électrons lors de la réduction du cluster (2).¹³

Références

1. (a) Cotton, F. A.; Mague, J. T. *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1402-1407.
 (b) Imler, M.; Meyer, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1987**, **552**, 81-89.
2. a) Bertrand, J. A.; Cotton, F. A.; Dollase, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1349-1350.
 (b) Bertrand, J. A.; Cotton, F. A.; Dollase, W. A. *J. Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1166-1171. (c)
 Robinson, B. H.; Ferguson, J. E.; Penfold, B. R. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 116.
3. (a) Cotton, F. A.; Haas, T. *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 10-17, (b) Bursten, B. E.; Cotton, F. A.;
 Green, J. C.; Seddon, E. A.; Stanley, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 955-968. (c) Trogler,
 W. C.; Ellis, D. E.; Berkowitz, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5896-5901.
4. Mealli, C.; Proserpio, D. M. *Comments Inorg. Chem.* **1989**, 9, 37-59.
5. Cotton, F. A.; Walton, R. A. *Multiple Bonds between Metals Atoms*, 2nd ed.; Oxford
 University Press; New York, 1993 and references therein
6. Daniel Neuman, Patrina Paraskevopoulou, Nikos Psaroudakis, Konstantinos Mertis, Richard
 J. Staples, and Pericles Stavropoulos. *Inorg. Chem.* Vol. 39, No. 24, 2000.
7. a) Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1397. b) Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **1964**,
8. a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E. a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *J. Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
 b) Baerends, E. J.; et al. Amsterdam Density functional (ADF) program, version 2.0.1, Vrije
 Universiteit, Amsterdam, Netherlands, 1996.
9. Vosko, S.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem. Phys.*, **1990**, 58, 1200.
10. a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524. b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, 84,
 4524.
11. a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, 33, 8882, b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, 34,
 7406.

Chapitre Troisième

Structure électronique des deux dimères



I. Introduction :

L'oxydation de la forme réduite Re_3^{8+} donne lieu au composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$ (4). La structure de ce composé indique que les deux ligands hydroxo pontent d'une façon asymétrique les deux cœurs métalliques Re_3^{9+} , le remplacement des ponts hydroxo par des chlorures lors d'un traitement avec le Me_3SiCl produit un dimère analogue $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$ (5).

II. Description de la structure des deux dimères :

II.1- Description de la structure du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$:

La détermination de la structure¹ de ce cluster, a montré que ce composé se présente sous forme de cristaux de couleur rouge foncés, et cristallise dans le groupe d'espace monoclinique ($P2_1/n$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 16.100(2) \text{ \AA}$, $b = 19.139(4) \text{ \AA}$, $c = 18.30(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 92.03^\circ(1)$.

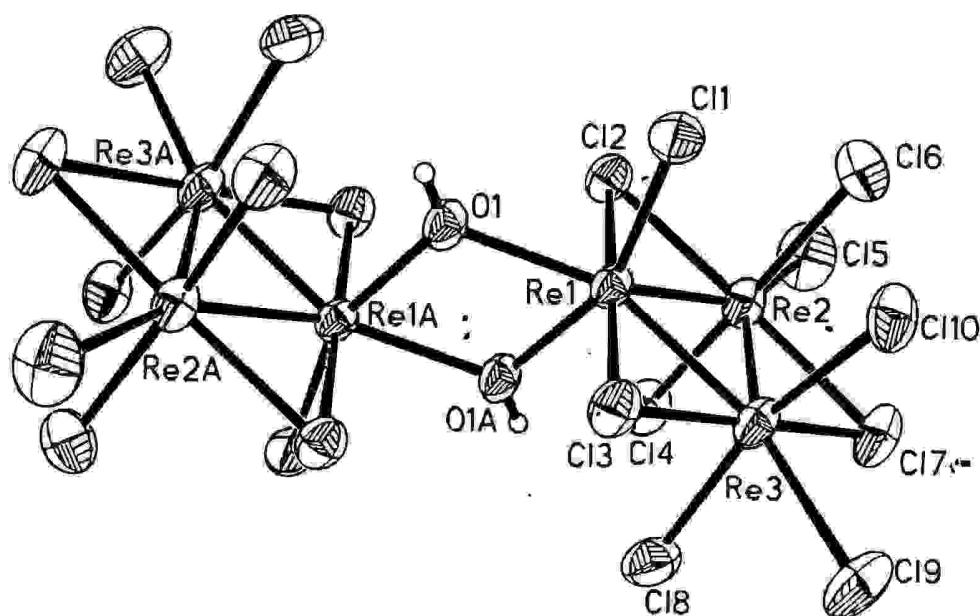


Figure 1 : Structure moléculaire du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$.

La structure moléculaire du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$ est représentée sur la figure 1 . Elle montre la présence de deux cœurs triangulaires symétrie-connexes de rhénium de stœchiométrie $\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7$, reliés par l'intermédiaire de deux groupes hydroxo, jetant un pont asymétriquement entre les emplacements des rhénium qui portent seulement un chlore terminal.. Évidemment, l'asymétrie du noyau $\text{Re}_2(\text{OH})_2$ est mise en évidence par les différence des distances $\text{Re}_1\text{-O}_{1A}$ de l'ordre de 1.995(5) Å et $\text{Re}_1\text{-O}_1$ de l'ordre de 2.219(5) Å, Re-Re 3,470 Å entre les deux fragments triangulaires, vu de la perspective de chaque unité triangulaire de contribution qui dérive du positionnement des deux groupes hydroxo dans le plan et hors du plan et dans les angles de coordination ($\text{O}_1\text{-Re}_1\text{-O}_{1A}$ de l'ordre de 69.3°). La longueur de liaison Re-Re égale à 2.454(21) Å dans chaque triangle est légèrement plus courte que celle observée dans le composé (2), et la différence est plus prononcée pour les distances de liaison Re-Re dans le composé (4) liés à l'atome du Re impliqué dans le pont inter-cluster [la distance moyenne $\text{Re}_1\text{-Re} = 2.443(2)$ Å].

La longueur moyenne $\text{Re-Cl}_{\text{ext}}$ est de 2.32(3) Å dans le composé (4) n'est pas différente que celle observée pour le composé (3), bien que la distance $\text{Re}_1\text{-Cl}_1$ elle est uniquement de l'ordre de 2.285(2) Å, soit sensiblement plus courte par comparaison à toutes les autres distances. Les distances inter-atomiques moyennes pour $\text{Re-Cl}_{\text{pon}}$ et Re-Cl_p sont respectivement de l'ordre de 2.405(5) Å et (2.506(2) Å qui sont analogues à celles observées dans les composés (2) ou (3).

II. 2- Description de la structure du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$:

L'illustration la plus contraignante de la conservation du noyau Re_3^{9+} qui dérive du composé (3) avec un excès de Me_3SiCl dans du CH_2Cl_2 pour obtenir le composé(4), de structure moléculaire $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$. Cette structure est étroitement similaire à celle observée pour (3), tandis qu'il cristallise dans le groupe d'espace triclinique, avec des paramètres de maille suivants : $a = 14.481(1)\text{Å}$, $b = 15.623(1)\text{ Å}$, $c = 18.033(1)\text{ Å}$, $\alpha = 100.28^\circ(2)$, $\beta = 108.08^\circ(2)$, $\gamma = 108.96^\circ(2)$. comportant deux cœurs triangulaires qui sont reliés entre eux par deux ponts chlorures asymétriques. La figure 2 montre la structure moléculaire du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$ [1]

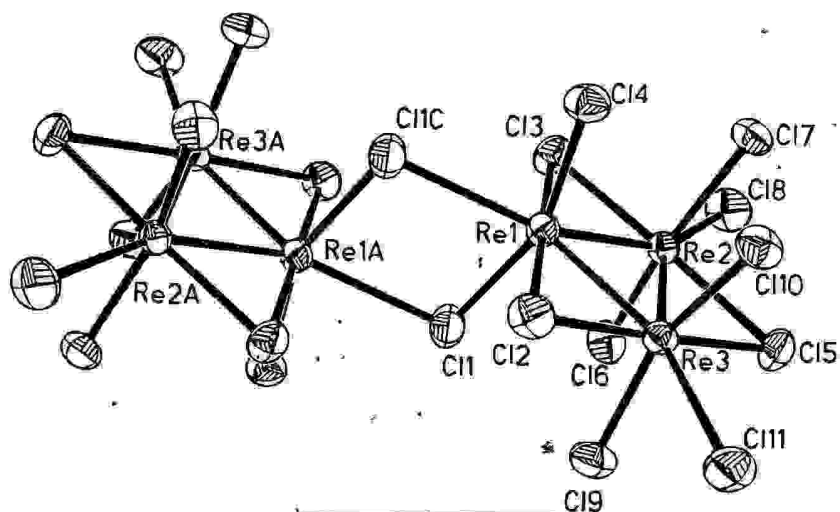


Figure 2 : Structure moléculaire du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$.

Les distances liées aux ponts d'intercluster ($\text{Re}_1\text{-Cl}_1$ 2.371(2)), $\text{Re}_1\text{-Cl}_2$ 2.6329(19), $\text{Re}_1\text{-Re}_{1A}$ 3.911(2)) sont des analogues à ceux rapportées pour $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$. D'autres paramètres métriques pour (5), en tant que par exemple Re-Re (2.46(3)) et longueurs $\text{Re-Cl}_{\text{ext}}$ (2.31(2)), sont très semblables à ceux observés pour (4), de même que les distances et les angles liés aux emplacements Re impliqués dans l'inter-cluster jetant un pont sur ($\text{Re}_1\text{-Re}$ moyen 2.443(4)), $\text{Re}_1\text{-Cl}_4$ 2.2904(19), $\text{Cl}_1\text{-Re}_1\text{-Cl}_2$ 77.31°(7) à condition qu'aucune réduction n'ait eu lieu au cours de la conversion de (4) à (5), cette transformation est la plus conformée au remplacement des ponts de hydroxo de (4) par des chlorures. Le composé (5) semble être un fragment rare de (2) contenant seulement deux de Re_3^{9+} . Apparemment, la transformation directe de (4) au $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ au moyen de Me_3SiCl n'est pas probablement due au manque de chlorures additionnels.

