

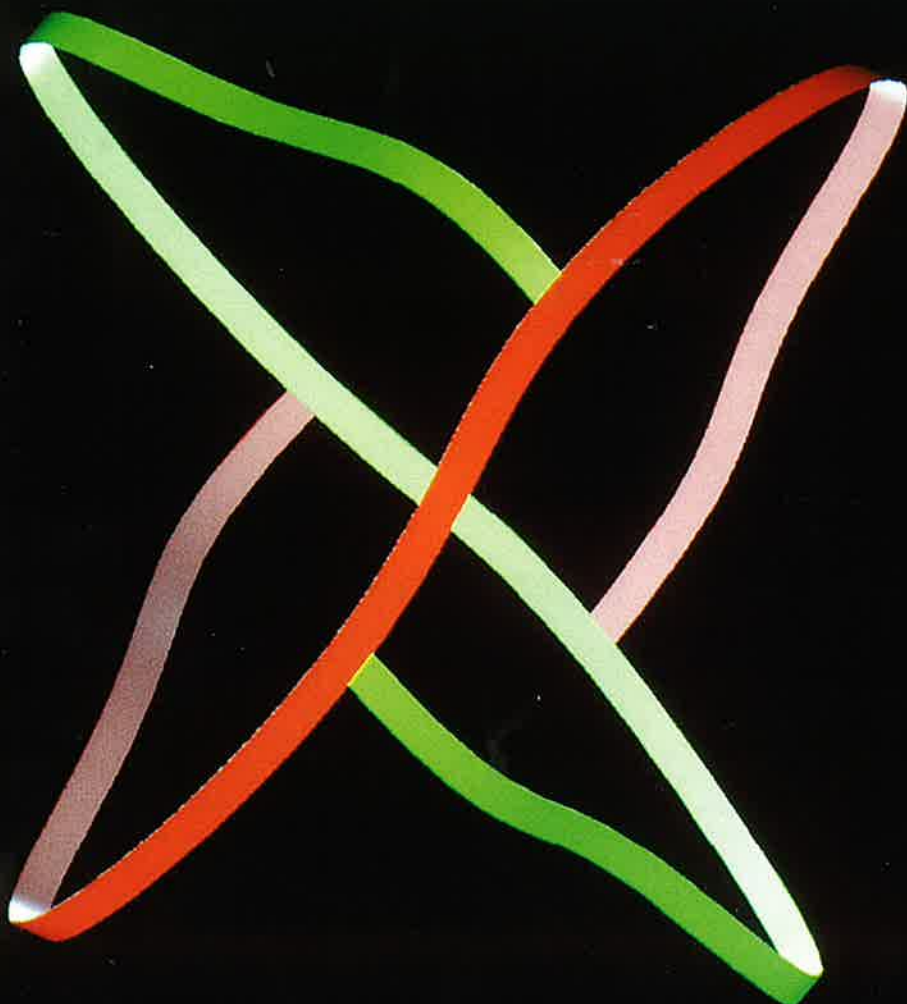
l'actualité chimique

enseignement - industrie - recherche

**Décembre
1996**

N°7

ISSN 0151 9093



- **Le dihydrogène
brisé**
- **Biologie : des
sites très actifs**
- **Catalyse : enjeux
industriels**
- **De la molécule au
matériau**

DUNOD



Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie

École d'été de Gujan-Mestras (8-14 septembre 1996)

É D I T O R I A L	■ Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie, par P. Braunstein, J.-J. Girerd, O. Kahn, M. Verdaguer, R. Guillard	3
A P P R O C H E Q U A N T I Q U E	■ La méthode Hückel étendue. Comment s'en servir à bon escient, par O. Eisenstein	5
	• Résumé : Méthodes <i>ab initio</i> appliquées à la chimie de coordination, par J.-P. Daudey	9
	■ La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination, par H. Chermette	10
	■ Table ronde : Approches théoriques, modélisation : intérêt, limites, par A. Dedieu	16
R É A C T I V I T É	■ Nouvelles synergies entre chimie du phosphore et chimie de coordination, par F. Mathey	19
	• Résumé : Polymérisation catalytique, par R. Spitz	25
	■ Hydrures, hydrogène et coordination de liaisons σ , par B. Chaudret	26
	■ Sélectivité en synthèse organique à l'aide des métaux de transition, par J.-P. Genêt	36
	• Résumé : Coordination moléculaire sur une surface métallique : structure électronique et image obtenue par microscopie à effet tunnel, par P. Sautet	41
	■ Chimie bioinorganique, par J.-C. Chottard	42
	■ La catalyse en milieu biphasique : utilisation des milieux ioniques non aqueux, par Y. Chauvin	44
	• Résumé : Chimie de coordination interfaciale, par C. Lepetit, M. Che	46
	■ La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse, par F. Lefebvre, J.-P. Candy, A. de Mallmann, V. Dufaud, G. Niccolai, C. Santini, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset	47
	■ Table ronde : Chimie bioinorganique et réactivité. Chimie bioorganique, par J.-C. Chottard, J.-J. Girerd. Électrochimie, transfert d'électron et réactivité, par A. Jutand	55
	• Résumé : Approche électrochimique de la réactivité des complexes organométalliques, par J.-N. Verpeaux	57
	■ Table ronde : Catalyses hétérogène et homogène. Les enjeux industriels, par Y. Chauvin, J.C. Védrine	58
	• Résumé : Rayonnement synchrotron et chimie de coordination, par M. Verdaguer	61
A R C H I T E C T U R E E T M A T É R I A U X	■ Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités, par O. Kahn	62
	■ Transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs : matériaux, activation et catalyse, par D. Astruc	69
	■ Les clusters en chimie, par P. Braunstein	75
	■ Analogies entre chimie des solides et chimie moléculaire. Exemple en chimie de coordination, par J.-F. Halet	86
	• Résumé : Solides organo-minéraux par sol-gel et applications en optique, par J.-P. Boilot	91
	■ Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et les nanotechnologies, par J.-P. Launay	92
	■ Table ronde : Nouvelles architectures et matériaux. La molécule dans le solide : du complexe isolé à l'aimant, par M. Verdaguer, C. Hélay, S. Ferlay, A. Sculler.	99
	• Résumé : Topologie moléculaire, anneaux et nœuds, caténanes et rotaxanes, par J.-Cl. Chambron	101
M É T H O D E S D ' É T U D E	■ Résonance magnétique multinucléaire : un outil d'analyse structurale en chimie de coordination, par R. Thouvenot	102
	■ La résonance paramagnétique électronique, par G. Blondin, Y.-M. Frapart	112
I N D E X 1 9 9 6	■	125



La structure en double hélice, l'une rouge, l'autre verte, est celle du cluster octanucléaire mixte de palladium et de manganèse de formule $[(OC)Pd(\mu-CN)Mn Cp'(CO)_2]_4$ dans lequel quatre ligands cyanure pontent deux chaînes Mn-Pd-Pd-Mn orthogonales. La symétrie S_4 de la molécule entraîne l'agencement orthogonal des hélices (voir l'article de P. Braunstein, p. 75). (J.-P. Mage, P. Verley, Centre de calcul du CNRS, Strasbourg, logiciel Catia, Photothèque du CNRS).

Index des annonceurs

36th IUPAC Congress p. 85
Gauthier-Villars II^e, IV^e couv.
Masson III^e couv.

Rédaction

Rédacteur en chef
Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint
Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination,
réalisation, mise en page
Evelyne Girard

Comité de rédaction

G. Bram (GHDSO, Orsay)
J. Buendia (Roussel Uclaf)
P. Caro (Cité des Sciences)
M. Carréga (div. Matér. polym.)
A. Chauvel (IFP)
J.-C. Depezay (com. inter. Ens.)
J.-B. Donnet (SIM et ancien
président de la SFC)
D. Duprez (div. Catalyse)
N. El Murr (div. Chim. Anal.)
J.-P. Foulon (UDP)
J.-F. Gruson (IFP)
J.-P. Guetté (CNAM)
B. Jacquet (SFC)
C. Jeanmart (SFC)
J.-M. Lefour (Polytechnique)
J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)
P. Millié (div. Chimie physique)
Th. Ortega (clubs de jeunes)
R. Ouliac (Rhône-Poulenc)
G. Ourisson (ULP, Strasbourg)
A. Picot (Prévention des risques
chimiques, Gif-sur-Yvette)
M. Quarton (div. Chim. solide)
E. Samuel (div. Chim. coord.)
G. Schorsch (Rhône-Poulenc)
J.-N. Verpeaux (div. Chimie
organique)

Publication analysée ou indexée par
Chemical abstracts
la base de données PASCAL.

Édition

DUNOD Gauthier-Villars
SPES - Service des Périodiques
5, rue Laromiguière
75005 Paris
Tél. : 01 40 46 62 84
Fax : 01 40 46.62 21

Coordination éditoriale
et fabrication
J.-F. Timmel

Maquette
Andréas Streiff

Imprimerie
AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093
Commission n° 75.884

Publicité
Groupe Media Communication
23bis bd de la Varenne
94100 St Maur-des-Fossés
Tél. : (33-1) 41.81.01.12
Fax : (33-1) 41.81.01.50

Abonnements
SPES
BP 22
41354 Vineuil Cedex
Tél. : (33-1) 54 50 46 12
Fax : (33-1) 54 50 46 11

Prix de vente au numéro : 200 FF

La revue *Actualité Chimique* publiée sous la marque DUNOD est une publication de La SPES, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 253 000 F, Siège social, 120 bd St Germain, Paris, P.D.G. : C. Binnendyk. Actionnaire : CEP Communication (99,68 % des parts). **Directeur de la publication** : C. Binnendyk.



L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de
Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. : 01.40 46 71 60
Fax : 01 40 46 71 61

E.mail : sfc@idf.ext.jussieu.fr

éditée par Dunod.

Tarifs

L'Actualité Chimique
(7 numéros par an)
1996

Particuliers/Institutions

France	1050 FF
Export	1260 FF

Etudiants*

France	420 FF
Export	630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel
pour tous renseignements
contacter la SFC

© DUNOD, 1996

Tous droits réservés
Dépôt légal : décembre 1996

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Ce numéro de *L'Actualité chimique* résume le contenu et les débats d'une Ecole thématique organisée du 8 au 14 septembre 1996 à Gujan-Mestras par la formation permanente et par le département des Sciences chimiques du CNRS, avec le soutien de la Société Française de Chimie, sur le thème « Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie ». L'Ecole avait pour objectif de faire le point sur les développements de la chimie de coordination depuis les deux Ecoles de Solignac (1974 et 1976) qui ont largement contribué au développement de cette discipline en France. Depuis lors, la chimie de coordination a beaucoup progressé, dans ses fondements et dans ses applications. C'est vrai aussi bien du cœur de la discipline, entendue initialement comme chimie moléculaire des éléments de transition puis étendue aux éléments des groupes principaux, aux lanthanides et aux actinides, que de ses rapports avec les disciplines voisines : synthèse organique par la voie organométallique, catalyses homogène et hétérogène, chimie bioinorganique et biologie, chimie du solide et matériaux. Ces progrès se sont naturellement accompagnés d'un mouvement de spécialisation des équipes et une vue d'ensemble de ce domaine foisonnant et de ses grands objectifs est plus difficile

à acquérir que dans les années qui ont suivi Solignac.

Un triple souci a donc présidé à la préparation et au déroulement de l'Ecole : (i) faire le point sur ce qui se fait de plus innovant, en France et dans le monde, en chimie de coordination et aux frontières ; (ii) définir les points de

Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie

blocage conceptuels, expérimentaux ou analytiques et les objectifs disciplinaires ou interdisciplinaires à court et à moyen terme ; (iii) former les jeunes chercheurs qui prennent aujourd'hui le relais des participants des Ecoles d'il y a vingt ans... et leur donner la parole.

L'idée est née au sein de la division Chimie de coordination de la Société Française de Chimie où l'accueil très positif des directeurs des laboratoires concernés par les thématiques de la chimie de coordination a permis de faire valoir l'intérêt d'une réflexion collective, liée à une action de formation vers les jeunes chercheurs et enseignants-chercheurs. Elle a été débattue avec les responsables des divisions Chimie organique, Catalyse et Chimie du solide de la SFC. De nombreux scientifiques ont été consultés, notamment au sein des commissions concernées du Comité national de la recherche scientifique. De

fait, toute la communauté scientifique concernée a participé à la préparation et au déroulement de l'Ecole, tant pour ce qui est des participants (60) que des intervenants (25).

On trouvera dans ce numéro un reflet des travaux : exposés scientifiques d'un haut niveau mais accessibles à un public cultivé, portant sur des sujets d'intérêt général et sur quelques techniques d'étude ; compte rendus de tables rondes... *L'Actualité Chimique* nous est apparue comme un excellent vecteur pour assurer une diffusion plus large de ces informations, au-delà des seuls participants à l'Ecole d'Eté, et pour permettre à l'écrit de remplir son rôle. Ses lecteurs suivent avec intérêt les efforts de la Société Française de Chimie pour soutenir les initiatives scientifiques de ses divisions et pour favoriser les rapprochements interdisciplinaires. Avec ce numéro, nous leur proposons de juger par eux-mêmes combien et comment l'Ecole a participé de ce mouvement, après les journées interdivisions de SFC 94 à Lyon et en prélude à celles de SFC 97 à Bordeaux.

Nous ne saurions terminer sans remercier tous les intervenants - auteurs de ce volume -, tous les participants de l'Ecole - qui ont animé discussions et débats - et ceux qui ont rendu cette rencontre possible et permis l'édition des travaux : le CNRS et la Société Française de Chimie.

A Paris, le 1^{er} octobre 1996

Pierre Braunstein, Jean-Jacques Girerd, Olivier Kahn, Michel Verdaguer
Organisateurs de l'Ecole

Roger Guilard
Président de la division Chimie de coordination de la SFC

Bulletin de commande

Ce numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC et clubs de jeunes : 50 F
non-membres de la SFC : 100 F

NOM : Prénom :

Adhérent à la SFC : oui non

Adresse d'expédition :

Code postal : Ville :

Nombre d'exemplaires souhaités :

Mode de paiement (à joindre) :

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> chèque postal (à joindre) | } <input type="checkbox"/> je désire recevoir une facture |
| <input type="checkbox"/> chèque bancaire (à joindre) | |
| <input type="checkbox"/> bon de commande (à joindre) | |

Bulletin à reproduire et à adresser (accompagné du règlement ou d'un bon de commande) à :
SFC, 250 rue Saint Jacques, 75005 Paris

La méthode Hückel étendue. Comment s'en servir à bon escient

Odile Eisenstein* *directeur de recherche*

The extended Hückel method : how to use it properly

Despite some important weaknesses, the extended Hückel method has been useful for analyzing structure and bonding in organic, inorganic and solid state systems and for establishing a dialogue with experimentalists. We have selected a few examples in the field of transition metal containing species to illustrate the success and failures of the method. We have also stressed some of the most common failures of the extended Hückel method.

*Méthode Hückel étendue, complexes des métaux de transition, analyse orbitale, méthodes semi-empiriques.
Extended Hückel method, transition metal complexes, molecular orbital analysis, semi-empirical methods.*

Les méthodes semi-empiriques ont eu un très grand rôle à jouer pour la compréhension des liaisons dans des systèmes chimiques de toute nature. Beaucoup moins chères que les méthodes *ab initio*, elles ont été dès le début capables de répondre à la demande des expérimentateurs pour des systèmes de taille importante (plus de 10 atomes lourds). Le développement des ordinateurs et des programmes de chimie quantique les rendent désormais moins intéressantes en raison de leur plus faible fiabilité et on peut se demander s'il y a encore lieu de les utiliser.

Dans le domaine de la chimie organique, il n'y a pas de doute que ces méthodes ont essentiellement disparu du paysage de la recherche. Pour des systèmes moléculaires comprenant 20 à 30 atomes lourds, il est possible de faire des études par les méthodes les plus élaborées de la chimie quantique. Pour les très gros systèmes comme les protéines ou les macromolécules, ces calculs ne sont pas envisageables et des calculs de type champ de forces (connues sous le nom de dynamique moléculaire) sont couramment utilisés.

En chimie organométallique et inorganique où le métal de transition joue un rôle central, la situation est plus ouverte. Les méthodes *ab initio* sont encore difficiles d'emploi et on ne compte pas le nombre de systèmes comportant des métaux de

transition qui défient les théoriciens. Les problèmes rencontrés dans ce domaine ont été présentés par J.-P. Daudey. Les méthodes semi-empiriques semblaient donc particulièrement attirantes, d'autant plus que les systèmes intéressants en chimie sont souvent gros ou même très gros. Un métal de transition est en effet entouré de nombreux ligands, chacun de ces ligands pouvant être un système polyatomique complexe. Dans les systèmes polymétalliques, les problèmes de taille deviennent rédhibitoires.

Les méthodes semi-empiriques avaient donc une place à prendre mais là aussi la situation s'est révélée délicate. Il faut noter également la récente montée en puissance des méthodes de la fonctionnelle de densité qui allient faible temps de calcul et fiabilité numérique (exposé de H. Chermette). Elles vont probablement faire reculer les limites des possibilités de calcul des systèmes de très grosses tailles de façon significative.

Les méthodes semi-empiriques peuvent être divisées en deux classes. Dans l'une d'elles on ne trouve que la méthode Hückel étendue (EHT) [1]. Dans l'autre se trouvent un grand nombre de méthodes connues sous différents acronymes (CNDO, PNDO, PRRDO, INDO, MNDO, MINDO) [2]. Elles cherchent à reproduire des faits expérimentaux ou des calculs *ab initio* à l'aide d'un certain paramétrage des interactions biélectroniques. Elles ont eu un rôle important à jouer en chimie organique entre les années soixante et soixante-dix. Elles trouvent encore quelques rares utilisateurs pour de très gros systèmes inorganiques ou organométalliques mais elles perdent beaucoup de terrain devant l'apparition des méthodes de la fonctionnelle de densité (DFT). La philosophie actuelle de certains théoriciens est donc d'utiliser des méthodes sophistiquées (*ab initio*, DFT) pour les études quantitatives et de rechercher à l'aide de la méthode la plus simple l'interpréta-

* LSDSMS (UMR 5636), CC 14. Université de Montpellier II, 4, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.33.06. Fax : 04. 67. 14. 48. 39. E. mail : eisenst@lsd.univ-montp2.fr

tion orbitale de leur résultats. Lorsque la méthode Hückel étendue et les méthodes quantitatives indiquent des tendances analogues, une interprétation orbitale est possible. S'il n'y a pas accord, il est nécessaire de rechercher l'interprétation dans des effets biélectroniques.

La méthode Hückel étendue. Principes de base

Cette méthode analogue dans son esprit à la méthode Hückel est la plus élémentaire de toutes les méthodes quantiques. Elle ne prétend pas reproduire des propriétés quantitatives du système chimique. L'hamiltonien n'est pas explicitement introduit, les répulsions internucléaires ou interélectroniques n'existent pas. La détermination des formes et des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires est basée sur une résolution d'équations séculaires dans laquelle les potentiels d'ionisation des orbitales de valence, les volumes des orbitales (orbitales de Slater de type $e^{-\zeta r}$) et la géométrie de l'espèce, par l'intermédiaire des recouvrements entre orbitales atomiques, jouent un rôle central. Pratiquement tous les livres de chimie quantique donnent un exposé de cette méthode et nous proposons au lecteur de s'y reporter [3]. Il est cependant utile de montrer le principe très simple qui régit l'interaction entre deux orbitales, que ces orbitales soient atomiques ou elles-mêmes délocalisées sur des fragments chimiques. Ces principes décrits ci-dessous sont représentés sur la *figure 1*.

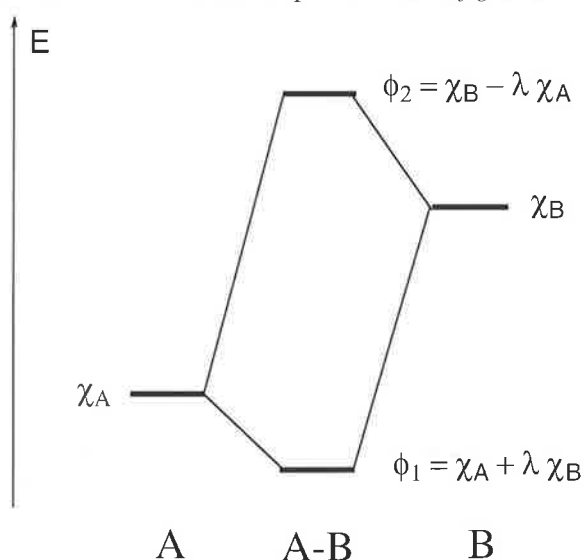


Figure 1 - Schéma d'interaction de deux orbitales χ_A et χ_B appartenant aux fragments A et B.

Deux orbitales, χ_A et χ_B , localisées sur les entités A et B respectivement, se combinent pour former une combinaison liante ϕ_1 plus basse en énergie que la plus basse des deux orbitales de départ et une combinaison antiliante ϕ_2 plus haute en énergie que la plus haute des deux orbitales de départ. La stabilisation de la plus basse et la déstabilisation de la plus haute sont proportionnelles à S^2 (S étant l'intégrale de recouvrement entre χ_A et χ_B) et inversement proportionnelles à la différence d'énergie entre les deux orbitales interagissantes. On voit donc que deux orbitales n'interagissent que si elles se recouvrent et que si elles sont proches en énergie. Il en ressort que des orbi-

tales de symétrie différente dans le groupe ponctuel de la molécule n'interagiront pas et que des orbitales très contractées donneront lieu à de très faibles recouvrements et à de très faibles interactions. Par ailleurs, seules les orbitales proches en énergie vont être impliquées. Cette méthode fait donc jouer un rôle prépondérant aux orbitales de valence et aux premières orbitales vacantes des atomes ($2p$ du lithium, $(n+1)s$ et $(n+1)p$ pour un métal de transition de couche nd par exemple).

Un point supplémentaire important de cette méthode est que la stabilisation de l'orbitale liante est inférieure à la déstabilisation de l'orbitale antiliante. Ceci n'apparaît pas dans la méthode Hückel simple car on peut montrer qu'il est nécessaire d'introduire explicitement les recouvrements dans la résolution des équations séculaires pour obtenir ce résultat. Cette dissymétrie dans la stabilisation et la déstabilisation entraîne qu'une interaction à deux électrons (χ_A pleine et χ_B vide) est stabilisante par rapport au système où A et B ne sont pas liés et qu'une interaction à 4 électrons (χ_A et χ_B pleines) est déstabilisante. Une interaction à deux électrons conduit à l'établissement d'une liaison entre A et B alors qu'une interaction à 4 électrons ne permet pas la liaison. Le cas à 3 électrons reste incertain. L'interaction ne peut être que faible et la méthode Hückel étendue n'est pas apte à traiter ces situations. Par ailleurs on voit immédiatement que la méthode est essentiellement inadaptée pour l'étude d'un problème associé au spin des électrons puisque les électrons ne sont pas explicitement pris en compte dans le calcul des énergies des orbitales moléculaires.

Ces interactions conduisent à des transferts électroniques entre A et B. Supposons que A possède des électrons et que B soit vide. Après interactions, seule l'orbitale liante, $\chi_A + \lambda\chi_B$, est occupée. Puisque cette orbitale principalement sur A est délocalisée sur B, l'interaction entre ces deux systèmes conduit nécessairement à un transfert d'électrons de A vers B. Ce transfert est d'autant plus important que la délocalisation est plus forte c'est à dire que l'interaction entre les partenaires est plus grande. Le transfert d'électron est aussi proportionnel au recouvrement S et inversement proportionnel à la différence d'énergie entre A et B. Ces résultats révèlent immédiatement l'interaction essentielle qui existe entre une base de Lewis et un acide de Lewis. C'est une interaction qui crée une liaison entre la base et l'acide et qui transfère des électrons de la base vers l'acide. Une interaction à 4 électrons ne conduit à aucun transfert d'électrons : deux bases de Lewis n'ont pas tendance à se lier. Ce diagramme permet donc de retrouver, en utilisant une terminologie orbitale qui peut s'appuyer sur un calcul, les principes simples de la liaison chimique.

Les limites de la méthode

Dans ce type de calcul, les approximations sont très importantes en raison du manque total d'interaction entre les électrons. Cela empêche a priori toute optimisation d'une structure géométrique. Des valeurs absurdes peuvent être obtenues. En effet puisque l'interaction est d'autant plus importante que le recouvrement est plus grand, il suffit d'augmenter le recouvrement pour stabiliser le système. Pour deux orbitales quelconques de même symétrie, le recouvrement maximal ($S = 1$)

est obtenu lorsque les deux noyaux sont confondus ! La méthode Hückel étendue prédit donc la fusion froide. Une valeur non nulle est en générale obtenue pour la plupart des systèmes chimiques puisque les répulsions à 4 électrons entre orbitales occupées de même symétrie jouent un peu le rôle de la répulsion entre les électrons. Il serait donc sage de ne pas chercher à utiliser cette méthode pour l'étude d'un processus chimique impliquant des ruptures de liaisons. R. Hoffmann a cependant étudié, à l'aide de cette méthode, des réactions chimiques impliquant des ruptures de liaisons. Dans ce cas c'est l'intuition et le bon sens chimique qui devraient permettre d'empêcher la surinterprétation des résultats. Ainsi l'étude de l'élimination réductrice dans la série Ni, Pd, Pt est un modèle de ce qu'il est possible de comprendre avec la méthode Hückel étendue pour des processus impliquant plusieurs ruptures et formations de liaisons [4].

En dépit de ses défauts qui paraissent rédhibitoires la méthode Hückel étendue a été utilisée avec un très grand succès par l'école de R. Hoffmann pour des études de systèmes organiques, organométalliques et périodiques. Elle est bien sûr à l'origine des règles de Woodward et Hoffmann [5]. Elle a servi à jeter les bases de l'analogie isolobale qui établit un pont entre groupes fonctionnels organiques et inorganiques [6]. Dans sa version adaptée aux systèmes infinis périodiques à 1, 2 ou 3 dimensions elle a très récemment rencontré de très nombreux succès pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux [7].

En fait ses défauts ne sont pas aussi importants pour tous les problèmes rencontrés dans une étude théorique. Pour des études impliquant des variations de distances, elle peut être considérée comme très mauvaise ou au mieux médiocre. Pour des problèmes d'angles de liaisons, les résultats seront de moyens à bons. Quand il s'agit d'orientation dans l'espace (problèmes conformationnels), ses succès sont importants et on peut qualifier la méthode de bonne à très bonne.

L'un des secrets d'une bonne utilisation de la méthode est d'éviter de se limiter à l'étude d'un seul composé car l'étude d'une série est souvent plus gratifiante. Ainsi la méthode prédit une structure linéaire pour H_2O et une structure plus coudée mais encore loin d'un angle H-S-H de 90° pour H_2S (la valeur calculée de l'angle H-S-H dépend des paramètres choisis pour le soufre). La comparaison des angles HXH dans ces systèmes est donc correcte. Il en est de même de NH_3 qui est trouvé plan et de PH_3 qui est pyramidal mais avec un angle H-P-H beaucoup plus grand que la valeur expérimentale 90° . La méthode donne donc une géométrie erronée pour chacune des molécules mais reproduit correctement la plus grande tendance au pliage et à la pyramidalisation pour les atomes lourds des groupes 16 et 15.

On trouve l'origine de ces mauvaises estimations des angles en examinant le diagramme bien connu de Walsh qui corrèle les orbitales de H-X-H dans une forme linéaire et coudée [3, 8]. Cependant la comparaison entre éléments de la première et seconde ligne du tableau périodique est correctement traduite à l'aide des paramètres utilisés pour décrire les atomes dans le calcul (essentiellement les potentiels d'ionisation des atomes et l'expansion spatiale des orbitales atomiques). En fait c'est dans cet aspect que réside la force de la méthode. La méthode prend en compte la nature des atomes par l'intermédiaire des potentiels d'ionisation et calcule correctement les recouvrements à partir de la géométrie. La méthode va donc suivre de

très près le raisonnement du chimiste qui utilise depuis longtemps la topologie des molécules (système σ , π , δ etc.) et l'électronégativité reliée au potentiel d'ionisation pour interpréter les résultats. La méthode Hückel étendue permet d'apporter un aspect semi-quantitatif à ces raisonnements simples et fournit de plus un langage commun aux expérimentateurs et théoriciens.

Quelques exemples en chimie de coordination

Nous allons illustrer par quelques exemples pris en chimie inorganique l'esprit d'une utilisation adéquate.

Les complexes de l'hydrogène moléculaire font l'objet d'un exposé (B. Chaudret) et peuvent fournir un excellent exemple de ce qu'il est possible de faire et de ne pas faire avec la méthode Hückel étendue (EHT).

La plupart des complexes de l'hydrogène moléculaire sont des complexes hexacoordonnés de métaux ayant 6 électrons dans les couches d (Fe(II), ...). L'un des aspects intéressants de ces complexes est que le complexe de l'hydrogène moléculaire (distance H-H $\leq 1,1 \text{ \AA}$) peut être transformé en complexe dihydrure par des changements faibles sur les ligands ou par modification de la nature du métal. En particulier dans la série des métaux du groupe 8, descendre la colonne du tableau périodique se traduit par une préférence pour le dihydrure. Ce résultat est bien compris en terme de métal plus ou moins réducteur. Il est admis que, tout étant égal par ailleurs, un métal de la 3^e ligne est plus réducteur qu'un métal de la 1^{re} ligne. Il est clair que l'augmentation du caractère réducteur du métal favorise la coupure de la liaison H-H. Que peut-on faire avec des techniques de calcul pour ce problème ? Bien sûr, l'expérimentateur espère que le théoricien sera capable de lui dire quel métal et quel ligand favorisent le complexe dihydrogène ou le dihydrure. En principe une optimisation des géométries par des méthodes élaborées devraient donner le résultat recherché. En fait, il se trouve que ce problème est particulièrement délicat dans le cas de l'hydrogène moléculaire bien que le principe d'étude soit clair [9]. Que peut-on espérer de la méthode EHT dans ce cadre ? Comme nous l'avons précisé précédemment, l'optimisation de la structure du complexe a une forte probabilité de ne pas donner de résultats, et cependant de bons résultats ont parfois été obtenus [10].

Nous indiquerons ci-dessous une démarche relativement « prudente » qui permet d'avoir des tendances avec une bonne probabilité de succès. Pour comparer $ML_4H(H_2)^+$ (M = Fe, Ru, Os, L = diphosphine de nature variée) nous pouvons calculer ces complexes en maintenant la distance H-H constante et en prenant comme critère d'étude l'indice de liaison H-H à distance H-H constante. Plus l'indice de liaison est positif plus le système a tendance à raccourcir la liaison en question. La distance doit être maintenue constante puisque l'indice de liaison est explicitement proportionnel au recouvrement entre les deux orbitales 1s (S diminue quand la distance augmente). Changer la distance H-H reviendrait à biaiser le résultat. Le calcul va bien reproduire le fait que le maintien de la liaison H-H diminue dans l'ordre Fe, Ru, Os mais bien sûr à aucun moment ne pourra répondre à la question : la liaison est-elle maintenue ou rompue ?

Il reste à comprendre ces tendances. Pour cela on utilise la technique des fragments, mise au point par R. Hoffmann [11]. Toute molécule est considérée comme faite de deux fragments dont on détermine les orbitales moléculaires (orbitales de fragment). On examine ensuite la façon dont les orbitales des deux fragments interagissent pour former les orbitales de la molécule. En s'appuyant sur les principes d'interaction entre deux orbitales, présentés précédemment, on admet que l'augmentation de l'interaction stabilisante entre les deux fragments correspond à une stabilisation de la molécule.

Pour un complexe hexacoordonné de l'hydrogène moléculaire, les deux fragments à considérer sont $d^6 ML_5$ et H_2 . Les orbitales de ML_5 dans une structure pyramidale à base carrée sont bien connues [6] et sont représentées sur la figure 2. Les trois orbitales non liantes dérivant des orbitales t_{2g} de l'octaèdre forment les trois orbitales occupées du fragment. Au dessus se trouve une orbitale de symétrie cylindrique par rapport à l'axe C_4 et une orbitale beaucoup plus haute dérivant de l'orbitale x^2-y^2 de l'octaèdre (z le long de l'axe $M-H_2$). Comme la méthode recherche les facteurs qui favorisent la liaison entre les deux fragments on ne recherchera que les interactions entre orbitales occupées et orbitales vacantes.

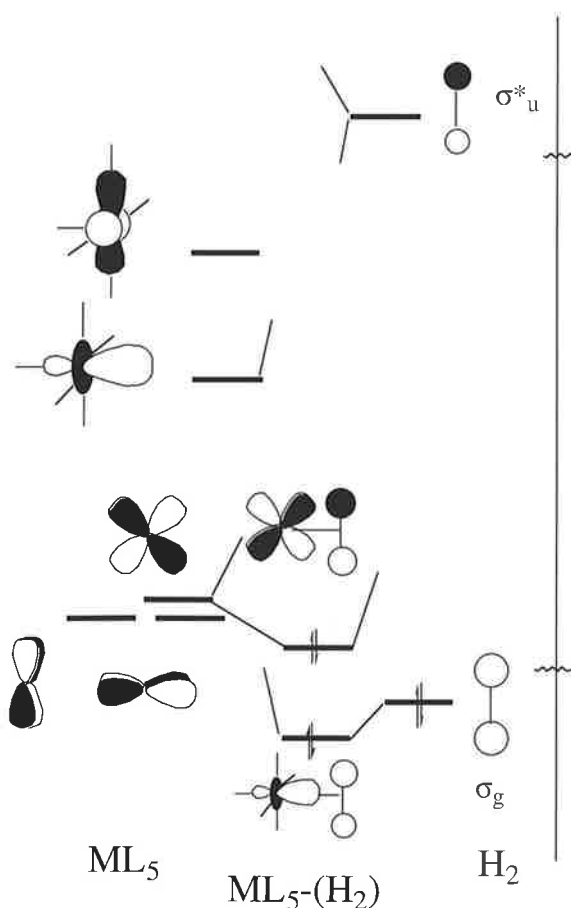


Figure 2 - Interaction des fragments moléculaires $d^6 ML_5$ et H_2 pour la formation du complexe moléculaire $ML_5-(H_2)$.

L'orbitale liante de H_2 , σ_g , est stabilisée par la plus basse orbitale vacante (LUMO) du fragment métallique. Cette interaction transfère des électrons de H_2 vers le métal et décrit l'interaction ligand \rightarrow métal. Elle sert à la formation d'une liaison σ entre le métal et H-H. L'orbitale d_{xz} aussi appelée xz

(dans l'orientation choisie) est stabilisée par l'orbitale vacante σ_u^* de H_2 . Cette interaction transfère des électrons du métal vers H_2 et décrit la liaison en retour (rétrodonation) entre le métal et le ligand. Cette interaction décrit une liaison de type π (puisque'elle est antisymétrique par rapport à un plan contenant le métal et perpendiculaire à H-H). On voit que l'interaction métal- H_2 est une liaison de type Dewar-Chatt-Duncanson.

Les deux interactions affaiblissent la liaison H-H soit par perte d'électrons d'une orbitale liante soit par gain d'électrons dans une orbitale antiliante. L'examen des résultats expérimentaux indiquent que l'importance de la rétrodonation détermine la rupture de la liaison H-H. En effet, lorsqu'on se déplace en descendant à l'intérieur d'une colonne du tableau périodique les orbitales d , l'énergie des orbitales augmente, ce qui diminue l'écart énergétique entre l'orbitale occupée du métal et l'orbitale vacante σ_u^* du ligand. Il est donc clair que la rupture de la liaison H-H est plus facile pour Os que pour Ru et pour Ru que Fe. La présence de substituants π accepteurs (CO, phosphines...) favorise le complexe de l'hydrogène moléculaire par rapport au dihydrure puisque ces substituants stabilisent les orbitales occupées du métal [10].

Pour des raisons analogues, le remplacement du ligand H, en position *trans* par rapport à H_2 , par un chlore facilite la rupture de la liaison H-H [12]. Deux effets sont responsables de ce résultat. Tout d'abord la LUMO $d^6 ML_5$ est plus basse lorsque Cl est situé à l'opposé du site vacant. En effet cette orbitale est antiliante entre le métal et ce ligand et elle est donc d'autant plus haute en énergie que le ligand est plus donneur σ (moins électronégatif). D'autre part la présence de paires libres sur Cl déstabilise les orbitales d occupées du fragment métallique puisqu'elles sont les combinaisons antiliantes entre le métal et Cl. Le métal est donc plus réducteur. Dans ce cas aussi, il est impossible de prédire si la rupture de H-H a vraiment lieu.

Un autre exemple particulièrement remarquable est celui qui interprète la structure non plane des complexes $d^8 ML_4$. Hoffmann *et al* avaient montré que la présence de ligands π accepteurs facilite la déformation du système plan carré vers une forme non plane [13]. Cela venait du fait que dans une géométrie non plane, l'orbitale z^2 (z perpendiculaire au plan moléculaire) peut être stabilisée par les orbitales vacantes des ligands. $Os(CO)_4$ a en effet une structure non plane mais $Pt(CO)_4^{2+}$ une structure plane [14]. RuL_4 (L = phosphine) est plan [15] mais pas $Ru(CO)_2L_2$ [16], alors que $Rh(CO)_2L_2^+$ est plan. On peut montrer que dans ce cas aussi le degré de capacité réductrice du métal détermine la géométrie. Plus le métal est donneur, plus la stabilisation par rétrodonation de z^2 devient importante. Il est raisonnable d'admettre que $Rh(I)$ est moins réducteur que $Ru(0)$ mais les calculs EHT ne peuvent déterminer si ces complexes préfèrent ou non une structure plane. Ils pourront seulement montrer que $Os(CO)_4$ a davantage tendance à ne pas être plan que $Pt(CO)_4^{2+}$. Il en est de même pour $Ru(CO)_2L_2$ par rapport à $Rh(CO)_2L_2^+$.

Conclusions

On voit que la méthode EHT peut être utile pour transcrire en langage de chimiste les résultats de calculs et pour établir un dialogue avec le monde expérimental. Tant que l'on se limite à

ces applications, on ne sera pas déçu par l'utilisation de cette méthode qui ne demande pratiquement aucun temps de calcul. Dans cette courte présentation, on n'a donné que trois exemples du très grand nombre de systèmes qui ont pu être étudiés. On ne trouve plus désormais, en chimie moléculaire, beaucoup d'articles où l'étude de la structure électronique de systèmes chimiques est faite uniquement à l'aide de cette méthode. Par ailleurs on ne devrait trouver pratiquement aucune étude de réactivité utilisant cette technique. Cependant, entre les années soixante-dix et quatre-vingts, c'est bien grâce à cette méthode que les chimistes ont mieux compris les facteurs qui déterminent les propriétés des molécules contenant des métaux de transition. Il est particulièrement enrichissant d'avoir une connaissance de la littérature dans ce domaine pour une bonne compréhension de ces systèmes [17].