III-Analyse théorique des clusters $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$, et $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$.

III-1. Géométrie du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$:

L'optimisation de la géométrie de ce cluster, a montré qu'il adopte une structure triangulaire de symétrie C_{2h} , les résultats de l'optimisation regroupés dans le tableau (1) ont été obtenus en méthode LDA (Local Density Approximation)², et en méthode NLDA (Non local Density Approximation) avec des corrections de Becke³ et Perdew.⁴

L'optimisation de géométrie en symétrie C_{2h} montre que les trois liaisons Re – Re sont équivalentes, et elles sont de l'ordre de 2.424 Å en LDA, et de l'ordre de 2.551 Å en méthode NLDA, tandis que pour les distances (M-L) Re – Cl_{ext}, Re – Cl_p, Re – Cl_{pon} sont évaluées respectivement en méthode LDA par 2.325 Å, 2.500 Å, 2.339 Å, et elles sont de l'ordre de 2.447 Å, 2.630 Å, et 2.523 Å, en méthode NLDA, en ce qui concerne les distances Re – O sont évaluées par 2.098 Å en LDA, et de 2.207 Å en NLDA.

Tableau 1 : Distances et angles du cluster $[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(\mu-OH)]_2^{4-}$ de symétrie C_{2h} optimisés en méthodes LDA et NLDA.

Distances(Å)	LDA	NLDA	Valeurs expérimentales
Re ₁ -Re ₂	2.424	2.551	2.444
Re ₁ -Re ₃	2.424	2.551	2.440
Re ₂ - Re ₃	2.424	2.551	2.475
Re ₁ -Cl _{pon}	2.399	2.523	2.400 - 2.403
Re ₂ -Cl _{pon}	2.399	2.523	2.405 – 2.407
Re ₃ -Cl _{pon}	2.399	2.523	2.406 – 2.410
Re ₂ -Cl _{ext}	2.325	2.447	2.307 – 2.339
Re ₃ -Cl _{ext}	2.325	2.447	2.318 – 2.346
Re ₁ -Cl _p	2.500	2.630	2.285
Re ₂ -Cl _p	2.500	2.630	2.507
Re ₃ -Cl _p	2.500	2.630	2.504
Re ₁ -O ₁	2.098	2.207	1.995
Re ₁ -O _{1A}	2.098	2.207	2.219

III-2. Structure électronique du cluster (4) :

Les calculs en méthode de Hückel étendue⁵ ont été effectués sur un modèle idéalisé où toutes les liaisons équivalentes sont affectées de la même distance. Les ligands Cl possède

une seule orbitale frontière, la distance est de l'ordre de 2.399 Å pour le $\text{Re-Cl}_{\text{pon}}$, et égale respectivement à 2.325 Å, 2.500 Å pour les distances $\text{Re-Cl}_{\text{ext}}$ et Re-Cl_p^* , les distances Re-Re sont de l'ordre de 0.424 Å. Le diagramme d'interaction moléculaire présenté au niveau de la figure (a), montre un écart énergétique de 0.15 eV, qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants.

A partir des valeurs de pourcentage présentées sur le tableau 2, on peut dire que les interactions entre les deux cœurs triangulaires métalliques se font à travers les deux ponts Re-Cl-Re , pour la HOMO on remarque une participation métallique avoisine 50%, le reste représente la participation des ligands chlore, à l'encontre de la HOMO pour le dimère $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})]_2^{4-}$ où la participation des ligands est moins importante vu que la participation métallique est de 68%. L'importante participation des ligands dans la HOMO est témoignée par l'énergie de celle-ci qui est située à -10.028 eV montrant ainsi une forte interaction par rapport à ce qui a été observé pour le cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})]_2^{4-}$. Cette observation est confirmée par le niveau d'énergie de la HOMO du monomère $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$, située à -10.18 eV qui montre une déstabilisation témoignée par la valeur de la population de recouvrement $\text{Re}_1\text{-Re}_{13}$ de l'ordre -0.024. Ceci montre la présence des interactions antiliantes entre les deux fragments.

Tableau 2 : Pourcentage de participation métallique.

N° OM	Participation du $Re_1(Re_{1A})$	Participation du $Re_2(Re_{2A})$	Participation du $Re_3(Re_{3A})$	Contribution métallique %
45(HOMO)(22b _g)	2% (d_{xz})	16 % (d_{xz})	16% (d_{xz})	68
46(22a _u)	2% (d_{xz})	16 % (d_{xz})	16 % (d_{xz})	68
47 28a _g	9% ($d_x^2 - y^2$)	3% ($d_x^2 - y^2$)	3% ($d_x^2 - y^2$)	30
48(28b _u)	9% ($d_x^2 - y^2$)	3% ($d_x^2 - y^2$)	3% ($d_x^2 - y^2$)	30
49(21b _g)	10% (d_{xz})	2% (d_z^2) 7% (d_{xy})	2% (d_z^2) 7% (d_{xy})	56
50(21a _u)	6% (d_{xz})	2% ($d_x^2 - y^2$)(d_z^2) 4% (d_{xy})	2% ($d_x^2 - y^2$) 3% (d_z^2) 4% (d_{xy})	48
51(20b _g)	3% (d_{xz})	11%[2 ($d_x^2 - y^2$), 3 (d_z^2), 6 (d_{xy})].	11%[2 ($d_x^2 - y^2$), 3 (d_z^2), 6 (d_{xy})].	50
52(20a _u)	4% (d_{xz})	12[2 (d_z^2), 10(d_{xy})].	12%[2(d_z^2) 10(d_{xy})].	56
53(27b _u)	2% (d_{xy})	15%[(10 d_{xy}) (5 d_{xy})].	15%[(10 d_{xy}), (5 d_{xy})].	64
54(19a _u)	23% (d_{xz})	4% (d_{xy})	4% (d_{xy})	62
55(27b _g)	3% ($d_x^2 - y^2$)	15%[(9 $d_x^2 - y^2$), (6 d_z^2)].	15%[(9 $d_x^2 - y^2$), (6 d_z^2)].	66
56(19b _g)	21% (d_{xz})	5% (d_{xy})	5% (d_{xy})	62
57(26b _u)	3% ($d_x^2 - y^2$)	5% (d_{xz})	5% (d_{xz})	26%
58(26a _g)	9%[5($d_x^2 - y^2$), (4 d_{xy})].	4% (d_{xz})	4% (d_{xz})	34%
59(18a _u)	18% (d_{yz})	7%[(2 d_z^2), (5 d_{xy})].	7%[(2 d_z^2), (5 d_{xy})].	64
60(25b _u)	0%	14%[3($d_x^2 - y^2$), (9 d_z^2), (2 d_{yz})].	14%[3($d_x^2 - y^2$), (9 d_z^2), (2 d_{yz})].	56
61(25a _g)	2% (d_z^2)	16%[4 $d_x^2 - y^2$), (10 d_z^2), (2 d_{yz})].	16%[4 $d_x^2 - y^2$), (10 d_z^2), (2 d_{yz})]	68

III-3. Analyse des populations de recouvrement :

Pour évaluer la force des différentes liaisons, nous avons examiné les valeurs des populations de recouvrement réparties entre les atomes. Dans le tableau suivant sont répertoriées les plus importantes valeurs de populations de recouvrement

Tableau 3 : valeurs de populations de recouvrement du cluster (4)

liaisons	Populations de recouvrement
Re ₁ - Re _{1A}	-0.024
Re ₁ - Re ₂	0.443
Re ₁ - Re ₃	0.443
Re ₂ - Re ₃	0.233
Re ₁ - Cl pon	0.428
Re ₂ - Cl pon	0.404 - 0.406
Re ₃ - Cl pon	0.404 - 0.406
Re ₁ - Cl ₇	0.368
Re ₂ - Cl ₆	0.191
Re ₂ - Cl ₈	0.297
Re ₂ - Cl ₅	0.312
Re ₃ - Cl ₁₀	0.191
Re ₃ - Cl ₄	0.312
Re ₃ - Cl ₁₁	0.297
Re ₁ - O ₁	0.242
Re ₁ - O _{1A}	0.226

En supervisant les valeurs des populations de recouvrement, on constate que les valeurs correspondantes aux liaisons Re₁-Re₂, Re₁-Re₃ sont de l'ordre de 0.443 indiquent la présence de fortes interactions, par contre cette interaction diminue Re₂-Re₃ témoignée par la valeur de 0.233. On remarque aussi de très fortes interactions du Re et les ligands Cl ponteurs témoignées par les valeurs de 0.404, 0.406, et 0.428 les valeurs des populations de recouvrement des liaisons [Re₂-Cl₇, Re₃-Cl₁₀], [Re₂-Cl₈, Re₃-Cl₁₂], [Re₂-Cl₉, Re₃-Cl₁₁] qui varient respectivement de l'ordre de 0.191, 0.297, 0.312, mettent en évidence des interactions

fortes. entre les deux atomes Re_2 et Re_3 du cœur triangulaire et les six ligands terminaux Cl. La même chose pour la liaison Re_1-Cl_p qui témoigne d'une valeur de population de recouvrement de l'ordre de 0.368 et elle est plus importante que les précédentes, cela signifie toujours que le lien de l'atome Re avec l'oxygène fait augmenter la population de recouvrement, ainsi provoque un raccourcissement des liaisons M-M. Pour les liaisons entre Re_1-O_1 , Re_1-O_{1A} témoignées par les valeurs de population de recouvrement respectives de l'ordre de 0.242, 0.226 indiquent de fortes interactions entre Re_1 et les deux atomes d'oxygène qui font le pont entre les deux monomères. On remarque aussi de faible interaction entre l'atome Re_1 , et l'atome Re_{1A} témoignée par une valeur de population de recouvrement de l'ordre de -0.024.

Comparativement au résultats des populations de recouvrements obtenus dans le cluster dimère $[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(\mu-Cl)]_2^{-4}$, on remarque qu'il y'a une augmentations des valeurs des populations de recouvrements, et un raccourcissement entre les liaisons métalliques.

III-4. Analyse des charges nettes :

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre un certain transfert d'électrons, des ligands vers les OAs (s,p) des atomes métalliques, par ce que et comme on le montre au niveau du tableau suivant :

les OA s, p_x , p_y , p_z , étaient vacantes, et elles acquièrent des occupations de 0.380, 0.206, 0.237, 0.253, pour l'atome Re_1 , Re_{1A} , et de 0.375, 0.334, 0.227, 0.217, pour les atomes Re_2 , Re_3 , (Re_{2A} , Re_{3A}) mettant en évidence une forte interaction de ces orbitales atomique.

En supervisant les charges nettes des autres atomes non métallique, on remarque qu'ils ont transférés des électrons aux atomes de rhénium, ces transferts sont marqués par des occupations des orbitales p_x qui ont perdu des électrons au profit des atomes de rhénium. Cette perte est évaluée à 0.730 pour les ligands (Cl_7 , Cl_{10} , Cl_{19} , Cl_{22}), tandis que pour les ligands [(Cl_8 , Cl_{11}); (Cl_9 , Cl_{12}); (Cl_{20} , Cl_{24}); (Cl_{21} , Cl_{23})] ils ont un peu interagis vu que leur perte d'électrons au profit des atomes de Re est évaluées à 0.088, 0.068. Pour les atomes Cl_{pont} chargés négativement après un gain d'électrons. On enregistre aussi une rétro-donation très importante des atomes métalliques vers les ligands O témoignée par les valeurs de -0.827, ceci définit les fortes interactions observées au niveau des valeurs des populations de recouvrement.

Tableau 4 : Charges nettes des différents atomes calculées après interaction.

Atomes	Charges nettes	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
Re ₁	-0.352	0.380	0.206	0.237	0.253	1.312	0.747	0.861	1.993	1.364
Re ₂	-1.255	0.375	0.334	0.227	0.217	1.141	1.375	1.715	1.794	1.076
Re ₃	-1.255	0.375	0.334	0.227	0.217	1.141	1.375	1.715	1.794	1.076
Cl ₂	-0.029	1.845	1.984	1.579	1.621					
Cl ₃	-0.039	1.848	1.994	1.632	1.566					
Cl ₇	-0.029	1.845	1.984	1.579	1.621					
Cl ₆	0.730	1.877	1.029	1.841	1.523					
Cl ₈	0.088	1.850	1.426	1.919	1.717					
Cl ₅	0.068	1.852	1.412	1.913	1.757					
Cl ₁₀	0.730	1.877	1.029	1.841	1.523					
Cl ₁	0.068	1.852	1.412	1.913	1.757					
Cl ₉	0.088	1.850	1.426	1.919	1.717					
Re _{1A}	-0.352	0.380	0.206	0.237	0.253	1.312	0.747	0.861	1.993	1.364
Re _{2A}	-1.255	0.375	0.334	0.227	0.217	1.141	1.375	1.715	1.794	1.076
Re _{3A}	-1.255	0.375	0.334	0.227	0.217	1.141	1.375	1.715	1.794	1.076
Cl _{2A}	-0.029	1.845	1.984	1.579	1.621					
Cl _{3A}	-0.039	1.848	1.994	1.632	1.566					
Cl _{7A}	-0.029	1.845	1.984	1.579	1.621					
Cl _{6A}	0.730	1.877	1.029	1.841	1.523					
Cl _{8A}	0.068	1.852	1.412	1.913	1.757					
Cl _{5A}	0.088	1.850	1.426	1.919	1.717					
Cl _{10A}	0.730	1.877	1.029	1.841	1.523					
Cl _{1A}	0.088	1.850	1.426	1.919	1.717					
Cl _{9A}	0.068	1.852	1.412	1.913	1.757					
Cl ₂₅	-0.403	1.922	1.529	1.956	1.996					
Cl ₂₆	-0.403	1.922	1.529	1.956	1.996					
O ₁	-0.827	1.742	1.459	1.642	1.984					
O _{1A}	-0.827	1.742	1.459	1.642	1.984					
H ₁	0.418	0.582								
H ₂	0.418	0.582								

IV-1.Géométrie du cluster [Re₃(μ-Cl)₃Cl₇(μ-Cl)₂]⁻⁴ (5) :

L'optimisation de la géométrie de ce cluster, a montré qu'il adopte une structure triangulaire de symétrie C_{2h}, les résultats de l'optimisation regroupé dans le tableau (5) ont été obtenus en méthode LDA (Local Density Approximation), et en méthode NLDA (Non local Density Approximation) avec des corrections de Becke et Perdew.

Tableau 5: Distances et angles du cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})_2]^{-4}$ de symétrie C_{2h} optimisés en méthodes LDA et NLDA.

Distances(Å)	LDA	NLDA	Valeurs expérimentales
Re ₁ -Re ₂	2.424	2.551	2.439
Re ₁ -Re ₃	2.424	2.551	2.484
Re ₂ - Re ₃	2.424	2.551	2.446
Re ₁ -Cl ₂	2.399	2.523	2.397
Re ₂ -Cl ₃	2.399	2.523	2.403
Re ₃ -Cl ₇	2.399	2.523	2.405
Re ₂ -Cl ₁	2.325	2.44	2.313
Re ₃ -Cl ₆	2.325	2.447	2.306
Re ₁ -Cl ₅	2.520	2.650	2.520

IV-2. Structure électronique du cluster (5) :

Les calculs en méthode de Hückel étendue ont été effectués sur un modèle idéalisé où toutes les liaisons équivalentes sont affectées des mêmes distances. Les ligands Cl possèdent une seule orbitale frontière, la distance est de l'ordre de 2.399 Å pour le Re-Cl_{pon}, et égale respectivement à 2.305 Å, 2.510 Å pour les distances Re-Cl_{ext} et Re-Cl_p, les distances Re – Re sont de l'ordre de 0.476 Å. Le diagramme d'interaction moléculaire présenté au niveau de la figure (a), montre un écart énergétique de 0.362 eV, qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants

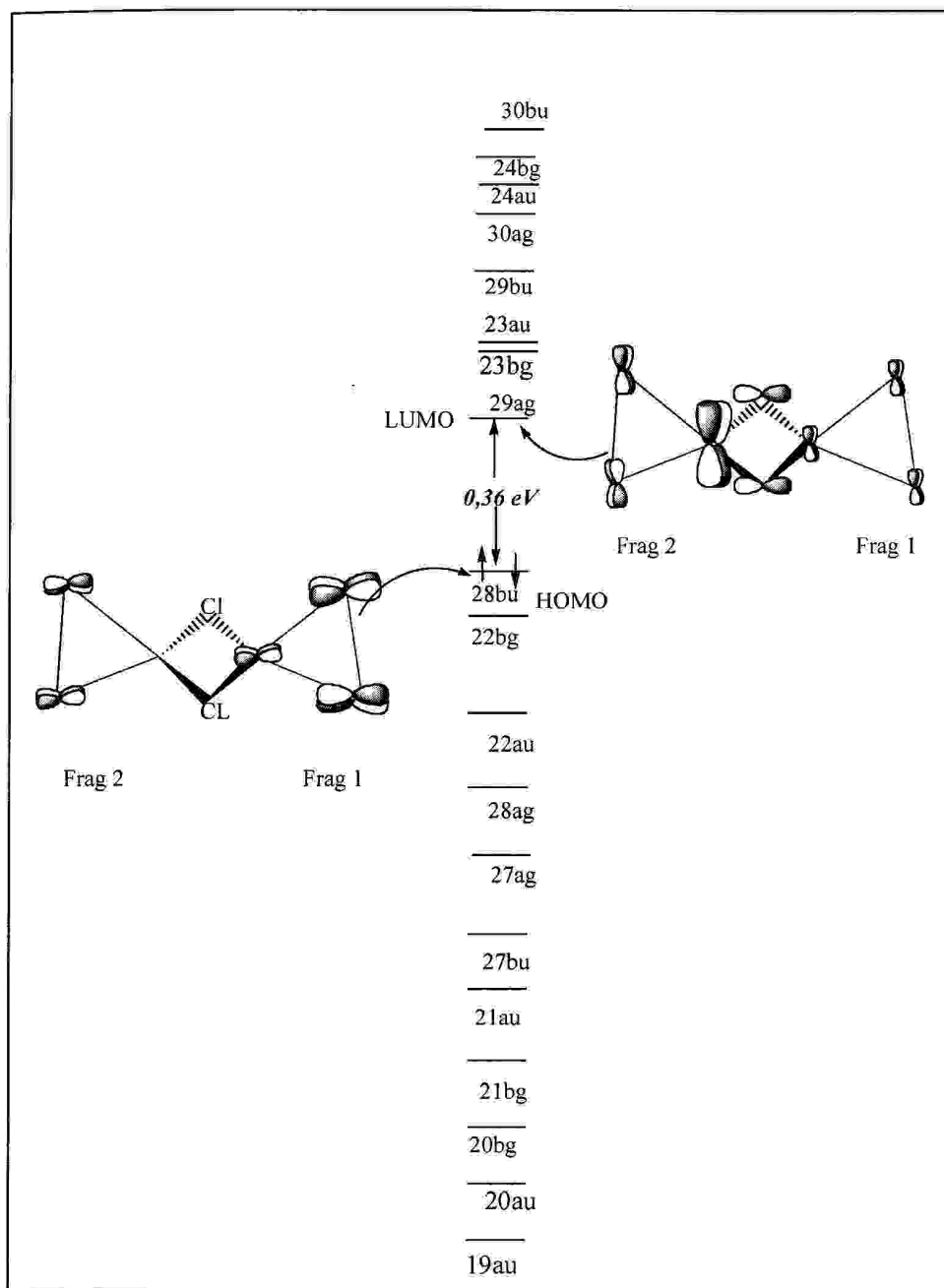


Figure 4 : Diagramme d'interaction d'orbitales moléculaires de $[\text{Re}_6\text{Cl}_{20}(\text{Cl})_2]^{4-}$ de symétrie obtenu C_{2h} sur la base de l'interaction de deux fragments $\{\text{Re}_3\text{Cl}_{10}(\text{Cl})\}^{2-}$.