Bibliographie

- [1] Hoffmann R., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397. Pour une modification adaptée aux métaux de transition, Ammeter J. H., Bürgi H.-B., Thibeault J. C., Hoffmann R. J., *Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, p. 3686.
- [2] Pople J. A., *Approximate Molecular Orbital Theory*, Beveridge McGraw Hill, New York, **1970**.
- [3] Rivail J. L., *Éléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, 2^e éd., InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1994**.
- [4] Tatsumi K., Hoffmann R., Yamamoto A., Stille J. K., *Bull Chem. Soc. Jpn*, **1981**, *54*, p. 1857.
- [5] Woodward R. B., Hoffmann R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie Academic, Weinheim, **1971**.
- [6] Hoffmann R., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1982**, *21*, p. 711.
- [7] Hoffmann R., *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Verlag Chemie, New York, **1988**. Canadell E., Whangbo M. -H., *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 965.
- [8] Jean Y., Volatron F., *Structure Electronique des Molécules*, Vol. 1 et 2, Ediscience, Paris, **1994**.
- [9] Maseras F., Lledos A., Costas M., Poblet J. M., *Organometallics*, **1996**, *15*, p. 2947. Lin Z., Hall M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 2928. Lin Z., Hall M. B., *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *135*, p. 845.
- [10] Jean Y., Eisenstein O., Volatron F., Maouche B., Sefta F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, p. 6587.
- [11] Cette technique n'a pas été présentée dans une publication particulière. Elle est utilisée dans toute la littérature de R. Hoffmann.
- [12] Chin B., Lough A. J., Morris R. H., Scheitzer C. T., D'Agostino C., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 6278.
- [13] Elian M., Hoffmann R., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, p. 1058.
- [14] Li O., Schreckenbach G., Ziegler T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 486. Hwang G., Hang C., Aubke F., Willner H., Bodenbinder M., *Can. J. Chem.*, **1993**, *71*, p. 1532.
- [15] Cronin L., Nicasio M. C., Perutz R. N., Peters R. G., Roddick D. M., Whittlesey M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10047.
- [16] Ogazawara M., Macgregor S. A., Streib W. E., Foltling K., Eisenstein O., Caulton K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 8869.
- [17] Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.H., Wiley, *Orbital Interactions in Chemistry*, New York **1985**.

Méthodes *ab initio* appliquées à la chimie de coordination

Jean-Pierre Daudey* *directeur de recherche*

Dans son exposé, Jean-Paul Daudey souligne que le métal de transition à couche incomplète est depuis longtemps le cauchemar des chimistes spécialistes de la chimie quantique.

Les principaux problèmes naissent (i) de l'existence d'une ou plusieurs couches ouvertes ; (ii) de la dégénérescence ou quasi-dégénérescence des configurations électroniques ; (iii) de l'importance des effets relativistes.

A l'aide d'exemples récents, Jean-Paul Daudey répond ensuite à la question « quelle méthode *ab initio* pour les

complexes de coordination » (Quel hamiltonien ? Quelle fonction d'onde ? Que peut-on calculer aujourd'hui ?). Il montre les progrès considérables accomplis dans les 20 dernières années, grâce aux progrès dans la méthodologie et dans les performances des ordinateurs, en mémoire et en vitesse, et les difficultés qui demeurent.

Il dégage enfin quelques perspectives concernant les calculs impliquant des atomes lourds, les états excités, les phénomènes de transfert électronique, la reproduction des observations expérimentales dans des domaines variés.

Nous n'avons pu éditer son texte pour des raisons techniques. Nos lecteurs le trouveront dans un des prochains numéros de *L'Actualité Chimique*.

* Laboratoire de physique quantique, IRSAMC, Université Paul Sabatier, Toulouse.
Tél. : 05.61.55.65.48. Fax : 05.61.55.60.65.

La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination

Henry Chermette* *professeur*

Density Functional Theory : A tool in studies of coordination complexes

An overview of the possibilities brought by the density functional theory to the coordination chemistry is given. The new trends in the development of the theory are outlined.

Fonctionnelle de la densité, théorie, chimie de coordination.

Density functional theory, theory, coordination chemistry.

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses racines dans le modèle de Thomas-Fermi [1] qui dès 1927 donne une relation – très simple – donnant l'énergie totale d'un système – atomique ou moléculaire – à partir de sa seule densité électronique. Complété ensuite par Dirac qui y ajoute l'énergie d'échange [2], ce modèle souffre aux yeux des chimistes d'une tare congénitale : la molécule est moins stable que l'atome... Les premiers calculs attribuables à la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous appellerons par la suite au moyen de son acronyme anglo-saxon, la DFT, remontent aux calculs « X α » introduits par Slater en 1951 [3]. Cependant, les équations correspondantes étant obtenues à l'époque par une approximation de la méthode Hartree-Fock, (encore appelée *ab initio* par les chimistes théoriciens), il ne paraissait pas concevable que la méthode X α puisse conduire à des résultats meilleurs que ceux issus de la méthode Hartree-Fock...

La théorie de la fonctionnelle de la densité est en fait née en 1964 avec la publication par Hohenberg et Kohn [4] de leurs fameux théorèmes : le premier établit, par un raisonnement par l'absurde qui tient moins d'une demi-page, que l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité. Ce n'est que plus tard que sera généralisé ce théorème aux états fondamentaux dégénérés, ainsi qu'aux états excités les plus bas dans leur classe de symétrie. Le deuxième théorème est l'analogue du principe variationnel, et montre que la densité est stationnaire pour l'état fondamental. Mais l'existence de cette solution stationnaire ne permettait pas pour

autant de faire des calculs précis, et c'est la méthode proposée l'année suivante par Kohn et Sham [5] qui va rendre possibles des calculs à la fois moins lourds que des calculs Hartree-Fock, et d'une précision convenable : L'originalité de la méthode Kohn-Sham (KS) est d'obtenir l'énergie cinétique à partir d'orbitales représentant un système d'électrons sans interactions ayant la même densité, et qui vont obéir à une équation de type Schrödinger. L'énergie d'interaction électronique, qui est par contre obtenue à partir de la seule densité, est divisée en 2 contributions : l'énergie coulombienne classique, et l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière contient en fait tout ce qui n'est pas contenu dans cette énergie cinétique KS et l'énergie coulombienne, à savoir principalement l'énergie d'échange, qui trouve son origine dans la nature quantique des électrons, l'énergie de corrélation, qui traduit la non-indépendance des électrons dans leurs mouvements, ainsi que la différence entre l'énergie cinétique calculée à partir des orbitales représentant un système sans interaction et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction.

Un minimum d'équations

Rappelons d'abord qu'une fonctionnelle est en quelque sorte une fonction de fonction, c'est-à-dire qu'alors qu'une fonction fait correspondre un nombre à un nombre, une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction.

Les équations de base de la méthode Kohn-Sham sont donc :

$$E(n) = T_s(n) + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}(n)$$

$E(n)$ étant la fonctionnelle énergie, $v(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur (contenant en particulier celui des noyaux), T_s l'énergie cinétique du système d'électrons sans interactions, la densité

* Chimie-Physique théorique, bat 210, Université Claude Bernard Lyon1, 69622 Villeurbanne Cedex ; et Institut de Recherches sur la Catalyse, UPR 5401, 69626 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04.72.44.84.27. Fax : 04.72.44.80.04.
E.mail : cherm@rcpn11.in2p3.fr, cherm@catalyse.univ-lyon1.fr

$n(\mathbf{r})$ étant calculée à partir des spinorbitales ϕ_i^σ , σ étant le spin de l'orbitale ϕ_i

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2$$

ces spinorbitales obéissent à $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\right]\phi_i = \epsilon_i\phi_i$

ϵ_i est la valeur propre (l'énergie) de l'orbitale ϕ_i . Dans ces équations le potentiel V_{eff} est donné par

$$V_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

où v_{xc} , le potentiel d'échange-corrélation, est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}(n)}{\delta(n)}$$

Toute la difficulté réside dans le fait que, bien qu'universelle, E_{xc} soit inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation est donc l'objet de nombreuses recherches dans la communauté croissante des théoriciens de la DFT. De nombreuses propriétés de la fonctionnelle E_{xc} sont maintenant connues, et servent de guide à l'élaboration de nouvelles fonctionnelles.

Trois générations de fonctionnelles

On peut distinguer actuellement 3 générations de fonctionnelles de la densité.

a La première génération est associée à l'approximation de la densité locale : Pour tout système, on considère en chaque point que sa contribution à l'énergie ne dépend que de la seule densité en ce point, négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange est donnée par la fonctionnelle de Dirac [2], (parfois appelée Slater-Dirac), la même que celle plaquée en 1927 par Dirac au modèle de Thomas-Fermi (le modèle Thomas-Fermi-Dirac). L'énergie de corrélation est donnée aussi par une fonctionnelle ne dépendant que de la densité locale. Après plusieurs fonctionnelles proposées dans les années 1972-1980, c'est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [6] qui est la plus utilisée. Celle-ci est obtenue par une interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz d'électrons issue de calculs « Monte-Carlo quantique ». On peut dire que cette première génération de fonctionnelles, celle de l'approximation de la densité locale, a atteint dès 1980 le quasi-maximum de ses performances et que de nouvelles fonctionnelles de ce type proposées depuis ne modifient que peu les performances et les limites de cette méthode. Du fait que l'approximation de la densité locale (LDA) tient compte de manière explicite de la différence entre les spinorbitales, elle est souvent appelée approximation de la densité locale de spin (local spin density, ou LSD).

On peut déjà souligner que la méthode permet, et a permis, d'interpréter de nombreuses propriétés telles que les spectres de complexes d'éléments de transition. Elle permet d'optimiser avec une précision tout à fait satisfaisante la géométrie de molécules, en particulier de composés organométalliques. Ce n'est que tardivement que cette possibilité a été mise à profit,

avec l'apparition au début de cette décennie de programmes de chimie quantique DFT pouvant optimiser les structures moléculaires. (Ce qui s'est développé plus tôt dans le cadre de la chimie *ab initio* traditionnelle, avec des succès certains pour les molécules organiques, et des succès plutôt limités pour les complexes organométalliques). Rappelons enfin que la « méthode $X\alpha$ » peut se définir comme une méthode où l'énergie de corrélation serait prise (semi-empiriquement) égale à $\frac{3}{2}$ ($\alpha-2/3$) fois l'énergie d'échange précédemment définie, la constante α , toujours supérieure à $2/3$, étant optimisée pour chaque espèce atomique (par ex. 0,77 pour l'oxygène), ou fixée arbitrairement à 0,70 pour tout le système moléculaire. On note au passage l'ordre de grandeur de l'énergie de corrélation environ 10 fois inférieure à l'énergie d'échange.

b La deuxième génération est celle de fonctionnelles dépendant de la densité et du gradient de celle-ci. L'idée de faire un développement en gradient a été proposée très tôt (L. Sham, ou F. Herman, ($X\alpha\beta$) dès 1970), mais les résultats se sont avérés sinon désastreux, du moins nettement moins bons que ceux de l'approximation locale LSD. Il a fallu une dizaine d'années à quelques pionniers comme J.P. Perdew et M. Lévy pour en comprendre (et nous en faire comprendre) les raisons [7].

On peut en effet montrer que les fonctionnelles de la densité doivent obéir à un certain nombre de relations ou conditions mathématiques. Plusieurs sont satisfaites par l'approximation LSD, mais ne sont pas satisfaites par un simple développement en gradients. C'est en imposant aux fonctionnelles dépendantes du gradient de satisfaire le maximum de ces relations que l'on pourra construire de « bonnes fonctionnelles ». De ce fait, ce n'est qu'en 1986 que seront proposées les fonctionnelles de Perdew-Wang (PW86) [8] ou de Becke pour l'échange, ainsi que celle de Perdew (P86) [9] pour la corrélation.

Mais quelles sont ces conditions qui doivent être satisfaites par les fonctionnelles ? Avant de discuter celles-ci, il convient de rappeler que parce que chaque électron cherche à maximiser l'attraction par les noyaux et minimiser les répulsions par les autres électrons, on a coutume en DFT de calculer la partie de l'énergie d'interaction électronique qui n'est pas incluse dans la répulsion coulombienne classique à partir de l'interaction entre chaque électron et son « trou d'échange-corrélation » $\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$. Ce dernier n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de Coulomb qui empêche 2 électrons de se trouver au même endroit au même moment.

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$$

Quatre familles de conditions à satisfaire

On peut regrouper les conditions à satisfaire en 4 catégories :

- Des relations d'échelle : si on change l'unité de mesure de longueur, ceci va affecter le nombre associé à la densité, et les fonctionnelles énergies cinétique d'échange et de corrélation doivent se modifier en conséquence de façon à laisser l'énergie invariante. De ce fait la forme mathématique des fonction-

nelles considérées ne peut être quelconque, en particulier aux limites de fortes densités ou faibles densités.

- Des comportements asymptotiques : on peut montrer par exemple que la fonctionnelle énergie doit décroître en $-1/2r$ lorsque $r \rightarrow \infty$. De même la fonctionnelle potentiel (celle qui contrôle les équations de Kohn-Sham, donc conduit aux orbitales Kohn-Sham) doit décroître en $-1/r$ lorsque $r \rightarrow \infty$.
- Des conditions de signe, telles que les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- Des règles de somme, telles que l'intégrale dans tout l'espace du trou d'échange (ou trou de Fermi) doit évaluer exactement -1 , alors que l'intégrale dans tout l'espace du trou de corrélation (ou trou de Coulomb) doit évaluer 0. (et donc leur somme, ou trou d'échange-corrélation doit intégrer à -1).

Aucune fonctionnelle proposée à ce jour ne satisfait l'ensemble de ces conditions, ce qui laisse encore du travail aux théoriciens...

Toutefois les plus importantes de ces conditions, notamment les règles de somme, sont satisfaites par les fonctionnelles LSD, alors que le développement en gradient ne les satisfait pas. Les fonctionnelles dépendant du gradient, encore appelées approximation du gradient généralisé (GGA), sont donc construites pour satisfaire un maximum de ces contraintes. Parmi les plus populaires, on peut citer celle de Becke88 (Be88) [10] pour l'échange, de Lee-Yang-Parr (1988) [11] pour la corrélation, et Perdew-Wang (PW91) [9] pour l'échange et la corrélation. D'autres fonctionnelles ont été proposées depuis, mais sans apporter de grands progrès par rapport à celles susnommées qui sont les plus répandues, aussi nous ne les énumérerons pas ici.

L'avancée supplémentaire attendue fait l'objet de la troisième génération de fonctionnelles, amorcée ces toutes dernières années. Avant de décrire celle-ci, nous donnerons un aperçu des possibilités actuelles de la DFT avec des fonctionnelles GGA, encore parfois appelées (surtout au début...) « non-locales ».

Exemples d'application

Les applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont multiples et elles couvrent maintenant la plus grande partie du domaine de propriétés dépendant de la structure électronique de la matière. Nous n'avons pas la place ici d'en détailler de nombreux exemples, et nous renvoyons le lecteur intéressé à la revue de Ziegler publiée en 1995 dans le Journal Canadien de Chimie [12], qui réactualise l'excellente revue qu'il avait faite en 1991 [13]. Parmi les applications possibles, nous pouvons citer :

- Le calcul de propriétés magnétiques : ainsi dans un travail récent, le calcul du tenseur g et du tenseur hyperfin a été effectué et permis une remise en cause de l'interprétation faite lors des premières mesures expérimentales, qui attribuaient à une orbitale délocalisée $Ti4s$ l'essentiel de l'origine des termes magnétiques. Dans ce travail, Baerends *et al.* [14] montrent que si les termes sont calculés correctement, ils s'accordent bien avec une configuration où l'orbitale $3dz^2$ est la contribution majoritaire de l'orbitale moléculaire semi-occupée (SOMO). Plusieurs approximations usuellement utilisées ne

sont pas légitimes, et la polarisation de spin joue un rôle essentiel.

- Le calcul de structures moléculaires, de conformations. Ici la liste de systèmes étudiés s'allonge chaque jour, et les structures obtenues avec l'approximation LSD sont d'ores et déjà des structures le plus souvent en bon accord avec l'expérience, en particulier pour les complexes... L'introduction de fonctionnelles GGA améliore en général les géométries, en allongeant systématiquement les longueurs de liaisons LDA qui sont généralement trop courtes. Le *tableau I* illustre ce propos en reproduisant des calculs de métaux-carbonyles où on voit la difficulté des calculs de type Hartree-Fock à modéliser ces complexes.

Table I - Longueurs de liaison (pm) (d'après ref. [12])

liaison	LDA	GGA	Hartree Fock	val. exp.
Ni - (CO) ₄	179.4	184.1	192.1	183.8
C ₅ H ₅ Ni-NO	159.2	162.0	142.4	162.6
Fe - (CO) ₅ ax	177.4	181.7	204.7	180.7
Fe - (CO) ₅ eq	179.8	181.4	187.4	182.7
Cr - (CO) ₆	186.8	190.9	200.	191.4

- Le calcul d'énergies de liaisons moléculaires et d'énergies de dissociation. Ici aussi, la liste de systèmes étudiés est déjà longue, mais le calcul de celles-ci avec l'approximation LSD est de qualité tout à fait insuffisante. En effet les énergies de liaisons LSD sont très surestimées, typiquement d'un facteur 2 pour les composés organiques. C'est l'introduction de fonctionnelles GGA qui a rendu crédible la DFT aux yeux des chimistes. Le *tableau II* en est une illustration, appliquée ici aussi à des métaux-carbonyles.

Table II - Énergies de liaisons σ (kJ) (d'après réf. [12])

liaison	LDA	GGA	val. exp.
(CO) ₅ Mn - H	324	288	284
(CO) ₅ Mn - CH ₃	322	207	192
(CO) ₄ Co - H	332	282	280
(CO) ₄ Co - CH ₃	287	197	

Le cas de liaisons faibles, (Van der Waals, liaisons hydrogène) n'est pas encore maîtrisé par les fonctionnelles GGA, et les résultats parus ici ou là doivent être considérés comme erratiques. Les fonctionnelles de 3^e génération (*vide infra*) semblent plus prometteuses à cet égard.

- Les potentiels d'ionisations sont bien reproduits par les calculs DFT, si l'on calcule la différence d'énergie entre la molécule ou l'agrégat neutre et le même objet ionisé [15]. Par contre l'énergie des plus hautes orbitales occupées (HOMO) est toujours très inférieure au potentiel d'ionisation, contrairement à ce que la théorie suppose. Pour les niveaux plus profonds, il n'existe pas d'analogue au théorème de Koopmans, cependant, d'un point de vue pragmatique, le diagramme des valeurs propres des orbitales moléculaires est souvent bien représentatif du spectre d'ionisation.
- Les fréquences de vibration et les champs de force moléculaire sont bien reproduits par les calculs DFT, en particulier pour les complexes des éléments de transition. Dans une récente compilation de 122 systèmes moléculaires et 1066 fréquences,

M.W. Wong a montré [16] que, alors que l'approximation MP2 des calculs post Hartree-Fock conduisait à des écarts moyens de 61 cm⁻¹, l'approximation GGA donnait des écarts moyens de 34 à 48 cm⁻¹, la déviation moyenne étant de 2 % en LDA, 1 % en GGA, valeurs à comparer aux 12 % de l'approximation Hartree-Fock. Notons cependant que les fonctionnelles hybrides (*vide infra*) qui introduisent un échange de type Hartree-Fock *vrai* font remonter cette déviation moyenne à 4 %.

- Le calcul de chemins réactionnels est naturellement possible avec les approximations de la DFT, permettant d'étudier dans de bonnes conditions le mécanisme réactionnel, et de jolies études ont été ainsi récemment réalisées [12]. Notons cependant que les barrières de transition sont le plus souvent sous-estimées.

- Le calcul de constantes de couplage et de déplacements RMN a fait l'objet ces deux dernières années de travaux montrant une excellente prédiction de spectres [17].

- Le calcul de spectres électroniques est un domaine un peu moins avancé, dans lequel l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps semble être l'approche la plus prometteuse [18]. Rappelons toutefois que le spectre de l'ion MnO₄⁻ avait reçu une interprétation satisfaisante (X α) dans le cadre de la DFT – 20 ans avant que des calculs de type *ab initio* post Hartree-Fock ne réussissent à le faire.

- La liste de propriétés que nous venons d'énumérer n'étant pas exhaustive, on doit s'attendre à l'émergence de travaux relatifs à d'autres propriétés électroniques (électrochimiques par ex.) ou thermodynamiques de systèmes moléculaires. En l'état actuel de l'art, il reste encore des systèmes mal décrits (pas seulement par la DFT) tels que les systèmes riches en électrons π (cumulènes, agrégats de carbone, aromaticité...), les réactions de transfert d'hydrogène, etc.

Avant de faire un état prospectif sur les prochains développements de la DFT, il convient de souligner que, la méthode Kohn-Sham s'appuyant sur une seule fonction d'onde monodéterminante, tous les outils d'analyse et de raisonnement à partir des orbitales sont applicables et à notre disposition. En particulier les interprétations qualitatives de type Extended-Hückel sont transposables sans difficulté dans le cadre de la DFT. La seule différence – de taille – est l'absence de paramètres permettant de minimiser ou maximiser certaines tendances... au gré de son intuition. La différence, parfois importante, qui subsiste avec la fonction d'onde Hartree-Fock est que cette dernière ne contient pas (par définition) de corrélation, laquelle est souvent importante en chimie de coordination.

La troisième génération de fonctionnelles

On peut distinguer à l'heure actuelle 4 directions de développement de fonctionnelles de la densité, dont il est prématuré de dire si les 4 s'avéreront toutes fructueuses.

- La plus ancienne (1993) est celle des fonctionnelles hybrides, proposée par Becke. Ce scientifique canadien a montré en 1993 [19] qu'il est tout à fait justifiable d'introduire dans la fonctionnelle énergie un terme d'échange *vrai* calculé au moyen des orbitales Kohn-Sham. Ce terme d'échange, qui apporte en quelque sorte de la « non-localité » à la fonctionnelle, est

l'analogue de l'échange Hartree-Fock, à ceci près que ce dernier est calculé au moyen d'orbitales Hartree-Fock, lesquelles ne sont pas tout à fait identiques aux orbitales KS. (Elles sont toutes les 2 autocohérentes (i.e. *SCF*), mais le potentiel V_{eff} présent dans les équations monoélectroniques correspondantes n'est pas identique). D'une manière générale, on pourra donc écrire l'énergie d'échange-corrélation comme la somme de 5 termes, respectivement échange *vrai* (encore dit Hartree-Fock), échange DFT local, correction de gradient à l'échange, corrélation locale et corrections de gradients à la corrélation.

$$E_{xc} = aE_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{LDA}} + cE_x^{\text{GGA}} + dE_c^{\text{LDA}} + eE_c^{\text{GGA}}$$

D'une part on tient compte de la relation échange local + échange *vrai* = 100 % ($a + b = 1,0$) ; d'autre part, dans la fonctionnelle standard de corrélation Lee-Yang-Parr les termes dépendant du gradient de la densité ne sont pas séparés de ceux ne dépendant que de la densité (la partie « locale »), c'est-à-dire que $d = e$. On dispose donc de 3 paramètres indépendants qui ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence : ce sont les fonctionnelles dites B3xxx dans le logiciel Gaussian94, (B3LYP, B3P86, B3PW91), qui sont dénommées ACM (adiabatic connection method) dans les logiciels BioSym/MSI. A la lumière des résultats obtenus ces dernières années avec cette méthode, il ressort que c'est une de celles qui donnent les meilleures descriptions de structures électroniques de molécules et de propriétés associées. Les développements en cours concernent l'obtention d'une meilleure description de la corrélation, en pondérant par exemple de manière séparée la corrélation entre électrons de mêmes spins et celle entre électrons de spins opposés [20].

- Une deuxième voie, développée par Gross *et al.* étudie des fonctionnelles qui dépendent explicitement des spinorbitales, et qui sont donc des fonctionnelles de la densité de manière indirecte. L'avantage de cette démarche est certain car de nombreuses contraintes énumérées précédemment sont alors naturellement satisfaites, et les résultats obtenus pour les atomes sont excellents [21]. Pour des calculs moléculaires, outre le fait que le coût du calcul est nettement plus onéreux, il reste encore des améliorations à apporter, notamment en ce qui concerne la description de la corrélation.

- Une troisième voie consiste à développer des fonctionnelles qui dépendent de la densité, du gradient de la densité, et du laplacien de la densité. Une telle approche, permettant l'introduction de paramètres supplémentaires, apporte une flexibilité qui peut conduire à une meilleure description du système électronique. Cependant, le prix à payer est un calcul plus coûteux, puisqu'il faut calculer le laplacien de la densité..., et l'optimisation des paramètres de la fonctionnelle pour son élaboration est plus délicate. Les premiers résultats obtenus par quelques groupes sont prometteurs, en particulier dans la description de liaisons faibles telles que les liaisons hydrogène [22].

- Une quatrième voie part de la constatation qu'aucune fonctionnelle *standard* ne satisfait actuellement les conditions de comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation, ce qui a pour conséquence que l'énergie de la HOMO n'est pas égale (au signe près) au potentiel d'ionisation du système. L'optimisation d'une fonctionnelle potentiel pour

satisfaire en priorité à cette contrainte devrait conduire à une meilleure description des spinorbitales, donc de la densité électronique. Nous sommes impliqués dans de tels développements, qui sont compliqués par le fait qu'il n'est plus alors simple d'obtenir une fonctionnelle énergie, et donc de calculer avec précision l'énergie totale du système moléculaire [23].

Un exemple particulièrement simple

Dans ce paragraphe, nous discuterons simplement la configuration électronique d'un élément de transition fortement impliqué dans la chimie de coordination, le fer. Rappelons que le diagramme de Klechkowski permet de retrouver sa configuration fondamentale $3d^6 4s^2$ (cf. schéma), mais ne laisse pas deviner que ses degrés d'oxydation usuels sont limités à 2 et 3. Sur la figure 1 sont reportés les niveaux énergétiques des orbitales concernées $3d$ et $4s$, calculées de manière autocohérente pour les configurations $3d^8 4s^0$, $3d^7 4s^1$ et $3d^6 4s^2$. Rappelons que, en DFT, l'énergie totale ne se limite pas à la somme des énergies orbitales, mais que celle-ci en est un ingrédient essentiel (environ les 2/3 de l'énergie totale est apportée par la somme des énergies des orbitales).

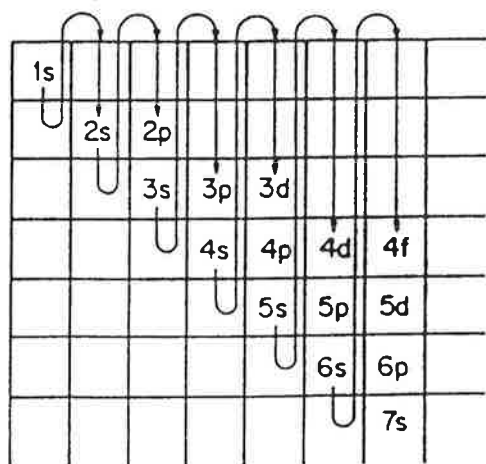


Schéma de Klechkowski

Comme on peut s'y attendre, la couche ouverte induit une forte polarisation de spin, c'est-à-dire que les électrons de spin majoritaires appartiennent à des orbitales nettement plus stables que celles des électrons de spin minoritaires. La configuration $3d^8 4s^0$ laisse apparaître des orbitales $4s$ nettement plus stables que les $3d$, aussi il est probable que leur occupation doit stabiliser le système (l'énergie des $3d$ de spin minoritaire est même positive). En effet, avec la configuration $3d^7 4s^1$, l'énergie de chaque électron $3d$ de spin majoritaire gagne environ 5 eV (valeur variant un peu avec le spin de la $4s$ occupée), et 5 eV supplémentaires sont encore gagnés lorsqu'on passe à la configuration $3d^6 4s^2$. Pour cette configuration, qui correspond à l'énergie totale la plus basse, les orbitales les plus hautes occupées sont la $4s$, occupée par 2 électrons, lesquels sont les plus facilement arrachés, apportant le degré d'oxydation 2 du fer (comme tous les éléments de transition, et de plus on sait que c'est une orbitale plus diffuse...), et, à peine plus liée, l'orbitale $3d$ de spin minoritaire. De ce fait le degré d'oxydation 3 est très accessible, alors que les degrés supérieurs, devant arracher des électrons $3d$ de spin majoritaire, vont requérir des énergies nettement plus grandes.

Conclusion

La DFT est une méthode dont on n'a pas encore fait le tour de toutes les potentialités. Associée aux développements logiciels de ces dernières années, et à l'augmentation de la puissance de calcul disponible par franc investi, elle permet déjà à la chimie théorique de s'attaquer à des problèmes non envisageables il y a encore peu de temps. L'augmentation du coût du calcul avec la taille du système est annoncée comme à peine supérieure à une fonction linéaire de cette taille [24], alors qu'il y a encore peu de temps, un coût proportionnel à une puissance de la taille égale à 2,7 pour la DFT, et supérieur à 5 pour les calculs post Hartree-Fock semblait être un verrou impossible à faire sauter...

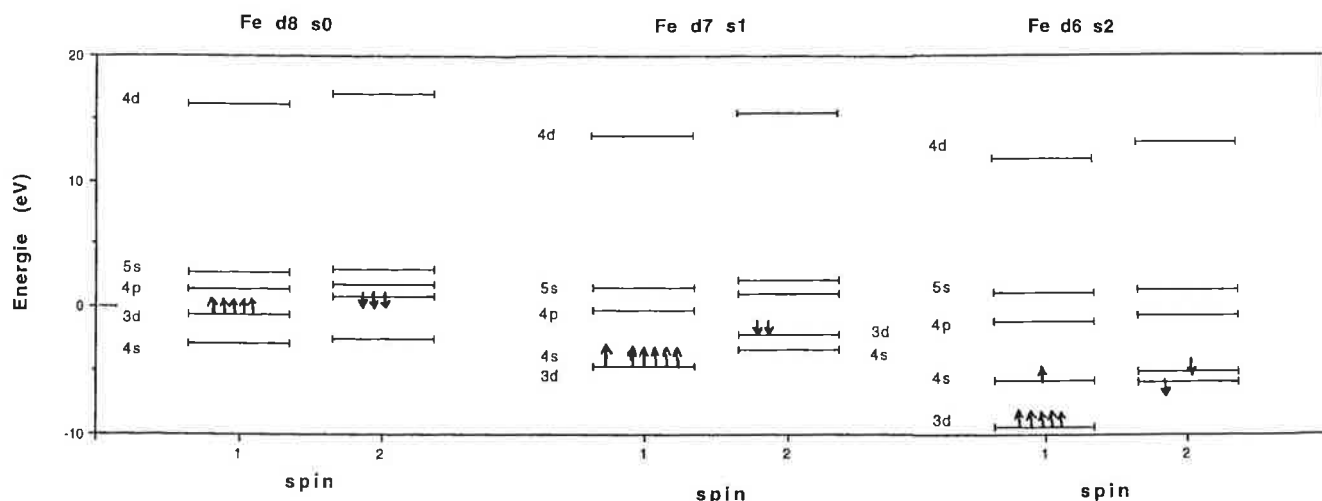


Figure 1 - Structure électronique du fer.

Références

La liste de références associées au texte n'est qu'illustrative, et donc particulièrement restreinte : En ce qui concerne les ouvrages de base, on consultera avec profit :

des livres de bases théoriques :

- *Density Methods in Physics*, Dreizler R., da Providencia R.M., Plenum, **1985**.
- *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Parr R.G., Yang W., Oxford University Press, **1989**.
- *Density Functional Theory*, Dreizler R., Gross E.K.U., Springer, **1990**.
- *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*, March N., Academic Press, **1992**.
- *Density Functional Theory*, Gross E.K.U., Dreizler R., Plenum, **1995**.

des livres de bases théoriques et applications en chimie...

- *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong D.P., World Scientific, **1995**.
- *Modern Density Functional Theory : A Tool for Chemistry*, Seminario J.M., Politzer P., Elsevier, **1995**.
- *Topics in Current Chemistry : Density Functional Theory*, Nalewajski R.F., Springer, **1996**.

des livres d'applications en chimie et de bases théoriques...

- *Metal-Ligand Interactions : From Atoms to Clusters, and to Surfaces*, Salahub D.R., Russo N., Kluwer, **1992**.
- *Metal-Ligand Interactions : Structure and Reactivity*, Russo N., Salahub D.R., Kluwer, **1995**.
- *Theory and Applications of Density Functional Approaches to Chemistry*, Labanowski J., Andzelm J., Springer, **1995**.
- *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*, Ellis D.E., Kluwer, **1995**.

des articles de revue...

- Approximate DFT as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics, Ziegler T., *Chem. Review*, **1991**, p. 651-667.
- Density Functional Theory as a Practical Tool in Studies of Organometallic Energetics and Dynamics. Beating the Heavy Metal Blues with DFT., Ziegler T., *Can. J. Chem.*, **1995**, p. 743-761.

Références du texte

- [1] Thomas L.H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1927**, 23, p. 542, Fermi E., *Rend. Accad. Lincei*, **1927**, 6, p. 602.
- [2] Dirac P.A., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, p. 376.
- [3] Slater J.C., *Phys. Rev.*, **1951**, 81, p. 385.
- [4] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev.* **1964**, B 136, p. 864.
- [5] Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev.* **1965**, A 140, p.1133.
- [6] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M., *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, p. 1200.
- [7] Voir par ex. Perdew J. P., *Electronic Structure of solids*, Eds. Alvarez M. M., Anz S. J., Ersching H., Academic Verlag, Berlin, **1991**.
- [8] Perdew J. P., Wang Y., *Phys. Rev.*, **1986**, B33, p. 8800.
- [9] Perdew J. P., *Phys. Rev.*, **1986**, B33, p. 8822.
- [10] Becke A., *Phys. Rev.*, **1988**, A38, p. 3098.
- [11] Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev.*, **1988**, B37, p. 785.
- [12] Ziegler T., *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, p. 743.
- [13] Ziegler T., *Chem. Review*, **1991**, 91, p. 651.
- [14] Balanzoni P., Baerends E.J., vanAsselt S., Langewen P.B., *J. Phys. Chem*, **1995**, 99, p. 13094.
- [15] Gardet G., Rogemond F., Chermette H., *J. Chem. Phys.*, à paraître **déc. 1996**.
- [16] Wong M.W., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, p. 391.
- [17] Malkin V.G., Malkina O.L., Salahub D.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, p. 80, *ibid* 204, p. 87, Malkin V.G., Malkina O.L., Eriksson L.A., Salahub D.R., in *Density Functional Calculations*, Politzer P., Seminario J.M., Elsevier, **1995**.
- [18] Bauernschmitt R., Ahlrichs R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, p. 454 ; Jamorski C., Casida M.E., Salahub D.R., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, p. 5134.
- [19] Becke A.D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, p. 1372.
- [20] Becke A.D., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, p. 1040.
- [21] Grabo T., Gross E.K.U., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240, p. 141.
- [22] Proynov E. I., Salahub D. R., *Int. J. Quant. Chem.*, **1994**, 49, p. 67.
- [23] Lembarki A., Rogemond F., Chermette H., *Phys. Rev.*, **1995**, A52, p. 3704.
- [24] Stratmann R.E., Scuseria G., Frisch M.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 257, p. 213 ; White C.A., Johnson B.G., Gill P.M.W., Head-Gordon M., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 253, p. 268.

Table Ronde : Approches théoriques, modélisation : intérêt, limites

Alain Dedieu* *directeur de recherche*

Cette table ronde faisait suite aux trois interventions de J. P. Daudey sur l'approche ab-initio des complexes organométalliques, de H. Chermette sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et de O. Eisenstein sur les méthodes semi-empiriques. Son but le plus immédiat était de résumer, à l'intention des expérimentateurs en chimie de coordination, les possibilités offertes par une approche théorique. C'est aussi le but du présent article. S'il est apparu clairement que les méthodes semi-empiriques gardent tout leur intérêt pour une analyse qualitative des problèmes, notamment comme point de départ d'une étude plus quantitative, les performances relatives des différentes méthodes ab-initio et de fonctionnelles de la densité restent souvent ignorées ou mal connues. C'est pourquoi une demande de clarification de la part des expérimentateurs était attendue. Les *tableaux I et II* tentent une synthèse, *nécessairement réductrice*, des performances des méthodes les plus utilisées actuellement (méthodes qui sont regroupées sous des termes génériques) pour déterminer soit des structures moléculaires soit des grandeurs énergétiques (énergies de réaction, énergies d'activation).

Tableau I - Performances comparées des méthodes théoriques pour la détermination de structures de complexes de métaux de transition suivant le type de liaison et le type de métal.

Type de liaison		Méthodes			
		HF	IC	MPn	DFT
Sc-Zn	Métal-CO	--	+	-	+
	Métal-R	-	+	+	+
	Métal-X	+	+	+	+
Y - Ag	Métal-CO	-	+	+	+
	Métal-R	+	+	+	+
La - Au	Métal-X	+	+	+	+

Tableau II - Performances comparées des méthodes théoriques pour la détermination des grandeurs énergétiques en réactivité des complexes de métaux de transition suivant le type de métal.