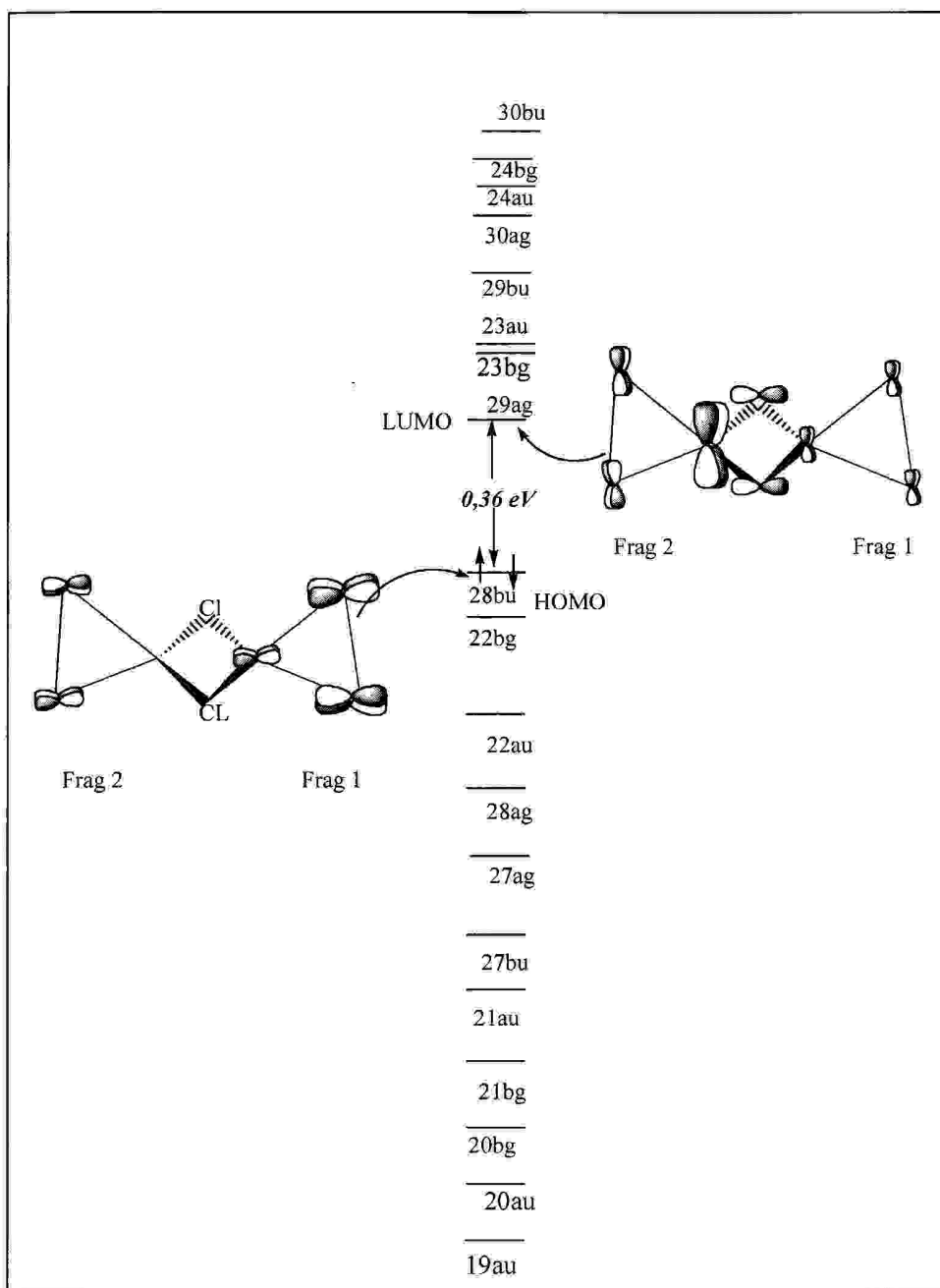


Figure 4 : Diagramme d'interaction d'orbitales moléculaires de $[\text{Re}_6\text{Cl}_{20}(\text{Cl})_2]^{4-}$ de symétrie obtenu C_{2h} sur la base de l'interaction de deux fragments $\{\text{Re}_3\text{Cl}_{10}(\text{Cl})\}^{2-}$.

Tableau 6 : Pourcentage de participation métallique.

N° OM	Participation du Re _{1,1A} (%)	Participation du Re _{2,2A} (%)	Participation duRe _{3,3A} (%)	Contribution métallique
43 HOMO (28b _u)	17 [(2p _x), (2p _y), (3d _{x²-y²), (10d_{xy})].}	4 d _{xy}	4 d _{xy}	50
44 (22b _g)	2 d _{xz}	16 d _{xz}	16 d _{xz}	68
45 (22a _u)	0	17 d _{xz}	17 d _{xz}	76
46 (28a _g)	15 d _{xy}	3 d _{xy}	3 d _{xy}	42
47 (27a _g)	11[(6 d _{xy}), (5 d _{x²-y²)].}	6[(4 d _{x²-y²), (2d_{xy})]}	6[(4 d _{x²-y²), (2d_{xy})]}	46
48 (27b _u)	(5 d _{x²-y²)}	7[(3 d _{x²-y²), (4d_{xy})]}	7[(3 d _{x²-y²), (4d_{xy})]}	33
49 (21a _u)	10 dxz	6[(2d _{xy}), (2d _{z²}), (2d _{x²-y²)].}	6[(2d _{xy}), (2d _{z²}), (2d _{x²-y²)].}	44
50 (21b _g)	9 d _{xz}	7[(2d _{xy}), (3d _{z²}), (2d _{x²-y²)].}	7[(2d _{xy}), (3d _{z²}), (2d _{x²-y²)].}	46
51 (20b _g)	7 d _{xz}	13[(2 d _{xz}), (9d _{xy}), (2d _{z²})]	13[(2 d _{xz}), (9d _{xy}), (2d _{z²})]	66
52 (20a _u)	10 d _{xz}	9[(3d _{z²}), (6d _{xy})]	9[(3d _{z²}), (6d _{xy})]	53
53 (19a _g)	10 d _{xz}	10 d _{xy}	10 d _{xy}	60
54 (19b _g)	18 d _{xz}	6 d _{xy}	6 d _{xy}	60
55 (26b _u)	2 d _{x²-y²}	14[(9 d _{xy}), (5 d _{xz})]	14[(9 d _{xy}), (5 d _{xz})]	60
56 (26a _g)	5 d _{xy}	13[(7 d _{xy}), (6 d _{xz})]	13[(7 d _{xy}), (6 d _{xz})]	62
57 (18a _u)	15[(11 d _{zy}), (4 d _{xz})]	2 d _{yz}	2 d _{yz}	48
58 (25b _u)	6[(2p _y), (4d _{x²-y²)]}	6 d _{xz}	6 d _{xz}	34
59 (25a _g)	8[(5 d _{x²-y²), (3 d_{xy})]}	7[(2p _x), (5 d _{xz})]	7[(2p _x), (5 d _{xz})]	46
60 (18b _g)	5 d _{yz}	2 d _{yz}	2 d _{yz}	18

II-3Analyse des Population de recouvrement du cluster [Re₃(μ-Cl)₃Cl₇(μ-Cl)₂]⁻⁴

L'analyse des Population de recouvrement nous permis d'évaluer la force des différentes liaisons , pour cela on doit examiner les valeurs des Population de recouvrement

réparties entre les atomes , les plus importantes valeurs sont répertoriées au niveau du tableau suivant :

Tableau 7 : Populations de recouvrement dans les différentes liaisons.

Liaisons (Å)	Valeurs des Population de recouvrement
Re ₁ – Re ₂	0.285
Re ₁ – Re ₃	0.285
Re ₂ – Re ₃	0.275
Re – Cl _{pon}	0.415 , 0.405 , 0.404
Re _{2,3} – Cl _{ext}	0.181 , 0.291 , 0.295
Re _{2,3} – Cl _p	0.291 , 0.295
Re ₁ – Cl ₄	0.375
Re ₁ – Cl ₁	0.261
Re ₁ – Cl _{1c}	0.232
Re _{1A} – Cl _{4A}	0.375
Re _{1A} – Cl ₁	0.232
Re _{1A} – Cl _{1c}	0.261
Re ₁ – Re _{1A}	-0.030

En supervisant les valeurs des populations de recouvrement, on constate que les valeurs correspondantes aux liaisons Re-Re sont variées de 0.275 à 0.285 indiquent la présence d'assez fortes interactions M-M. On remarque aussi de très fortes interactions du Re et les ligands Cl ponteurs témoignées par les valeurs de 0.415, 0.405, et 0.404 les valeurs des populations de recouvrement des liaisons Re-Cl_p, Re-Cl_{ext} qui varient respectivement de l'ordre de 0.181, 0.291, 0.295, et 0.375 pour la liaison Re-Cl_{27,28} mettent en évidence des interactions fortes. Pour les deux liaisons [Re₁ – Cl₁ , Re_{1A} – Cl₁][Re₁ – Cl_{1c}, Re_{1A} – Cl_{1c}], admises des valeurs des populations de recouvrement de l'ordre de 0.232, et 0.261 mettent en évidence de fortes interactions entre les atomes Re₁, Re_{1A} avec les ligands ponteurs Cl qui font le pont entre les deux monomères, par contre on note de faible interaction entre l'atome Re₁ et Re_{1A} témoignée par la valeur de population de recouvrement –0.030.

II-4. Analyse des charges nettes :

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre un certain transfert d'électrons, des ligands vers les OsA (s,p) des atomes métalliques, par ce que et comme on le montre au niveau du tableau suivant :

Tableau 8 : Charges nettes des différents atomes calculées après interaction.

Atomes	Charges nettes	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
Re ₁	-1.390	0.383	0.248	0.266	0.244	1.489	0.840	1.566	1.993	1.360
Re ₂	-1.549	0.379	0.348	0.234	0.230	1.157	1.377	1.913	1.815	1.095
Re ₃	-1.549	0.379	0.348	0.234	0.230	1.157	1.377	1.913	1.815	1.095
Cl ₄	-0.034	1.847	1.992	1.575	1.620					
Cl ₅	-0.042	1.847	1.998	1.639	1.558					
Cl ₆	-0.034	1.847	1.992	1.575	1.620					
Cl ₇	0.702	1.880	1.066	1.837	1.516					
Cl ₈	0.044	1.844	1.434	1.920	1.758					
Cl ₉	0.058	1.845	1.424	1.916	1.757					
Cl ₁₀	0.702	1.880	1.066	1.837	1.516					
Cl ₁₁	0.058	1.845	1.424	1.916	1.757					
Cl ₁₂	0.044	1.844	1.434	1.920	1.758					
Re _{1A}	-1.390	0.383	0.248	0.266	0.244	1.489	0.840	1.566	1.993	1.360
Re _{2A}	-1.549	0.379	0.348	0.234	0.230	1.157	1.377	1.913	1.815	1.095
Re _{3A}	-1.549	0.379	0.348	0.234	0.230	1.157	1.377	1.913	1.815	1.095
Cl ₁₆	-0.034	1.847	1.992	1.575	1.620					
Cl ₁₇	-0.042	1.847	1.998	1.639	1.558					
Cl ₁₈	-0.034	1.847	1.992	1.575	1.620					
Cl ₁₉	0.702	1.880	1.066	1.837	1.516					
Cl ₂₀	0.058	1.845	1.424	1.916	1.757					
Cl ₂₁	0.044	1.844	1.434	1.920	1.758					
Cl ₂₂	0.702	1.880	1.066	1.837	1.516					
Cl ₂₃	0.044	1.844	1.434	1.920	1.758					
Cl ₂₄	0.058	1.845	1.424	1.916	1.757					
Cl ₁	0.478	1.821	1.569	1.144	1.989					
Cl _{1c}	0.478	1.821	1.569	1.144	1.989					
Cl ₂₅	0.513	1.826	1.544	1.124	1.993					
Cl ₂₆	0.513	1.826	1.544	1.124	1.993					

Les OA s, p_x, p_y, p_z, étaient vacantes, et elles acquièrent des occupations de 0.383, 0.248, 0.266, 0.244, pour l'atome Re₁ (Re_{1A}), et de 0.379, 0.348, 0.234, 0.230 pour les atomes Re₂, Re₃, (Re_{2A}, Re_{3A}), mettant en évidence une forte interaction de ces orbitales atomique.

En supervisant les charges nettes des autres atomes non métallique, en remarque qu'ils ont transférés des électrons aux atomes de rhénium, ces transferts sont marqués par des occupations des orbitales p_x qui ont perdu des électrons aux profit des atomes de rhénium. Cette perte est évaluée à 0.702 pour les ligands (Cl₇, Cl₁₀, Cl₁₉, Cl₂₂), tandis que pour les ligands [(Cl₈, Cl₁₂, Cl₂₁, Cl₂₃); (Cl₉, Cl₁₁, Cl₂₀, Cl₂₄)] ils ont un peu interagis vu que leur perte d'électrons au profit des atomes de Re est évaluées à 0.044, 0.058. Pour les atomes Cl_{pon} chargés négativement après un gain d'électrons. On enregistre aussi pour les deux atomes

(Cl₁, Cl_{1c}) qui font le pont entre les deux monomères, ils ont transférés des électrons aux atomes de rhénium, ces transferts sont marqués par des occupations de l'ordre de 0.478 même chose pour les deux atomes (Cl₂₇, Cl₂₈) qui ont une perte d'électrons évaluées à 0.513, ceci définit les fortes interactions entre les atomes Re₁, Re_{1a} et les ligands (Cl₁, Cl_{1c}), (Cl₂₇, Cl₂₈) observées au niveau des valeurs des populations de recouvrement témoignées par les valeurs respectives 0.261, 0.232, 0.375. On remarque aussi que les deux atomes (Cl₁, Cl_{1c}) ont gagné des électrons, parce qu'ils ont une charge négative témoignée par la valeur de -0.403.

III. Conclusion

L'étude des deux clusters **(4)** et **(5)** obtenus par dimérisation de deux cœurs triangulaires a permis de mettre en évidence la force des liaisons M-M dont la population de recouvrement est aux alentours de 0.3. Le caractère liant M-M est principalement contenu dans les orbitales moléculaires situées aux environs de la HOMO. Les populations de recouvrement calculées qui sont de l'ordre de 0.33 confirment la présence de liaisons doubles Re-Re, parce que généralement les populations de recouvrement M-M pour les liaisons simples ne dépassent pas 0.20.⁶ L'écart HOMO/LUMO n'est pas très important, ceci s'explique par la faiblesse des interactions M-L en raison de l'écart important des électronégativité du rhénium et le chlore. On a constaté une déstabilisation des OM les plus haute occupées. Cette déstabilisation est provoquée par des interactions répulsives entre les atomes de rhénium liés aux ponts d'oxygène pour le cluster **(4)** et le pont de chlore pour le cluster **(5)**. note des valeurs importantes des populations de recouvrement M-L_{pon}, ce qui est en accord avec les distances optimisées. Le caractère hybride plutôt que purement d des orbitales frontières des fragments métalliques est contrôlé par l'arrangement structural des ligands (en particulier par la présence de ligands pontant s'étendant dans le plan métallique).

Le passage du cluster **(4)** au cluster **(5)** est accompagné d'une diminution des populations de recouvrement M-M aux profit des interactions M-L, en particulier les interactions M-O. Ce changement s'expliquent en mettant en évidence la différence d'énergie entre le métal et l'oxygène qui est plus petite que celle entre le métal et le chlore. Ce qui permet d'obtenir de fortes interactions M-O par rapport aux interactions M-Cl.

Lors du passage du cluster **(4)** au cluster **(5)**, on remarque une diminution de la charge formelle du cœur métallique Re₃ qui est de -5.72 dans le cluster **(4)**, et devient égale à -8.97 dans le cas du cluster **(5)**. Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui mettent en jeu le gain de trois électrons lors de la réduction du cluster dimère **(4)**.¹

Références

1. Daniel Neuman, Patrina Parasckevopoulou, Nikos Psaroudakis, Konstantinos Mertis, Richard J. Staples, and Pericles Stavropoulos. *Inorg. Chem*, Vol. 39, No. 24, 2000.
2. a) Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1397. b) Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **1964**,
3. Vosko, S.; Wilk, L; Nusair, M. *Can. J. Chem. Phys.*, **1990**, 58, 1200.
4. a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524. b) Becke, A. D. *Phys., Rev. A*. **1988**, 84, 4524.
5. a) Perdew, J. P. *Phys., Rev. B*. **1986**, 33, 8882, b) Perdew, J. P. *Phys., Rev. B*. **1986**, 34, 7406.
6. Zouchoune, B. *Thèse de doctorat d'état 2001*. Université de Constantine.

Annexes

Annexe 1
Méthode de Hückel étendue

Méthodes semi-empirique de la chimie théorique.

I-1. Introduction

La résolution des équations de la chimie quantique conduit à des calculs extrêmement

Volumineux : les calculs ab initio ne sont possibles, même avec les ordinateurs modernes, que pour les molécules moyennes, contenant peu d'atomes.

A fin de simplifier ces équations et de faciliter leur résolution, les théoriciens ont fait des approximations. Suivant le niveau d'approximation, on obtient des méthodes empiriques ou semi-empirique. Les méthodes semi-empiriques ne traitent explicitement que les électrons de valence.

Les conditions principales requises peuvent être formulées comme suit :

- 1- les méthodes semi-empiriques doivent être assez simples pour qu'on puisse les appliquer à l'aide des ordinateurs actuels au calculs de grosses molécules ;
- 2- il est parfois nécessaire de maintenir les principales interactions intramoléculaires, telles que la répulsion coulombienne des électrons, leur attraction par noyaux, etc ;
- 3- les résultats des calculs doivent être facilement interprétés et permettent de construire des modèles qualitatifs ;
- 4- les méthodes semi-empiriques compenseront par une paramétrisation adoptée certains termes négligés.
- 5- les résultats des calculs semi-empiriques doivent être invariants par rapport aux transformations orthogonales des orbitales moléculaires occupées.