	Méthodes			
	HF	IC	MPn	DFT
Sc - Zn	-	+	+	+
Y - Ag La - Au	variable	+	+	+

Dans ces tableaux la dénomination HF regroupe les méthodes de type RHF ou UHF, où la fonction d'onde électronique est décrite par un seul déterminant, ce qui revient à négliger, en particulier pour les systèmes diamagnétiques, la corrélation des mouvements électroniques. Les autres méthodes (IC, MPn, ou DFT) visent à inclure le plus exactement possible cette corrélation électronique. Dans les méthodes d'interaction de configurations - classe IC - la fonction d'onde est décrite par une combinaison linéaire de déterminants (configurations), dont les coefficients sont optimisés via une méthode *variationnelle*. Ces configurations sont généralement obtenues à partir du déterminant HF par promotion d'un ou plusieurs électrons des orbitales moléculaires occupées vers les orbitales moléculaires vacantes. Un raffinement (méthodes de type MCSCF comme la méthode CASSCF) consiste à optimiser, au sein des différentes configurations et en même temps que les coefficients de ces configurations, les coefficients du développement des orbitales moléculaires en orbitales atomiques. Dans les méthodes MPn (c.a.d. MP2 et au-delà) la prise en compte de la corrélation électronique s'effectue par un traitement *perturbatif* (au second ordre pour MP2, au troisième ordre pour MP3, etc.) à partir du déterminant de la fonction d'onde HF. Les calculs correspondants sont faciles à mettre en œuvre. Dans la pratique, ils ne vont pas au-delà de MP4. Cependant le traitement perturbatif impose que le déterminant HF soit dominant dans la description de la fonction d'onde. Ce n'est pas toujours le cas, notamment en chimie de coordination où l'on rencontre beaucoup plus souvent qu'en chimie organique des phénomènes de quasi-dégénérescence d'états. Un autre groupe de méthodes existe mais n'est pas encore utilisé de façon courante

* Laboratoire de chimie quantique, UPR 139 du CNRS, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.61.42. Fax : 03.88.61.20.85.

et de ce fait n'a pas été inclus dans les tableaux. Ces méthodes, dites « Coupled Clusters » (comme les méthodes CCSD ou CCSD(T)), sont considérées comme étant actuellement les plus précises. Elles sont cependant très coûteuses en calcul. Par ailleurs, comme les méthodes perturbatives, elles requièrent qu'une configuration (généralement le déterminant HF) soit dominante dans la fonction d'onde. Enfin les méthodes DFT sont caractérisées par un grand choix de fonctionnelles d'échange-corrélation et de corrections fonctionnelles du gradient de la densité. Une description plus détaillée des différentes méthodes n'est pas possible dans le cadre de cette synthèse de la table ronde. Nous renvoyons le lecteur intéressé à des mises au point écrites à l'intention des expérimentateurs [1-4].

La variété des méthodes citées ci-dessus reflète l'importance des développements les plus récents tant au niveau théorique qu'au niveau algorithmique (logiciels). Il faut souligner que la conjugaison de ces développements avec l'accroissement des puissances de calcul des machines permet des études théoriques de plus en plus précises et sur des systèmes relativement étendus. Cette précision est notamment obtenue par l'inclusion quasi systématique des effets de corrélation électronique.

De ce point de vue, les méthodes de fonctionnelles de la densité semblent maintenant offrir, pour la plupart des complexes de métaux de transition (voir les tableaux), une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des grandeurs énergétiques associées [5-7]. Cependant, ceci n'est vrai que pour les méthodes dites non locales dans lesquelles des fonctionnelles de la densité et du gradient de la densité sont utilisées. Il existe cependant un certain nombre de problèmes pour lesquels une méthode de type IC est pratiquement incontournable : détermination de spectres UV-visible, réactivité photochimique par exemple (*vide infra*).

La discussion s'est alors engagée sur certaines tendances fortes qui émergent dans les approches théoriques en chimie de coordination. Elles se caractérisent par un souci d'adéquation plus grand des systèmes modèles théoriques aux systèmes expérimentaux ainsi que par l'appel à des méthodes plus ou moins « hybrides ». Les derniers développements méthodologiques portent par exemple sur la combinaison dans un même calcul d'une approche quantique pour décrire les effets électroniques dus au « cœur » du système moléculaire et d'une approche de type mécanique moléculaire pour décrire les effets dus à la « périphérie » (en particulier les effets stériques de ligands encombrants) [8]. Dans le même ordre d'idée, les effets de solvants commencent à être traités, notamment à l'aide de méthodes de continuum diélectriques : dans ces méthodes [9] le système est « immergé » dans une cavité (dont la forme est à définir) du solvant décrit comme un milieu continu de constante diélectrique donnée. Le moment dipolaire du système est modifié par l'interaction avec le solvant et le calcul prend en compte cette modification dans le calcul de l'énergie de solvation. Dans certains cas la première couche de solvation peut être traitée de façon explicite [10]. Il faut souligner qu'on n'a encore que peu de recul pour juger de la pertinence et du succès de telles approches. Des études supplémentaires sont encore nécessaires pour les valider définitivement. Toujours dans le souci d'une interaction plus grande

avec l'expérience, la combinaison des calculs quantiques conventionnels avec la méthode de Car-Parinello (qui est une méthode [11] basée sur une approche DFT incluant les effets dynamiques) semble donner des résultats relativement prometteurs. Dans cette combinaison [12] le chemin de réaction est d'abord déterminé par des calculs quantiques. Il est ensuite pris comme une contrainte pour l'exploration dynamique par la méthode Car-Parinello. Cette approche a pour avantage de restreindre les calculs dynamiques, qui sont coûteux, aux seules régions de la surface de potentiel significatives du point de vue de la réactivité.

Des questions plus spécifiques sont venues de l'assistance. Comment modéliser le solide et quel est l'impact des méthodes quantiques dans ce domaine ? Peut-on décrire les effets d'empilement cristallin ? En chimie du solide, les méthodes semi-empiriques de type Hückel étendu liaisons fortes sont encore très utilisées (notamment pour des systèmes où la maille élémentaire comprend un grand nombre d'atomes) [13]. Cependant l'utilisation de codes *ab-initio* se développe. Le programme CRYSTAL-92, de type HF, était limité de ce fait aux systèmes semi-conducteurs ou isolants [14a]. La nouvelle version [14b], CRYSTAL-95, inclut aussi une composante DFT, ce qui permet d'aborder des problèmes où les effets de corrélation doivent être pris en compte. D'autres programmes DFT sont également disponibles [15]. Le programme TB-LMTO-ASA [15a] peut être considéré comme étant l'analogue des programmes $X\alpha$ de la chimie moléculaire et est utilisé dans cet esprit [16]. Les effets de l'environnement cristallin sur une molécule (notamment la création de défauts) peuvent être modélisés à divers niveaux d'approche *ab-initio* où l'environnement est décrit par des potentiels modèles [17]. Par contre, la description des effets d'empilement cristallin proprement dits n'est pas possible - dans l'état actuel des méthodologies - par les méthodes de la chimie quantique. En effet les liaisons impliquées dans ces effets sont des liaisons de Van der Waals. Leur description nécessite l'inclusion de la corrélation électronique dans les calculs, ce qui, compte tenu de la taille des systèmes à traiter, est impossible actuellement. Les traitements actuels sont basés sur des méthodes empiriques dont l'esprit est proche des calculs de mécanique moléculaire [18].

L'aptitude des méthodes *ab-initio* à rendre compte de certaines spectroscopies en chimie des métaux de transition a également été évoquée : il s'agit d'un problème très difficile au niveau théorique comme au niveau calculatoire, qui fait encore l'objet de nombreuses études systématiques. Ainsi on sait que pour obtenir des résultats fiables en spectroscopie UV-visible des métaux de transition, il faut des calculs de type multiconfigurationnel : la détermination des énergies des différents états électroniques se fait par des calculs d'interaction de configurations ou de perturbation basés sur une fonction d'onde de référence elle-même issue d'un calcul CASSCF [19]. En ce qui concerne la RMN, plusieurs méthodes existent pour calculer les constantes de couplage spin-spin et les déplacements chimiques (méthodes IGLO, GIAO à différents niveaux de théorie, par ex. HF, MP2, voire CCSD, ou DFT) [20]. Leur mise en œuvre est relativement délicate, notamment avec les méthodes *ab-initio* lorsqu'on veut inclure la corrélation électronique. Des alternatives utilisant la méthodologie DFT sont apparues récemment [21]. Dans tous les cas, les tendances au

sein d'une série de composés semblent relativement bien reproduites, que ce soit pour les déplacements chimiques ou les constantes de couplage [21, 22]. Par contre l'accord expérience/théorie paraît plus difficile à obtenir pour les valeurs absolues correspondantes. Il n'y pas encore suffisamment de résultats de calculs pour pouvoir porter un jugement plus définitif sur la performance des approches théoriques dans ce domaine. En spectroscopie IR, la comparaison des spectres expérimentaux et des meilleurs spectres théoriques calculés fait encore apparaître des erreurs pouvant aller jusqu'à 50 cm⁻¹ [7]. On rencontre ici des problèmes de même nature que ceux rencontrés pour la détermination des géométries.

Remerciements

L'auteur remercie M. Bénard, H. Chermette, J.-P. Daudey, O. Eisenstein, J.-F. Halet, Ph. Maître, Ph. Sautet et F. Volatron pour les discussions et échanges à propos de cette table ronde. Il endosse toute responsabilité pour les jugements portés dans cet article et pour toute déformation ou mauvaise compréhension des propos tenus par ses interlocuteurs.

Abréviations

CASSCF : Complete Active Space Self Consistent Field, ou champ autocohérent avec un espace complet d'orbitales actives ;
 CCSD : Coupled Cluster (method) with Single and Double (excitations) included ou : méthode des clusters couplés avec des excitations simples, ou doubles ;
 CCSD(T) : idem avec « and non-iterative inclusion of Triple excitations » ou : avec inclusion non-itérative d'excitations triples ;
 DFT : Density Functional Theory ou : théorie de la fonctionnelle de la densité ;
 GIAO : Gauge invariant atomic orbitals ; orbitales atomiques invariantes de jauge ;
 HF : Hartree Fock ;
 IC : Interaction de Configuration ;
 IGLO: Individual Gauge for Localized Orbitals ou : Jauge individuelle pour orbitales localisées ;
 MCSCF : Multiconfigurational Self Consistent Field, ou : champ autocohérent multiconfigurationnel ;
 MPn : Méthodes Perturbationnelles à l'ordre n ;
 RHF : Restricted Hartree-Fock ou Hartree Fock Restreint (non dépendant du spin) ;
 SCF : Self Consistent Field ou champ autocohérent ;
 TB-LMTO-ASA: Tight Binding-Linear Muffin Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation ;
 UHF : Unrestricted Hartree-Fock ou : Hartree Fock non restreint (dépendant du spin) ;

Références

[1] Bigot B., Volatron F., *L'Actualité Chimique*, **1984**, p. 43.
 [2] Ohanessian G., Maitre P., Hiberty P. C., *L'Actualité Chimique*, **1989**, p. 33.
 [3] Simons J., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, p. 1017.
 [4] Rivail J. L. dans *Éléments de Chimie Quantique à l'usage des Chimistes*, 2^e édition, chapitres 12 et 13, InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1994**.
 [5] Guest M.F., *Symposium on Advances in Computational Inorganic Chemistry, 212th ACS National Meeting, Orlando, Florida, 1996*.

[6] Ricca A., Bauschlicher Jr. C. W., *Theoret. Chim. Acta*, **1995**, *92*, p. 123.
 [7] Jonas V., Thiel W., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, p. 3636.
 [8] a) Maseras F., Morokuma K., *J. Comput. Chem.*, **1995**, *16*, p. 1170. b) Matsubara T., Maseras F., Koga N., Morokuma K., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 2573. c) Ujaque G., Maseras F., Lledós A., *Theoret. Chim. Acta*, **1996**, *94*, p. 67.
 [9] Tomasi J., Persico M., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 2027 et références incluses b) Rivail J. L., Rinaldi D., *Chem. Phys.*, **1976**, *18*, p. 233. c) Rivail J. L., Terryn B., Rinaldi D., Ruiz-Lopez M. F., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1985**, *120*, p. 387.
 [10] Siegbahn P. E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 5409. b) Siegbahn P. E. M., Crabtree R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4442.
 [11] a) Car R., Parinello M., *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, p. 2471. b) Pour une application stricte de cette méthode en chimie organométallique, voir : Meier R. J., van Doremale G. H. J., Iarlori S., Buda F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 7274.
 [12] a) Margl P., Ziegler T., Blöchl P. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 12625. b) Margl P., Ziegler T., Blöchl P. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 5412. c) Margl P., Lohrenz J. C. W., Ziegler T., Blöchl P. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4434.
 [13] a) Canadell E., Whangbo M.-H., *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 965. b) Burdett J. K., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 13963 et références incluses.
 [14] a) Pisani C., Dovesi R., Roetti C., *Hartree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Solids*, Verlag Chemie, Berlin, **1988**. b) Dovesi R., Saunders V. R., Roetti C., Causà M., Harrison N. M., Orlando R., Aprà E. *Crystal-95 User's Manual*, University of Torino (Italy), **1996**.
 [15] a) programme TB-LMTO-ASA, version 4.7, Krier G., Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O. K., **1995** ; pour la description de la méthode, voir : Andersen O. K., *Phys. Rev B*, **1975**, *12*, p. 3060. b) programme Wien 95, Blaha P., Schwarz K., Dufek P., Augustyn R., Technical University of Vienna **1995** ; pour la méthode, voir : Sorantin P. I., Trickey S. B., *Comput. Phys. Commun.*, **1990**, *59*, p. 399. c) programme ADF-BAND version 0.4, te Velde G., Wiesenecker G., Philipsen P., Baerends E. J., Vrije Universiteit Amsterdam, **1994** ; pour la description de la méthode, voir : te Velde, G. Baerends E. J., *J. Comp. Phys.*, **1992**, *99*, p. 84.
 [16] Burdett J. K., Sevov S., *Inorg. Chem.*, **1993**, *33*, p. 3857.
 [17] a) Seijo L., Barandiaran Z., Huzinaga S., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 2132. a) Barandiaran Z., Seijo L., Huzinaga S., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, p. 5843.
 [18] a) Braga D., Grepioni F., *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, p. 51. b) Braga D., Grepioni F., Sabatino P., Gavezzotti A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1185. c) Braga D., Grepioni F., Tedesco E., Orpen A.G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, p. 1215 et références incluses.
 [19] a) Finger K., Daniel C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 12322. b) Heitz M.-C., Daniel C., *Chem. Phys. Letters*, **1995**, *246*, p. 488 et références incluses. c) Persson B.J., Roos B.O., Pierloot K., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, p. 6810.
 [20] Pour des articles incluant une revue de ces différentes méthodes voir par exemple : a) Gauss J., Stanton J. F., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *102*, p. 251. b) Sulzbach H. M., Schleyer P. v. R., Schaefer III H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 3967.
 [21] a) Ruiz-Morales Y., Schreckenbach G., Ziegler T., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 3359. b) Dickson R. M., Ziegler T., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 5286.
 [22] Berger S., Bock W., Frenking G., Jonas V., Müller F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 3820.

Nouvelles synergies entre chimie du phosphore et chimie de coordination

François Mathey* *directeur de recherche*

New synergies between organophosphorus and coordination chemistry

Low-coordinate phosphorus species, including phosphinidenes, phosphalkynes, phosphalkenes and phosphinines are presented. Their various coordination modes towards transition metals are described. For phosphinidenes, both electrophilic and nucleophilic terminal complexes are known, corresponding to the Fischer and Schrock carbene complexes. For the three other species, the π -coordination mode is very common. Strong similarities are found between the chemistry of sp and sp^2 phosphorus and carbon derivatives.

Hétéroaromaticité, liaison π , phosphalcènes, phosphalcynes, phosphimidènes, phosphinines.

Heteroaromaticity, π -bands, phosphalkenes, phosphalkynes, phosphinidenes, phosphinines.

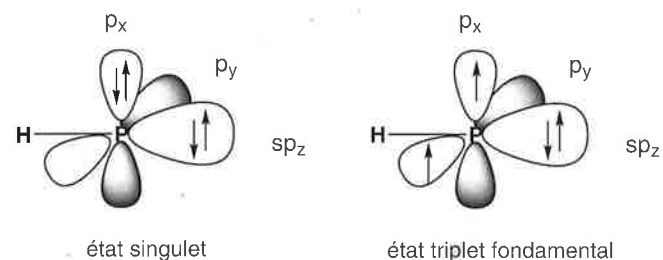
Introduction

Aujourd'hui, parmi tous les complexes de métaux de transition nouvellement découverts, environ un sur deux contient des ligands phosphorés si l'on prend en compte ceux où le phosphore ne joue qu'un rôle « ancillaire ». Ce simple constat souligne la formidable synergie existant entre la chimie organique du phosphore et celle des métaux de transition, avec tout ce que cela implique en catalyse et dans le domaine des nouveaux matériaux. Or, contrairement à ce que l'on pourrait supposer, seule une toute petite fraction du potentiel structural de la chimie du phosphore est aujourd'hui exploitée par les chimistes de coordination. De fait, pratiquement tous les ligands utilisés sont du type phosphane (A_3P) et les seules variations systématiquement employées concernent la nature de A: H, alkyle, aryle, X, OR, SR etc., le but du jeu étant évidemment de moduler le caractère donneur-accepteur et de faire varier l'encombrement stérique tel qu'on le mesure classiquement par le cône de Tolman. L'objet de cette présentation est de sensibiliser les chimistes de coordination aux fantastiques développements récemment intervenus en chimie du phosphore de façon à stimuler l'emploi des nouvelles structures « mises sur le marché » par les spécialistes. Nous nous intéresserons plus précisément aux bas degrés de coordination (I et II) du phosphore.

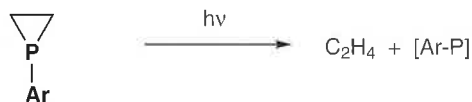
Le phosphore monocoordonné

Les phosphinidènes [R-P]

Ce sont des espèces instables à 6 électrons, analogues des carbènes et des nitrènes. Leur état fondamental est triplet. Le premier état singulet se situe environ 22 kcal/mol plus haut en énergie [1]. Les substituants à paires libres (RO, $R_2N...$) ne parviennent pas à inverser l'ordre singulet-triplet.

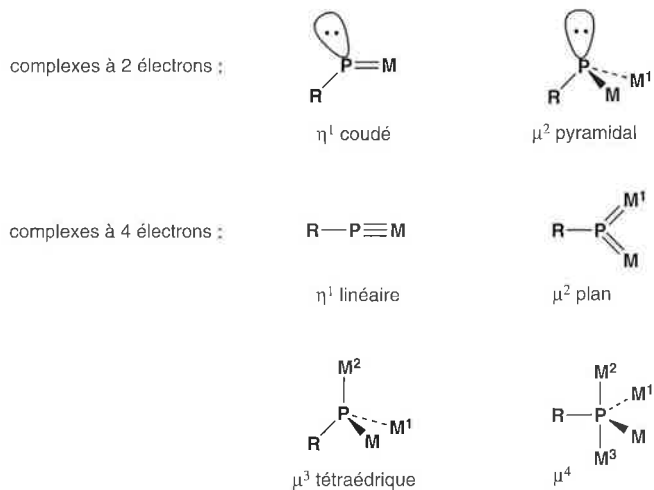


La préparation la plus fiable de ces espèces repose sur la photolyse des phosphiranes [2].

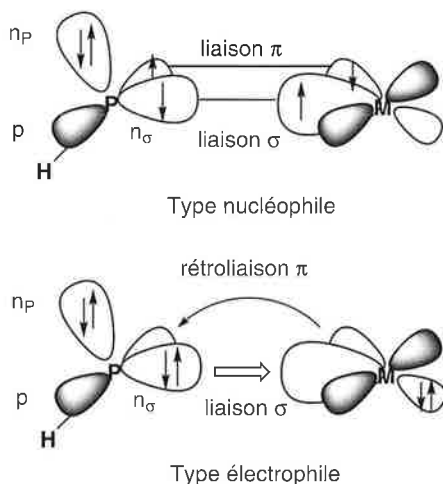


Les phosphinidènes peuvent se complexer de six manières différentes.

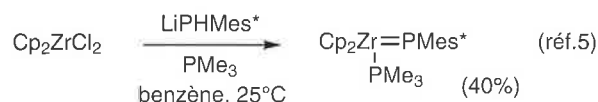
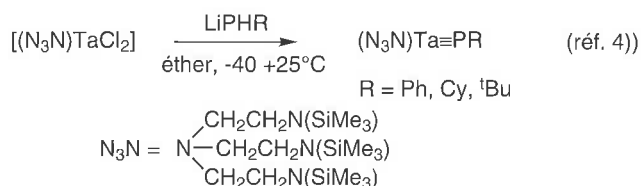
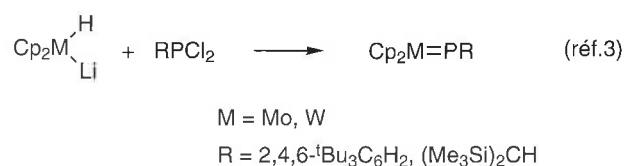
* Laboratoire hétéroéléments et coordination, URA CNRS 1499, DCPH, École polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex.
Tél. : 01.69.33.40.79. Fax : 01.69.33.30.10.



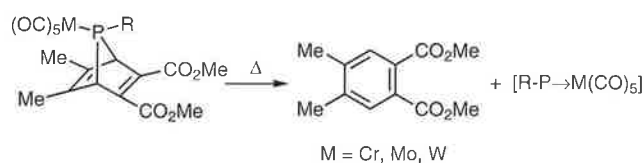
Les plus intéressants de ces complexes, car les plus riches en possibilités synthétiques, sont les complexes terminaux. On distingue le type nucléophile stable ($P^{\delta-}$) et le type électrophile instable ($P^{\delta+}$). Le parallèle avec les complexes carbéniques de Schrock et de Fischer est évident. En poursuivant cette analogie, on peut représenter le type nucléophile comme une combinaison triplet-triplet et le type électrophile comme une combinaison singulet-singulet.



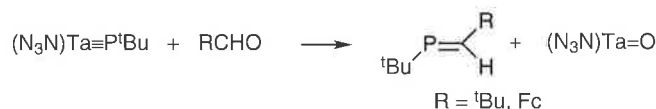
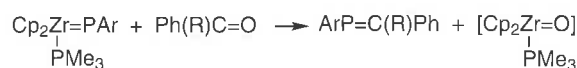
Quelques synthèses représentatives de complexes nucléophiles sont résumées ci-après [3,4,5] :



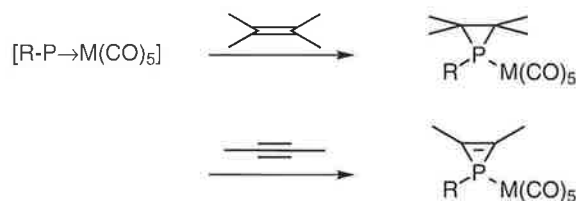
La synthèse la plus efficace des complexes électrophiles repose, quant à elle, sur une cycloréversion [6] :



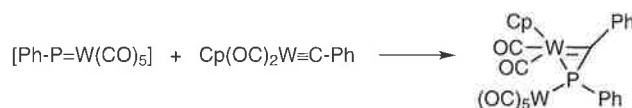
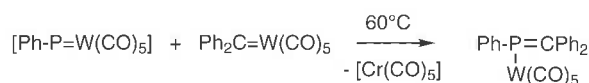
La chimie des espèces nucléophiles et électrophiles est très contrastée. Les espèces nucléophiles réagissent avec les composés carbonylés pour donner des phosphaalcènes (réaction de « phospha-Wittig ») [4,5] :

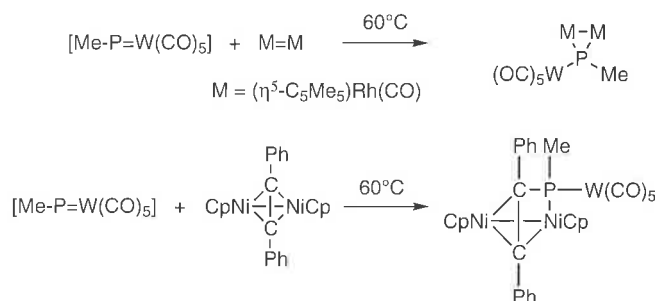


Les espèces électrophiles réagissent avec les alcènes et les alcynes pour donner des cycles à trois chaînons [6,7] :



La réactivité des complexes terminaux de phosphinidènes vis-à-vis des métaux de transition a été à peine exploitée. L'essentiel des résultats concerne les espèces électrophiles. Une première exploration de leurs réactions avec les complexes de carbènes, de carbynes, les liaisons doubles M=M et les clusters a été conduite [8-12].

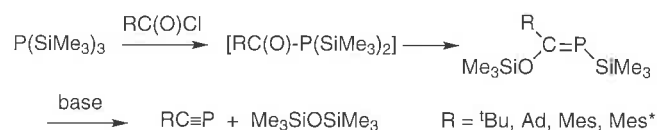




À l'évidence, de très nombreuses autres possibilités existent. La capacité des phosphinidènes de monter jusqu'au degré de coordination 4 en fait des ligands assembleurs exceptionnels. Leur forte réactivité leur permet de s'insérer dans des liaisons très variées. Ils peuvent servir à augmenter la nucléarité des clusters. Les applications de leurs complexes en catalyse n'ont pas été étudiées à ce jour.

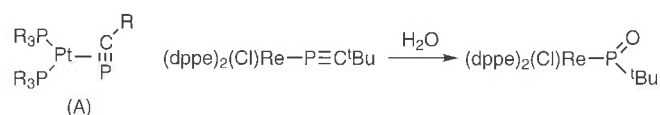
Les phosphaalcyne $\text{RC}\equiv\text{P}$

Le parent, instable, a été découvert par Gier dès 1961 [13]. Mais en fait, la chimie de ces espèces ne s'est développée que lorsque Becker [14] découvrit que ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ était stable dans les conditions normales. Sa préparation est la suivante :

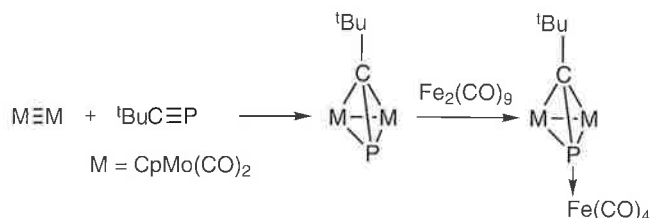


La distance $\text{C}\equiv\text{P}$ est très courte à 1,548(1) Å contre 1,80-1,85 Å pour une liaison C-P simple [15]. Des études en spectroscopie photoélectronique UV indiquent que le système π se situe à -9,61 eV (HOMO) et la paire libre à -11,44 eV [16]. La polarisation est inverse de celle des nitriles $\text{P}^{+\delta}\dots\text{C}^{-\delta}$. La protonation se produit sur le carbone [17] ainsi que la complexation par les acides de Lewis ($\text{B}(\text{OTf})_3$, BCl_3 ,...) [18]. Comme l'on s'en doute, la chimie organique de ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ est extrêmement riche. Toute une série de réactions de cycloaddition [2+1], [2+2], [2+3], [2+4]... est connue. Elle donne naissance à une énorme variété d'hétérocycles phosphorés [19]. En outre, de nombreux oligomères ont été préparés [20]. Le plus spectaculaire d'entre eux est le tétraphosphacubane [21].

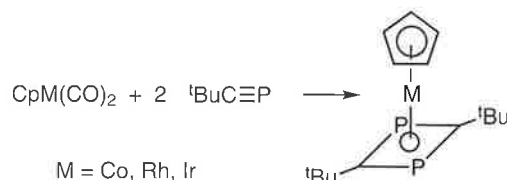
La chimie de coordination de $\text{RC}\equiv\text{P}$ est, elle aussi, très variée. Très logiquement compte tenu de la nature de la HOMO, $\text{RC}\equiv\text{P}$ tend à donner des complexes η^2 (type A) comme les alcynes [22]. Mais il est aussi possible d'engager la paire libre sur des centres métalliques encombrés. La réactivité de la triple liaison vis-à-vis des nucléophiles s'en trouve renforcée [23].



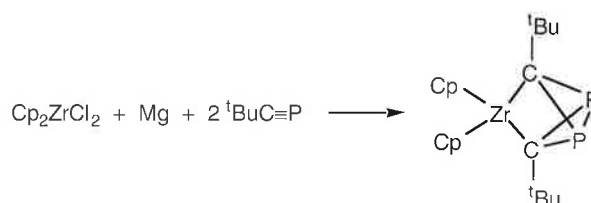
Les phosphaalcyne sont également capables de jouer le rôle de ligands à 4 et 6 électrons comme le montre l'exemple suivant [24] :



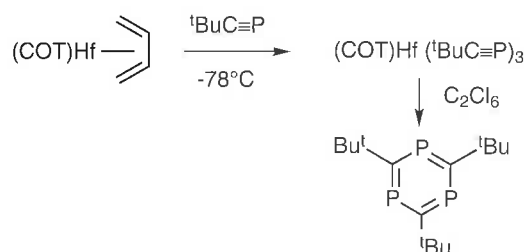
Mais l'aspect le plus intéressant de la chimie de coordination des phosphaalcyne concerne leur oligomérisation sur les centres métalliques. La cyclodimérisation a été découverte très rapidement. On obtient ainsi des complexes de diphosphacyclobutadiène très stables [25, 26].



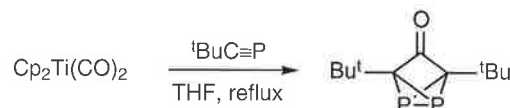
Un complexe η^4 de l'isomère 1,2 avec le titane a été décrit récemment. Dans ce cas, la décomplexation par C_2Cl_6 engendre un nouveau tétramère [27]. Mais la réaction la plus surprenante a lieu avec le système $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Mg}$. Elle engendre un complexe de diphosphabicyclo[1.1.0]butane dont la chimie est très riche [28].

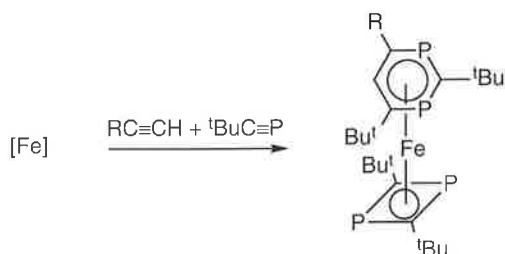


Contrairement à ce que l'on pourrait supposer par analogie avec les alcynes, la cyclotrimérisation simple est difficile à réaliser. En fait, on a tout d'abord obtenu des structures complexes du type prismane [29]. Tout récemment, le trimère 1,3,5 a cependant pu être synthétisé par le biais d'un complexe avec l'hafnium [30].

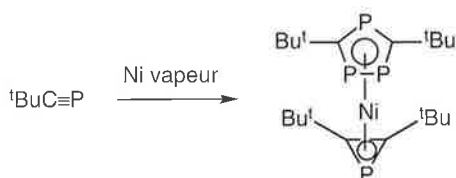


Sur la même lancée, on a aussi préparé des complexes de tétramère. Mais la cocyclooligomérisation avec CO ou les alcynes représente un développement plus intéressant.





L'utilisation des vapeurs métalliques a permis d'obtenir une autre série de complexes dérivant le plus souvent des anions 1,3-diphospha- et 1,3,4-triphospha-cyclopentadiénures. Le résultat le plus frappant a été observé avec le nickel [33].



Il s'agit là du premier complexe décrit du cation phosphirénylium. Pour terminer dans un registre plus classique, signalons que Stone a réalisé une cycloaddition [2+2] entre ce même phosphaalcyne et un complexe de carbyne [34]. Le métalla-phosphacyclobutadiène ainsi obtenu a été stabilisé sous forme de complexe η^4 avec $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

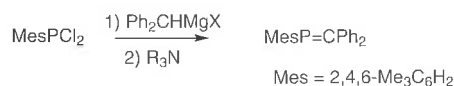
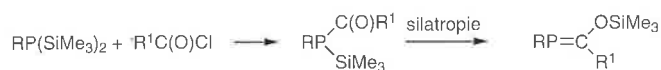
Pour conclure, nous insisterons sur le fait que, malgré leur variété, tous les exemples décrits ne représentent qu'un petit aperçu des possibilités offertes par la chimie de coordination des phosphaalcyènes. En effet, toutes les études ont été réalisées avec des phosphaalcyènes encombrés. Or, l'encombrement joue un rôle central dans les réactions d'oligomérisation et, *a fortiori*, de polymérisation. On rêve d'un polyphosphaalcyène !

Le phosphore dicoordonné

Les phosphaalcyènes $\text{R}_2\text{C}=\text{PR}$

Le premier phosphaalcyène stable a été découvert par Becker en 1976 [35]. Le phosphore de ces espèces est hybridé sp^2 , la paire libre, la liaison simple P-R et la liaison double $\text{P}=\text{C}$ se situant sensiblement à 120° dans un plan. La double liaison a une longueur de l'ordre de 1,60-1,70 Å contre plus de 1,80 Å pour une liaison P-C simple. Le système π est faiblement polarisé $\text{P}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$. La structure électronique se caractérise par deux orbitales occupées de niveaux voisins, l'une correspondant à la paire libre, l'autre à la liaison π (pour le parent, respectivement -10,70 et -10,30 eV) [36]. D'un point de vue thermodynamique, la liaison $\pi \text{P}=\text{C}$ est nettement plus fragile que la liaison $\pi \text{C}=\text{C}$, environ 45 contre 65 kcal/mol [37]. De tout cela, on peut déduire qu'il y aura compétition entre paire libre et système π vis-à-vis des électrophiles et qu'il faudra plus ou moins stabiliser le système par encombrement stérique ou conjugaison pour le garder sous contrôle.

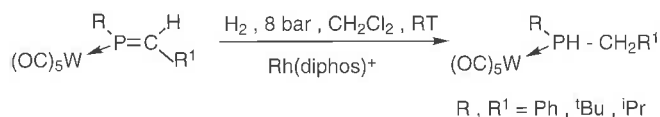
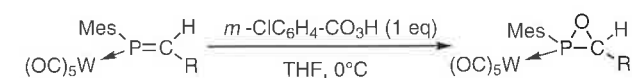
Les principales méthodes de synthèse des phosphaalcyènes font intervenir une silatropie ou une élimination 1,2 [35, 38] :



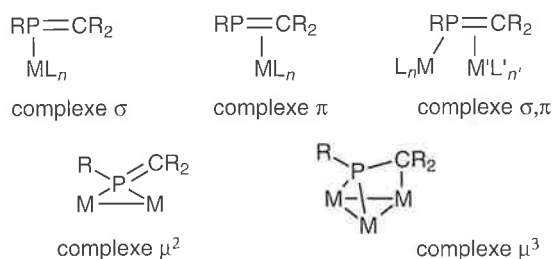
Une transposition de la réaction de Wittig fournit un accès très commode aux phosphaalcyènes stabilisés par complexation de la paire libre [39, 40] :



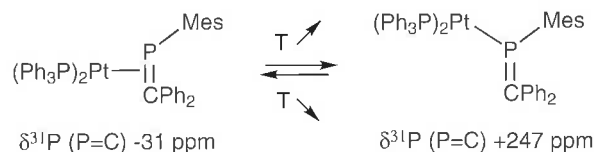
Outre les réactions de la paire libre, on observe de nombreuses réactions d'additions 1,2 et de cycloadditions [2+1], [2+3], [2+4] etc... soulignant la forte analogie existant entre doubles liaisons $\text{P}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{C}$. Comme cela était prévisible, il est souvent nécessaire de protéger la paire libre pour réaliser une réaction sur la double liaison. C'est ainsi le cas pour l'époxydation et l'hydrogénation catalytique [41, 42] :



Les phosphaalcyènes donnent cinq types de complexes faisant intervenir la paire libre et le système π :



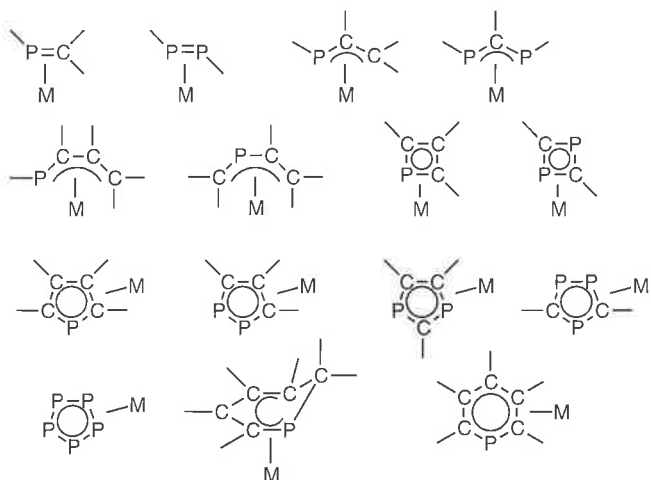
Le type μ^2 , encore peu répandu, reflète la préférence du phosphore pour le degré de coordination IV. La faible différence d'énergie entre les orbitales π et n_p entraîne quelquefois des interconversions entre les types σ et π que l'on peut aisément détecter par RMN ³¹P [43] :



Du point de vue électronique, les phosphaalcyènes sont des donneurs σ faibles et de très bons accepteurs π . D'un autre côté, l'existence des doubles liaisons $\text{P}=\text{C}$ et $\text{P}=\text{P}$ a permis la création de toute une série de complexes π phosphorés

analogues des complexes π carbonés. Nous en avons déjà rencontrés certains. Une liste des principaux types connus est fournie dans la table.

Table - Analogues phosphorés des complexes π .

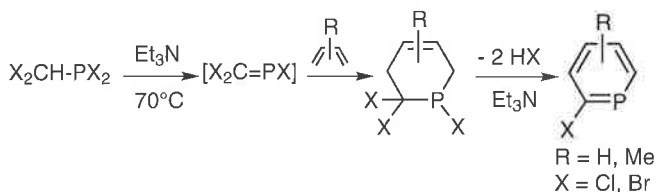
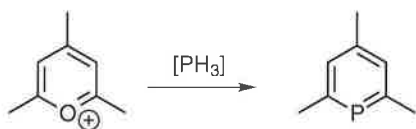


Il est inutile d'insister sur la richesse de ce nouveau domaine dont l'exploration est à peine entamée.

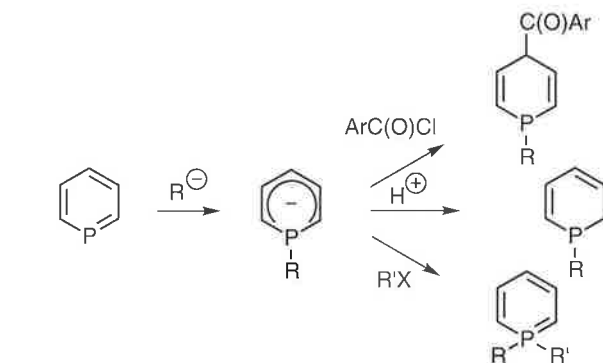
Les phosphinines

La découverte des phosphinines par Märkl date de 1966 [44]. Il s'agit d'un système plan, délocalisé : P-C 1,74 Å, C-C 1,40 Å. L'aromaticité est estimée à 88 % de celle du benzène [45]. Le phosphore est positif (+ 0,55), la HOMO et la LUMO sont des orbitales π symétriques, essentiellement localisées sur le P et C_γ . La paire libre est dans le plan et correspond au 3^e niveau occupé [46]. En conséquence, le phosphore n'est pas basique et se comporte comme un électrophile (accepteur) puissant.

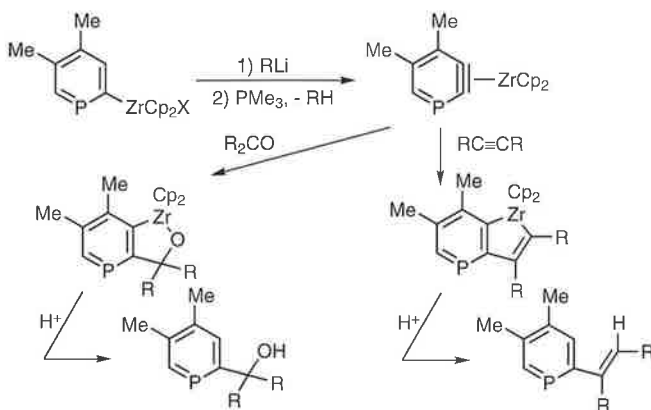
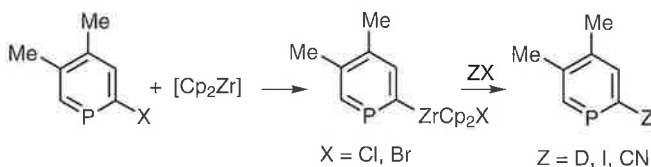
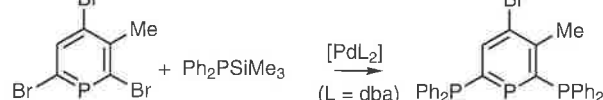
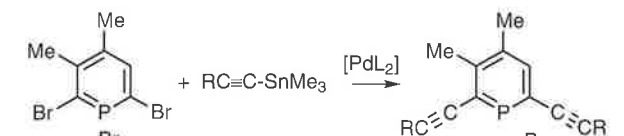
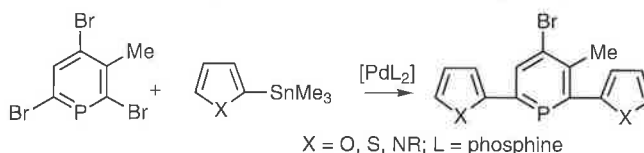
Il existe de très nombreuses préparations des phosphinines, mais les deux plus simples sont indiscutablement les suivantes [47, 48] :



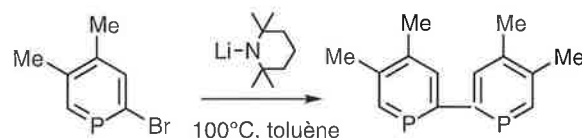
La chimie classique se déroule essentiellement au niveau du phosphore [49] :



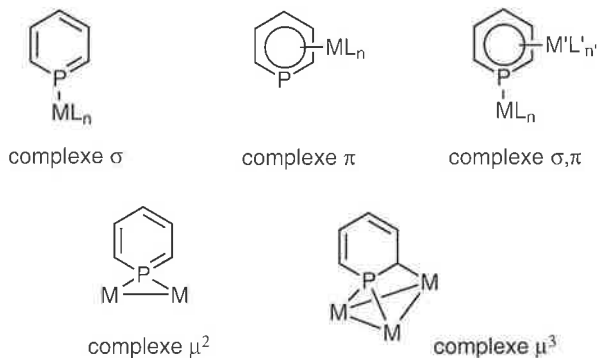
Les principales méthodes de fonctionnalisation sur les carbones en α du cycle font appel aux métaux de transition [50, 51].



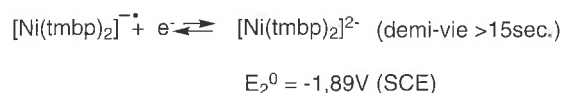
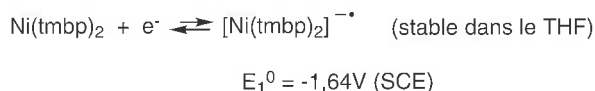
Le pontage conduisant aux 2,2'-biphosphinines se réalise simplement de la façon suivante [52] :



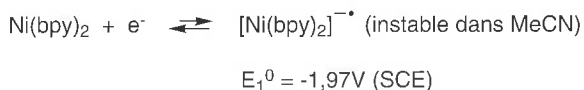
Si l'on met de côté les produits d'insertion de $[PdL_2]$ et de $[ZrCp_2]$ dans les liaisons C-X en α , les phosphinines peuvent donner cinq types de complexes de la même façon que les phosphorènes.



Les deux derniers types ont été décrits récemment [53, 54]. En tant que ligand σ , les phosphinines sont d'excellents accepteurs. Des complexes homoleptiques CrL_6 , FeL_5 , NiL_4 ont été préparés par Elschenbroich [55-57]. De la même façon, les biphosphinines donnent des complexes homoleptiques stables avec $\text{Cr}(0)$, $\text{Mo}(0)$, $\text{W}(0)$ et $\text{Ni}(0)$ [58]. Le pouvoir stabilisant des biphosphinines vis-à-vis des bas degrés d'oxydation a été mis en évidence par électrochimie dans le cas du nickel [59].



Pour comparaison :



De nombreux complexes π ont été également préparés. Ainsi, le bis- $(\eta^6\text{-phosphinine})$ vanadium a été obtenu par Elschenbroich à partir de la vapeur métallique [60]. De manière générale, il est nécessaire d'encombrer le phosphore par des substituants en α pour stabiliser ces complexes η^6 . L'étude de leur chimie reste à faire.

Conclusion

Les travaux effectués récemment dans le domaine des bas degrés de coordination du phosphore (I et II) ont conduit à la découverte de nombreuses structures nouvelles, toutes potentiellement utilisables en chimie de coordination. Aux modes σ classiques, ces nouvelles espèces ajoutent les modes de coordination π . Dans le mode σ , ces composés se comportent comme des donneurs faibles et des accepteurs puissants, plus proches de CO que des phosphines classiques. Dans le mode π , on observe une fantastique analogie phosphore-carbone qui n'a pas d'équivalent dans la chimie des autres hétéroéléments. Cette nouvelle chimie de coordination est, pour le moment, dans l'enfance. Au travers de cette courte mise au point, nous espérons que les chimistes de coordination réaliseront son intérêt et chercheront à la développer et à l'utiliser.

Références

- [1] Kim S.-J., Hamilton T.P., Schaeffer III H.F., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, p. 1872
- [2] Li X., Lei D., Chiang M.Y., Gaspar P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 8526
- [3] Hitchcock P.B., Lappert M.F., Leung W.-P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, p. 1282
- [4] Cummins C.C., Schrock R.R., Davis W.M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 756
- [5] Breen T.L., Stephan D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 11914
- [6] Marinetti A., Mathey F., Fischer J., Mitschler A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, p. 4484
- [7] Marinetti A., Mathey F., *Organometallics*, **1984**, 3, p. 456
- [8] Tran Huy N.H., Ricard L., Mathey F., *Organometallics*, **1988**, 7, p. 1791
- [9] Tran Huy N.H., Fischer J., Mathey F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 3475
- [10] Tran Huy N.H., Fischer J., Mathey F., *Organometallics*, **1988**, 7, p. 240
- [11] Ajulu F.A., Hitchcock P.B., Mathey F., Nixon J.F., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 444, p. C60
- [12] de Vaumas R., Marinetti A., Mathey F., Ricard L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, p. 1325
- [13] Gier T.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, p. 1769
- [14] Becker G., Gresser G., Uhl W., *Z. Naturforsch.*, **1981**, 36B, p. 16
- [15] Antipin M.Y. *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 505
- [16] Burckett J.C.T.R. *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 755
- [17] Laali K.K., Regitz M., à paraître.
- [18] Breit B., Regitz M., *Chem. Ber.*, **1996**, 129, p. 489
- [19] Regitz M., *J. Heterocycl. Chem.*, **1994**, 31, p. 663
- [20] Streubel R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 436
- [21] Wettling T., Schneider J., Wagner O., Kreiter C.G., Regitz M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, p. 1013
- [22] Burckett-St. Laurent J.C.T.R., Hitchcock P.B., Kroto H.W., Nixon J.F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, p. 1141
- [23] Hitchcock P.B., Johnson J.A., Lemos M.A.N.D.A., Meidine M.F., Nixon J.F., Pombeiro A.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, p. 645
- [24] Hitchcock P.B., Meidine M.F., Nixon J.F., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 333, p. 337
- [25] Hitchcock P.B., Maah M.J., Nixon J.F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 737
- [26] Binger P., Milczarek R., Mynott R., Regitz M., Rösch W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, p. 644
- [27] Binger P., Glaser G., Albus S., Krüger C., *Chem. Ber.*, **1995**, 128, p. 1261
- [28] Wettling T., Geissler B., Schneider R., Barth S., Binger P., Regitz M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, p. 758

- [29] Milczarek R., Rüsseler W., Binger P., Jonas K., Angermund K., Krüger C., Regitz M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, p. 908
- [30] Binger P., Leininger S., Stannek J., Gabor B., Mynott R., Bruckmann J., Krüger C., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 2227
- [31] Barron A.R., Cowley A.H., Hall S.W., Nunn C.N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 837
- [32] Böhm D., Knoch F., Kummer S., Schmidt U., Zenneck U., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 198
- [33] Avent A.G., Cloke F.G.N., Flower K.R., Hitchcock P.B., Nixon J.F., Vickers D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 2330
- [34] Hill A.F., Howard J.A.K., Spaniol T.P., Stone F.G.A., Szameitat J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, p. 210
- [35] Becker G., *Anorg. Z. Allg. Chem.*, **1976**, 423, p. 242
- [36] Lacombe S., Gonbeau D., Cabioch J.-L., Pellerin B., Denis J.-M., Pfister-Guillouzo G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, p. 6964
- [37] Schmidt M.W., Truong P.N., Gordon M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 5217
- [38] Klebach Th.C., Lourens R., Bickelhaupt F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p. 4886
- [39] Marinetti A., Mathey F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 1382
- [40] Le Floch P., Marinetti A., Ricard L., Mathey F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 2407
- [41] Bauer S., Marinetti A., Ricard L., Mathey F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, p. 1166
- [42] de Vaumas R., Marinetti A., Mathey F., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 413, p. 411
- [43] Van der Knaap Th. A., Bickelhaupt F. *et al*, *Organometallics*, **1984**, 3, p. 1804
- [44] Märkl G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, p. 846
- [45] Baldrige K.K., Gordon M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, p. 4204
- [46] Nyulaszi L., Keglevich G., *Heteroatom Chem.*, **1994**, 5, p. 131
- [47] Märkl G., Lieb F., Merz A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1967**, 6, p. 944
- [48] Le Floch P., Mathey F., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, p. 817
- [49] Märkl G., Merz A., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, p. 3611
- [50] Le Floch P., Carmichael D., Ricard L., Mathey F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 10665 ; Trauner H., Le Floch P., Lefour J.-M., Ricard L., Mathey F., *Synthesis*, **1995**, 717
- [51] Le Floch P., Ricard L., Mathey F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 789 ; Le Floch P., Kolb A., Mathey F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 2065
- [52] Le Floch P., Ricard L., Mathey F., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131, p. 330
- [53] Schmid B., Venanzi L.M., Gerfin T., Gramlich V., Mathey F., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, p. 5117
- [54] Arce A.J., Deeming A.J., De Sanctis Y., Manzur J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 325
- [55] Elschenbroich C., Nowotny M., Kroker J., Behrendt A., Massa W., Wocadlo S., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 459, p. 157
- [56] Elschenbroich C., Nowotny M., Behrendt A., Harms K., Wocadlo S., Pebler J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 6217
- [57] Elschenbroich C., Nowotny M., Behrendt A., Massa W., Wocadlo S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, p. 1343
- [58] Mathey F., Le Floch P., *Chem. Ber.*, **1996**, 129, p. 263
- [59] Le Floch P., Ricard L., Mathey F., Jutand A., Amatore C., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 11
- [60] Elschenbroich C., Nowotny M., Metz B., Massa W., Graulich J., Biehler K., Sauer W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, p. 547

Polymérisation catalytique

Roger Spitz* *directeur de recherche*

L'exposé de R. Spitz a montré l'intérêt de la catalyse par des complexes de coordination pour répondre aux exigences industrielles dans l'obtention de polymères de stéréochimie contrôlée.

* Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation, Vernaison.
Tél. : 04.72.43.17.68. Fax : 04.72.43.17.66

Partant des premiers procédés de type Ziegler-Natta, l'auteur a montré comment se sont développées de nouvelles familles de catalyseurs organométalliques à base de zirconium et les résultats remarquables obtenus.

Nos lecteurs ont eu le privilège de découvrir l'essentiel de la substance de l'exposé de R. Spitz dans un précédent numéro.

Référence :

R. Spitz, *L'Actualité Chimique*, **1996**, 5, p. 5-12.

Hydrures, hydrogène et coordination de liaisons σ

Bruno Chaudret* *directeur de recherche*

Hydrides, hydrogen and σ bond coordination

Transition metal chemistry has been enriched in the past ten years by the discovery of σ bond coordination (H-H, Si-H, C-H). The present brief review describes the state of the art in the fields of characterization, bonding mode and reactivity of σ bond complexes using examples from our own laboratory. In addition, recent topics are presented such as quantum mechanical exchange couplings in some polyhydrides and hydrogen bonding to transition metal hydrides.

Hydruure, dihydrogène, liaisons σ , métaux de transition, RMN.

Hydrides, dihydrogen, σ -bonds, transition metals, RMN.

La chimie des complexes hydrures est presque aussi ancienne que la chimie organométallique puisqu'elle a débuté avec la préparation de $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ par Hieber en 1931. A cette époque, l'existence d'une liaison directe entre métal de transition et atome d'hydrogène est apparue si étonnante que des structures alternatives ont été proposées faisant intervenir deux liaisons C-H plutôt que deux liaisons Fe-H [1]. Le premier complexe non carbonyle d'un métal de transition, $\text{Cp}_2\text{Re-H}$ a été synthétisé par Wilkinson en 1955 [2]. Une caractéristique étrange de ce complexe qui a permis son identification a été l'observation par RMN, alors à ses débuts, d'une résonance « à champ fort » ($\delta < 0$) hors de la gamme usuelle de déplacement chimique pour la chimie organique ($\delta 0 - 10$ ppm). Ceci montre la forte connexion entre chimie des hydrures et analyse RMN qui est apparue dès le tout début de cette chimie.

La chimie des polyhydrures s'est alors développée d'une manière considérable, spécialement après la démonstration du rôle catalytique de ces espèces dans de nombreuses réactions telles que l'hydrogénation, l'hydroformylation, l'hydrosilylation, etc. [1,2]. De plus, il est apparu que le ligand hydrure, grâce à sa petite taille, permettait l'accès à des nombres de coordination très élevés et à des structures inusuelles [3]. Il est hors du propos de cet article de développer toute la chimie des complexes polyhydrures. Quelques exemples sont cependant intéressants à signaler tels que :

- ReH_7L_2 ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$) ; ce complexe de nombre de coordination 9, a donné lieu à une chimie de coordination riche [3], en particulier pour la synthèse d'espèces hétérométalliques de

structures originales (Re-Cu de forme *radeau* par exemple). Il présente également une réactivité riche, le meilleur exemple étant sans doute l'activation des alcanes réalisée dans les années 1980 par M. Ephritikhine et D. Baudry à l'aide de ce complexe [4]. Enfin, un regain d'intérêt récent est apparu quand Howard, Spencer et coll. [5] ont démontré par diffraction des neutrons l'existence d'une distance H-H (1,357 Å) intermédiaire entre ce qui était attendu pour un complexe dihydrogène (0,8 - 1 Å) et ce qui était attendu pour un complexe polyhydrure ($\geq 1,6$ Å) ;

- $\text{Re}_2\text{H}_8\text{L}_4$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$) ; ce complexe dont la structure déterminée par diffraction des neutrons fait apparaître 4 hydrures en pont entre 2 atomes de rhénium a tout d'abord été isolé par Chatt et dénommé *agnohydrure* en raison de la difficulté à caractériser de manière précise le nombre de ligands hydrures et la géométrie de ce complexe et des dérivés hydrures en général [3].

Au début des années 1980, après l'observation de quelques exemples en particulier de Cotton [6], il est apparu qu'un hydrogène pouvait interagir avec un métal de transition tout en restant lié à un atome de carbone. Cette structure dans laquelle un atome d'hydrogène est situé en pont entre carbone et métal (liaison 2 électrons / 3 centres) a été dénommée *agostique* par Brookhart et Green. L'importance de ces structures intermédiaires en réactivité est rapidement apparue, en particulier pour l'oligomérisation ou la polymérisation d'alcènes [7].

A la même époque, Kubas a publié dans le journal *Chemical Communications* un article décrivant un dihydrure de molybdène d'apparence banale $\text{MoH}_2(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$ mais dans lequel il indique que la structure de l'hydrogène coordonné « may be novel » [8]. Cela lui prendra plusieurs années à convaincre la communauté scientifique de l'originalité de

* Laboratoire de chimie de coordination CNRS,
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.
Tél. : 05.61.33.31.81. Fax : 05.61.55.30.03.
E-mail : Chaudret@icc-toulouse.fr

sa découverte et en 1984 il publiera la première caractérisation d'un complexe contenant le ligand dihydrogène [9]. Egalement à la même époque Graham puis Schubert ont mis en évidence la coordination de silanes à certains métaux de transition [10].

Dans la suite de cet article, je vais m'attacher à montrer la spécificité de la coordination de liaisons σ , le mode de caractérisation et la réactivité de telles entités. Je présenterai également quelques effets spectroscopiques inusuels (échange quantique) et enfin présenterai quelques résultats récents de chimie supramoléculaire impliquant des hydrures.

Coordination de l'hydrogène

Mode de coordination

Pour citer Crabtree qui a beaucoup contribué au développement de ce domaine, la découverte de la coordination de liaisons σ a complété la chimie de coordination [11]. En effet, après les démonstrations de la coordination de doublets électroniques (NH_3), de liaisons multiples (C_2H_4) et la formation de liaisons par échange électronique (H , Cl , CH_3) les liaisons σ représentent la dernière classe de ligands accessible. La coordination du dihydrogène sur un métal de transition présente une grande analogie avec la coordination de l'éthylène telle que l'explique le modèle de Chatt, Dewar et Duncanson (cf. *figure 1*) [1]; il y a donation de 2 électrons de la liaison σ H-H au centre métallique et rétrodonation des orbitales d_π occupées du métal vers l'orbitale σ^* antiliante de l'hydrogène. La grande différence (évidente) avec le cas de l'éthylène est la présence d'une seule liaison entre les deux atomes d'hydrogène. La population des orbitales antiliantes du dihydrogène par une trop bonne rétrocoordination pourra donc conduire à la cassure de la liaison H-H. Cependant, ce modèle simple recouvre une réalité complexe, en effet les propriétés chimiques, physiques et spectroscopiques de l'hydrogène coordonné peuvent varier énormément en fonction de l'efficacité du transfert électronique $\text{H}_2 \rightarrow \text{M}$ et $\text{M} \rightarrow \text{H}_2$. Ainsi, si ces 2 processus sont *efficaces*, on observera l'addition oxydante de H_2 sur le centre métallique alors que s'ils sont *inefficaces* on observera la coordination de H_2 sur le centre métallique mais la molécule de dihydrogène sera relativement peu liée et peu affectée dans ses propriétés chimiques et physiques (dihydrogène non étiré, *unstretched*, comme dans le complexe de Kubas). Un des 2 processus peut être prédominant; dans le cas $\text{H}_2 \rightarrow \text{M}$, il y aura déplétion d'électrons de la liaison H-H, la molécule de dihydrogène pourra donc adopter un caractère acide voire super-acide comme dans $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]^+$; dans le cas $\text{M} \rightarrow \text{H}_2$, on observera l'élongation de la liaison H-H ainsi que, paradoxalement, sa désactivation. Ce mode de liaison et ces remarques concernant les transferts électroniques peuvent être étendus aux différentes liaisons σ E-H susceptibles de se coordonner à un métal de transition avec les réserves concernant l'influence stérique de E et de ses substituants ainsi que le niveau de ses orbitales.

Liaison Métal - Dihydrogène

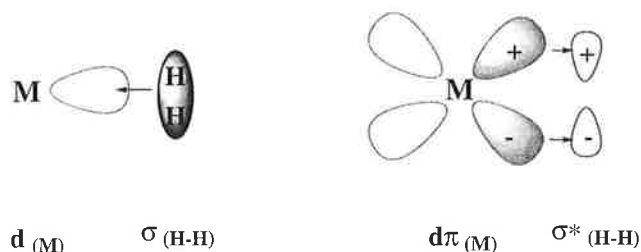


Figure 1 - Orbitales moléculaires mises en jeu pour la coordination de H_2 à un centre métallique.

Caractérisation

S'il existe aujourd'hui de nombreuses données structurales établies à l'état solide de complexes contenant le ligand dihydrogène, la méthode de choix pour caractériser la présence de tels complexes est la RMN.

a) Diffraction des neutrons et des rayons X

La diffraction des neutrons permet de caractériser sans ambiguïté la coordination de dihydrogène mais sous-estime néanmoins la distance H-H (*figure 2*) [8].

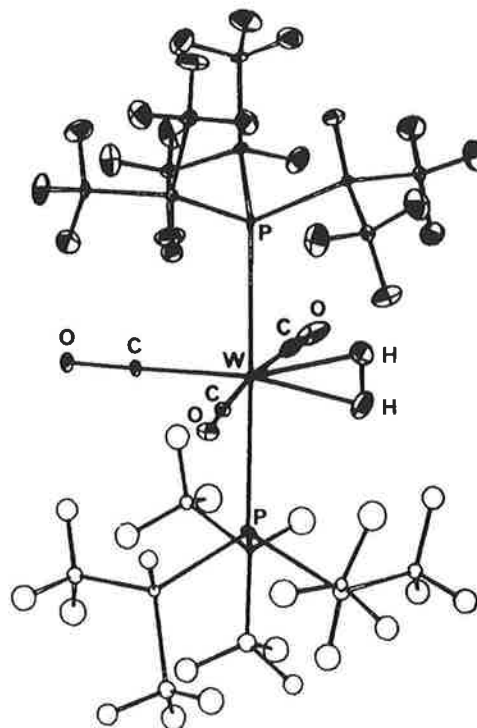


Figure 2 - Structure par diffraction des neutrons de $\text{W}(\text{H}_2)(\text{CO})_5(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$.

La diffraction des rayons X *peut* permettre dans certains cas favorables de caractériser la présence de liaisons H-H. Les données doivent être enregistrées à basse température. La méthode sous-estime la distance M-H (*figure 3*) [12].

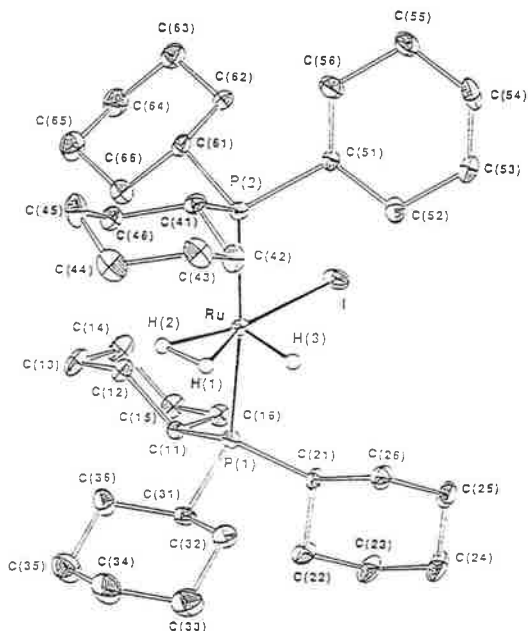


Figure 3 - Structure par diffraction des rayons X à basse température de $\text{RuH}_2(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$.

b) Spectroscopie infrarouge

De nombreux modes sont actifs en infrarouge. La vibration $\nu_{\text{H-H}}$ est rarement observée. La figure 4 présente le cas de Tp^*RuH_2 dans lequel par deutération on a pu caractériser les extensions H-H, D-D, Ru-H, Ru-H₂, Ru-HD, Ru-D et Ru-D₂. Les modes de déformation n'ont pas été attribués [13].

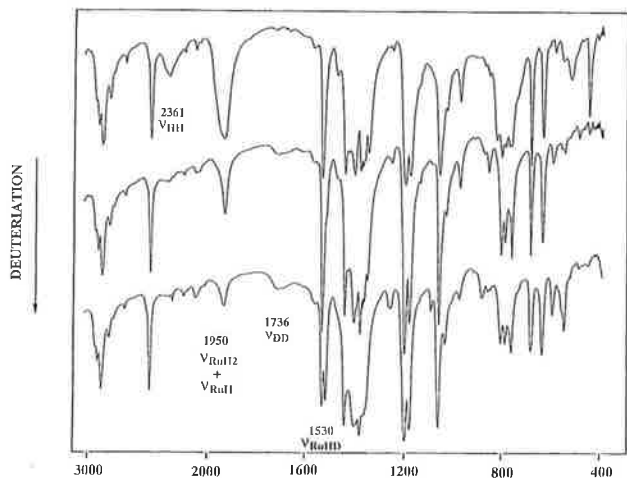


Figure 4 - Spectres infrarouge de Tp^*RuH_2 à l'état solide en fonction du degré de deutération.

c) Diffusion inélastique des neutrons (DIN)

Le principe est d'observer la transition entre niveaux rotationnels du dihydrogène qui ne sont pas accessibles par d'autres méthodes telles que spectroscopie optique à cause des règles de sélection inhérentes à ces dernières. Il est ainsi possible d'observer la transition *para*-H₂ - *ortho*-H₂ qui dépend de la barrière de rotation de l'hydrogène. Juergen Eckert a ainsi développé le calcul de la barrière de rotation du dihydrogène coordonné à un métal de transition à partir de la mesure de cette transition appelée éclatement tunnel (*tunnel splitting*) [14]. Cependant la limitation de la méthode est de ne pouvoir mettre en évidence que des

barrières de rotation inférieures à environ 3,5 kcal.mol⁻¹. Un effet pervers de cette détermination a été l'idée communément admise que la barrière de rotation de l'hydrogène devait *obligatoirement* être faible. La figure 5 présente le spectre obtenu pour $\text{W}(\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ à température variable. Dans ce cas la barrière de rotation de H₂ a été calculée de 2,4 kcal.mol⁻¹ alors que dans le cas de $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ elle est de 1 kcal.mol⁻¹ [15].

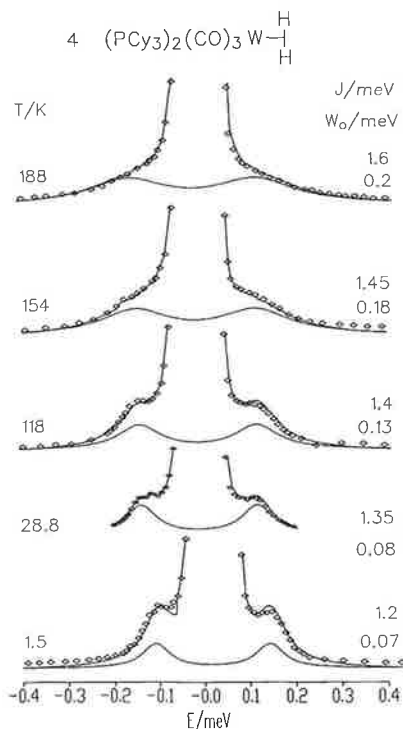


Figure 5 - Spectre de diffusion inélastique des neutrons de $\text{W}(\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ à température variable.

d) RMN

La molécule de dihydrogène coordonnée présente généralement un signal large observé à champ fort ($\delta < 0$) et non couplé aux autres spins présents dans le complexe. Ceci a conduit à rechercher des méthodes de mise en évidence spécifique de la coordination de H₂.

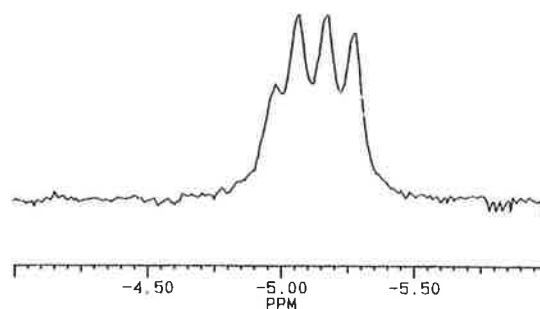


Figure 6 - Spectre de RMN du proton de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H-D})(\text{CO})]^+$ montrant le triplet 1:1:1 dû au couplage H/D ($J_{\text{HD}} = 26,5$ Hz).

Constante de couplage $J_{\text{H-D}}$

Le couplage magnétique direct dans la molécule H-D est d'environ 42 Hz alors qu'un couplage H...D à travers un métal ne dépasse pas 3 Hz. L'observation d'une grande constante de couplage $J_{\text{H-D}}$ est donc diagnostique de la présence d'une liaison directe H-D⁸ (figure 6) [16]. Morris a proposé une équation

tion empirique reliant la valeur de la constante de couplage J_{H-D} à la longueur de la liaison H-D [17] :

$$d_{H-H} \cong -0,017 (J_{H-D}) + 1,42$$

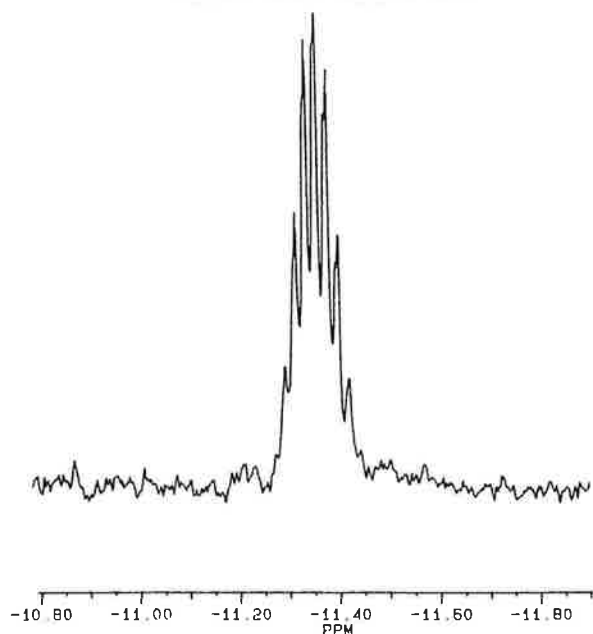


Figure 7 - Spectre de RMN du proton de Tp^*RuH_4 montrant le nonuplet dû au couplage de l'hydrure avec 4 deuterium équivalents.

Dans le cas où coexistent des ligands hydrure et dihydrogène sur le même complexe, il n'est pas toujours possible d'observer les couplages J_{H-D} . Cependant, dans certains cas favorables, il est possible d'observer une constante de couplage moyennée et de retrouver grâce à un calcul statistique le J_{H-D} de la molécule d'H-D coordonnée (figure 7) [13].

Temps de relaxation

Le mécanisme préférentiel de relaxation du spin d'un proton est la relaxation dipolaire induite par la présence d'un autre proton. Ce mécanisme dépend de la distance r à un autre proton selon une loi en r^{-6} . La relaxation de 2 atomes d'hydrogène liés l'un à l'autre doit donc être très efficace [18]. Typiquement des valeurs du temps de relaxation T_1 comprises entre 3 et 40 ms sont observées pour des ligands dihydrogène alors que des valeurs supérieures à 100 ms et généralement de l'ordre de 500 ms sont observées pour les ligands hydrures. En admettant que le mécanisme de relaxation dipolaire est le seul efficace on peut dériver des équations une distance H-H dans deux cas [19] :

- si la rotation de H_2 est rapide devant la rotation de l'ensemble de la molécule (ce que l'on a longtemps pensé être le cas général) :

$$r_{H-H} = 4,611 \sqrt[6]{\frac{T_1(s)}{B(MHz)}}$$

- si la rotation de H_2 est lente devant la rotation de l'ensemble de la molécule :

$$r_{H-H} = 5,815 \sqrt[6]{\frac{T_1(s)}{B(MHz)}}$$

Le problème dans ce cas est d'accéder à la relaxation intrinsèque de la molécule H_2 . Ceci sera décrit dans quelques exemples (cf. figure 8).

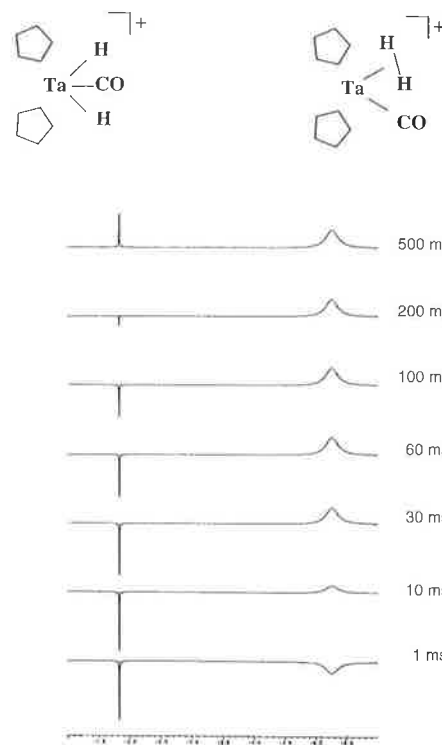


Figure 8 - Mesure par RMN du temps de relaxation du mélange $[Cp_2Ta(H_2)(CO)]^+ / [Cp_2Ta(H)(CO)]^+$.

Barrière de rotation

La barrière de rotation de H_2 a été essentiellement mesurée par diffusion inélastique des neutrons, pour des valeurs comprises entre 0,7 et 3 kcal.mol⁻¹ [14]. Les valeurs supérieures semblaient inaccessibles à la RMN jusqu'à ce que dans les premiers complexes dihydrogène du groupe 5, $[Cp_2Ta(H_2)(CO)]^+$ [16b] et $[Cp_2Nb(H_2)(L)]^+$ (L = P(OMe)₃, PMe₂Ph) [20] nous mettions en évidence pour les isotopomères HD des valeurs de 9,6 et 11,6 kcal.mol⁻¹ respectivement (figure 9). Ces valeurs sont très élevées mais les barrières ne sont pas observables pour les isotopomères H_2 et D_2 à cause de la présence d'échanges quantiques (voir ci-dessous).

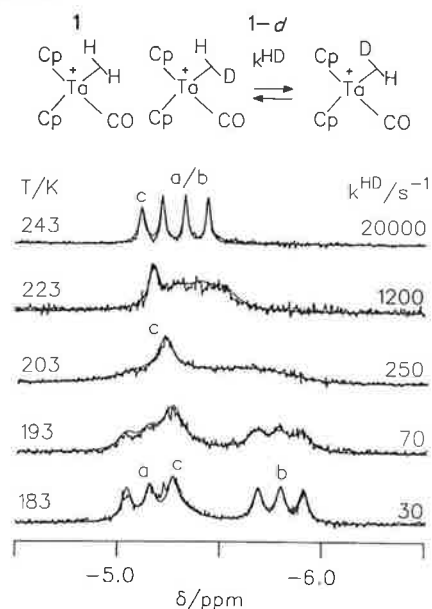


Figure 9 - Spectre RMN à température variable de $[Cp_2Ta(H-D)(CO)]^+$.

Complexes contenant un ligand dihydrogène non étiré (unstretched)

Le prototype de ce type de complexe est $M(H_2)(CO)_3(PR_3)_2$ ($M = Mo, W$; $R = Cy, iPr$) [8,9]. La chimie de ce type de dérivés est largement basée sur des réactions de substitution. Dans notre équipe, nous avons synthétisé le complexe $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (**1**), le premier complexe bis dihydrogène qui possède ce type de liaison [21]. La chimie de ce dérivé est beaucoup plus riche que celle des complexes de Kubas en raison de la présence de deux molécules de dihydrogène et des deux hydrures (schéma 1) [22].

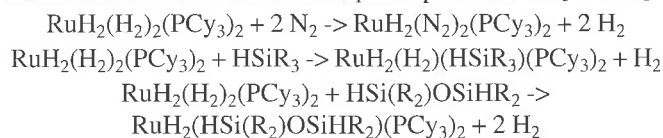
Équilibres dihydruure/dihydrogène, fluxionalité

L'existence de couples de complexes tautomères $M(H_2) / M(H)_2$ résultant de la rupture homolytique de la liaison H-H est fréquente et indépendante de la nature « étirée » ou « non étirée » de cette liaison. Le meilleur exemple est sans doute le complexe de Kubas $Mo(H_2)(CO)_3(PR_3)_2$ dans lequel la différence d'énergie entre les deux formes a été estimée à 0,8 kcal.mol⁻¹ en faveur de l'état dihydrogène. La barrière d'énergie de l'échange a été, quant à elle, estimée à 16,0 kcal.mol⁻¹ [8]. Dans certains cas, un changement de la géométrie du système accompagne la rupture homolytique de la liaison H-H. C'est le cas dans $[CpRu(H_2)(PPh_3)]^+$ qui se transforme en *trans*- $[CpRu(H)_2(PPh_3)]^+$ et pour $[Cp_2Ta(H_2)(CO)]^+$ qui se transforme en *trans*- $[Cp_2Ta(H)_2(CO)]^+$ [16].

Les complexes contenant à la fois des ligands hydrures et dihydrogène présentent une grande fluxionalité dans le cas où hydrures et dihydrogène sont en position *cis*- l'un par rapport à l'autre. Il n'existe qu'un cas dans la littérature où la décoalescence des signaux hydruure et dihydrogène soit observée ; il s'agit d'un complexe de l'iridium (*cis*- $IrH(H_2)(bq)(PPh_3)_2$)⁺ pour lequel la liaison Ir-H est particulièrement forte [18]. Dans le cas où hydruure et dihydrogène sont en position *trans*-, les barrières d'activation de l'échange dépendent des autres ligands présents dans la sphère de coordination.

Réactions de substitution

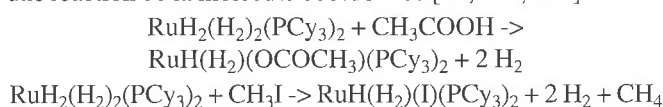
Le fait de pouvoir substituer facilement H_2 et de pouvoir éliminer facilement ce gaz permet de réaliser des réactions de substitutions avec des molécules *a priori* peu réactives [22c, 23] :



Dans les deuxième et troisième cas, on a un remplacement de la coordination d'une ou deux liaisons σ H-H par une ou deux liaisons σ Si-H. Kubas a également substitué H_2 par SiH_4 dans $Mo(H_2)(CO)(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2$ [24].

Réactions de substitution/addition

La substitution d'une molécule de H_2 peut être suivie par une réaction de la molécule coordonnée [12, 22b, 22d] :



Dans le deuxième cas, le complexe obtenu est le premier complexe dihydrogène insaturé (à 16 électrons ; figure 3).