I-2. Approximation σ et π méthodes électroniques π

L'approximation consiste en l'étude des systèmes π des composées insaturés. Nombre de propriétés chimiques et physiques des composés non saturés sont déterminées par les électrons dits électrons π , dont la proportion est relativement faible. Les composés à liaisons multiples se caractérisent par une réactivité élevée, une plus forte polarisabilité, un effet prononcé des substituants donneurs et accepteurs sur la structure électronique. Les spectres d'absorption des molécules conjuguées sont essentiellement dus aux électrons π , plus mobiles.

où $H^{\text{nuc}}(u)$ s'écrit en unité atomique :

$$H^{\text{nuc}}(u) = (-1/2) \Delta_u - \sum_{A=1}^N Z_A / R_{Au} \quad (4) \quad (5)$$

Avec

- (2) terme de répulsion électrostatique entre les différents électrons (terme biélectronique).
- (3) terme de répulsion électrostatique entre les noyaux.
- (4) énergie cinétique de l'électron u.
- (5) énergie potentielle d'attraction de l'électron u par les noyaux.

A cause du terme de répulsion biélectronique (2) et de la nature polycentrique du champ d'attraction noyaux-électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger (1) est impossible. De ce fait, des simplifications et des approximations s'avèrent nécessaires. La méthode de Huckel étendue, que nous utilisons, est une méthode semi-empirique basée sur les différentes approximations suivantes :

- Approximation des électrons indépendants : elle consiste à remplacer l'Hamiltonien électronique total par une somme d'Hamiltonien effectifs. La distribution spatiale de l'électron u est décrite par l'orbitale moléculaire (OM) $\Psi_i(u)$, fonction propre de l'Hamiltonien effectif monoélectronique H_U :

$$H_{(u)} \Psi_i(u) = e_i \Psi_i(u)$$

L'énergie électronique totale E du système est simplement égale à la somme des énergies monoélectroniques e des orbitales moléculaires occupées.

* Approximation L.C. A. O (linear combination of atomic orbitals) : proposée par Roothaan, elle permet d'écrire les OM Ψ_i comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques Φ_q :

$$\Psi = \sum_{q=1}^m c_{iq} \Phi_c$$

L'orbitale moléculaire est déterminée par la méthode des variations selon le théorème de Ritz, le meilleur choix possible pour la fonction Ψ_i qui dépend de plusieurs paramètres (c_{iq}) est obtenu par minimisation de l'énergie E , par rapport à chacun des paramètres c_{iq} .

Cela revient à résoudre le système d'équations séculaires :

$$\sum_{q=1}^m [H_{pq} - \epsilon_i S_{pq}] c_{iq} = 0$$

avec $p = 1, \dots, m$ et où $H_{pq} = \langle \Phi_p | H | \Phi_q \rangle$ et $S_{pq} = \langle \Phi_p | \Phi_q \rangle$

- Base de valence : les orbitales moléculaires sont exprimées à partir des orbitales de valence des atomes qui constituent la molécule. Elles sont exprimées sous forme de fonction de Slater.⁶
- Expression semi-empirique des termes H_{pp} et H_{pq} : l'élément diagonal H_{pp} est assimilé à la valeur de l'énergie de l'électron associé à l'orbitale Φ_p dans l'atome, c'est-à-dire au signe près, au potentiel d'ionisation. Les termes non-diagonaux H_{pq} sont calculés selon la formule de Wolfsberg-Helmoltz⁷:

$$H_{pq} = K S_{pq} (H_{pp} + H_{qq})/2 \quad \text{avec} \quad K = 1.75.$$

En réalité, cette formule n'est plus guère utilisée, on lui préfère la formule de Wolfsberg-Helmoltz pondérée dans laquelle K est remplacé par K' défini de la manière suivante : $K' = K + \Delta^2 + \Delta^4 (1 - K)$ avec $\Delta = (H_{pp} - H_{qq}) / (H_{pp} + H_{qq})$

Cette formule pondérée vise à diminuer le mélange orbitalaire contre-intuitif (MOC), c'est une anomalie mathématique souvent observée dans les calculs de chimie inorganique. Son résultat est que certaines orbitales de ligands, contractées et basse en énergie, se mélangent de façon antiliante avec les orbitales s et p métalliques diffuses et hautes en énergie.

Les conséquences sont un appauvrissement des populations de recouvrement métal-ligand et des occupations électroniques de Mulliken négatives pour certaines orbitales virtuelles.

Les analyses de populations électroniques se font selon la partition de Mulliken.⁹

II. Méthode de Hückel simple et ses applications

Les atomes sont décrits par des orbitales atomiques, or une molécule est une association d'atomes, par conséquent, une orbitale moléculaire est définie par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, c'est la méthode LCAO, décrite précédemment.

Si ψ est une orbitale moléculaire (OM) constituée de n orbitales atomiques (OA) ϕ_i , alors

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

où c_i est un coefficient qui traduit le taux de participation de l'orbitale ϕ_i dans l'orbitale moléculaire considérée

on prend l'exemple de la molécule de HCl, le diagramme des orbitales moléculaires montre la présence de trois orbitales moléculaires. La première est non liante localisée sur l'atome de chlore, la deuxième est liante obtenue par combinaison linéaire en phase entre l'orbitale atome 1s de l'hydrogène et l'orbitale p_z du chlore, la troisième orbitale moléculaire est antiliante, obtenue par combinaison linéaire en opposition de phase entre l'orbitale atome 1s de l'hydrogène et l'orbitale p_z , la figure 8, suivante montre ces types de combinaisons.

$$\psi_1(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [(3 p_z + \lambda(1s))]$$

$$\psi_2(\sigma^*) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [\lambda (3 p_z) - (1s)]$$

$$\text{avec } 0 < \lambda < 1$$

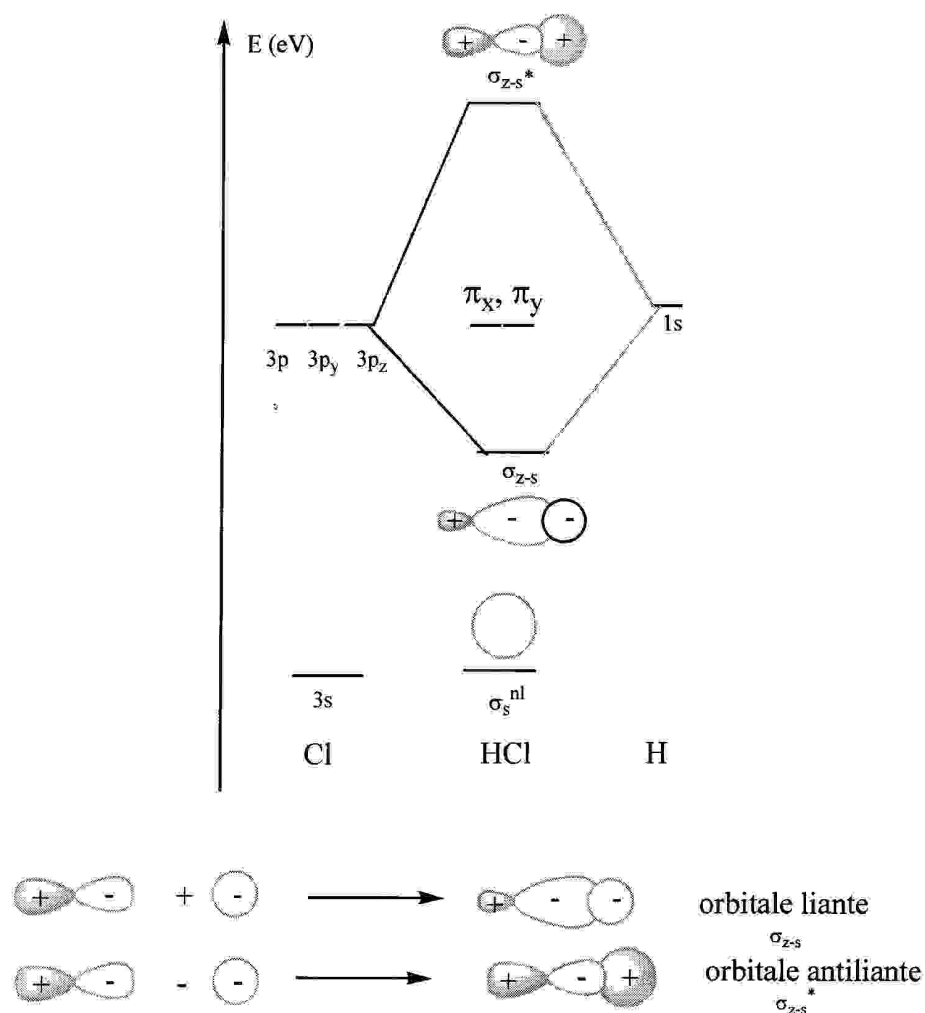
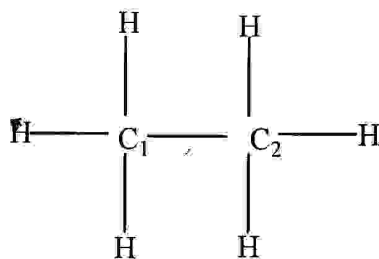