Réactions de transfert d'hydrogène

Si la réactivité des complexes tels que ceux de Kubas se limite essentiellement aux réactions de substitution, les complexes tels que $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (**1**) possédant à la fois un hydruure et une molécule d'hydrogène sont très actifs pour le transfert d'hydrogène intra- et intermoléculaire. Ceci peut faire intervenir des réactions d'activation C-H [22g] :

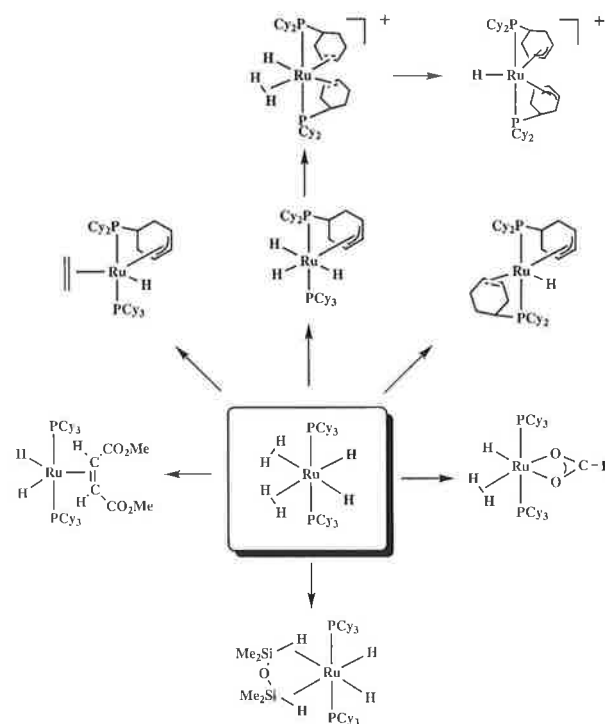
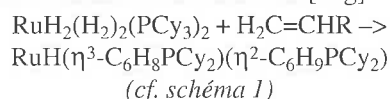
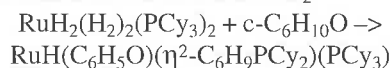
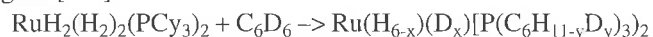


Schéma 1 - Quelques réactions de substitution et de transfert d'hydrogène de $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$.

Dans ce cas l'oléfine est hydrogénée et le ligand PCy_3 déshydrogéné. Le complexe $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ s'est comporté comme un réservoir de 5 molécules de H_2 .



La cyclohexanone est déshydrogénée sans accepteur d'hydrogène [22h].



Ces transferts d'hydrogène sont importants en catalyse. Un exemple sera donné ci-après [25].

Complexes contenant un ligand dihydrogène étiré (stretched)

Quand le dihydrogène est coordonné sur un complexe riche en électrons et possédant des groupements fortement σ -donneurs et peu π -accepteurs, on peut observer l'allongement de la liaison H-H sans toutefois conduire à la rupture de cette liaison. Le meilleur exemple est sans doute la série de complexes de l'osmium synthétisée par Taube : *trans*- $[OsX(H_2)(NH_3)_4]^+$ dans lequel la liaison H-H peut varier entre 1,07 Å ($X = Cl$) et 1,30 Å ($X = OCOCH_3$) [26].

Nous avons, pour notre part, préparé de telles espèces par addition de ligands fortement σ -donneurs sur $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$,

ceci dans le but de rechercher la réactivité spécifique de telles espèces. Ainsi une série de complexes de type $\text{RuH}(\text{H}_2)_2(\text{L-X})(\text{PCy}_3)_2$ a été préparée ($\text{L} = \text{py}$, quin ; $\text{X} = \text{O}$, S, NH ; cf. schéma 2). Par mesure de T_1 et mesure de $J_{\text{H-D}}$, la distance H-H dans ces complexes a été calculée voisine de 1,30 Å.

Ce type de composés est remarquablement peu réactif. Par exemple, la substitution de H_2 par CO est possible mais pas facile. Une réaction inusuelle de formation de groupement vinylidène est néanmoins observée avec certaines oléfines [22] :

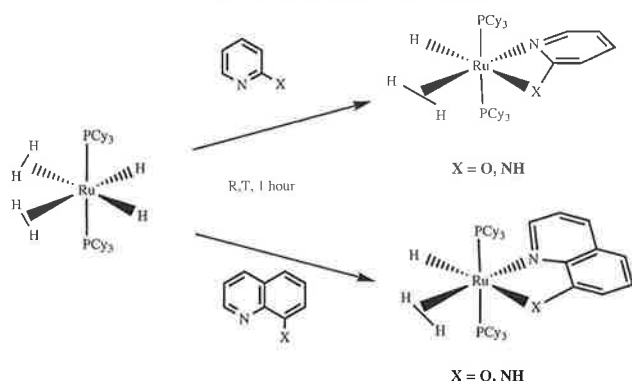
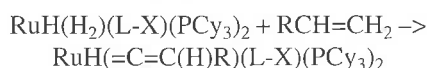
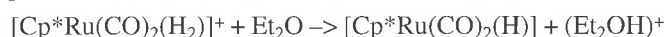


Schéma 2 - Réactions de $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ avec des ligands pyridine substitués.

Le mécanisme de cette réaction est différent du mécanisme usuel de formation de vinylidène et fait intervenir l'activation de deux liaisons C-H vinyliques par un fragment insaturé riche en électrons.

Complexes contenant un ligand dihydrogène électrophile

Quand la rétrodonation du centre métallique vers le ligand H_2 est inefficace, le ligand H_2 devient acide. Dans le cas de $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{H}_2)]^+$ et de $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]^+$, un pK_a inférieur à -2 a pu être estimé [27]. Dans la plupart des cas, le caractère acide du ligand H_2 a été relié à la charge portée par le centre métallique. La réactivité principale de ce type de complexe est le transfert de proton ; les deux complexes précédemment cités peuvent être déprotonés même par l'éther éthylique :



Cependant, en utilisant le ligand hydrurotris(pyrazolyl)borate et certains de ses dérivés, une nouvelle série de complexes dihydrogène électrophiles neutres a été synthétisée, parmi lesquels $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$, (**2**) [13], le deuxième complexe bis(dihydrogène) d'un métal de transition (cf. schéma 3). La présence des 2 ligands dihydrogène a été établie grâce aux mesures de temps de relaxation et à la deutération partielle de ce complexe. Le complexe **2** est également un exemple rare de complexe dihydrogène dans lequel la vibration $\nu_{\text{H-H}}$ a pu être caractérisée sans ambiguïté ($\approx 2\,320\text{ cm}^{-1}$). La synthèse d'une série de complexes dérivés du type $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)\text{L}$, et $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{L})_2$, ($\text{L} = \text{PCy}_3$, pyridine, diéthylamine, tétrahydrothiophène) nous a permis de calculer les distances H-H dans les molécules de dihydrogène coordonné. Des valeurs proches de 0,9 Å ont été trouvées dans tous les cas démontrant ainsi que dans cette famille de composés contenant des ligands azotés, la donation σ est prépondérante vis-à-vis de la rétrodonation dans l'orbitale σ^* de l'hydrogène. Le caractère électrophile des ligands

dihydrogène résultant de cet effet électronique a pu être démontré par l'étude de la réactivité de $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$. Par exemple, **2** ne réagit pas avec CH_3I et CF_3COOH , même à chaud. Seul $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ peut protoner **2** et conduit au nouveau fragment insaturé « Tp^*Ru^+ ». Le complexe **2** est cependant actif à température ambiante pour des réactions d'activation C-H catalytiques telles que l'échange H-D avec C_6D_6 et le transfert d'hydrogène entre cyclooctane et norbornène pour donner cyclooctène et norbornane. Ce complexe catalyse également la réduction de cétones par l'hydrogène moléculaire [28].

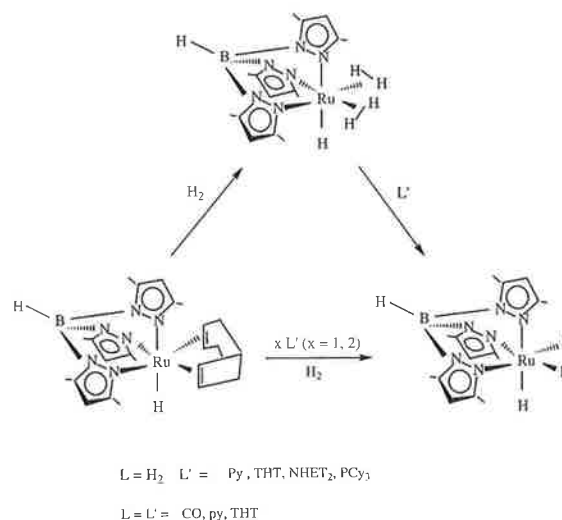


Schéma 3 - Synthèse et réactivité de $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$.

Complexes de dihydrogène en catalyse

Il n'existe pas à l'heure actuelle de démonstration d'un rôle spécifique de complexes dihydrogène en catalyse. La présence d'intermédiaires dihydrogène a été évoquée en hydrogénation pour le transfert par paire de 2 atomes d'hydrogène à une molécule insaturée. De même, un intermédiaire dihydrogène a été invoqué pour la déshydrogénation d'alcools [27b].

Les complexes aptes à stabiliser la coordination du dihydrogène présentent une réactivité intéressante pour le transfert d'hydrogène et peuvent donc être utilisés comme précurseurs dans des réactions catalytiques. Par exemple le complexe $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ est un précurseur extrêmement actif et sélectif pour la silylation déshydrogénante de l'éthylène [25].



Activité catalytique : substrat / catalyseur : 100 : 1, température ordinaire, 1 bar C_2H_4 , conversion totale en 5 minutes, sélectivité en $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{SiR}_3)$, 99 % ; substrat / catalyseur : 1000 : 1, 13 °C, 20 bar C_2H_4 , conversion totale en 10 minutes, sélectivité en $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{SiR}_3)$, 94 %. Le mécanisme fait intervenir la déshydrogénation d'un ligand PCy_3 et un transfert rapide d'hydrogène entre un groupement alkylsilyl et l'excès d'éthylène.

Coordination de liaisons E-H

Coordination de liaisons Si-H

Un certain nombre de complexes de type $\text{CpMn}(\text{H-SiR}_3)(\text{CO})_2$ a été synthétisé, en particulier par Schubert et coll [10]. Ces

complexes sont stables et contiennent une liaison Si-H coordonnée de type « étiré » et donc très peu réactive. Des complexes analogues du fer et du chrome ont également été décrits.

Crabtree a préparé en solution le complexe $[\text{IrH}_2(\text{HSiR}_3)_2(\text{PR}_3)_2]^+$ et étudié la réactivité de ce complexe, en particulier dans la réaction d'alcoolyse des silanes [11] :



La présence de cette réaction démontre le caractère électrophile du silane coordonné et donc la présence d'une liaison Si-H non étirée. Kubas a pu préparer le complexe $\text{Mo}(\text{SiH}_4)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ par substitution de H_2 et montrer qu'une seule liaison Si-H est coordonnée au molybdène.

Nous avons quant à nous utilisé l'effet chélate de la présence de groupements Si-H dans un disiloxane ou un disilane pour stabiliser le complexe formé. Nous avons ainsi pu caractériser le complexe $\text{RuH}_2(\text{HSi}(\text{R}_2)\text{OSiHR}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (cf. schéma 1) et calculer la barrière de l'échange entre hydrures liés uniquement au ruthénium et hydrures liés au ruthénium et au silicium : $11,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23].

Coordination de liaisons C-H

Il existe un nombre considérable de complexes présentant une interaction *agostique*, c'est-à-dire dans lesquels une liaison C-H, par ailleurs portée par un ligand, est coordonnée au métal [7, 11]. Par contre la coordination directe de liaisons C-H non supportée n'est attestée que dans un nombre très limité de cas. La plupart des observations concernent des complexes isolés en matrice comme $\text{M}(\text{CO})_5(\text{CH}_4)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Quelques complexes ont été caractérisés en phase gazeuse comme $\text{M}(\text{CH}_4)_x^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, x = 1-4$; $\text{M} = \text{Co}, x = 1$) [11].

En ce qui concerne les complexes en solution, la caractérisation de complexes σ -alcanes repose uniquement sur des résultats cinétiques et l'observation de pré-équilibres conduisant à des échanges H/D. Une autre méthode peut devenir prometteuse. Caulton a obtenu des complexes de l'osmium insaturés $(\text{OsH}_3\text{X}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2)$ présentant des couplages d'échange quantiques (voir ci-dessous). La valeur de ces couplages est très affectée par le ligand pouvant occuper le dernier site de coordination vacant. Un effet important a été observé avec certains alcanes. Ceci démontre au moins la présence d'une interaction faible entre site métallique et alcanes.

Hydrures et échange quantique

Présentation du problème

Après la mise en évidence par Kubas de la coordination de dihydrogène sur un centre métallique, un autre phénomène, spectroscopique celui-là, a intéressé le domaine de la chimie des complexes hydrures. Nous avons les premiers décrit ce phénomène en 1987. Il s'agit de l'observation en RMN du proton de constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ entre hydrures qui atteignent des valeurs très élevées et supérieures, voire très supérieures ($10\,000 \text{ Hz}$) à la constante de couplage magnétique $J_{\text{H-H}}$

dans H_2 libre (278 Hz). Le terme *quantique* associé à ces couplages est sans doute malheureux puisque tout couplage est quantique par essence, il vaudrait mieux parler comme en DIN d'éclatement tunnel. Cependant comme ce terme employé d'abord par Zilm et Heinekey [29] est communément utilisé, nous l'emploierons. L'origine de ces couplages a donné lieu à un débat qui n'est pas tout à fait terminé dans la communauté scientifique. Cependant, la nécessité d'un chemin réactionnel conduisant à l'échange par rotation des deux hydrures est communément admis [30]. On peut résumer le phénomène à un phénomène d'échange similaire aux couplages d'échange électroniques, et identique à l'éclatement tunnel observé en diffusion inélastique des neutrons mais pour une gamme d'énergie différente :

- l'hydrogène moléculaire existe à l'état gazeux sous 2 formes, *para* et *ortho* hydrogène. Le *para* hydrogène est l'état rotationnel fondamental ($J = 0$) alors que l'*ortho* hydrogène est le premier excité ($J = 1$). Viennent ensuite des états rotationnels de plus haute énergie dans lesquels on observe une alternance de symétrie. La valeur de la différence d'énergie entre les états fondamentaux *para* et *ortho* (ou couplage d'échange ou fréquence de rotation) est d'environ 10^{12} Hz . La présence d'une barrière de rotation pour l'hydrogène réduit l'écart *para/ortho* (ou couplage) comme cela a été démontré en diffusion inélastique des neutrons [14].

- Quand 2 atomes d'hydrogène viennent à proximité l'un de l'autre, 2 types de couplage sont présents :

- un couplage magnétique qui dépend de la distance H/H et de l'organisation des spins électroniques et nucléaires dans les orbitales reliant ces protons ;

- un couplage d'échange (quantique) qui dépend de la barrière d'énergie liée à l'échange des 2 atomes d'hydrogène.

En général en RMN le couplage magnétique est celui observé, 2 exemples :

- pour 2 protons aromatiques en position *cis* l'un par rapport à l'autre et dans un environnement disymétrique la barrière d'échange est très grande car il n'y a pas de processus simple permettant leur échange. Par contre à travers l'orbitale π du benzène le couplage magnétique pourra se développer. On obtiendra donc un couplage magnétique de quelques Hz invariant avec la température ;

- pour un complexe dihydrogène on aura une barrière de rotation faible, le couplage d'échange (ou fréquence de rotation) dans la molécule de dihydrogène sera grand et observable soit par DIN [14] soit par RMN selon la barrière de rotation. Nous avons par exemple démontré pour la première fois qu'un complexe dihydrogène pouvait présenter une très grande barrière de rotation [16, 20] et que ce complexe présentait également des couplages d'échange très importants ($> 10^6 \text{ Hz}$).

Il est donc probable mais non encore démontré que *tout* complexe dihydrogène présente en RMN de grands couplages d'échange. Un point non résolu concerne la nécessité ou non de peupler un état dihydrogène thermiquement accessible pour rendre compte de la dépendance de la température des couplages observés dans les complexes polyhydrures.

Typiquement, les valeurs qui ont permis de détecter ces couplages de type nouveau varient entre 50 et quelques milliers d'Hz.

Complexes présentant des couplages d'échange quantique

Les premiers complexes présentant des couplages *anormaux* décrits dans la littérature ont été les complexes $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Ph}, \text{Me}$) en 1987 [29]. En 1988, Heinekey a décrit un phénomène semblable dans $[\text{Cp}^*\text{IrH}_3(\text{PR}_3)]^+$ [31] et nous-mêmes dans $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$) [32]. Par échange isotopique avec du deutérium puis du tritium Heinekey et Zilm ont démontré la nature quantique (tunnelling) du phénomène [31]. Par addition d'acides de Lewis du type Cu^+, Ag^+ et Au^+ sur $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PR}_3)$ et $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ nous avons démontré en 1991 que l'échange quantique n'avait lieu qu'entre 2 hydrures et que l'on pouvait obtenir des couplages très importants ou très réduits selon le type d'acide de Lewis [33].

En 1992, en collaboration avec C. Moise (Dijon), nous avons décrit les premiers complexes dihydrures présentant un couplage d'échange [34]. Ainsi les complexes $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{PR}_3)]^+$ présentent des couplages $J_{\text{H-H}}$ apparents variant entre 11 et 76 Hz ($\text{PR}_3 = \text{P}(\text{OMe})_3$) et entre 4 et 15 Hz ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$). Ces complexes nous ont permis d'avoir accès aux couplages magnétiques, toujours présents en sus des couplages quantiques et donc de pouvoir affiner nos propositions théoriques. L'observation précédente nous a conduits également à nous intéresser à la chimie des dihydrures cationiques du groupe 5 et à la synthèse en 1994 de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)(\text{CO})]^+$, le premier complexe dihydrogène du groupe 5 [16a]. La présence de l'isomère *trans* dihydrure *trans*- $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{CO})]^+$ dans les solutions étudiées en RMN ont permis le calcul de la longueur de la liaison H-H coordonnée. La valeur trouvée, 1,1 Å indique un allongement important de la liaison H-H en accord avec une forte rétrodonation du métal vers l'hydrogène ce qui est étonnant pour un complexe d^2 cationique. Par deutérotation nous avons pu obtenir l'isotopomère $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{HD})(\text{CO})]^+$ dans lequel la constante de couplage $J_{\text{H-D}}$ (26 Hz) confirme la coordination d'hydrogène ou de HD non dissocié. Si à basse température nous n'observons pas de décoalescence du signal « hydrure » de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)(\text{CO})]^+$, on observe par contre la décoalescence du signal de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{HD})(\text{CO})]^+$ vers 230 K. On a pu ainsi, pour la première fois mesurer la barrière de rotation de H-D coordonnée en utilisant la technique de la RMN. La valeur trouvée pour cette barrière est très élevée (9,6 kcal.mol⁻¹). Le résultat le plus important est cependant qu'aucune décoalescence n'est observée pour $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)(\text{CO})]^+$ même à 130 K dans des fréons. Ceci pouvait être dû, soit à un effet isotopique cinétique gigantesque soit à l'existence de couplages quantiques importants dans ce complexe. Pour distinguer entre ces 2 phénomènes, l'isotopomère $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{D}_2)(\text{CO})]^+$ a été synthétisé. Dans ce cas non plus, nous n'avons pas pu mettre en évidence de décoalescence du signal des « deutérures ». Ceci exclut l'hypothèse d'un effet isotopique cinétique et permet de démontrer d'une part la présence de couplages très importants (> 10⁶ Hz) et d'autre part que l'origine des couplages quantiques dans ces complexes est la rotation empêchée du ligand dihydrogène [16b].

Enfin, en 1994, Caulton a décrit des complexes de l'osmium dénué de ligands cyclopentadiényles ($\text{OsH}_3\text{X}(\text{PiPr}_3)_2$) présentant des couplages d'échange [35]. Comme indiqué ci-dessus,

la nature insaturée des complexes peut permettre de mettre en évidence la coordination de ligands très faiblement liés.

Hydrures et liaisons hydrogène

Crabtree a décrit en 1994 un nouveau type de liaison hydrogène faisant intervenir des ligands hydrures [36]. Par rapport aux liaisons hydrogène classiques, la nouveauté réside dans le fait que le donneur et l'accepteur de liaisons hydrogène sont des atomes d'hydrogène. Ces interactions étaient en fait présentes dans des complexes amine/borane mais n'avaient pas été reconnues. Crabtree d'une part et Morris d'autre part [37] ont pu mettre en évidence la présence de telles liaisons hydrogène intramoléculaires. Ils ont proposé que l'échange observé entre proton donneur de liaison hydrogène et hydrure accepteur fasse intervenir un complexe dihydrogène sans que celui-ci ne soit observé. La présence de telles liaisons hydrogène intermoléculaires a été mise en évidence à l'état solide par diffraction des neutrons dans l'adduit $(\text{PPh}_3)_2\text{ReH}_5$.indole [38] et en solution entre un complexe hydrure du tungstène et l'hexafluoroisopropanol (HFP) [39].

La force de ces liaisons hydrogène a été calculée selon les cas entre 1,3 pour les plus faibles et 6,3 kcal.mol⁻¹ pour les plus fortes. Ce sont donc des énergies non négligeables susceptibles par exemple d'orienter la sélectivité de réactions catalytiques [36].

Puisque de très faibles variations de la densité électronique sur le métal peuvent conduire à des variations importantes des couplages d'échange, nous avons étudié l'interaction de $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PCy}_3)$ avec différents donneurs de liaisons hydrogène [40]. Il y a augmentation de la constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ d'autant plus importante que la liaison hydrogène est plus forte. Ceci est en accord avec la réduction de la densité électronique sur le métal induite par la présence de la liaison hydrogène (cf. figure 10).

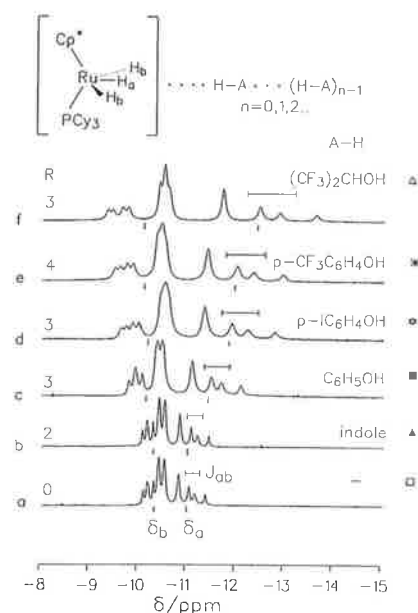


Figure 10 - Influence de l'établissement de liaisons hydrogène sur la valeur des couplages d'échange de $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PCy}_3)$ à 193 K.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de ces liaisons sur la réactivité des complexes hydrures. En considérant

le complexe $\text{RuH}_2(\text{dppm})_2$ qui existe sous forme d'un mélange des isomères *cis* et *trans* en équilibre, nous avons pu démontrer l'établissement préférentiel d'une liaison hydrogène avec l'isomère *trans* et observer pour la première fois la présence d'un équilibre dynamique entre *trans*- $\text{RuH}_2(\text{dppm})_2\text{-ROH}$ et le complexe dihydrogène *trans*- $[(\text{dppm})_2\text{HRu}(\text{H}_2)]^+(\text{OR})^-$ [41]. Les paramètres thermodynamiques de l'échange ont pu être calculés ($\Delta H = 17,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ and $\Delta S = 75,8 \text{ e.u.}$) et l'entropie très positive de la réaction démontre la forte organisation du solvant autour du complexe. L'importance de l'établissement de telles interactions pour la réactivité des complexes hydrures organométalliques est à l'heure actuelle à l'étude.

Conclusion, perspectives

La chimie des complexes « polyhydrures » a beaucoup évolué dans la dernière décennie. La coordination d'une liaison σ telle que l'hydrogène n'apparaît plus exotique mais est invoquée dans le fonctionnement d'enzymes telles que la nitrogénase. Les propriétés spectroscopiques du dihydrogène coordonné démontrent l'appartenance de cette molécule au monde quantique même quand elle est coordonnée à un métal de transition. La présence de très grands couplages d'échange dans le dihydrogène coordonné n'a pas encore été démontrée par RMN dans le cas de la libre rotation de ce ligand mais résulte d'observations en diffusion inélastique des neutrons. La caractérisation de barrière de rotation intermédiaires entre celles observées par DIN ($< 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et celles accessibles par RMN en solution ($8\text{-}20 \text{ kcal.mol}^{-1}$) devrait permettre de mieux comprendre non seulement la réactivité mais aussi la structure électronique des complexes de coordination considérés. Cette caractérisation s'ajoutera à celles déjà disponibles qui concerne les distances H-H et M-H ainsi que dans certains cas l'énergie de dissociation M-H₂. Le ligand dihydrogène peut donc se comporter comme une sonde de la densité électronique et du niveau des orbitales frontières pour un complexe considéré.

La sensibilité des couplages d'échange à la température et la reproductibilité des mesures en font des sondes idéales alors que leur sensibilité aux interactions faibles peut permettre de mettre en évidence des complexations faibles ou des liaisons hydrogène.

La complexation d'alcane pour l'activation sélective de liaisons C-H est un problème qui reste non résolu. Ce problème est très important si l'on considère en particulier l'abondance des réserves de méthane. L'analogie entre coordination de différentes liaisons σ (H-H, C-H, Si-H) pourrait être importante dans ce cas.

Enfin, nous avons montré la présence de liaisons hydrogène en solution et leur importance pour la protonation sélective d'un dérivé *trans*-dihydrure en présence de son isomère *cis*. L'importance de liaisons hydrogène et plus généralement de la seconde sphère de coordination dans les processus catalytiques sera sans doute largement étudiée dans les années à venir.

Remerciements

Je remercie les collaborateurs ayant participé à ce travail, en premier lieu Sylviane Sabo-Etienne ainsi que les étudiants en thèse Thérèse Arliguie, Lorraine Christ, Gwendolina Chung, Fabien Delpech, Yannick Guari, Beatriz Moreno, les stagiaires

post-doctoraux José A. Ayllon-Esteve, Felix Jalon. Ce travail a bénéficié de nombreuses collaborations notamment H.-H. Limbach (FU Berlin, Allemagne), J.P. Daudey et J.C. Barthelat (IRSAMC, UPS-CNRS Toulouse), J. Eckert (LANSCE, Los Alamos, USA), F. Jalon (Univ. Castilla La Mancha, Ciudad Real, Espagne). Je remercie également le CNRS, la société Shell et la Communauté Européenne à travers le réseau Capital Humain et Mobilité « Localization and dynamics of hydrogen » pour le soutien de cette recherche.

Références

- [1] Crabtree R.H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2nd Ed. Wiley, New York, **1994**.
- [2] Elschenbroich Ch., Salzer A., *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [3] Hlatky G.G., Crabtree R.H., **1985**, *65*, p. 1.
- [4] Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1983**, p. 788.
- [5] Brammer L., Howard J.A.K., Johnson O., Koetzle T.F., Spencer J.L., Stringer A.M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1991**, p. 241.
- [6] Cotton F.A., La Cour T., Stanislawski A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, p. 754.
- [7] Brookhart M., Green M.L.H., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, p. 395.
- [8] Kubas G.J., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, p. 120.
- [9] Kubas G.J., Ryan R.R., Swanson B.I., Vergamini P.J., Wasserman H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *100*, p. 451.
- [10] Schubert U., *Advances in Organometallic Chemistry*, A.P., New York, **1990**, Vol. 30, p. 151.
- [11] a) Crabtree R.H., Hamilton D.G., *Advances in Organometallic Chemistry*, A.P., New York, **1988**, Vol. 28, p. 298.
b) Crabtree R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 789.
- [12] Chaudret B., Chung G., Eisenstein O., Jackson S.A., Lahoz F.J., Lopez J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 2314.
- [13] a) Moreno B., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Rodriguez A., Jalon F., Trofimenko S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2635.
b) Moreno B., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Rodriguez A., Jalon F., Trofimenko S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 7441.
- [14] a) Eckert J., Kubas G.J., Dianoux A.J., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, p. 466.
b) Eckert J., *Spectrochim Acta*, **1992**, *48A*, p. 363.
- [15] Rodriguez V., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Thoburn J., Ulrich S., Limbach H.-H., Eckert J., *Inorg. Chim. Acta*, submitted.
- [16] a) Sabo-Etienne S., Chaudret B., Abou El Makarim H., Barthelat J.C., Daudey J.P., Moise C., Leblanc J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 9335.
b) Sabo-Etienne S., Chaudret B., Abou El Makarim H., Barthelat J.C., Daudey J.P., Ulrich S., Limbach H.-H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 11602.
- [17] Maltby P.A., Schlaf M., Steinbeck M., Lough A.J., Morris R.H., Klooster W.T., Koetzle T.F., Srivastava R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 5396.

- [18] Crabtree R.H., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, p. 95.
- [19] Earl K. A., Jia G., Maltby P.A., Morris R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 3027.
- [20] Jalon F.A., Manzano B., Otero A., Villasenor E., Chaudret B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10123.
- [21] a) Chaudret B., Poilblanc R., *Organometallics*, **1985**, *4*, p. 1722.
b) Arliguie T., Chaudret B., Morris R.H., Sella A., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, p. 598.
- [22] a) Arliguie T., Chaudret B., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, p. 155.
b) Chung G., Arliguie T., Chaudret B., *New J. Chem.*, **1992**, *16*, p. 369.
c) Sabo-Etienne S., Hernandez M., Chung G., Chaudret B., Castel A., *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 175.
d) Christ M. L., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Organometallics*, **1994**, *10*, p. 3800.
e) Christ M. L., Sabo-Etienne S., Chung G., Chaudret B., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 5316.
f) Burrow T., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 2470.
g) Borowski A. F., Sabo-Etienne S., Christ M.L., Donnadieu B., Chaudret B., *Organometallics*, **1996**, *15*, p. 1427.
h) Rodriguez A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Anales de Quimica*, **1996**, *92*, p. 131.
i) Chaudret B., Dagnac P., Labroue D., Sabo-Etienne S., *New J. Chem.*, **1996**, in press.
j) Guari Y., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Organometallics*, **1996**, in press.
- [23] Delpech F., Sabo-Etienne S., Chaudret B., soumis.
- [24] Luo X.-L., Kubas G.J., Burns C.J., Bryan J.C., Unkefer C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 1159.
- [25] Christ M. L., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Organometallics*, **1995**, *14*, p. 1082.
- [26] Li Z.W., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 8946.
- [27] a) Heinekey D.M., Oldham W.J. Jr., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, p. 913.
b) Jessop P.G., Morris R.H., *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *121*, p. 155.
- [28] Vicente C., Shul'pin G.B., Moreno B., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *J. Mol. Catal.*, **1995**, *98*, L5.
- [29] a) Arliguie T., Chaudret B., Devillers J., Poilblanc R., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1987**, *305-II*, p. 1523.
b) Arliguie T., Border C., Chaudret B., Devillers J., Poilblanc R., *Organometallics*, **1989**, *8*, p. 1308.
- [30] a) Barthelat J.C., Chaudret B., Daudey J. P., de Loth Ph., Poilblanc R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 9896.
b) Limbach H.-H., Scherer G., Maurer M., Chaudret B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, p. 1369.
c) Camanyes S., Maseras F., Moreno M., Lledos A., Lluch J.M., Bertraí J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4617.
c) Clot E., Leforestier C., Eisenstein O., Pélissier M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 1797.
- [31] a) Zilm K.W., Heinekey D.M., Millar J. M., Payne N.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 3088.
b) Zilm K.W., Heinekey D.M., Millar J. M., Payne N.G., Neshyba S.P., Duchamp J.C., Szcyrba J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 920.
- [32] Antinolo A., Chaudret B., Commenges G., Fajardo M., Jalon F., Morris R.H., Otero A., Schweitzer C.T., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1988**, p. 211.
- [33] a) Arliguie T., Chaudret B., Jalon F., Otero A., Lopez J.A., Lahoz F.J., *Organometallics*, **1991**, *10*, p. 1888.
b) Antinolo A., Carrillo F., Fernández-Baeza J., Otero A., Fajardo M., Chaudret B., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, p. 5156.
c) Antinolo A., Carrillo F., Chaudret B., Fernández-Baeza J., Lafranchi M., Limbach H.-H., Maurer M., Otero A., Pellinghelli M.A., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 5163.
- [34] Chaudret B., Limbach H.H., Moise C., *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **1992**, *315*, p. 533.
- [35] Gusev D.G., Kuhlman R., Sini G., Eisenstein O., Caulton K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2685.
- [36] a) Lee J.C., Peris E., Rheingold A.L., Crabtree R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 11014.
b) Peris E., Lee J.C. Jr., Rambo J.R., Eisenstein O., Crabtree R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 3845.
c) Peris E., Wessel J., Patel B.P., Crabtree R.H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, p. 2175.
d) Crabtree R.H., Siegbahn P.E.M., Eisenstein O., Rheingold A.L., Koetzle T.F., *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, p. 348.
- [37] Lough A.J., Park S., Ramachandran R., Morris R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 8356.
(b) Park S., Ramachandran R., Lough A.J., Morris R.H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, p. 2201.
- [38] Wessel J., Lee J.C. Jr., Peris E., Yap G.P.A., Fortin J.B., Ricci J.S., Sini G., Albinati A., Koetzle T.F., Eisenstein O., Rheingold A.L., Crabtree R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2507.
- [39] Shubina E.S., Belkova N.V., Krylov A.N., Vorontsov E.V., Epstein L.M., Gusev D.G., Niedermann M., Berke H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 1105.
- [40] Ayllon J.A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Ulrich S., Limbach H.-H., soumis.
- [41] Ayllon J.A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., soumis.

Sélectivité en synthèse organique à l'aide des métaux de transition

Jean-Pierre Genêt* *professeur*

Selectivity in organic synthesis using transition metal catalysis.

Remarkable progress and spectacular achievements using homogeneous catalysis have been made in organic synthesis. Transition metal-ligands complexes act as templates that regulate a desired organic reaction. Organometallic reactions are widely recognized to achieve high control of chemoselectivity, regioselectivity and both relative and absolute stereoselectivity. These processes are particularly significant in the pharmaceutical, agrochemical, flavor industries. Synthetic organic chemists over the course of the past two decades have designed a number of asymmetric catalysis. Phosphine-rhodium, ruthenium, iridium hydrogenations are efficient routes to highly enantioselective products. The Rh (I)-catalyzed isomerization of prochiral allylic amines to optically pure enanamines is used for the industrial production of citronellal, (-)-menthol and other fragrances. Sharpless epoxidations of allylic alcohols and dihydroxylations of olefines with chiral titanium and osmium complexes have reached high degree of enantioselectivity. The efficiency of asymmetric transition metal catalysis rivals catalysis with natural enzymes. Organometallic catalysis is a powerful tool for total synthesis of complex molecules. Palladium offers many possibilities and tolerance to many functional groups, its versatility in organic synthesis is an important feature. Some selected examples using palladium for the synthesis of complex molecules (ibogamine, taxol, (-)-strychnine) are presented. Biphasic organometallic catalysis (hydrogenation, hydroformylation, protective group chemistry) is also an important tool to control selectivity.

Chimiosélectivité, stéréosélectivité, hydrogénations, oxydations, isomérisations, produits naturels.
Chemoselectivity, stereoselectivity, hydrogenation, oxidation, isomerisation, natural products.

Introduction

La construction efficace de molécules organiques complexes nécessite le contrôle parfait de la sélectivité. Chimio et régiosélectivité d'une part et stéréosélectivité d'autre part représentent les formidables enjeux de la synthèse organique moderne. La préparation de composés pharmaceutiques et agrochimiques énantiomériquement purs est d'une grande importance pour des raisons économiques, pharmacodynamiques et écologiques. De nombreuses méthodes de synthèses asymétriques existent [1] et font intervenir des processus énantiosélectifs ou diastéréosélectifs (ou les deux). La catalyse homogène a conduit à des développements importants en synthèse asymétrique [1, 2]. Elle apparaît comme une des méthodes les plus économiques car une petite quantité de matière optiquement active peut produire une grande quantité

de substance énantiomériquement enrichie. Les apports et les perspectives en synthèse organique de la catalyse homogène seront discutées pour de la formation de liaisons C-H, C-C, C-N, C-O. Ces méthodes seront également illustrées par quelques exemples de synthèses totales de produits naturels.

Les systèmes catalytiques

De nombreux métaux de transition se sont avérés très utiles en synthèse organique (Rh, Ru, Ir, Fe, Cu, Co, Pt, Pd, etc...). Les catalyseurs les plus utilisés pour la création de liaisons CH sont des systèmes dérivés du rhodium. Les catalyseurs dérivés du Ru, Ir, Co sont également très intéressants et ont permis plus récemment des progrès remarquables pour le contrôle de la sélectivité. Les complexes du palladium zérovalent ou biva-lents ont connu un essor considérable et sont des outils de choix pour la création de liaisons C-C [3]. Les complexes du cobalt, du nickel présentent également des propriétés intéressantes, dans ce domaine, et ont permis l'élaboration de molécules organiques complexes lors de réactions de cycloadditions, couplages etc...

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.67.43. Fax : 01.44.07.10.62.
E-mail : genet@ext.jussieu.fr

Formation de liaisons carbone-hydrogène

Contrôle de la sélectivité par assistance de groupe fonctionnels

Certains substrats organiques polycycliques contenant un groupe hydroxyle ont pu être hydrogénés stéréosélectivement en présence du catalyseur de Wilkinson [4]. Plus récemment, un complexe cationique de l'iridium [5] a permis de transformer des substrats insaturés avec de remarquables sélectivités [6], sélectivités que la catalyse hétérogène ne permet pas d'obtenir.

Hydrogénation asymétrique

Un grand nombre de composés optiquement actifs contiennent un atome d'hydrogène sur le centre stéréogène. Cet atome d'hydrogène peut être introduit sur un substrat insaturé prochiral (cétone, oléfine, etc...) par une réaction d'hydrogénation. Ainsi les réactions d'hydrogénations asymétriques pour accéder à des composés énantiomériquement purs sont d'une grande importance. L'introduction de la chiralité sur un métal de transition est effectuée à l'aide d'un ligand chiral complexé au métal généralement une phosphine [7]. D'autres ligands chiraux peuvent être également utilisés : oxazolines, diamines chiraux peuvent être également utilisés : oxazolines, diamines de symétrie C_2 , etc...

Le rhodium

Les premières études d'hydrogénation asymétriques ont été faites par modification du catalyseur de Wilkinson [8]. Les énantiosélectivités observées lors de l'hydrogénation d'oléfines prochirales, faibles à leur début, ont été très sensiblement améliorées par l'introduction de diphosphines chélatantes, DIOP (Kagan) [9], DIPAMP (Knowles) [10]. Une « course » aux meilleurs excès énantiomériques s'est développée pour conduire lors de l'hydrogénation asymétrique de déhydroaminoacides à des excès énantiomériques proches de 100 % [11]. Les complexes du rhodium ont permis le développement de procédés industriels pour la préparation d'acides aminés utilisés en pharmacie [12]. La chimie du rhodium est impressionnante par son développement. L'origine de l'énantiosélectivité a été démontrée [13]. Cependant les complexes du rhodium présentent quelques limitations : nombre restreint d'oléfines prochirales réduites avec une bonne énantiosélectivité, de plus économiquement le rhodium est un métal coûteux.

Le ruthénium

Les catalyseurs chiraux du ruthénium ont été introduits plus récemment par Ikariya et Saburi [14] et Noyori [15]. Ces préparations n'étaient pas générales ; notre groupe a mis au point la première méthode rapide et générale utilisable avec une large gamme de ligands chiraux [16]. Les complexes chiraux du ruthénium se sont avérés plus performants pour une grande variété de substrats insaturés prochiraux, oléfines, cétones fonctionnalisées ou non [2c,17]. Une nouvelle méthode de dédoublement cinétique dynamique hautement efficace a été découverte [18]. Lors de cette nouvelle réaction, un β -cétoster α -fonctionnel racémique susceptible de conduire par hydrogénation à 4 stéréoisomères (*syn* ou *anti*) ne

fournit qu'un seul produit avec des excès énantiomériques très élevés. L'application de cette technologie a des intermédiaires pharmaceutiques a été développée : antibiotiques β -lactamiques [19], aryl glycidates optiquement actifs précurseurs de la chaîne latérale du taxol et du diltiazem [20], acides α -aminés β -hydroxylés, composants de cyclopeptides d'intérêt biologique [21], etc... Les catalyseurs chiraux du ruthénium ont élargi le champ d'application de l'hydrogénation asymétrique et rivalisent avec les catalyseurs bioorganiques.

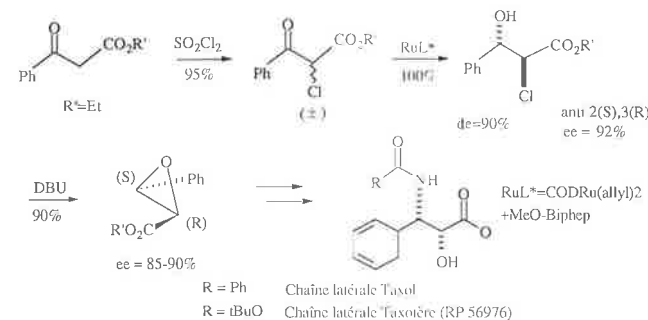


Schéma 1

Autres métaux Co, Ir

Les complexes du cobalt (I) préparés *in situ* et complexés par des semicorrines chirales [22] ont permis de réaliser l'hydrogénation énantiosélective d'esters α , β -éthyléniques. Des dérivés chiraux de l'iridium se sont révélés performants pour la réduction énantiosélective d'imines [23] ; sur ces substrats les complexes du rhodium et du ruthénium avaient démontré peu d'efficacité.

Réactions d'isomérisations énantiosélectives

Une remarquable réaction d'isomérisation d'allylamine a été mise au point à l'aide du rhodium [24]. Le mécanisme de cette isomérisation, transfert d'hydrogène-1,3, a été démontré et sur la base de cette nouvelle réaction, les synthèses du (-)-menthol et de plusieurs principes odorants ont été mises au point industriellement [25].

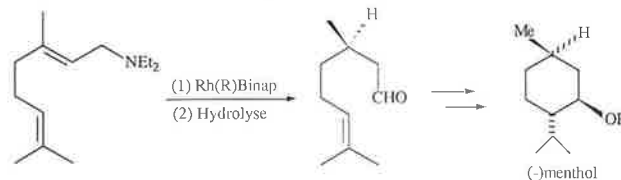


Schéma 2

Formation de liaisons carbone-oxygène (réactions d'oxydations)

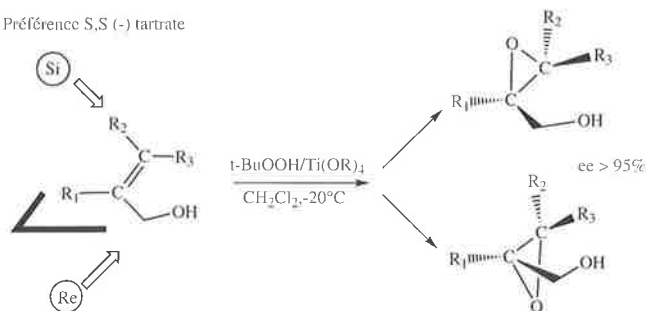
Les composés organiques peuvent être oxydés catalytiquement par l'intermédiaire de catalyseurs métal oxo ou peroxydiques. L'époxydation d'oléfines simples ou fonctionnelles a été réalisée avec une extrême sélectivité.

Epoxydations d'alcools allyliques

Sharpless a mis au point un système catalytique contenant TBHP (terbutylhydroperoxyde) comme donneur d'oxygène et

un mélange 1:1 de tétraisopropoxyde Ti(IV)-diéthyl tartrate (DET). Une grande variété d'alcools allyliques a pu être époxydée avec des excès énantiomériques supérieurs à 90 % [1,2,26].

Préférence S,S (-) tartrate



Préférence R,R (+) tartrate

Schéma 3

Epoxydations d'oléfines

L'époxydation d'oléfines simples ne peut être effectuée à l'aide des systèmes alkylperoxy-titane (IV). Cependant Jacobsen et coll. ont réalisé à l'aide de complexes du Mo(III) contenant des ligands de symétrie C₂ (salen) des époxydations avec des énantiosélectivités variables 20-93 % [27]. Ces sélectivités dépendent de la nature du substrat, les oléfines *cis* donnant de meilleurs résultats que les oléfines *trans*. Ces dernières ont pu cependant être époxydées très récemment en utilisant des complexes du chrome avec une bonne énantiosélectivité (83 % ee) [28].

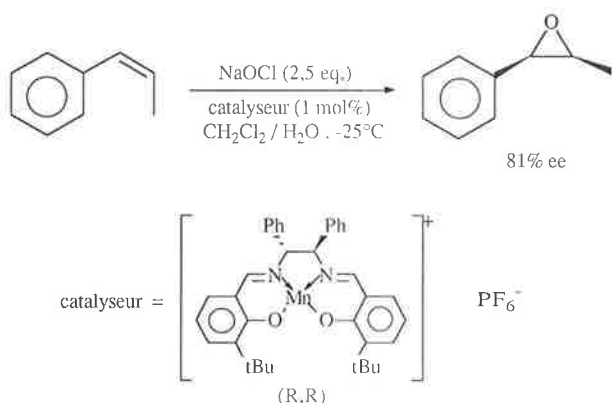


Schéma 4

Dihydroxydations d'oléfines

Sharpless a également mis au point une méthode de dihydroxylation stéréospécifique d'oléfines. Cette réaction permet d'installer deux centres stéréogènes voisins sur un squelette carboné. De nombreux ligands ont été testés dans cette réaction, les excès énantiomériques sont élevés [29].

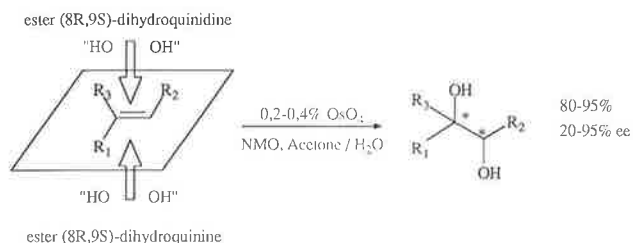


Schéma 5

Oxydations de sulfures en sulfoxydes

Kagan et coll. ont découvert que le système alkylperoxyde-Ti(IV)-diéthyl tartrate en présence d'une molécule d'eau est efficace pour l'oxydation des sulfures en sulfoxydes avec des sélectivités très élevées (ee 93 %) [30].

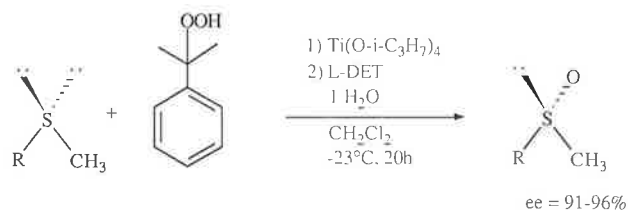


Schéma 6

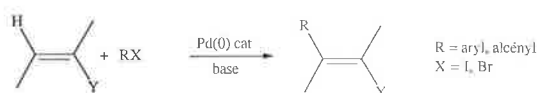
Formation de liaisons carbone-carbone

Parmi les métaux de transitions utilisés en synthèse organique, le palladium s'est avéré le plus utile. Il offre dans ce domaine beaucoup plus de possibilités que les autres complexes organométalliques Fe, Ni par exemple. Les complexes du palladium ne sont pas toxiques. Le palladium tolère de nombreux groupes fonctionnels (alcools, cétones, sulfures, sulfoxydes). Il permet parfois de s'affranchir de l'utilisation de groupes protecteurs.

Le palladium : morceaux choisis

De nombreuses réactions ont été découvertes au cours de ces vingt dernières années, avec les complexes zérovalents et bivalents du palladium. Les réactions d' homo et hétérocouplages sont probablement les plus utilisées et les plus intéressantes pour contrôler la sélectivité en synthèse organique [3].

Réaction de Heck



Réaction de Suzuki



Réaction de Sonogashira

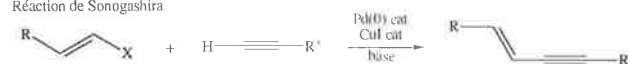


Schéma 7

Réaction de Heck

La réaction de Heck découverte en 1969 est actuellement très populaire dans les laboratoires industriels et universitaires et a fait l'objet de nombreuses revues [31]. Cette réaction remarquable de sélectivité permet de coupler directement un composé halogéné vinylique ou aromatique sur une oléfine. Des réactions en cascades (carbopalladations) peuvent être réalisées avec une extrême facilité [32].

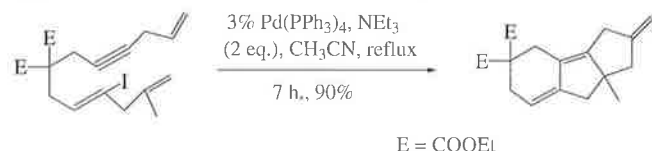


Schéma 8

Réaction de Suzuki

Cette réaction de couplage des dérivés du bore avec un composé halogéné vinylique ou aromatique [33] possède un grand intérêt synthétique et économique. Le bore n'étant pas toxique, peut être employé dans des schémas de synthèse de composés pharmaceutiques.

Réaction de Sonogashira

Le couplage direct d'un substrat organique hybridé sp^2 avec un alcyne est difficile, cependant cette réaction peut être effectuée facilement avec les complexes du palladium. L'utilisation d'un co-catalyseur (CuI) permet d'activer l'acétylénique vrai sous forme de cuivreux intermédiaire [34]. Ce couplage a été réalisé en milieu aqueux sans CuI [35]. Cette réaction est très utile pour la préparation sélective d'ène-diynes fragiles et pour l'élaboration d'antitumoraux : calichiamicine, esperamicine et de polyènes d'intérêt biologique [36].

Substitution allylique de Tsuji-Trost

La réputation de cette réaction découverte il y a une trentaine d'années par Tsuji n'est plus à faire et est actuellement intensivement utilisée en chimie fine, permettant de contrôler la régio, chimio et énantiosélectivité avec une extrême efficacité [3,37]. Cette chimie a permis aussi des développements extrêmement utiles en synthèse et dans le domaine des groupes protecteurs [38].

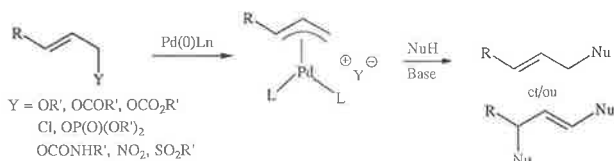


Schéma 9

Applications synthétiques

Les organopalladates ont été introduits dans des réactions clés pour la synthèse de molécules complexes d'intérêt biologique. Les synthèses de l'ibogamine [39], du taxol [40], de la (-)-strychnine [41] seront brièvement présentées.

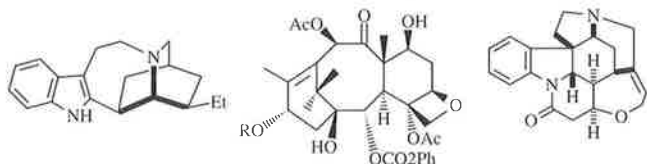


Schéma 10

La chimie du palladium dans l'eau

L'eau a été longtemps considérée comme « l'ennemi » du chimiste organicien ; en fait il apparaît que le milieu aqueux a des effets bénéfiques en terme de réactivité et aussi de sélectivité [42]. Récemment, l'utilisation du milieu aqueux et de sels de palladium a permis de réaliser les réactions dans des conditions particulièrement douces avec des sélectivités accrues. Cette technologie offre la possibilité de recyclage du catalyseur [43] et des utilisations synthétiques nouvelles dans la chimie des peptides [44]. La chimie organométallique dans l'eau permet d'espérer de nouveaux développements et de nouvelles sélectivités. Cette technologie est illustrée par quelques exemples utilisant des catalyseurs hydrosolubles dérivés du rhodium, ruthenium et palladium [45].

Réduction chimiosélective d'aldéhyde α, β insaturé.

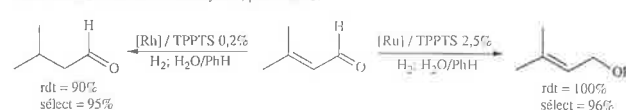


Schéma 11

Déprotection chimiosélective

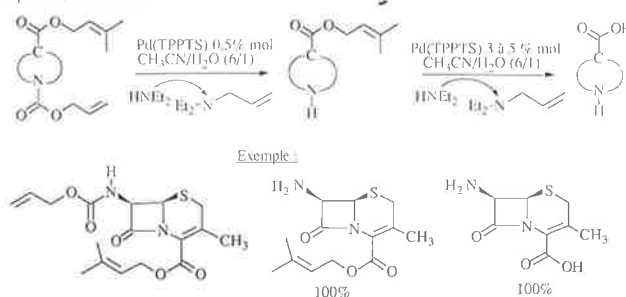


Schéma 12

Le cobalt

Les catalyseurs dérivés du cobalt sont des outils de choix pour la cyclotrimérisation des acétyléniques. Cette réaction a permis de réaliser une des plus courtes synthèses d'estrone [46].

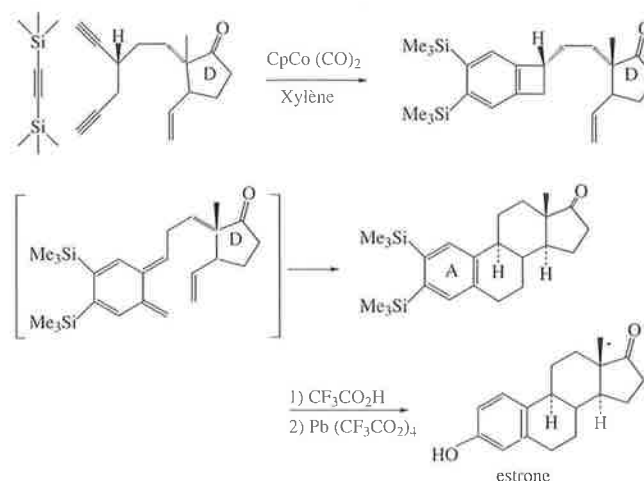


Schéma 13

Conclusions et perspectives

Avantages

La catalyse homogène permet d'effectuer à présent de nombreuses réactions avec une extrême sélectivité. La synthèse asymétrique à l'aide de catalyseurs chiraux organométalliques peut être considérée comme un outil préparatif de choix et compétitif avec les réactions utilisant les microorganismes. La catalyse présente plusieurs avantages comparés aux réactions enzymatiques :

- Le catalyseur chimique organométallique permet souvent de transformer une large gamme de substrats prochiraux avec une grande énantiosélectivité permettant de préparer de nombreux analogues.

- Les conditions expérimentales choisies sont généralement flexibles.
- L'utilisation des deux énantiomères du même ligand chiral permet d'accéder au composé organique énantiomériquement enrichi (ou pur) avec une facilité égale.
- L'isolement des produits de la réaction est plus facile.
- La catalyse a conduit à la mise au point de processus très efficaces pour la synthèse d'intermédiaires chiraux d'intérêt biologique (pharmaceutique et agrochimique).

Inconvénients

La catalyse homogène présente cependant quelques limitations, notamment la difficulté de récupérer, voire de recycler le catalyseur ainsi que le coût du métal et surtout du ligand chiral. Pour résoudre ces problèmes, des techniques utilisant des systèmes hétérogènes ont été mises au point par fixation sur polymères [47] ou billes de verres [48]. L'hydroformylation [42,49], l'hydrogénation [50] et la chimie des groupes protecteurs [43,44] par la catalyse en milieu biphasique a permis de résoudre cette difficulté.

Bibliographie

- [1] a) *Asymmetric Synthesis*, Morrison J.A., Koenig K.E., Eds. Ac / Press, vol 5, **1985** ;
b) *Advanced Asymmetric Synthesis*, Stephenson G.R. Ed. Chapman & Hall, **1996**.
- [2] a) *Asymmetric Catalysis*, Ed. Bosnish B., NATO ACS Series, **1986** ;
b) *Chirotechnology*, Sheldom R.A., Dekker, New York, **1993** ;
c) *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Noyori R., Wiley, **1994**.
- [3] *Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis*, Tsuji J., Wiley, **1995**.
- [4] Thompson H.W., Mc Pherson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, p. 6232.
- [5] a) Crabtree R.H., Felkin H., Morris G.E., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 141, p. 205 ;
b) Crabtree R.H., *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, p. 331 ;
c) Stork G., Kahne D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, p. 1072.
- [6] Hoveyda A.H., Evans D.A., Hu G.C., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, p. 1307.
- [7] Pour une excellente revue concernant la synthèse de phosphines chirales : Kagan H.B., *Asymmetric Synthesis*, Morrison J.D. Ed., Academic, **1985**, vol. 5, p. 1.
- [8] a) Horner L., Siegel H., Büthe H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, 7, p. 942 ;
b) Knowles W.S., Sabacky M.J., Vineyard B.D., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1972**, p. 10.
- [9] Kagan H.B., Dang T.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 94, p. 6429.
- [10] Knowles W.S., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, p. 106.
- [11] a) Mac Neil P.A., Roberts N.K., Bosnich B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, p. 2273 ;
b) Knowles W.S., *J. Chem., Ed.*, 19, p. 22 ;
c) Nagel U., *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **1984**, 6, p. 435.
- [12] Kagan H.B., *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis with Industrial Perspectives*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, p. 846.
- [13] Landis, C.R., Halpern J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 1746.
- [14] Ikariya T., Saburi M. et coll., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1985**, p. 922.
- [15] Kitamura M., Tokunaga M., Noyori R., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, p. 4053 ; *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, p. 566.
- [16] a) Genêt J.P., Mallart S., Pinel C., Jugé S., Laffitte J.A., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1991**, p. 43 ;
b) Genêt J.P., Pinel C., Mallart S., Cahlol N., Jugé S., Laffitte J.A., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 37, p. 5343 ;
c) Genêt J.P., Pinel C., Ratovelomanana-Vidal V., Pfister X., Caño de Andrade M.C., Laffitte J.A., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1994**, 4, p. 665.
- [17] Reviews : a) Noyori R., *Chem. Rev.*, **1989**, 18, p. 187 ;
b) Noyori R., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 10, p. 350 ;
c) Genêt J.P., *Acros Organic Acta*, **1995**, 1, p. 4 ;
d) Genêt J. P., *Transition Metal Catalysts for Asymmetric Reduction*, Chap. 8, p.146 dans *Advanced Asymmetric Synthesis*, Stephenson G.R. Ed., Chapman Hall, **1996** ;
e) Genêt J. P., dans *Reduction in Organic Chemistry Amer. Chem. Society Books series*, **1996**.
- [18] a) Noyori R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 9134 ;
b) Genêt J. P., Pinel C., Mallart S., Laffitte J. A., *Brevet Fr.* 8911159 et *Tetrahedron : Asymmetry*, **1991**, 2, p. 7555.
- [19] Miashima K., Matsumura Y. I., Akutagawa S., Takaya H., *Chem. Comm.*, **1991**, p. 609.
- [20] Genêt J. P., Caño de Andrade M. C., Ratovelomanana-Vidal V., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, p. 2063.
- [21] Genêt J. P., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, p. 593.
- [22] Pfaltz A., *Modern Synthetic Methods*, Scheffold Ed., Springer Verlag, **1989**, p. 231.
- [23] Chan C., Osborn J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 9400.
- [24] Inoue S., Takaya H., Tani K., Otsuka S., Sato T., Noyori R.J., *Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 1990.
- [25] Akutagawa S., *Practical Asymmetric Syntheses of (-) Menthol*, Noyori R. et al. Eds. *Organic Synthesis in Japan Past, Present and Future*, Tokyo Kagaku Dozin, Tokyo, **1992**, p. 75.
- [26] a) Katsuki T., Sharpless K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 2801 ;
b) Sharpless K. B., *Janssen Chim. Acta*, **1988**, 6, p. 3.
- [27] a) Jacobsen E.N. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 2801 ;
b) *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 7063 ;
c) *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, p. 6533 ;
d) Katsuki et coll., *Synlett*, **1992**, p. 407.
- [28] Bousquet C., Gilheany D., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 42, p. 7739
- [29] a) Sharpless K. B. et coll., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, p. 3817 ;
b) Sharpless K.B. dans *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima, I. Ed., VCH, **1993**.
- [30] a) Kagan H.B. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, p. 8188 ;
b) Revue : Kagan H.B., Pitchen P., *Synlett*, **1990**, p. 643.

- [31] a) Heck R.F., *Comprehensive Organic Synthesis Pergamon*, Oxford, **1991**, 4, p. 833 ;
 b) De Meijere A., Meyer F.E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 2379 ;
 c) Jeffery T. dans *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Liebeskind L.S. Ed., J.A.I. Press, Greenwich, **1996**, vol. 5, p. 149.
- [32] Negishi E. et coll., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 365.
- [33] Suzuki A., *Pure and Applied Chemistry*, **1984**, 66, p. 213.
- [34] Sonogashira K., *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, **1990**, vol.3, p. 521.
- [35] Genêt J. P., Blart E., Savignac M., *Synlett.*, **1992**, p. 715.
- [36] a) Magnus P. dans *Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, Bateson J. H., Mitchell M. B., Eds Academic, **1994**, p. 1 ;
 b) Nicolaou K. C., Dai W. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, p. 1387.
- [37] a) Trost B. M., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, p. 385 ;
 b) Godleski S. A., dans *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon New York, **1991**, 4, p. 585.
- [38] Voir l'excellent livre de Tsuji J., ref [3], pp. 379-385.
- [39] a) Trost B. M., Genêt J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, p. 8516 ;
 b) Trost B.M., Genêt J.P., Godeleski S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p. 39306.
- [40] Danishefsky S.J. et coll., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 115, p. 1723.
- [41] Overman L.E. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 9293.
- [42] a) Hermann W.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 1524 ;
 b) Casalnuovo, Calabrese J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 4324.
- [43] a) Genêt J.P., Blart E., Savignac M., Lemeune S., Paris J.M., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, p. 4189 ;
 b) Brevet EP 566459 (Rhône-Poulenc) ; *Tetrahedron*, **1994**, 50, p. 497.
- [44] a) Lemaire-Audoire S., Savignac M., Blart E., Pourcelot G., Genêt J.P., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, p. 8783 ;
 b) Lemaire-Audoire S., Savignac M., Blart E., Pourcelot G., Genêt J.P., Bernard J. M. dans *The Roots of Organic Development*, Desmur J. R., Ratton S., Eds, Elsevier **1996**, p. 416.
- [45] a) Grosselin J. M., Mercier C., *Organometallics*, **1991**, p. 2126 ;
 b) Lemaire-Audoire S., Savignac M., Dupuy C., Genêt J. P., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 2003.
- [46] a) Vollhardt K. P. C. dans *Tactics in Organic Synthesis*, Academic, **1984**, p. 303 ;
 b) *Transition Metal in Total Synthesis*, Harrington P. J., Ed. Wiley, **1990**, p.241 ;
 c) Vollhardt K. P. C. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, p. 5493 et **1980**, p. 5253.
- [47] Deschenaux R., Stille J. K., *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, p. 2299 ;
 b) Nagel U., Kinzel E., *Chem. Commun*, **1986**, p. 1098.
- [48] Kam T. Wan, Davis M. E., *Nature*, **1994**, 370, p. 449.
- [49] Gartner R., Cornils B., Bexten L., Kupies D., Ruhrchemie A.G.DE-B3 235030, **1982**.
- [50] a) Coleuille Y., Sinou D. et coll., *Organometallics*, **1989**, 8, p. 542 et réf. citées ;
 b) Wang K., Davis M. E., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1993**, p. 42461.

Coordination moléculaire sur une surface métallique : structure électronique et image obtenue par microscopie à effet tunnel

Philippe Sautet* directeur de recherche

Les chimistes ont cru que le microscope à effet tunnel réaliserait un vieux rêve : montrer les molécules avec une résolution pratiquement atomique. De fait, les images fournissent une représentation complexe de la structure électronique. Récemment, les techniques de simulation ont permis d'interpréter ces images et de comprendre comment l'aspect du motif

moléculaire est relié à la structure et à la nature chimique des molécules étudiées. L'exposé de P. Sautet a donné les clés de l'interprétation des images observées à partir de la symétrie des molécules et de la structure électronique du solide à proximité du niveau de Fermi. Il a souligné en quoi la microscopie à effet tunnel est une sonde exceptionnelle pour comprendre la réactivité potentielle d'une molécule liée à une surface et les mécanismes atomiques des réactions chimiques sur les surfaces.

Référence : Philippe Sautet et Marie-Laure Bocquet, Microscopie et chimie, *Pour la Science*, **1996**, 220, p. 30.

* Institut de Recherche sur la Catalyse,
 Villeurbanne.
 Tél. : 04.72.44.53.48. Fax : 04.72.44.53.99.

Chimie bioinorganique

Jean-Claude Chottard* *professeur*

Note : la chimie bioinorganique a fait l'objet de deux conférences d'une grande densité de Jean-Claude Chottard, illustrées de nombreux transparents dont les auditeurs avaient reçu une copie. L'auteur a brossé un vaste tableau des systèmes bioinorganiques, des problèmes posés et des perspectives offertes, qu'il ne nous est pas possible, faute de place, de reproduire ici. On trouvera ci-dessous un plan détaillé de son intervention qui permet de situer les points importants et une bibliographie générale qui permettra au lecteur intéressé de trouver les informations utiles.

Présentation du domaine

1. Définition
2. Les métaux essentiels à la vie
3. Les ions métalliques médiateurs de la communication
4. Fonctions des métalloprotéines
 41. Transport du dioxygène
 42. Transfert d'électrons
 43. Rôles structuraux
5. Fonctions des métalloenzymes
 51. Enzymes hydrolytiques
 52. Enzymes rédox à 2 électrons
 53. Enzymes rédox à plusieurs paires d'électrons
 54. Réarrangements
6. Interactions ions métalliques-acides nucléiques
7. Transport et stockage des ions métalliques
8. Complexes métalliques en médecine

Informations utiles

1. Les avancées déterminantes dans le domaine sont liées aux données
 11. des méthodes physiques : spectroscopies électronique et vibrationnelles, résonances magnétiques électronique et nucléaire, spectroscopie Mössbauer, mesures magné-

tiques, mesures de potentiel redox, méthodes utilisant la diffraction et l'absorption des rayons X

12. des méthodes de la biologie moléculaire : expression de gènes dans des bactéries ou des levures, mutagenèse dirigée
2. La logique de la Nature conduit à sélectionner l'efficacité et non la perfection
3. Les complexes modèles, analogues synthétiques des sites métalliques naturels, peuvent avoir des buts différents : informatif, spéculatif, répliatif

Les ions régulateurs

Coordination des alcalins et alcalino-terreux

Ionophores naturels et synthétiques.

Métalloprotéines et métalloenzymes non redox

1. Zn^{II} catalyseur acide de Lewis
 11. La carboxypeptidase A, une hydrolase
 12. L'anhydrase carbonique, une lyase
 13. L'alcool déshydrogénase, une oxydoréductase
 14. Les phosphodiesterases, nucléases et transférases, ADN et ARN polymérases, transcriptase inverse
2. Ni^{II} catalyseur acide de Lewis

L'uréase, une hydratase
3. Zn^{II} régulateur de l'expression des gènes

Les doigts à zinc.
4. Mg^{II} catalyseur acide de Lewis

Les kinases
Les ribozymes, nucléases à ARN
5. Fe^{III} catalyseur acide de Lewis
 51. L'aconitase, une déshydratase-hydratase
 52. La nitrile hydratase, une lyase

Transporteurs du dioxygène

1. Hémoglobine, myoglobine.
2. Hémérythrine
3. Hémocyanine

* Laboratoire de chimie et biochimie pharmacologiques et toxicologiques, URA 400, 45, rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06. Tél. : 01.42.86.21.68. Fax : 01.42.86.83.87. E.mail : dmjccjd@bisance.citi2.fr

Transfert d'électrons

1. Réduction du dioxygène et chaîne respiratoire
2. Cytochromes
3. Protéines fer-soufre

L'oxydation de l'eau en dioxygène - La photosynthèse

1. Le centre réactionnel photosynthétique
2. Essais de modélisation de la photosynthèse

Transfert d'atome d'oxygène, activation du dioxygène

1. Cytochromes P450
 11. Monooxygénases à cytochrome P450
 12. Cycle catalytique, complexes modèles
 13. Quelques réactions catalysées par les cytochromes P450, hydroxylation et époxydation
2. Protéines à fer et cuivre dinucléaires
 21. Fer dinucléaire oxo et carboxylato. Ribonucléotide réductase - Méthane monooxygénase
 22. Cuivre dinucléaire. Tyrosinase
3. Dioxygénases
 31. Catéchol dioxygénases
 32. Lipoxygénases
4. Oxotransférases à Molybdène

Xanthine et sulfite oxydases

Comparaison fer-molybdène pour le transfert d'oxygène
5. Cytochrome c oxydase

Transformations de l'anion superoxyde, de l'eau oxygénée et des hydroperoxydes

1. Superoxyde dismutases (SOD) à Cu-Zn, Fe, Mn

Mécanisme d'action de la SOD CuZn
2. Peroxydases et catalases à hème

Transfert de groupe

Enzymes à coenzyme B₁₂

Transport et stockage des ions métalliques

1. Fer

Sidérophores, hydroxamates et catéchols. Transferrine et Ferritine
2. Cuivre

Céruleplasmine, albumine
3. Cadmium, Plomb...

Metallothionéines

Complexes métalliques en médecine

1. Platine, « cisplatine » et dérivés

Médicament antitumoral. Interaction avec l'ADN, induction de l'apoptose
2. Or, Auranofin

Médicament antiarthritique
3. Technétium, cardiolyte

Imagerie médicale

Des défis et des perspectives

1. Des défis

Défis de compréhension : système photosynthétique (rôle du manganèse dans le photosystème II), cytochrome oxydase, nitrogénase à MoFe et oxotransférases à molybdène, enzymes à nickel (hydrogénases, méthanogènes, uréase), fixation et stockage des ions en milieu vivant..
2. Des perspectives
 21. Catalyse d'oxydation en chimie fine
 22. Synthèse de métabolites en pharmacologie et toxicologie
 23. Détergence, dégradation de la lignine et de polluants aromatiques
 24. Développement de systèmes biologiques modifiés
 25. Contrôle, transport et fixation des ions métalliques
 26. Nucléases artificielles
 27. Complexes métalliques comme médicaments

Références

Les notions et informations correspondant à l'esprit de l'« école » peuvent être trouvées dans trois ouvrages de référence :

- Lippard S.J., Berg J.M., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science, Books, **1994**.
- Cowan J.A., *Inorganic Biochemistry, an introduction*, VCH Publishers Inc, **1993**.
- Kaim W., Schwederski B., *Bioinorganic Chemistry, Inorganic elements in the chemistry of life. An introduction and guide*, Wiley, **1994**.

A ceux-ci peuvent être ajoutés :

- Frausto da Silva J., Williams R.J.P., *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- Bertini I., Gray H.B., Lippard S.J., Valentine J.S., *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**.

Pour apprécier succinctement l'évolution du domaine, on peut comparer :

- Williams R.J.P., « Les métaux de la vie », *La Recherche*, **1973**, 35, p. 529.
- Numéro spécial *Journal of Chemical Education*, « Bioinorganic chemistry, state-of-the-art », **1985**, 62 (11), 916
- Numéro spécial *Science*, « Bioinorganic chemistry », **1993**, 261.

La catalyse en milieu biphasique : utilisation des milieux ioniques non aqueux

Yves Chauvin* *ingénieur*

Two-phase catalysis in nonaqueous ionic liquids

Room temperature molten salts containing quaternary ammonium cations (*e.g.* *N,N'*-dialkylimidazolium) and anions of controlled coordination ability, are effective solvents for organometallic-catalyzed hydrogenation, hydroformylation, dimerization and metathesis reactions.

Organométalliques, ammonium phosphonium quaternaires.

Organometallics, quaternary ammonium phosphonium.

Le problème majeur que pose la mise en œuvre de la catalyse organométallique homogène est celui de la séparation du catalyseur des produits issus de la réaction catalytique. Dans la pratique on a recours à une des trois techniques suivantes : destruction et rejet pur et simple ; destruction et recyclage ; recyclage sous sa forme active. Pour améliorer l'économie des procédés on a cherché à *immobiliser* le catalyseur soit par greffage du complexe organométallique sur un support, minéral ou organique, soit par dissolution dans un milieu qui soit peu ou pas miscible avec les produits issus de la catalyse. Cette dernière approche constitue la *catalyse biphasique*. Mais il n'y a que peu de solvants organiques qui remplissent les conditions physiques et chimiques requises pour une telle application et la plupart des réalisations industrielles ont recours à l'eau. Une des applications les plus spectaculaires est l'hydroformylation du propylène catalysée par le rhodium (procédé Ruhrchemie/Rhône-Poulenc), pour laquelle le complexe est rendu hydrophile grâce au sel de sodium de la triphénylphosphine trisulfonée, ligand conçu par E. Kuntz [1].

Cependant l'eau présente certaines limitations : c'est un solvant au sens « physique » du terme, c'est-à-dire que la solubilité s'exerce grâce à un groupement d'atomes situé loin du centre actif. C'est une molécule protique coordinante qui peut réagir sur certains complexes par coupure de la liaison métal-carbone ou par protolyse d'une liaison métal-halogène ; elle peut entrer en compétition avec les réactifs pour le centre actif. Enfin l'eau est souvent un très mauvais solvant pour de nombreux réactifs, ce qui limite les transferts de masse. C'est-à-dire que bien qu'elle soit d'un grand intérêt, l'utilisation de l'eau n'est pas généralisable à tous les catalyseurs.

Le choix de la deuxième phase est particulièrement critique ; elle doit dissoudre le complexe sans solvater trop énergiquement le métal, ce qui est délicat quand on a affaire, par exemple, à un complexe cationique. Dans ce contexte, certains sels organiques-inorganiques, liquides à température ambiante, présentent une palette de propriétés modulables particulièrement intéressantes. Ces sels sont étudiés par les électrochimistes, depuis un certain nombre d'années, en tant qu'électrolytes soit pour les batteries d'accumulateurs en remplacement des solutions aqueuses (fenêtre électrochimique large, grande mobilité ionique), soit pour le dépôt de métaux et d'alliages [2]. Ce sont par ailleurs d'excellents solvants des sels des métaux de transition. On pouvait donc en attendre *a priori* de bonnes propriétés solvantes [3].

Les principales familles de sels liquides à température ambiante actuellement connues, et qui sont formés de cations organiques et d'anions inorganiques ou organiques, figurent dans le tableau ci-après :

* 64, avenue du Général Leclerc, 78230 Le Pecq.
Tél. : 01.34.51.35.53.

Cations	Anions	Propriétés coordinantes
	Cl ⁻ SnCl ₃ ⁻ , GeCl ₃ ⁻	fortes (basiques)
NR ₄ ⁺ PR ₄ ⁺ SR ₃ ⁺ ex. pyridinium imidazolium	BF ₄ ⁻ PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ CF ₃ SO ₃ ⁻ AlCl ₄ ⁻ Cu ₂ Cl ₃ ⁻ , Cu ₃ Cl ₄ ⁻ Al ₂ Cl ₇ ⁻ , Al ₃ Cl ₁₀ ⁻	faibles (neutres)
		non coordinants (acides)

Le cation est l'élément déterminant du point de fusion du sel, et l'anion de ses propriétés coordinantes. Les cations classiquement utilisés sont les cations ammonium (par exemple alkylpyridinium), phosphonium (par exemple tétrabutylphosphonium), et sulfonium. Le cation N,N'-dialkylimidazolium (DAI) est particulièrement intéressant : il est thermiquement et chimiquement stable, difficile à réduire ; ses sels ont des points de fusion et des caractères de miscibilité ajustables en fonction des substituants alkyls. Par ailleurs le N-méthylimidazole est produit industriellement à un coût raisonnable (BASF).

Dans ce tableau les sels ont été classés selon la propriété coordinante des anions qui constitue le paramètre essentiel exigé pour la catalyse :

- quand le sel contient, par exemple, des anions halogénures ou trihalogénures d'étain ou de germanium, il peut être considéré comme très coordonnant ;
- quand le sel contient, par exemple, des anions tétrafluoroborate, hexafluoroantimonate, hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate... il peut être considéré comme faiblement coordonnant ;
- certains acides de Lewis (comme les halogénures d'aluminium ou de cuivre) ont la propriété de s'associer avec leurs anions monomères pour conduire à des anions di- et trinucléaires. Quand un sel contient des anions polynucléaires, il peut être considéré comme non-coordinant vis-à-vis de la plupart des complexes. De plus, en présence de bases même très faibles, les anions polynucléaires se dissocient très facilement en acide libre, et les sels qui en contiennent peuvent être considérés non seulement comme non-coordinants mais comme potentiellement acides. Ils peuvent être non stoechiométriques, c'est-à-dire composés d'un mélange d'anions de différentes nucléarités.