Figure 8: Diagramme des orbitales moléculaires de HCl

pour la molécule d'éthane C_2H_6



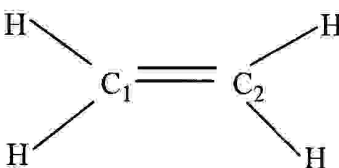
Les atomes de carbone sont hybridés sp^3 , les orbitales moléculaires correspondantes aux liaisons σ_{C-H} , sont combinaisons linéaires des orbitales atomiques $1s_H$ et sp^3_C , qui sont au nombre de six. Elles ont l'expression suivante :

$$\Psi_{C-H} = c_1(1s_H) + c_2(sp_c^3)$$

pour les orbitales moléculaires Ψ_{C-C} correspondante à la liaison C-C, est une combinaison linéaire des deux orbitales hybrides sp_c^3 , elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$\Psi_{C-C} = c_1(sp_{c1}^3) + c_2(sp_{c2}^3)$$

Les deux molécules citées précédemment, ne présentent que des liaisons σ (électrons σ). Voyons maintenant une molécule qui présente des liaisons σ (électrons σ) et des liaisons π (électrons π) au même temps. On prend l'exemple de la molécule d'éthylène C_2H_4 , qui contient des électrons σ et des électrons π et interagissent séparément.



dans cette molécule, les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Les orbitales moléculaires correspondantes aux liaisons σ_{C-H} , sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques $1s_H$ et sp_c^2 , qui sont au nombre de quatre. Elles ont l'expression suivante :

$$\Psi_{C-H} = c_1(1s_H) + c_2(sp_c^2)$$

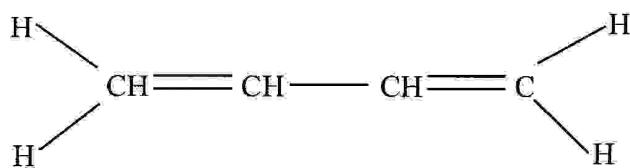
pour les orbitales moléculaires Ψ_{C-C} correspondantes aux liaisons C-C, sont de deux types. Le premier type est une combinaison linéaire des deux orbitales hybrides sp_c^2 pour former la liaison σ_{C-C} elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\Psi(\sigma_{C-C}) = c_3(sp_{c1}^2) + c_4(sp_{c2}^2)$$

Le deuxième type correspond à la liaison π , qui s'établit par un recouvrement latéral entre une orbitale atomique du premier carbone avec son homologue du deuxième carbone d'une façon perpendiculaire à l'axe de la liaison C-C.

$$\Psi(\pi_{C-C}) = c_5(sp_{c1}^2) + c_6(sp_{c2}^2)$$

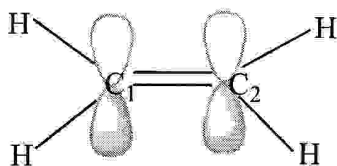
La molécule de butadiène contient 9 liaisons σ (18 électrons σ) et deux liaisons π (4 électrons π)



La méthode de Hückel simple s'intéresse uniquement aux électrons π .

III. Paramètres de la méthode des orbitales de Hückel

Soit la molécule d'éthylène qui présente un liaison p entre les deux atomes de carbone.



Si pour chaque carbone, l'électron π est localisé dans une orbitale atomique p_z d'énergie E , alors l'équation de Schrödinger s'écrit de la façon suivante :

$$H p_z = E p_z$$

Multiplions les deux termes par p_z , et faisons l'intégrale

$$\int p_z H p_z dv = \int p_z E p_z dv$$

$$\underbrace{\int p_z H p_z dv}_H = E \underbrace{\int p_z p_z dv}_1 = E \int p_z^2 dv$$

Le terme H est appelé intégrale de Coulomb, il représente l'énergie d'un électron dans l'orbitale atomique $2p$ du carbone. Cette intégrale est négative et traduit l'attraction de l'électron vers le noyau, et elle est symbolisée par H_{ii} ou α .

Donc, pour les deux orbitales p_{z1} et p_{z2} , cette intégrale est la suivante :

$$\int p_{z1} H p_{z1} dv = H_{11} = \alpha$$

$$\int p_{z2} H p_{z2} dv = H_{22} = \alpha$$

or,

$$H p_{z2} = E p_{z2}$$

on multiplie les deux termes par p_{z1} , on obtient

$$p_{z1} H p_{z2} = p_{z1} E p_{z2}$$

faisons l'intégrale des deux termes

$$\int p_{z1} H p_{z2} dv = \int p_{z1} E p_{z2} dv$$

L'énergie E est une constante

$$\int p_{z1} H p_{z2} dv = E \int p_{z1} p_{z2} dv = E \int p_{z2} p_{z1} dv$$

cette intégrale $\int p_{z2} p_{z1} dv = H_{12} = H_{21} = \beta$, est appelée intégrale d'échange ou de résonance

Déterminant séculaire

Soit l'orbitale moléculaire $\psi_k = \sum_{i=1}^n c_{ik} \phi_i$.

ψ_k c'est la k ème orbitale moléculaire qui s'écrit sous forme de combinaison linéaire des orbitales atomique ϕ_{ik} . En utilisant la méthode des variations et l'équation de Schrödinger $H \psi_k = E \psi_k$, on obtient les n équations suivantes :

$$c_{1k} (H_{11} - e_k) + \dots + c_{ik} (H_{1k} - e_k s_{1i}) + \dots + c_{nk} (H_{1n} - e_k s_{1n}) = 0$$

.

.

.

$$c_{1k} (H_{21} - e_k) + \dots + c_{ik} (H_{2k} - e_k s_{2i}) + \dots + c_{nk} (H_{2n} - e_k s_{2n}) = 0$$

.

.

.

$$c_{1k} (H_{n1} - e_k) + \dots + c_{ik} (H_{nk} - e_k s_{ni}) + \dots + c_{nk} (H_{nn} - e_k) = 0$$

On sait que :

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | H | \phi_i \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \phi_i \rangle$$

On obtient le déterminant séculaire suivant :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - es_{11} & H_{12} - es_{12} & \dots & H_{1n} - es_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{j1} - es_{j1} & H_{j2} - es_{j2} & \dots & H_{jn} - es_{jn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - es_{n1} & H_{n2} - es_{n2} & \dots & H_{nn} - es_{nn} \end{vmatrix}$$

sachant que :

$$H_{ii} = \alpha, H_{ij} = \beta$$

$$S_{ii} = 1, S_{ij} = 0$$

Le determinant se transforme en :

on divise tous les termes par β , le déterminant devient

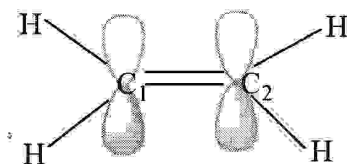
$$\begin{vmatrix} x & \dots & 1 & \dots & 1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \dots & 1 & \dots & x \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \dots & 1 & \dots & x \end{vmatrix} = 0$$

On pose $x = \frac{\alpha - e}{\beta}$, le déterminant précédent devient :

$$\begin{vmatrix} x & \dots & 1 & \dots & 1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \dots & 1 & \dots & x \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \dots & 1 & \dots & x \end{vmatrix} = 0$$

la résolution de ce déterminant nous conduit à une équation d'ordre n , pour chaque valeur de x correspond un niveau d'énergie.

Revenons au cas de la molécule d'éthylène, qui a deux centres et deux électrons π .



au système p de la molécule correspond deux orbitales moléculaires, une ψ_1 liante et la deuxième ψ_2 antiliante.

$$\psi_1 = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

$$\psi_2 = c_1' \phi_1 + c_2' \phi_2$$

alors le déterminant séculaire s'écrit :

sachant que : $s_{12} = s_{21} = 0$, $s_{11} = s_{22} = 1$, $H_{11} = H_{22} = \alpha$ et $H_{12} = H_{21} = \beta$.

Le déterminant devient

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - e & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0$$

On divise tous les termes par β , et on pose $x = \frac{\alpha - e}{\beta}$, le déterminant précédent devient

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

à partir de ce dernier déterminant, on obtient l'équation du second degré suivante :

$$x^2 - 1 = 0$$

$$(x - 1)(x + 1) = 0$$

Cette équation admet deux solutions

$$x = 1 \text{ et } x = -1$$

on remplace x par son expression $x = \frac{\alpha - e}{\beta}$, et par la suite par ses deux valeurs, on obtient

les niveaux d'énergie des deux orbitales moléculaires ψ_1 et ψ_2 .

Pour

$$x = -1, \frac{\alpha - e}{\beta} = -1, \text{ ceci implique que } e_1 = \alpha + \beta$$

$$x = 1, \frac{\alpha - e}{\beta} = 1, \text{ ceci implique que } e_2 = \alpha - \beta$$

à partir des valeurs d'énergie des deux niveaux, on trace le diagramme du système π correspondant.

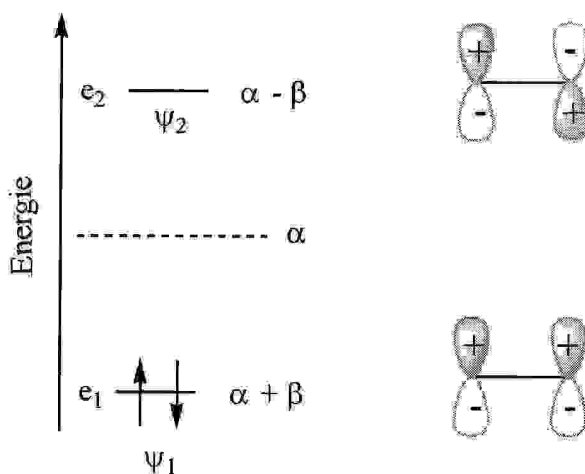


Figure 2: Diagramme moléculaire du système π de l'éthylène C_2H_4

on remarque une symétrie par rapport au niveau intermédiaire α

L'énergie totale du système est :

$$E_t = 2 \times e_1 + 0 \times e_2$$

$$E_t = 2 \times (\alpha + \beta) + 0 \times (\alpha - \beta)$$

$$E_t = 2\alpha + 2\beta$$

IV. détails des calculs

Tous les calculs ont été effectués en méthode de « Huckel Etendu »^{1a} utilisant la formule pondérée pour les H_{ij}^{8A} . Les H_{ij} et les paramètres orbitaux, listés dans le tableau -1, sont ceux utilisés dans la littérature.