En ce qui concerne leurs propriétés physiques :

- les sels qui contiennent des halogénures d'aluminium sont très sensibles à l'eau ; les autres ne le sont pas ;
- pour un même cation imidazolium les sels à base d'hexafluorophosphate ou antimonate sont non miscibles à l'eau alors que les sels à base de tétrafluoroborate et trifluorométhylsulfonates sont miscibles (à l'ambiante) ;
- tous ces sels sont très peu miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques mais peuvent dissoudre jusqu'à 50 % d'hydrocarbures aromatiques.

On voit donc que les liquides ioniques présentent un spectre de propriétés physicochimiques très étendu. Ce sont donc de bons candidats comme solvants de catalyse organique.

Maintenant le problème à résoudre est celui de rendre un complexe organométallique soluble dans ces milieux, et ceci en présence d'une phase organique.

Une première possibilité est d'avoir recours à un complexe ionique (anionique ou cationique). Une deuxième possibilité consiste à faire appel, comme pour la catalyse dans l'eau, à un coordinat possédant un groupement polaire. On peut aussi combiner les deux approches. Cependant il existe des cas « désespérés » : ceux des complexes non chargés et sans possibilité de ligand fonctionnel.

Quelques exemples de réactions catalytiques illustreront ce qu'on peut faire dans ces milieux.

Cas des liquides fortement coordinants

Les anions fortement coordinants stabilisent les complexes *anioniques*. Ce sont ces sels qui ont été les premiers utilisés en tant que solvants. Ainsi :

Réactions	Métal	Liquide ionique	Référence
Hydrogénation	Pt [HPt(SnCl ₃) ₄] ⁻	[NBu ₄] ⁺ [SnCl ₃] ⁻	Parshall (du Pont) [4]
CO + H ₂	Ru	[PBu ₄] ⁺ Br ⁻	Knifton (Texaco)[5]
Carboxylation	Pd	[PBu ₄] ⁺ Cl ⁻	Perron, Jenck (R.P.)[6]

Ces sels présentent l'avantage de stabiliser des espèces par ailleurs instables (par exemple l'hydruure de platine ou les complexes du palladium) mais l'inconvénient de présenter un point de fusion relativement élevé et de rendre les espèces catalytiques peu actives.

Cas des liquides faiblement coordinants

Les anions faiblement coordinants solubilisent les complexes moléculaires et cationiques. C'est ainsi que les réactions suivantes ont été effectuées :

Réactions	Complexes précurseurs	Liquides ioniques	Réf.
Hydrogénation (oléfines, dioléfines)	[Rh(NBD)(PPh ₃) ₂] ⁺ [PF ₆] ⁻	DAI ⁺ PF ₆ ⁻	[7]
Hydroformylation (oléfines)	Rh(acac)(CO) ₂	SbF ₆ ⁻	[7]
Dimérisation (dioléfines)	Fe(NO) ₂ Cl	BF ₄ ⁻	[7]

NBD : norbornadiène ; acac : acétylacétonate.

Bien que les hydrocarbures, et en particulier les oléfines, y soient très peu solubles, les vitesses de réaction y sont plus élevées qu'en solvant organique ; ces milieux exercent donc un « effet de solvant » remarquable. Les complexes moléculaires sont progressivement élués par la phase organique, alors que les complexes cationiques restent quantitativement dans la phase ionique qui peut alors être réutilisée un très grand nombre de fois.

Cas des liquides non-coordinants

Les anions non-coordinants sont susceptibles de solubiliser les complexes cationiques sans solvation. Nous avons particulièrement étudié la dimérisation des oléfines (éthylène, propylène, butène) au moyen des complexes cationiques du nickel décrits par Wilke et Bogdanovic [8]



complexes qui ne sont solubles et actifs qu'en solvant hydrocarboné halogéné comme le chlorobenzène, et insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques. Ces complexes, dissous dans un chloroaluminate de dialkylimidazolium « acide » (contenant des anions polynucléaires) y sont très actifs, et la productivité ultime (nombre de moles d'oléfines que peut transformer chaque atome de nickel avant désactivation) est plus de dix fois supérieure à celle qui est observée en phase homogène hydrocarbonée (procédé Dimersol). Le complexe peut être généré *in situ* à partir d'un sel de nickel et de chloroalkylaluminium [9].

On pouvait craindre que l'acidité potentielle du milieu ne conduise, par compétition, à une décoordination de la phosphine du nickel. Mais l'acidité du chlorure d'aluminium peut être *tamponnée* à l'aide d'hydrocarbures aromatiques, préservant ainsi l'*effet phosphine* antérieurement décrit [8].

La métathèse des oléfines catalysée par les complexes phénoxo du tungstène a pu être également conduite en catalyse biphasique dans ce milieu.

Par ailleurs les organochloroaluminates à base de chlorure d'aluminium sont solvants du proton et des ions carbenium. Le chlorhydrate d'imidazolium y est un superacide $H_0 = -18$, et il est possible, par exemple, d'y caractériser, à température ambiante, par RMN du ^{13}C , l'ion triphénylméthyl. C'est pourquoi on peut y effectuer différentes réactions de catalyse acide, et en particulier l'alkylation, par l'isobutane, d'oléfines telles que l'éthylène et les *n*-butènes, pour conduire à des carburants de bon indice d'octane [10].

Conclusion

Les liquides ioniques organiques/inorganiques présentent un spectre de propriétés physiques et chimiques très étendu. Ils sont susceptibles de dissocier les paires d'ions, mais contrairement aux solvants organiques, ils peuvent être non-solvatants et non-coordinants. Ils exercent un *effet solvant* sur les réactions, c'est-à-dire qu'ils modifient vitesses et sélectivités. Ils peuvent aussi être utilisés en tant que solvants pour des synthèses organiques classiques, Diels-Alder, ène synthèse, par exemple.

Références

- [1] Cornils B., Kuntz E., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, p. 177.
- [2] Hussey H.C., *Advances in Molten Salts Chemistry*, édité par G. Mamantov, vol. 4, Elsevier, **1983**, p. 185.
- [3] Chauvin Y., Olivier H., *CHEMTECH*, Septembre **1995**, p. 26.
- [4] Parshall G.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, p. 8716.
- [5] Knifton J.F. *Hydrocarbon Processing*, **1984**, janvier.
- [6] Jenck J., Kalck P., Duprat S., De Weerd H., *J. Mol. Catal.*, **1993**, 80, p. L9.
- [7] Chauvin Y., Mussmann L., Olivier H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 107, p. 2941.
- [8] Wilke G., Bogdanovic B., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, p. 151.
- [9] Chauvin Y., Einloft S., Olivier H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 34, p. 1149.
- [10] Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 92, p. 155.

Ce texte, et la recherche qui le sous-tend, ont été élaborés à l'Institut Français du Pétrole en association avec Hélène Olivier.

Chimie de coordination interfaciale

Christine Lepetit* chargé de recherche, Michel Che* professeur

L'identification du site actif et la détermination des actes élémentaires sont deux des buts de l'approche microscopique ou moléculaire de la catalyse. La chimie de coordination interfaciale, comme la chimie organométallique de surface, participe de cette recherche.

La chimie de coordination interfaciale est en effet une branche de la chimie inorganique qui traite du comportement

commun des cations et de leurs ligands quand ceux-ci appartiennent à un solide ou à une interface solide-fluide ou solide-solide.

Les auteurs donnent les développements actuels à partir de quelques exemples et montrent leur importance dans des domaines comme la préparation des catalyseurs, l'adsorption sélective des ions et la catalyse.

Nous n'avons pu éditer le texte pour des raisons techniques. Nos lecteurs le trouveront dans un des prochains numéros de *L'Actualité Chimique*.

* Laboratoire de réactivité de surface,
Université P. et M. Curie, Paris.
Tél. : 01.44.27.55.19. Fax : 01.44.27.60.33.

La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse

Frédéric Lefebvre* chargé de recherche, Jean-Pierre Candy* directeur de recherche, Aimery de Mallmann* chargé de recherche, Véronique Dufaud* chargé de recherche, Gerald Nicolai* chargé de recherche, Catherine Santini* directeur de recherche, Jean Thivolle-Cazat* chargé de recherche, Jean-Marie Basset* directeur de recherche

Organometallic chemistry : fundamental aspects and applications in catalysis

The strategy in surface organometallic chemistry is to try to answer the following question : can the many tools and concepts of molecular organometallic chemistry be applied to heterogeneous catalysis ? Is it possible to create on a surface a given coordination sphere for a given catalytic reaction and thus avoid a purely empiric approach ? This very short review article deals with the basic rules which govern the reactivity of organometallics with the surface of oxides, zeolites and metals, the structure of some surface organometallic fragments and some notable applications in catalysis.

Organométalliques, oxydes, métaux, catalyse, réactivité.
Organometallics, oxides, metals, catalysis, reactivity.

Introduction

Le développement des connaissances en catalyse homogène au cours des 30 dernières années a progressé de façon assez considérable, de par l'avancée conceptuelle de la chimie moléculaire organométallique. Une stratégie pour développer un catalyseur homogène est souvent le résultat de l'enchaînement de différentes étapes élémentaires qui ont été démontrées en chimie organométallique. De ce fait, l'évolution de la catalyse homogène a souvent été parallèle au développement de la chimie organométallique moléculaire. Ces deux sciences se sont enrichies mutuellement, engendrant dans les années 80 une véritable explosion de nouveaux concepts heuristiques, de telle sorte qu'à l'heure actuelle, on peut presque affirmer qu'un degré de compréhension satisfaisant de la chimie moléculaire organométallique conduit en catalyse homogène au choix du métal, de son degré d'oxydation, de ses ligands et des conditions réactionnelles.

La catalyse hétérogène, au contraire, beaucoup plus porteuse au niveau industriel, est une science plus ancienne mais qui demeure, encore à l'heure actuelle, beaucoup plus empirique. La difficulté de caractériser les surfaces au niveau atomique (et moléculaire) avant, pendant et après les réactions, est à l'origine de cette exigence d'empirisme. La catalyse hétérogène, très pluridisciplinaire, a dû rechercher ses concepts les

plus porteurs en science des surfaces, en chimie inorganique de l'état solide, en chimie théorique, en chimie organique, en génie chimique, en chimie physique (nouvelles méthodes d'analyse de surfaces), etc. Un des inconvénients majeurs de ces divers types d'approches, notamment ceux dérivés des méthodes physiques de plus en plus sophistiquées, provient du fait qu'ils ne tiennent pas nécessairement compte de la faible concentration de sites actifs et de leurs variétés structurales, un concept introduit dès 1931 par Sir H.S. Taylor. De telle sorte qu'à l'heure actuelle, en catalyse hétérogène, le nombre d'étapes élémentaires connues au niveau atomique et moléculaire est encore limité à quelques cas simples tels que la synthèse de l'ammoniac, l'oxydation de CO, etc. Si les mécanismes sont inconnus, il est alors difficile d'avoir une approche prédictive de la synthèse de nouveaux catalyseurs.

Toute la problématique de la chimie organométallique de surface est de tenter de voir si les concepts et les outils de la chimie moléculaire organométallique sont applicables en catalyse hétérogène : est-il illusoire de vouloir s'affranchir de ce côté empirique de la synthèse du catalyseur, du faible nombre et de la variété de sites actifs ? Ou bien, au contraire, est-il envisageable de créer des « sites actifs » en surface à la demande, uniformes en structure et en nombre suffisamment élevé. L'objectif premier est d'explorer les fondements chimiques de la réactivité Organométallique-Surface. Une fois cette chimie comprise, la synthèse de sites actifs est envisageable sur des bases plus sûres.

Cette stratégie conduit à étudier le greffage sur des surfaces d'oxydes puis de métaux des composés organométalliques afin de déterminer les règles de base qui régissent cette chimie d'un

* Laboratoire de chimie organométallique de surface, UMR CNRS-CPE 9986, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 43 17 92. Fax : 04 72 43 17 95. E.mail basset@coms1.cpe.fr

genre nouveau. Avant de présenter quelques résultats de catalyse obtenus avec de tels composés nous allons tout d'abord présenter les aspects fondamentaux régissant cette chimie, notamment la réactivité du complexe organométallique avec la surface, la structure des espèces de surface, et la réactivité propre de l'organométallique une fois supporté.

aspects fondamentaux de la chimie organométallique de surface

Règles fondamentales gouvernant la réactivité des composés organométalliques avec les surfaces

Selon la nature de la surface (oxyde ou métal), les réactions observées ne sont pas les mêmes, les sites d'ancrage étant complètement différents. Dans le cas des oxydes, ce seront principalement des groupements hydroxyles mais cela peut être aussi des ponts M-O-M plus ou moins tendus, formés suite à la déshydroxylation de l'oxyde, ou même des espèces M=O dans lesquelles le métal se trouve généralement à haut degré d'oxydation. Dans le cas des métaux, ce seront des atomes métalliques qui pourront se trouver dans des positions particulières (faces, coins, arêtes).

Réactivité avec les surfaces d'oxydes

De manière générale, les groupes hydroxyle d'une surface d'oxyde ont un comportement assez voisin de celui des fonctionnalités « OH » de la chimie moléculaire qu'elle soit inorganique, organique ou organométallique. En particulier, les règles de base de la chimie moléculaire sont observées lorsqu'un complexe organométallique (O.M.) réagit avec les oxydes :

- Attaque nucléophile du groupe OH sur les ligands coordonnés du complexe O.M.
- Attaque électrophile du groupe OH sur les ligands coordonnés du complexe O.M.
- Addition oxydante du groupe OH sur le métal du complexe O.M.
- Comportement acido-basique au sens de Brönsted
- Coupure électrophile par le groupe OH de liaisons métal-carbone du complexe O.M.
- Abstraction par le groupe OH de protons du complexe O.M. de type hydrure, etc.

Dans la majorité des cas, c'est une réaction de ce type qui est observée, les groupements hydroxyle étant de loin les sites actifs les plus nombreux sur les oxydes déshydroxylés à moyenne température (< 700 °C). Un exemple parmi d'autres est la réactivité des tétraalkylétains avec la silice ou l'alumine déshydroxylées à 500 °C [1]. La réactivité d'un très grand nombre de composés tétraalkylétain a été étudiée, et les composés formés caractérisés par diverses techniques (infrarouge, RMN du solide ^{13}C et ^{119}Sn , microanalyses, dégagements gazeux). Dans tous les cas, on observe la même réaction entre le composé organostannique et les groupes hydroxyle présents à la surface de l'oxyde. Cette réaction, qui se traduit par une coupure électrophile de la liaison Sn-C par le groupe OH peut être schématisée (schéma 1).

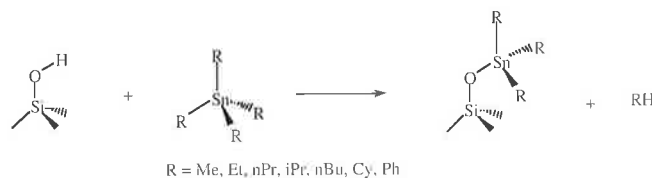


Schéma 1

Toutefois, lorsque l'oxyde a été déshydroxylé à haute température, on peut observer une réaction du complexe organométallique avec certains ponts tendus M-O-M. C'est par exemple le cas du tétra-néopentylzirconium lorsqu'il est mis en interaction avec une silice déshydroxylée à 1 000 °C. Dans cette réaction, un ligand néopentyle est transféré à un atome de silicium du pont $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, ce qui conduit à la formation d'une liaison $\equiv\text{Si-C}$ qui résiste aussi bien à l'action de l'eau que de HCl. Le fragment tris(néopentyl)zirconium restant est greffé à l'autre atome de silicium via un atome d'oxygène (schéma 2).

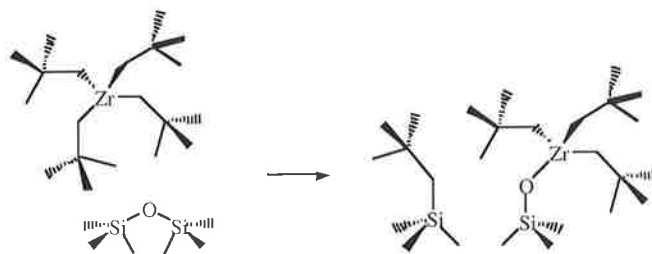


Schéma 2

Réactivité avec les surfaces de métaux

Le plus souvent, la réaction entre un composé organométallique et des particules métalliques (elles-mêmes supportées sur un oxyde) se fait en présence d'hydrogène, afin d'éviter la formation de coke. Un exemple typique est la réaction du tétra-butyl étain avec les métaux supportés. On peut formellement décomposer la réaction en plusieurs étapes, très proches de ce qui est observé sur les surfaces d'oxydes :

- physisorption du composé organométallique sur l'oxyde (cela est mis en évidence par le déplacement des bandes d'adsorption IR des silanols de la surface),
- migration vers le métal,
- hydrogénolyse d'une des liaisons M-C par l'hydrogène adsorbé sur le métal avec formation d'un fragment organométallique greffé sur la surface du métal « hôte » (schéma 3).



Schéma 3

Cette espèce est toutefois instable et subit ensuite de nouvelles coupures Sn-C, conduisant ensuite à des fragments greffés contenant deux, une ou zéro chaînes alkyle [2].

La réaction sélective de $(\text{Ad})\text{GeH}_3$ avec des particules métalliques de rhodium supporté sur silice constitue un exemple intéressant car il permet de déterminer la réactivité respective de la liaison métal-alkyle, certes encombrée, de l'adamantyle et de la liaison métal-hydrure [3].

En présence de particules métalliques de rhodium supporté sur silice, une réaction a lieu avec dégagement d'hydrogène, tout comme ce qui est observé avec les composés de l'étain mais cette fois, peut-être en raison de la grande différence d'énergie entre les liaisons Ge-C et Ge-H, c'est la liaison Ge-H qui est rompue. De plus, la réaction ne se produit pas exactement de la même façon puisqu'il y a formation d'un germylène de surface par élimination réductrice d'hydrogène (schéma 4).

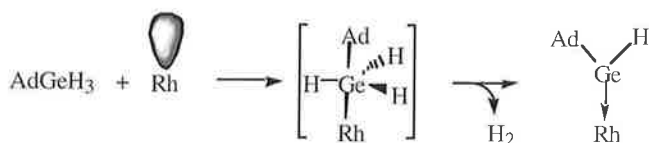


Schéma 4

En résumé, on peut dire que la règle fondamentale gouvernant la réactivité complexe/surface métallique peut se concevoir comme une coordination de l'organométallique sur le métal *via* la création d'une liaison métal groupe principal-métal de transition. Cette coordination passerait par une penta-coordination du germanium ou de l'étain suivie de l'hydrogénéolyse de l'espèce pentacoordinée avec élimination de l'alcane le moins encombré ou dans certains cas de l'hydrogène (cas des complexes polyhydrure de germanium).

Structures des composés organométalliques greffés

La détermination de la structure au niveau « atomique » et « moléculaire » d'un fragment organométallique de surface constitue un élément clef pour la compréhension des règles qui régissent la stabilité et la réactivité stoechiométrique et catalytique de telles entités. La plupart des travaux publiés dans les années 80 jetaient un voile pudique sur la nature même de la liaison chimique entre le fragment organométallique et la surface souvent représentée comme une ligne infinie (schéma 5).

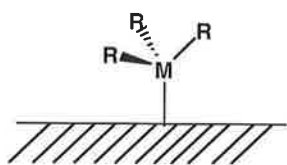


Schéma 5

C'est pour élucider la nature chimique de la liaison entre l'atome métallique du fragment organométallique et la surface que la détermination structurale est des plus importantes. Le point clé de ces déterminations de structures de surface concerne l'application des concepts de Green ou Hoffmann au décompte d'électrons des espèces de surface, un outil absolument nécessaire à la prédiction de l'activité catalytique.

C'est ici que la multiplicité des techniques mises en oeuvre va permettre d'accéder à cette structure avec un maximum de confiance. Les techniques de caractérisation sont très variables et incluent la microanalyse des éléments, l'infrarouge, la RMN du solide, l'EXAFS, l'ESCA et la spectroscopie Mössbauer. Deux exemples de détermination de structure d'espèce de surface, l'un sur oxyde, l'autre sur métal, sont présentés ci-dessous.

Structures de l'hydrure de zirconium formé par réduction sous hydrogène de l'alkyl-zirconium greffé sur silice [4]

Le tétra néopentylzirconium $ZrNp_4$ ($Np = -CH_2C(CH_3)_3$) réagit avec les groupements hydroxyle présents à la surface d'une silice déshydroxylée à 500 °C pour conduire à la formation d'un complexe de surface $(\equiv SiO)ZrNp_3$ selon le même mécanisme que les tétra alkylétains. Lorsque l'on chauffe ce complexe à 150 °C en présence d'un excès d'hydrogène, on observe sur le spectre infrarouge la disparition des bandes associées aux vibrations C-H et l'apparition de bandes $\nu(Si-H)$ et $\nu(Zr-H)$. En parallèle, on observe dans la phase gazeuse le dégagement non pas de néopentane comme on pourrait s'y attendre mais de méthane et d'éthane en rapport 9:3 par rapport au zirconium de surface. Ceci provient en fait d'une hydrogénéolyse à basse température des alcanes, un sujet qui sera traité plus en détail plus loin.

Les données spectroscopiques relatives au complexe hydrure-zirconium sont résumées dans la figure 1. Les résultats d'EXAFS sont particulièrement révélateurs car ils donnent trois atomes d'oxygène σ -liés au zirconium et un atome d'oxygène π -lié à une distance relativement élevée de 0,264 nm. De même, la spectroscopie infrarouge montre que l'hydrure de silicium est sous forme d'un dihydrure. Ces résultats ne peuvent s'expliquer qu'en supposant une structure du type de celle schématisée dans la figure 1, dans laquelle le zirconium(IV) d^0 présente une structure à 14 électrons (ou 8 si l'on considère les atomes d'oxygène de la surface comme donneurs d'1 électron dans le formalisme de Green). Une telle structure, dans laquelle le zirconium est très électrophile, s'explique aisément par la coupure de deux ponts $\equiv Si-O-Si \equiv$ par l'hydrure de zirconium (rupture d'une liaison Si-O et d'une liaison Zr-H et formation d'une liaison Si-H et d'une liaison Zr-O).

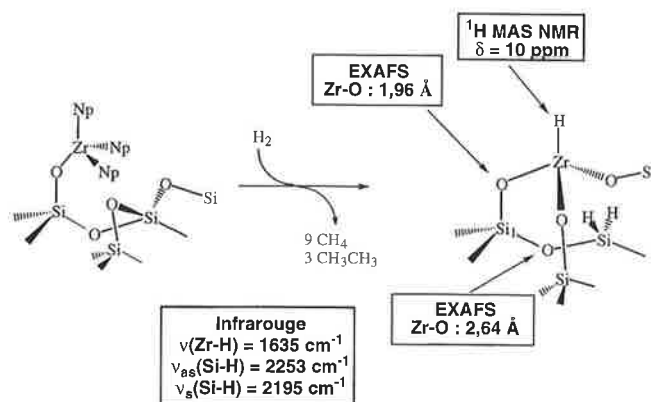


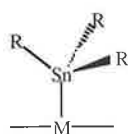
Figure 1 - Structure de l'hydrure de zirconium supporté sur silice et ses différentes caractérisations physicochimiques.

Structures d'espèces greffées sur métaux [2, 5]

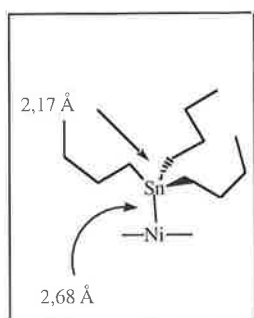
Contrairement à ce qui est souvent observé sur les oxydes, on n'obtient que rarement une structure unique à la surface des métaux. Toutefois, en jouant sur les paramètres expérimentaux, on peut accéder à des espèces très majoritaires qu'il est alors possible de caractériser. C'est par exemple ce qui peut être réalisé dans le cas des espèces organostanniques issues de l'hydrogénéolyse contrôlée de $SnBu_4$ sur certains métaux. La réaction, sous hydrogène, du tétrabutylétain avec les surfaces de rhodium, ruthénium, nickel ou platine conduit, à 50 °C, à des espèces

partiellement désalkylées (espèces 1 à 3, *figure 2*), puis, à plus haute température, à des solides totalement désalkylés. Ces espèces ont été caractérisées par de très nombreuses techniques physiques, la plus importante étant incontestablement l'EXAFS.

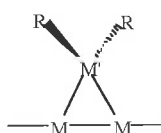
Espèce 1; M-SnR₃



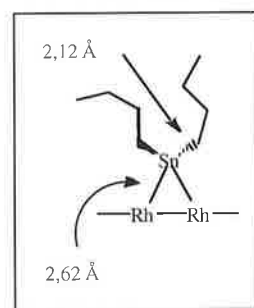
Exemple, avec Ni:
R = *n*-Bu



Espèce 2; M-SnR₂



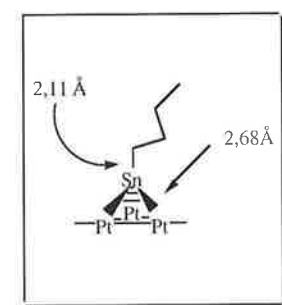
Exemple, avec Rh:
R = *n*-Bu



Espèces 3; M-SnR



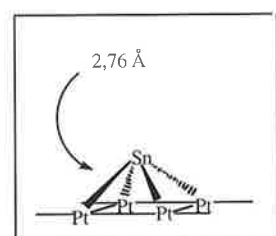
Exemple, avec Pt:
R = *n*-Bu



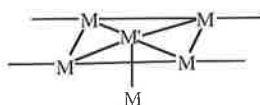
Espèce 4; M-Sn (300°C)



Exemple, avec Pt:



Espèce 5; M-Sn (500°C)



Exemple, avec Pt:
Sn/Pt_s = 0,9

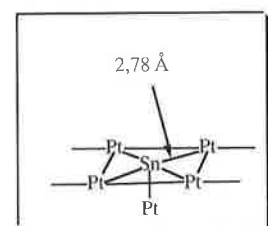


Figure 2 - Structures de complexes organométalliques de l'étain supportés sur métaux.

Réactivité des complexes organométalliques greffés

Un complexe organométallique de surface judicieusement choisi peut constituer un intermédiaire de la catalyse hétérogène. En effet, dans tout processus catalytique, une ou plusieurs

molécules sont adsorbées sur la surface et subissent des étapes élémentaires de formation ou de rupture de liaisons. A au moins un stade du cycle catalytique, il s'établit une liaison chimique entre un ou plusieurs atomes de la molécule et un ou plusieurs atomes de la surface : un intermédiaire organométallique de surface est donc transitoirement formé (*schéma 6*).

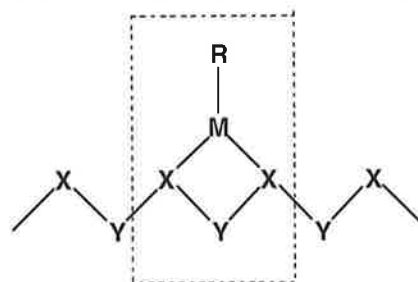


Schéma 6

Si l'on parvient à synthétiser sur une surface de tels intermédiaires, l'étude de leur réactivité chimique va constituer une approche des étapes élémentaires de la catalyse hétérogène. La chimie « organométallique de surface » est alors à la « catalyse hétérogène » ce que la « chimie organométallique » est à la « catalyse homogène ». A titre d'exemple, déterminer si la réactivité stoechiométrique d'une espèce métal-alkyl va conduire à une α, une β, ou une γ élimination d'hydrogène constituera un bon test pour proposer des mécanismes de catalyse hétérogène sur oxydes ou sur métaux.

Parmi d'autres exemples, celui des complexes allyl-rhodium est intéressant car la chimie en solution de ces composés est très riche et a pu être largement extrapolée aux complexes supportés. Le tris(allyl)rhodium réagit avec les groupes hydroxyle de la surface d'une silice pour donner un complexe greffé bis(allyl)rhodium(III) dont on peut ensuite étudier la réactivité [6] (*schéma 7*).

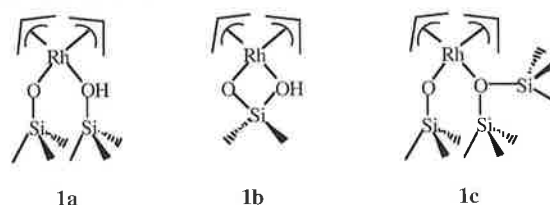


Schéma 7

Quand le complexe est préparé sur une silice déshydroxylée à haute température, peu de groupes hydroxyles subsistent après la réaction de greffage. Dans ce cas, les espèces de surface prédominantes doivent présenter la structure **1c**, dont la réactivité vis-à-vis des bases de Lewis est similaire à celle des analogues moléculaires. Par exemple quand **1** réagit avec PMe₃ ou CO, du 1,5-hexadiène est formé par couplage réducteur de deux ligands allyle de la sphère de coordination du rhodium (*schéma 8*).

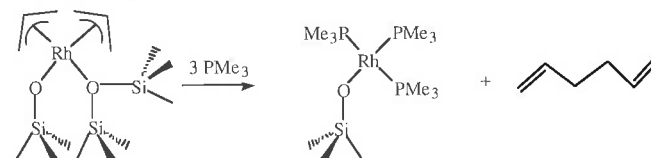


Schéma 8

Le fragment organométallique, dans le cas de L= PMe₃, est ≡Si-O-Rh(PMe₃)₃, qui a été caractérisé par RMN ³¹P solide et

analyse centésimale, et a été également obtenu indépendamment par réaction de $\text{CH}_3\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ avec la silice. On peut considérer $\equiv\text{Si-O-Rh}(\text{PMe}_3)_3$ comme un analogue supporté des catalyseurs de type Wilkinson.

Quand $L = \text{CO}$, il y a insertion de CO dans la liaison métal-allyl. En plus du 1,5-hexadiène, on observe des traces de 1,6-heptadien-4-one dans la phase gazeuse. Ce produit est probablement formé par réaction d'élimination réductrice dans un intermédiaire (allyl)(acyl)rhodium (schéma 9).

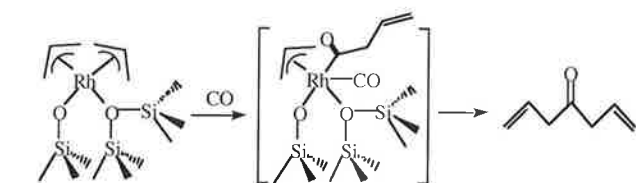


Schéma 9

Applications en catalyse et en séparation moléculaire

Exemple en catalyse sur oxydes : l'hydrogénolyse des alcanes [7]

Lorsque nous avons parlé de la structure de l'hydrure de zirconium sur la silice, nous avons dit qu'il y avait formation non pas de néopentane mais de méthane et d'éthane par action de l'hydrogène. Ceci provient du fait que l'hydrure de zirconium ($\equiv\text{SiO}_3\text{ZrH}$), électrophile très puissant, est un catalyseur pour l'hydrogénolyse du néopentane. Un autre hydrure de surface, l'hydrure d'hafnium, qui possède une structure très voisine est lui aussi un catalyseur de l'hydrogénolyse des alcanes à basse température. A titre d'exemple, la figure 3 présente l'évolution des produits de réaction lors de l'hydrogénolyse du néopentane par ce complexe à 150°C .

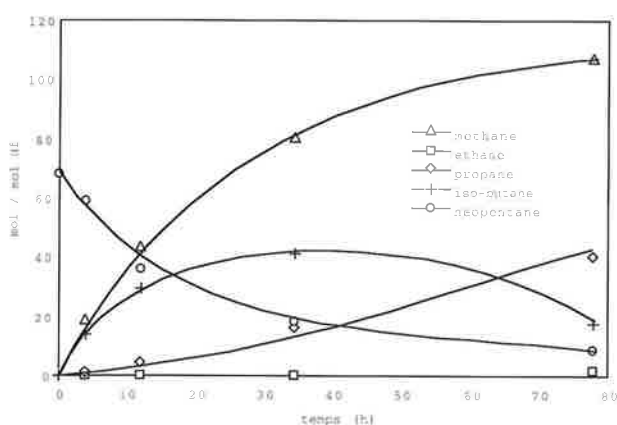


Figure 3 - Evolution des divers produits de réaction lors de l'hydrogénolyse du néopentane par l'hydrure d'hafnium supporté sur silice.

L'étude de l'évolution des produits de réaction en fonction du temps montre que les produits primaires de la réaction sont le méthane et l'isobutane. En conséquence, il a été proposé que le cycle catalytique passe par des étapes successives d'activation d'une liaison carbone-hydrogène par métathèse de liaison- σ , suivie d'une coupure d'une liaison carbone-carbone par élimi-

nation d'un groupement méthyle en position β , et finalement une hydrogénolyse de la liaison hafnium-carbone. Des cycles subséquents d'hydrogénation et d'hydrogénolyse conduiraient à la formation d'un équivalent d'éthane et de trois équivalents de méthane au total. Le complexe $(\equiv\text{SiO})_3\text{Hf-CH}_2\text{CH}_3$ ne possède pas de groupement alkyle en position- β , cette dernière liaison carbone-carbone ne peut pas être coupée. Ce cycle catalytique est résumé par le schéma 10.

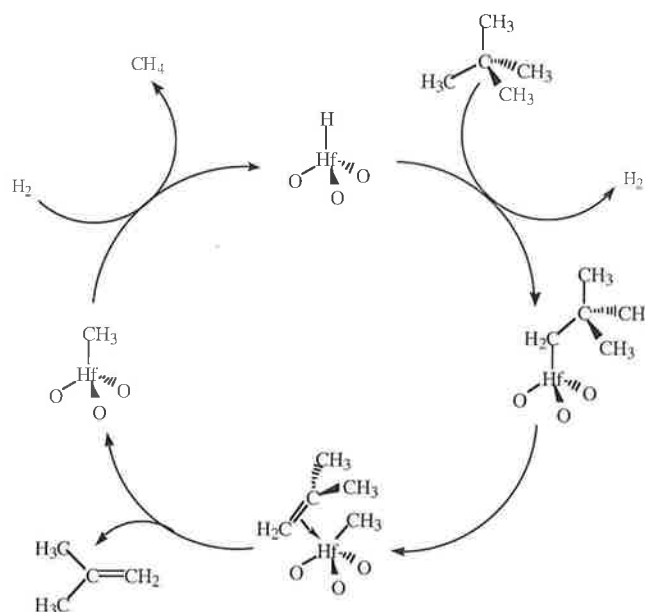


Schéma 10

Exemples en catalyse sur métaux

L'hydrogénation sélective des aldéhydes α - β insaturés [8]

Comme nous l'avons vu plus haut, lors de la réaction d'un composé organométallique $\text{M}'\text{R}_4$ avec la surface d'un métal hôte M_s , différentes espèces sont formées, de formulation globale $\text{M}_s[\text{M}'\text{R}_x]_y$. Suivant les valeurs de x et y et la température de traitement, ces espèces peuvent se diviser en trois groupes :

- Pour $x > 1$, $0,5 < y < 1$ et une température de réaction basse, il reste des fragments organométalliques sur la surface métallique (espèces 1 à 3 du schéma 11). On peut s'attendre à ce que ces fragments organométalliques de surface jouent le même rôle que des ligands de la chimie moléculaire avec contrôle possible de la chimio-, régio- ou stéréosélectivité.

- Pour $x = 0$ et y faible, c'est à dire pour des échantillons totalement désalkylés (espèce 4), mais préparés à température voisine de 100°C , on peut s'attendre à ce que ces atomes d'étain soient localisés sur des sites particuliers de la surface, correspondant aux sites les plus hydrogénolisants vis-à-vis de l'organométallique de surface. Il s'agira alors d'adatoms qui joueront le rôle de poisons sélectifs.

- Pour $x = 0$, c'est à dire pour des échantillons totalement désalkylés (espèce 5), mais préparés à haute température, les atomes d'étain sont localisés dans la première couche métallique et isolent les atomes du métal hôte les uns des autres. Ces catalyseurs présenteront un effet d'isolation de site.

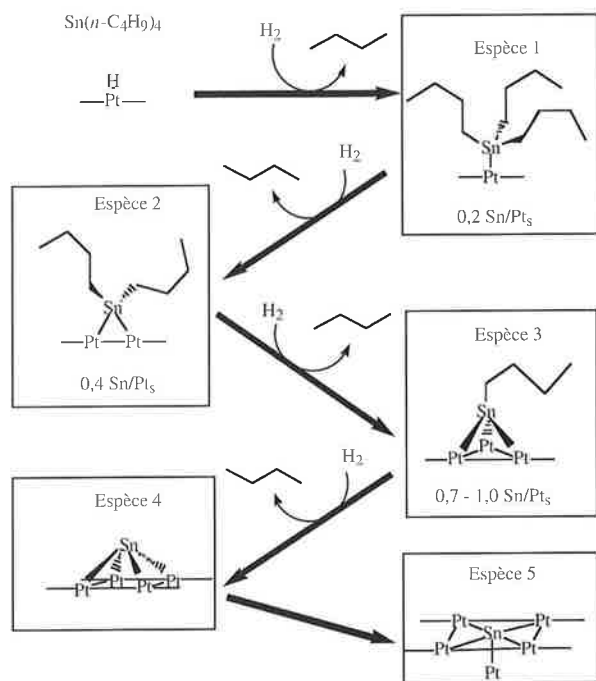


Schéma 11

Nous ne présenterons ici qu'un exemple de catalyse par des métaux modifiés dans lequel on observe à la fois un effet d'adotome et un effet de ligand, l'hydrogénation sélective des aldéhydes α - β insaturés.

L'hydrogénation du citral, oléfine α - β insaturée, peut conduire à la saturation des doubles liaisons oléfiniques ou de la double liaison aldéhydique. Avec du rhodium métallique supporté sur silice non modifié, cette réaction conduit à l'hydrogénation non sélective de toutes les insaturations. Par contre, lorsque le rhodium est modifié par le tétrabutylétain, de très fortes variations de sélectivité sont observées (schéma 12 et figure 4).

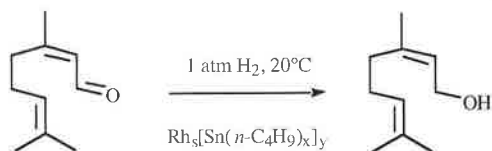


Schéma 12

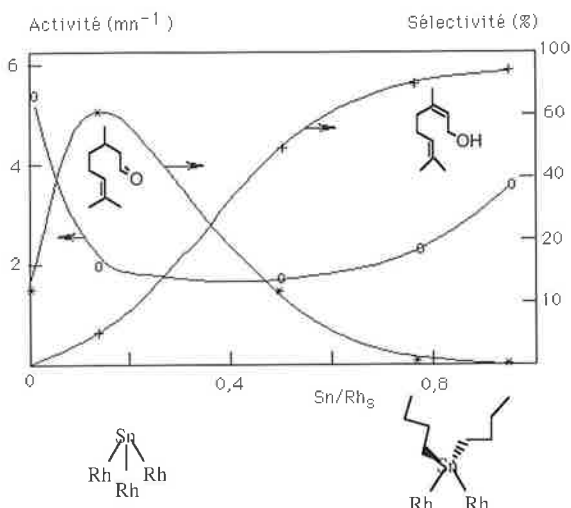


Figure 4 - Evolution de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs bimétalliques Rh-Sn préparés par voie chimie organométallique dans l'hydrogénation du citral en fonction du rapport Sn/Rh de surface.