Tableau 1 : paramètres atomiques utilisés en méthode de Hückel étendue

Atome	orbitale	$H_{ii}(\text{ev})$	ζ_{i1}^a	$(c1)^b$	ζ_{i2}^a	$(c2)^b$
Ref						
H	1s	-13.6	1.3			
la						
O	2s	-32.3	2.275			
Cl	3s	-26.3	2.183			
	3p	-15.2	1.733			
Re	6s	-9.36	2.398			
	6p	-5.96	2.372			
	5d	-12.66	5.343	.6660	2.785	.6972

Références

- 1- (a) Hoffman, R. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1379 (1963).
(b) Hoffman, R. *J. Chem. Phys.* **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).
- 2- Schrödinger, E. *Am. Physik*, **79**, 361 (1926).
- 3- Born, M. Oppenheimer, J. R. *Am. Physik*, **84**, 457 (1927).
- 4- Roothan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys*, **32**, 179 (1960).
- 5- Cohen-Tannoudji, C. Diu, B. Laloe, F. < Mécanique Quantique > , Hermann Ed, p 1137 (1973).
- 6- Slater, J. C. *Rev. Phys*, **32**, 57 (1930)

- 7- Wolfsberg, M. Helmholtz, L. *J. Chem. Phys.* **20**, 837, (1952).
8. Ammeter, J. H. Burgi, H. B.; Thibeault, Hoffman, R. *J. Chem. Phys Soc*, **100**, 3686 (1978).
9. (b) Whangbo, M. H; Hoffman, R. *J. Chem. Phys.* **68**, 5498, (1978).
Mulliken, R. S. . *J. Chem. Phys.* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
10. R. H. Summerville, Hoffman, R. J. *Am. Chem. Phys. Soc*, **98**, 7240 (1979).
11. L. L. Lohr, P. Pykko; *Chem. Phys.Lett* **62**, 333 (1976).
12. E. Canadell, O. Eisenstein; *Inorg. Chem.*; **22**, 2398 (1983).

Résumés

Abstract

The clusters are defined as species containing at least two metal atoms connected by direct metal-metal. The dinuclear complexes are included in the clusters chemistry.

In this work we approached a theoretical electronic structure study of organometallic the triangular clusters.

Theoretical studies of DFT and EHT methods were carried out on derivatives of rhenium chloride Re_3Cl_9 in order to optimize their geometry and understanding the origin of their stability. The treatment of Re_3Cl_9 in aqueous and organic solvents generates the possibility of the activation of the reduction of the metal core, which gives the form Re_3^{8+} . The dissolution of Re_3Cl_9 gives place to $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]$, which can be isolated like a salt from tetraphenylphosphonium. The reduction of Re_3Cl_9 leads to the formation of $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]$. The structure of this compound indicates that both H_2O ligands occupy the outside positions of the plan in a trans arrangement. The oxidation of the reduced form Re_3^{8+} gives place to made up $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$. The structure of this compound indicates that both hydroxo bridge ligands in an asymmetrical way both metal Re_3^{9+} core. The replacement of the hydroxo bridges by chlorides ligands after treatment with Me_3SiCl produces a similar dimer $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})_2]^{4-}$. The formation of this last is obtained by a strong interaction between the HOMO of the first fragment and the LUMO of the second. The optimization of the geometry of different the clusters of rhenium shows a good agreement between the experimental data and the theoretical results. Our theoretical calculations showed the presence of $\text{Re}=\text{Re}$ double bonds, and that the cohesion of these clusters is done through metal-metal and metal-ligand bonds.

ملخص

تعرف الجزئيات العنقودية بأنها أصناف مكونة من ثلاثة ذرات معدنية على الأقل ترتبط مباشرة بروابط معدنية والمعدنات ذات ذرتين معدنيتين تدخل عموماً ضمن كيمياء الجزئيات العنقودية تعززها من خلال هذه الأطروحة الى الدراسة النظرية للبنية الإلكترونية للجزئيات العنقودية للمعادن الانتقالية ذات الهندسة المثلثية .

الحسبات النظرية والتي اعتمدنا فيها على طرفتين EHT و DFT طبقت على مشتقات كلوريد الرينيوم Re_3Cl_9 بهدف التوصل الى شكل هندسي أكثر ثبات ممكن . وفهم أساسها .

معالجتها في محاليل معدنية وعضوية يحدث عملية إرجاع المثلث المعدني الذي يرجع إلى الشكل Re_3 ذرياً هذا المركب يؤدي إلى تشكل $Re_3(\mu-Cl)_3Cl_9$ الذي يمكن استخلاصه كملح التترافيل فوسفونيوم . إرجاع المركب يؤدي إلى تشكيل المعقد بحيث نضع المرتبطتين في موضع مفروق .

أكسدة الصفة المرجعة تؤدي إلى تشكيل المعقد $[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(\mu-OH)]_2$ بحيث توضع مرتبطات الهيدروكسيد في شكل اللاتناظر بالنسبة لمثلث المعدن .

عملية الاستبدال لمرتبطات الهيدروكسيد بالكلور أثناء المعالجة بمركب $MeSiCl$ يؤدي إلى تشكل المعقد الثنائي .

$[Re_3(\mu-Cl)_3Cl_7(\mu-Cl)]_2$

هذه الدراسة النظرية تتوافق إلى حد كبير مع الحسابات التجريبية ، بحيث أنها بينت وجود الرابطة الثنائية ، وبينت كذلك أن تناسق المركبات العنقودية يتم عبر الروابط معدن-معدن ومعدن-مرتبطات .

Résumé

Les clusters sont définis comme des espèces contenant au moins trois atomes métalliques liés par des liaisons métal-métal. Les complexes dinucléaires sont inclus dans la chimie des clusters.

Dans le présent travail nous avons abordé une étude théorique de la structure électronique des clusters organométallique triangulaires.

Des études théoriques en méthodes DFT et EHT ont été effectués sur des dérivés du chlorure de rhénium $\text{Re}_3^{\text{III}}\text{Cl}_9$ afin d'optimiser leur géométrie, de comprendre l'origine de leur stabilité, et de définir le mode de liaison. Le traitement de Re_3Cl_9 dans les solvants aqueux et organiques engendre la possibilité de l'activation de la réduction du cœur métallique qui donne la forme Re_3^{8+} . La dissolution de Re_3Cl_9 donne lieu au composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]$, qui peut être isolé comme un sel du tetraphenylphosphonium. La réduction de Re_3Cl_9 conduit à la formation de $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]$. La structure de ce composé indique que les deux ligands H_2O occupent des positions situées à l'extérieur du plan dans un arrangement trans. L'oxydation de la forme réduite Re_3^{8+} donne lieu au composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$. La structure de ce composé montre que les deux ligands hydroxo pontent d'une façon asymétrique les deux cœur métallique Re_3^{9+} . La substitution des ponts hydroxo par des chlorures lors d'un traitement avec le Me_3SiCl produit un dimère analogue $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})_2]^{4+}$. La formation de ce dernier est obtenue par une interaction entre la HOMO du premier fragment et la LUMO du deuxième. L'optimisation de la géométrie des différents clusters du rhénium montre un bon accord entre les données expérimentales et les résultats théoriques. Nos calculs théoriques ont montrés la présence de liaisons doubles $\text{Re}=\text{Re}$, et que la cohésion de ces clusters se fait à travers les liaisons métal-métal et métal-ligand, qui font des ponts entre les deux cœurs métalliques.

*

Résumé

Les clusters sont définis comme des espèces contenant au moins trois atomes métalliques liés par des liaisons métal-métal. Les complexes dinucléaires sont inclus dans la chimie des clusters.

Dans le présent travail nous avons abordé une étude théorique de la structure électronique des clusters organométallique triangulaires.

Des études théoriques en méthodes DFT et EHT ont été effectués sur des dérivés du chlorure de rhénium $\text{Re}_3^{\text{III}}\text{Cl}_9$ afin d'optimiser leur géométrie, de comprendre l'origine de leur stabilité, et de définir le mode de liaison. Le traitement de Re_3Cl_9 dans les solvants aqueux et organiques engendre la possibilité de l'activation de la réduction du cœur métallique qui donne la forme Re_3^{8+} . La dissolution de Re_3Cl_9 donne lieu au composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]$, qui peut être isolé comme un sel du tetraphenylphosphonium. La réduction de Re_3Cl_9 conduit à la formation de $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]$. La structure de ce composé indique que les deux ligands H_2O occupent des positions situées à l'extérieur du plan dans un arrangement trans. L'oxydation de la forme réduite Re_3^{8+} donne lieu au composé $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$. La structure de ce composé montre que les deux ligands hydroxo pontent d'une façon asymétrique les deux cœur métallique Re_3^{9+} . La substitution des ponts hydroxo par des chlorures lors d'un traitement avec le Me_3SiCl produit un dimère analogue $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_7(\mu\text{-Cl})_2]^{4+}$. La formation de ce dernier est obtenue par une interaction entre la HOMO du premier fragment et la LUMO du deuxième. L'optimisation de la géométrie des différents clusters du rhénium montre un bon accord entre les données expérimentales et les résultats théoriques. Nos calculs théoriques ont montrés la présence de liaisons doubles $\text{Re}=\text{Re}$, et que la cohésion de ces clusters se fait à travers les liaisons métal-métal et métal-ligand, qui font des ponts entre les deux cœurs métalliques.