En jouant sur la quantité de tétrabutylétain introduite et sur la température de la réaction de greffage, il est possible de faire varier x et y . A fort taux de recouvrement ($y = 1$), il reste environ 2 groupements butyle par étain. Le catalyseur est alors très sélectif et très actif dans l'hydrogénation du citral en géraniol (+ nérol).

A très faible taux de recouvrement, le complexe de l'étain est totalement désalkylé ; l'étain se trouve sous la forme d'adotomes qui jouent alors le rôle de poison sélectif vis-à-vis du rhodium. Ce dernier devient sélectif vis-à-vis de l'hydrogénation de la double liaison C=C conjuguée.

Cet exemple montre que l'on peut régler la chimiosélectivité d'une réaction catalytique soit en empoisonnant le catalyseur de façon sélective par des adotomes soit en recouvrant le catalyseur de fragments organométalliques qui jouent alors le rôle de ligand. La nature de l'effet ligand n'est pas réellement élucidée, mais il paraît raisonnable de penser que l'encombrement stérique autour de la particule métallique va favoriser la coordination de la fonction carbonyle qui, pour être hydrogénée ne nécessite pas une forme η -2 à l'inverse de la fonction oléfinique.

Déshydrogénation de l'isobutane en isobutène (évidence pour le phénomène d'isolation de site)

La réaction de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène sur des catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt-Sn/SiO₂ se produit à haute température sous faible pression d'hydrogène. La présence d'étain introduit par la voie chimie organométallique a pour effet d'augmenter la sélectivité en isobutène jusqu'à des valeurs proches de 100 % (schéma 13).

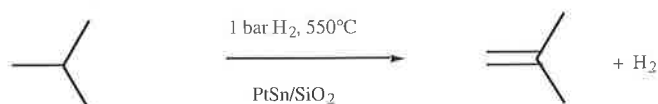


Schéma 13

Les courbes ci-dessous présentent l'activité et la sélectivité après 6 heures de réaction en fonction de la teneur en étain sur le platine (figure 5).

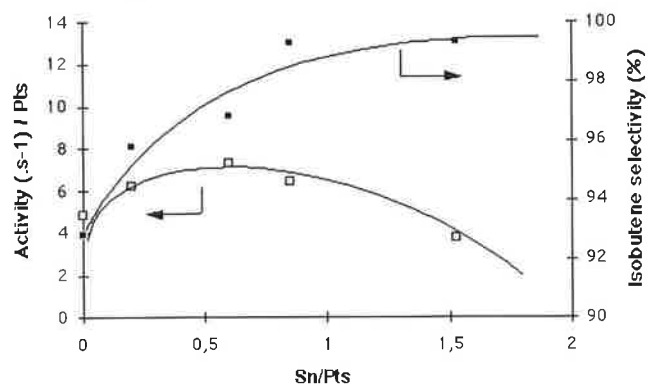


Figure 5 - Evolution de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs Pt-Sn supportés préparés par voie chimie organométallique de surface dans la déshydrogénation de l'isobutane en fonction du rapport étain sur platine de surface.

Les échantillons dont la teneur en étain est supérieure à 0,9 Sn/Pt₃ ne sont plus hydrogénolysants et sont très sélectifs en déshydrogénation. Ce résultat peut être expliqué par le phénomène d'isolation de site. La structure de ce type de catalyseur,

déduite de mesures EXAFS réalisées *in situ*, est en effet la suivante (schéma 14).

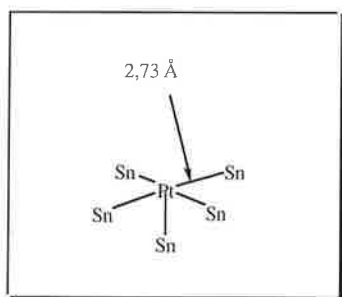


Schéma 14

Les mécanismes mis en jeu sur le platine et sur les platine-étain peuvent alors être ceux présentés sur la figure 6.

Sur le platine la présence de voisins Pt-Pt va favoriser les réactions d'hydrogénolyse, d'isomérisation, et de cokage. Sur les catalyseurs Pt-Sn, à partir d'un rapport Sn/Pt voisin de l'unité, l'effet d'isolation de site va permettre, seulement à partir d'une espèce Pt-isobutyl, l'étape élémentaire de β -H élimination conduisant à l'isobutène recherché.

Applications en séparation moléculaire [10]

Le concept de base, à l'origine de ces travaux, est de déterminer s'il est possible de greffer des complexes organométalliques sur la surface externe de grains de zéolithes, à l'entrée des pores, de façon à contrôler la taille des molécules pouvant y pénétrer. Ceci devrait constituer la première étape vers un contrôle fin à l'échelle moléculaire des molécules qui vont pouvoir pénétrer (ou sortir) d'un réseau poreux. Le premier composé organométallique choisi a été $MgNp_2$, suffisamment encombré pour ne pas pénétrer à l'intérieur des cavités de la mordenite, et qui réagit avec les silanols de la périphérie pour donner Np-H et une espèce Si-O-Mg-Np (schéma 15).

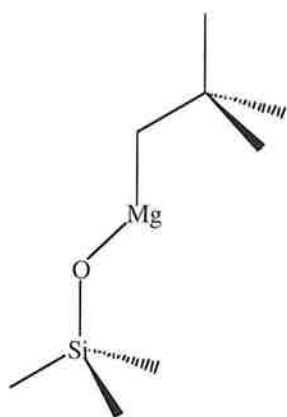


Schéma 15

Il a ainsi pu être montré que le greffage d'un tel fragment à l'entrée de la mordenite permettait de séparer le *n*-hexane de l'isooctane alors que la mordenite non modifiée ne conduisait pas à une telle séparation.

Le second objectif, une fois ce concept validé, était de vérifier s'il était possible, en jouant sur l'encombrement stérique du composé organométallique, d'accéder à un contrôle beaucoup plus fin des tailles de molécules à séparer.

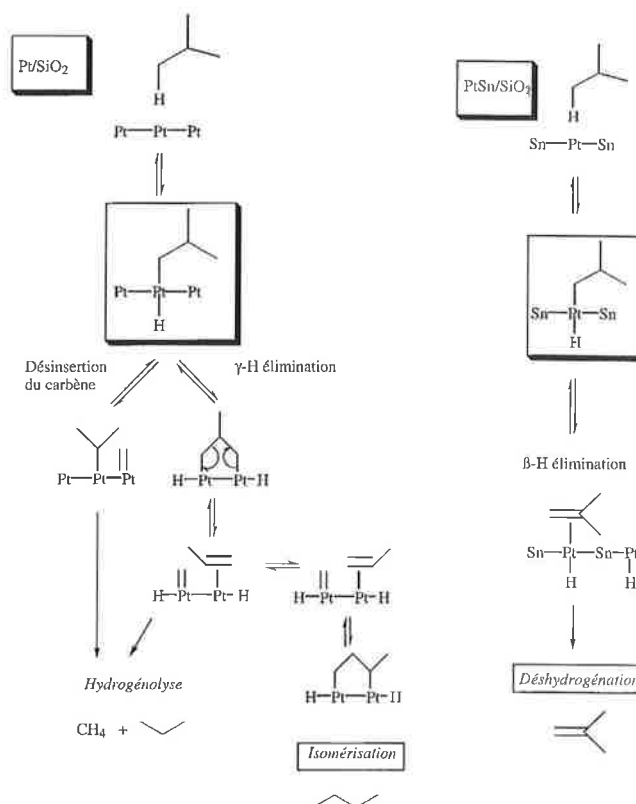


Figure 6 - Mécanismes possibles de déshydrogénation de l'isobutane sur les catalyseurs Pt-Sn préparés par la voie chimie organométallique.

Ces travaux ont donc été étendus à d'autres composés organométalliques, notamment de l'étain. Dans le cas des composés organométalliques de l'étain, un grand nombre de composés du type SnR_4 avec $R = Me, Et, Bu, iPr, cyclohexyle, phényle$ ont été étudiés. Selon les composés organométalliques choisis, des capacités d'adsorption très variables ont été obtenues. A titre d'exemple, la figure 7 présente certains des résultats.

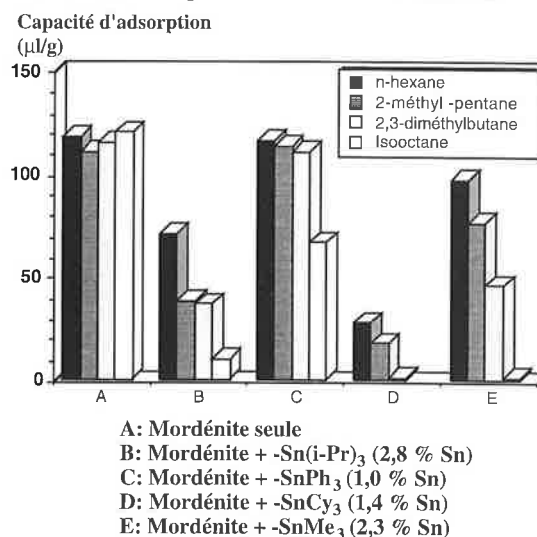


Figure 7 - Capacités d'adsorption vis-à-vis de divers hydrocarbures de mordenites modifiées ou non par greffage de composés organométalliques de l'étain à l'entrée des pores.

L'un des résultats les plus spectaculaires de cette étude est la grande différence de comportement des fragments greffés - Sn(cyclohexyle)₃ et - Sn(phényle)₃ puisque l'un est totale-

ment inactif alors que l'autre conduit à des matériaux avec des propriétés de séparation très intéressantes. Ceci a été interprété comme étant dû aux mobilités différentes de ces deux complexes greffés. Avec les fragments $-\text{Sn}(\text{cyclohexyle})_3$ les groupes cyclohexyle sont en interaction avec la surface et conduisent alors à une réduction de l'ouverture des pores tandis que dans les fragments $-\text{Sn}(\text{phényle})_3$ les groupes phényle tournent librement autour de la liaison étain-carbone et n'empêchent pas le passage des molécules organiques (schéma 16).

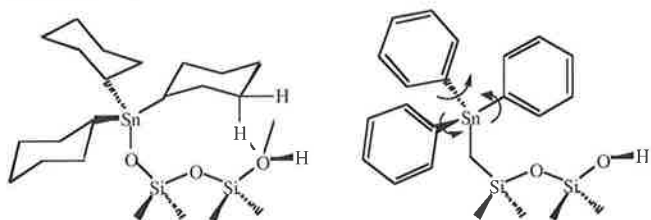


Schéma 16

Tous ces résultats ont été facilement expliqués par des études de modélisation moléculaire qui ont permis d'accéder à une localisation la plus probable des fragments organométalliques.

Conclusion

Nous avons essayé, tout au long de cet article, de présenter la chimie organométallique de surface depuis ses aspects les plus fondamentaux jusqu'aux plus appliqués, en essayant de montrer comment la synthèse d'espèces de surface bien définies permet de mieux comprendre les différentes étapes de l'acte catalytique et de les rationaliser, tout comme pour ce qui

est observé en catalyse homogène. Certes, il est beaucoup plus difficile de caractériser avec précision des espèces de surface que des complexes organométalliques classiques mais les résultats obtenus permettent ensuite d'améliorer ou modifier le système catalytique en toute connaissance de cause. Compte tenu de la grande importance de la catalyse hétérogène et du faible taux de prédiction de la formulation des catalyseurs une telle approche se révèle très fructueuse.

Références

- [1] Nédez C., Théolier A., Lefebvre F., Choplin A., Basset J.M., Joly J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 722
- [2] Didillon B., Houtman C., Shay T., Candy J.P., Basset J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 9380
- [3] Taoufik M., Santini C.C., Candy J.P., de Mallmann A., Basset J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4167.
- [4] Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C., Dufaud V., Quignard F., Choplin A., Evans J., Basset J.M., *Science*, **1996**, *271*, p. 966.
- [5] Lesage P., Clause O., Moral P., Didillon B., Candy J.P., Basset J.M., *J. Catal.*, **1995**, *155*, p. 238.
- [6] Santini C.C., Scott S.L., Basset J.M., *J. Mol. Catal.*, **1996**, *107*, p. 263.
- [7] Basset J.M., *Sciences Chimiques*, **1992**, *43*, p. 4.
- [8] Didillon B., El Mansour A., Candy J.P., Basset J.M., Le Peletier F., Boitiaux J.P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, *75*, p. 2371.
- [9] Ben Tahar F., Candy, J.P., Basset J.M., à paraître.
- [10] Nédez C., Theolier A., Lefebvre F., Choplin A., Basset J.M., Joly J.F., Benazzi E., *Microporous Mater.*, **1994**, *2*, p. 251.

Table Ronde : Chimie bioinorganique et réactivité

Chimie bioinorganique

Jean-Claude Chottard* *professeur* et Jean-Jacques Girerd** *directeur de recherche*

Plusieurs questions ont été abordées au cours de cette table ronde.

Tout d'abord, après le cours de J.-C. Chottard, a été posée la question du degré de certitude d'un mécanisme impliquant un site métallique d'une enzyme. Plus précisément à propos de l'aconitase, dans quelle mesure connaît-on le mécanisme de la catalyse par cette enzyme de l'isomérisation citrate-isocitrate, très importante dans le cycle de Krebs ? On ne considère un mécanisme comme sérieux que si les intermédiaires ont pu être observés par spectroscopie. C'est bien le cas de l'aconitase dont l'étude a demandé plusieurs années d'efforts en spectroscopie RPE, ENDOR Mössbauer puis en cristallographie (H. Beinert, E. Münck, B. Hoffmann...). Par exemple, ces travaux ont permis d'expliquer la nécessité d'une activation par un excès de fer : un cluster inactif $[\text{Fe}(\text{III})_3\text{S}_4]^+$ doit être converti en cubane $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ pour que l'enzyme soit active. Le quatrième atome de fer ainsi ajouté, a un environnement octaédrique (contrairement à l'environnement habituellement tétraédrique des atomes de fer des clusters Fe-S); le substrat vient se fixer précisément sur cet atome. Ceci a pu être vérifié par spectroscopie RPE. Le cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ dont l'état fondamental est diamagnétique peut être réduit à $1 e^-$. Le cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^+$ ainsi obtenu a un état fondamental de spin électronique $S = 1/2$. La réactivité est pratiquement inchangée. On peut alors utiliser les techniques de résonance électronique pour étudier la fixation du substrat sur le cluster. En utilisant des substrats marqués à ^{17}O , l'ENDOR a permis de suivre la réaction.

O. Kahn est intervenu pour souligner l'importance d'un travail spectroscopique très sérieux pour arriver à ces résultats.

Un tel travail fondamental, s'il n'était pas reconnu par les instances de jugement scientifique, pourrait être abandonné, ce qui rendrait inaccessibles des travaux de cette qualité scientifique.

On peut d'ailleurs remarquer que les chercheurs qui ont consacré plusieurs années à l'aconitase viennent d'être récompensés par la découverte que l'IREBP (Iron Response Element Binding Protein) est une aconitase. L'IREBP intervient dans le système de régulation de l'expression de protéines impliquées dans le métabolisme du fer telles que la ferritine, enzyme qui peut stocker jusqu'à 4 500 atomes de fer. L'IRE est un fragment de m-ARN sur lequel vient se fixer l'IREBP lorsque la concentration en fer est faible. Le ribosome ne peut parcourir le m-ARN correspondant à la ferritine et cette protéine n'est donc pas synthétisée. Lorsque la concentration en fer est suffisamment forte, l'IREBP se détache de l'IRE et la synthèse de la ferritine est alors déclenchée.

Isabelle Michaud-Soret a brièvement exposé ses recherches sur la protéine FUR (Ferric Uptake Regulation). La protéine a été isolée. Elle serait formée d'un dimère. Différents ions métalliques peuvent être substitués au fer dans le site actif. Ceci devrait permettre l'utilisation de plusieurs méthodes spectroscopiques pour étudier ce site actif.

Isabelle Michaud-Soret a ensuite exposé les travaux du groupe de Grenoble dirigé par Jean-Marc Latour sur les mesures d'aimantation de la catalase à Mn. La forme $\text{Mn}(\text{II})\text{Mn}(\text{II})$ a été étudiée ; le couplage magnétique entre les deux ions $\text{Mn}(\text{II})$ a été trouvé très faible ; différentes structures sont envisagées par comparaison avec les modèles chimiques. Ces mesures sont évidemment comparables à celles effectuées sur des molécules artificielles bien que la grande dilution des centres paramagnétiques dans les systèmes biologiques rende ces mesures délicates (par exemple utilisation de D_2O pour éliminer les effets magnétiques dus à la relaxation lente du proton).

* Laboratoire de chimie et biochimie pharmacologiques et toxicologiques, 45, rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06.
Tél. : 01.42.86.21.68. Fax : 01.42.86.83.87.

** Université Paris-Sud, Laboratoire de chimie inorganique, bât. 420, 91405 Orsay.
Tél. : 01.69.15.78.90. Fax : 01.69.15.47.54

Jean-Marie Mouesca a présenté rapidement les clusters fer-soufre sous l'aspect théorique. On sait que ces clusters contiennent simultanément des ions Fe(II) et Fe(III). Ce sont des exemples de clusters à valence mixte. Ces clusters Fe-S interviennent dans la nature comme transporteurs d'électrons dans pratiquement la totalité des espèces vivantes. D'un point de vue électronique, ils présentent différents mode de délocalisation des valences. Les propriétés magnétiques de ces clusters sont liées à ces phénomènes de délocalisation (théorie du Double Echange). Il faut noter cependant que certains clusters fer-soufre ont un rôle catalytique ; c'est le cas de l'aconitase ou de la nitrogénase. Dans un avenir proche, les méthodes de la chimie quantique devraient pouvoir apporter des réponses à des problèmes de structure électronique de site actif d'enzyme ou de mécanisme des réactions biochimiques impliquant des ions métalliques.

En ce qui concerne la chimie biomimétique, la question est posée de l'efficacité des enzymes par rapport à des catalyseurs homogènes non biomimétiques : pour découvrir un catalyseur, le chimiste n'a pas à se limiter aux éléments rencontrés dans les systèmes vivants. Ceci est tout à fait vrai et les exemples abondent. Cependant il est possible que des systèmes biomimétiques ou plus largement, bioinspirés, aient des applications intéressantes. En outre on peut espérer qu'ils soient moins toxiques pour l'environnement.

On peut conclure ce résumé en souhaitant qu'à l'avenir un effort soit fait pour appliquer la description mécanistique des réactions de la chimie organométallique à celles mises en jeu dans les métalloenzymes, domaines de la connaissance chimique aujourd'hui encore trop séparés. La chimie bioinorganique devrait certainement pouvoir bénéficier de l'effort important qui a été développé ces dernières années pour rationaliser la chimie organométallique.

Electrochimie, transfert d'électron et réactivité

Anny Jutand* *directeur de recherche*

Les différentes techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, ampérométrie, etc.) sont utilisées pour étudier le mécanisme de réactions chimiques catalysées par des complexes de métaux de transition. Ces réactions procèdent en effet par des cycles catalytiques dans lesquels le métal est impliqué sous différents degrés d'oxydation. Les complexes organométalliques intermédiaires vont être soit électrooxydables, soit électroréductibles et pourront donc être détectés par électrochimie. Le mécanisme d'étapes élémentaires (addition oxydante, élimination réductrice, échange de ligands) peut être établi ainsi que toutes les étapes des cycles catalytiques. L'électrochimie permet d'étudier la cinétique des différentes étapes et associée à des techniques spectroscopiques (RMN ^1H , ^{31}P), elle permet également de caractériser des complexes organométalliques intermédiaires. Deux approches à ces études mécanistiques sont possibles.

L'électrochimie (voltammétrie cyclique, ampérométrie) est utilisée comme *technique analytique* pour observer les différents complexes en solution. Ceux-ci sont caractérisés par leur pic de réduction ou/et d'oxydation. Leur réactivité est suivie par observation de l'évolution de leur courant de réduction ou/et d'oxydation, en fonction du temps. On détermine la concentration des espèces présentes en solution ou qui apparaissent après réaction, ce qui permet d'accéder à la cinétique des différentes étapes chimiques.

Ainsi, un nouveau mécanisme de la réaction de Heck (arylation d'oléfines catalysée par $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ associé à des phosphines L) a été établi. Le véritable catalyseur est un complexe du palladium(0), $\text{Pd}(0)\text{L}_2(\text{OAc})^-$, formé *in situ* à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{L}_2$ (réduction par sphère interne du palladium(II) par la phosphine). Son addition oxydante avec PhI conduit, non pas au complexe PhPdIL_2 , comme postulé dans la littérature, mais à un nouvel intermédiaire réactionnel, $\text{PhPd}(\text{OAc})\text{L}_2$. Ce dernier a été isolé, caractérisé et sa réactivité avec les oléfines mise en évidence alors que le complexe PhPdIL_2 se révèle inactif. On voit ainsi le rôle essentiel joué par les ions acétate portés par le précurseur du palladium(0) puisque ceux-ci se trouvent présents, liés au palladium, dans tous les intermédiaires réactionnels du cycle catalytique [1-3]. On comprend désormais pourquoi le complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ associé à des phosphines, est le système catalytique le plus utilisé dans les réactions de Heck.

On peut également créer par transfert d'électrons des espèces organométalliques transitoires très réactives et observer leur réactivité dans des gammes de temps allant de la seconde à la dizaine de nanosecondes, en utilisant la voltammétrie cyclique à grande vitesse de balayage ou la chronoampérométrie à temps variable. Dans le but de caractériser les espèces formées à l'électrode, il est tout d'abord nécessaire de déterminer le nombre absolu d'électrons impliqués dans le processus électrochimique. Une méthode a été mise au point au laboratoire dans ce but [4]. Il est désormais possible de caractériser le degré d'oxydation du métal dans les complexes

* Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.32.38.72. Fax : 01.44.32.33.25.

formés après réduction ou oxydation d'espèces organométalliques de degré d'oxydation connu.

C'est ainsi que des complexes du palladium(0) de type $\text{Pd}(0)\text{L}_2$, faiblement ligandés donc très réactifs, sont engendrés par réduction électrochimique de complexes bivalents $\text{Pd}(\text{II})\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). La réactivité du complexe résultant dans des réactions d'addition oxydante avec les halogénures aromatiques, est suivie par voltammétrie cyclique à grande vitesse de balayage (dans le cas présent : étude de la variation du courant d'oxydation de $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ en présence de l'halogénure aromatique, en fonction du temps de balayage en potentiel). Il se forme en réalité des espèces anioniques $\text{Pd}(0)\text{L}_2\text{X}_x^{x-}$ dont la structure et la réactivité dépendent de X et donc de la nature du précurseur du palladium(0) [5]. Une comparaison a été établie (structure et réactivité) avec les complexes du palladium(0) obtenus par réduction chimique. L'étude a été étendue à d'autres précurseurs du palladium(0) comme $\text{Pd}(0)(\text{dba})_2$ associé à différentes phosphines. Dans ce cas, l'espèce réactive est bien PdL_2 , mais celle-ci est en concentration très faible car impliquée dans un équilibre endergonique avec l'espèce majoritaire en solution: $\text{Pd}(\text{dba})\text{L}_2$ [6]. Ainsi de façon générale, il a été établi que la réactivité des complexes du palladium(0), « $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ » dépend de leur précurseur et de la méthode qui permet de les engendrer. Il est alors possible de comparer la réactivité de différents catalyseurs et de déterminer le plus performant pour l'addition oxydante, dans un contexte donné. L'étude du mécanisme d'une étape élémentaire telle que l'addition oxydante de métaux à bas degré d'oxydation avec les halo-

gènes aromatiques ou vinyliques est fondamentale puisqu'elle constitue la première étape (parfois cinétiquement déterminante) de nombreuses réactions catalytiques.

A l'aide des différentes techniques électrochimiques, associées à des techniques spectroscopiques, il est désormais possible d'établir le mécanisme de réactions catalysées par des complexes de métaux de transition. Des espèces organométalliques nouvelles, jamais postulées jusqu'alors, ont été mises en évidence ainsi que leur rôle clé dans des processus catalytiques. Ces informations permettent d'interpréter de nombreux résultats de la littérature concernant l'utilisation souvent empirique de différents complexes du palladium comme catalyseurs.

Références

- [1] Amatore C., Jutand A., M'Barki M., *Organometallics*, **1992**, *11*, p. 3009.
- [2] Amatore C., Carré E., Jutand A., M'Barki M., *Organometallics*, **1995**, *14*, p. 1818.
- [3] Amatore C., Carré E., Jutand A., M'Barki M., G. Meyer, *Organometallics*, **1995**, *14*, p. 5605.
- [4] Amatore C., Azzabi M., Calas P., Jutand A., Lefrou C., Rollin Y., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *288*, p. 455.
- [5] Amatore C., M. Azzabi, Jutand A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 1670
- [6] Amatore C., Jutand A., Khalil F., M'Barki M., Mottier L., *Organometallics*, **1993**, *12*, p. 3168.

Approche électrochimique de la réactivité des complexes organométalliques

Jean-Noël Verpeaux* *directeur de recherche*

L'exposé de J.-N. Verpeaux a montré en quoi l'électrochimie peut être utile au chimiste de coordination (utilisation analytique, spectroscopie redox, étude des propriétés redox, préparation d'espèces réduites ou oxydées, électropolymérisation, étude de la réactivité, analyse mécanistique). Plus précisément, il a défini les bases de la cinétique électrochimique et montré comment l'électrochimie peut créer simplement des intermédiaires réactionnels paramagnétiques à partir des

complexes à 18 électrons et peut, à partir des courbes intensité potentiel et de leur variation au cours du temps, donner des renseignements cinétiques et mécanistiques sur une réaction chimique. On peut se reporter à l'exposé complémentaire d'A. Jutand dans ce numéro et à la référence suivante :

Références

- C. Amatore, Electrochemical approaches for the determination of organometallic reactivity, dans *Organometallic Radical Process*, Edité par W.C. Trogle, Elsevier, Amsterdam, **1990**.

* Ecole Normale Supérieure
24, rue Chomond, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.32.32.62. Fax : 01.44.32.33.25.

Table ronde : Catalyses hétérogène et homogène : les enjeux industriels

Yves Chauvin* ingénieur, Jacques C. Vedrine** directeur de recherche

La catalyse permet de réaliser de très nombreuses réactions organiques qui sont le plus souvent impossibles à faire thermiquement ou radicalairement, et ceci avec des chimio, régio-, stéréo-, énantio-sélectivités élevées. Le rôle économique de la catalyse est donc important. Ainsi la catalyse contribue à une meilleure économie et à une meilleure écologie.

On subdivise, en général, la catalyse en catalyses hétérogène (minérale), homogène (organométallique, de coordination ou moléculaire) et enzymatique. Chacune présente des caractéristiques qui lui sont propres, mais certaines transformations peuvent être catalysées à la fois de différentes façons.

La catalyse hétérogène présente, entre autres, les *avantages* suivants :

- La préparation du catalyseur est techniquement souvent aisée (voie aqueuse).

- Elle permet d'accéder à une sélectivité de forme (zéolithes) c'est-à-dire à une sélectivité différente de celle attendue à partir de la thermodynamique car les équilibres sont déplacés, soit parce que certains réactifs ou produits de réaction diffusent à des vitesses différentes les uns des autres du fait d'un chemin de diffusion contraint, soit parce que l'intermédiaire réactionnel le plus favorable est celui qui occupe de façon optimale ou contrainte l'espace laissé libre par les canaux et cavités de dimensions moléculaires.

- Le domaine de température dans lequel on peut opérer est souvent large ce qui permet de se placer dans les conditions où la thermodynamique est favorable, de bénéficier des énergies d'activation, de favoriser la désorption des produits, et éventuellement de minimiser l'effet des impuretés polaires.

- La séparation des produits issus de la réaction et du catalyseur est aisée.

- L'utilisation du catalyseur est optimale (il reste dans le réacteur tant qu'il est actif).

- La régénération « thermique » du catalyseur est souvent possible.

* 64 avenue du Général Leclerc, 78230 Le Pecq.

** Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS,
2 avenue Albert Einstein - 69626 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04.72.44.53.13. - Fax : 04.72.44.54.13.
E.mail : vedrine@catalyse.univ-lyon1.fr

- Il n'y a pas de rejet en continu.

Elle présente cependant les *inconvenients* suivants :

- On ne peut espérer bénéficier des effets de ligands (les sélectivités sont donc figées).

- Il n'y a pas unicité des espèces actives (difficulté de synthétiser un solide « homogène »).

- Une faible fraction du solide est accessible (en fait, seule sa surface).

- Se posent des problèmes de transferts de masse et de chaleur : les mises en œuvre sont souvent complexes et onéreuses, et nécessitent l'appel à la science du génie chimique.

- La quantité de catalyseur ne peut pas être ajustée au flux des réactifs, ce qui pose parfois des problèmes de sélectivités, en particulier quand ces dernières dépendent de la conversion.

- Les impuretés accidentellement présentes dans les réactifs désactivent tout le catalyseur.

Le *tableau I* donne les principaux procédés et catalyseurs mis en œuvre et le *tableau II* présente les principaux développements de ces dernières années.

La catalyse homogène présente les *avantages* suivants :

- On synthétise in ou ex situ le complexe le mieux défini possible ; il y a donc unicité des espèces desquelles on peut attendre des sélectivités élevées.

- Elle pose peu de problèmes de transferts de masse et de chaleur ; les mises en œuvre en sont souvent simplifiées ce qui conduit à des investissements de génie chimique relativement réduits.

- La quantité de catalyseur est à tout moment ajustable à la quantité de réactif ce qui est important en cas d'existence de réactions consécutives où la sélectivité dépend de la conversion ; d'où une souplesse de fonctionnement appréciée des utilisateurs.

- Les désactivations accidentelles ne touchent que la partie de catalyseur présente dans le réacteur.

Elle présente cependant les *inconvenients* suivants :

- Elle ne s'applique qu'aux réactions qui, pour des raisons thermodynamiques, ne se font qu'à température modérée.

- La préparation du catalyseur est souvent délicate et son coût comparativement élevé.

- Le catalyseur quitte le réacteur avec les produits de réaction alors qu'il est encore actif.

- Sa séparation du milieu réactionnel pose toujours problème.

Tableau I - Principaux procédés et catalyseurs mis en œuvre.

Procédés	Catalyseurs
Hydrotraitements	Ni ou Co/Mo sur supports alumines dopées
Hydrocraquage	Ni/Mo ou W sur supports acides contenant des zéolithes Y ou non
Craquage catalytique	Zéolithes (surtout Y et un peu MFI) dopées ou non aux terres rares
Réformage - production d'aromatiques	Pt + autres métaux sur alumine δ
Isomérisation des paraffines	Pt sur alumine chlorée Pt sur mordénite
Alkylation des oléfines par l'isobutane	H ₂ SO ₄ HF
Ethérisation	Résines sulfoniques
Adoucissement des essences et kérosène	Phtalocyanines de cobalt
Désulfuration Claus	Alumines Alumines dopées
Hydrogénations diverses (partielles ou totales)	Ni ou Pt sur alumine Ni sur kieselguhr Ni soluble
Hydrogénations sélectives	Pd sur alumine Ni sur supports divers Pd + autres métaux sur alumine
Oligomérisation des oléfines	H ₃ PO ₄ sur silice Silices - alumines Ni (Ziegler) Ti (Ziegler)
Interconversion des aromatiques (isomérisation - dismutation)	MFI avec ou sans Pt Mordénite avec Pt ou Ni
Ethylbenzène	AlCl ₃ Zéolithes MFI ou Y
Styrène ex éthylbenzène	Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ / K ₂ O + promoteurs

Pour concilier les avantages des 2 catalyses, on peut avoir recours à « l'immobilisation » des catalyseurs homogènes, comme dans la **catalyse supportée** qui présente les avantages :

- de présenter les sélectivités propres à la catalyse homogène (en principe) ;
 - d'une séparation aisée du catalyseur ;
 - de sa bonne utilisation.
- Mais elle a pour contrepartie les *handicaps* suivants :
- le coût de l'organométallique auquel vient s'ajouter celui d'un support particulier ;
 - d'avoir une activité spécifique diminuée (par rapport à son correspondant homogène) ;
 - le risque d'éluion de l'organométallique ;
 - sa sensibilité aux impuretés ;
 - de n'être souvent pas facile (impossible) à régénérer ;
 - de poser des problèmes de transferts de masse et de chaleur (pertes de sélectivités, mises en œuvre complexes).

Tableau II - Développements majeurs de nouveaux procédés catalytiques entre 1956 et 1966.

Année	Procédé	Catalyseurs
1957	Polymérisation	Catalyseurs Zeigler-Natta
1962	Reformage à la vapeur d'eau	NiK ₂ Al ₂ O ₃
1964	Craquage catalytique avec zéolithes faujasite	Zéolithes X et Y
1967	Reformage catalytique	Pt-Re ; Pt-Ir
1968	Selectoforming (sélectivité de forme)	Erionite
1972	CH ₃ OH basse pression	Cu-Zn-Al ₂ O ₃
1974	Acide acétique via carbonylation du méthanol	RhI
1976	Contrôle des effluents automobiles (hydrocarbures et CO)	Pt-Al ₂ O ₃
1980	Procédé méthanol → essence (MTG)	ZSM-5
1982	Contrôle des oxydes d'azote NOx pour pot catalytique Contrôle des oxydes d'azote NOx pour effluent gazeux	Pt-Rh V ₂ O ₅ -TiO ₂
1988	Oxydation sélective du phénol	TiSiO ₂
1988	Catalyse chirale	Zéolithes ou SO ₂ cinchonidine sur Pt supporté
1991	Polymérisation	Metallocènes

On a parfois recours à la catalyse « homogène bi-phasique » dans laquelle le catalyseur est « immobilisé » par dissolution dans une phase polaire non miscible avec les produits issus de la catalyse (exemple : l'eau, cf Kuntz, R.P.) et qui présente un compromis souvent plus avantageux.

La **biocatalyse** (catalyse enzymatique) sera certainement amenée à se développer (santé, environnement, plastiques dégradables...), et le biomimétisme peut jouer un rôle important dans les autres disciplines.

En ce qui concerne les volumes transformés, il est indéniable que la catalyse hétérogène l'emporte avec l'industrie du raffinage du pétrole. La consommation moyenne annuelle de catalyseur en tonnes par an pour la période 1990-1995 est reportée dans le *tableau III*.

En valeur ajoutée, la palme revient sans doute à la polymérisation des hydrocarbures insaturés (polyéthylènes, polypropylènes...) par des catalyseurs organométalliques dont les volumes et la valeur sont mal connus.

L'ensemble des autres procédés catalytiques représente un chiffre d'affaires et un volume d'emploi considérable, qu'il est malheureusement difficile de chiffrer.

L'économie de la transformation fixe le choix du catalyseur et de la mise en œuvre (les redevances sur les procédés originaux peuvent être considérables), mais la société exerce pour sa part des pressions directes concernant, par exemple, la

Tableau III - Consommation moyenne annuelle de catalyseurs en tonne/an pour la période 1990-1995.

	France	Japon	Europe	Etats-Unis
Craquage catalytique	6 000	25 000	71 000	203 000
Réformage	150	500	1 400	2 900
Hydrotraitement	340	10 400	20 600	32 900
Hydrocraquage	1	200	500	2 100
Isomérisation	2	200	200	300
Alkylation (HF)	220	—	4 400	12 000
Alkylation (H ₂ SO ₄)	2 700	14 000	8 700	309 000
Hydrogénation	50	100	300	350
Désulfuration (Claus)	1 600	4 500	11 500	13 000

pureté des produits (e.g. « reformulation » des essences...), les rejets, la purification des eaux, de l'air, des gaz d'échappement des voitures, des effluents industriels...

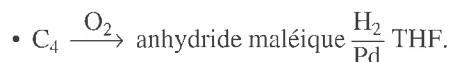
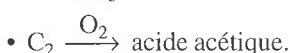
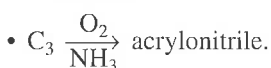
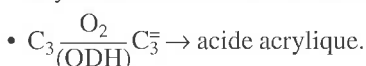
Nous avons rassemblé ci-dessous quelques percées de la dernière décennie. Nous conseillons au lecteur la lecture du dernier rapport de conjoncture « Catalyse » qui a été publié par l'Union des Industries Chimiques en novembre 1995 [1], rapport qui fait un inventaire du rôle de la catalyse classée selon : raffinage et pétrochimie, commodités, chimie fine, polyoléfinés. Néanmoins, ce rapport omet des pans de la catalyse (homogène) telle la chimie de l'oxyde de carbone (hydroformylation, carbonylation du méthanol et de l'acétate de méthyle, oxycarbonylation, etc.), l'hydrocyanation, la synthèse des α -oléfinés à longues chaînes... toutes catalyses importantes en volume et en valeur ajoutée. Certaines conclusions peuvent en outre être discutées. On peut le compléter utilement par la lecture de « *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics* » [2] et d'articles de revues telles les références [3] à [9].

Les tendances actuelles de la catalyse industrielle sont :

- en catalyse hétérogène : l'activation directe d'alcanes (e.g. butane pour l'anhydride maléique) ;
- en catalyse de polymérisation : polyoléfinés cycliques (norbornène), polymères syndiotactiques (styrène) ;
- en catalyse homogène : effort de novation pour raccourcir les voies de synthèse, nouvelles synthèses, remplacement du rhodium par l'iridium, synthèse asymétrique.

Les défis du futur restent :

- la source d'hydrogène (en particulier pour les hydrotraitements) ;
- la désulfuration poussée des résidus ;
- la reformulation des essences (alcanes branchés et oxygénés en remplacement des composés aromatiques) ;
- les problèmes liés au diesel ;
- la réduction des pollutions en général (automobile autant que des gaz ou eaux usés) ;
- les catalyseurs plus sûrs (e.g. catalyseurs acides solides en remplacement des acides liquides comme HF, H₂SO₄...) ;
- la valorisation des alcanes
- Oxydation du méthane ou en méthanol ou en formaldéhyde.



- la réduction des oxydes d'azote NOx en milieu oxydant (*surtout diesel*) ;
- oxydation des suies diesels à 200/300 °C ;
- substitut des métaux précieux ;
- chimie « propre » ;
- dépolymérisation catalytique ;
- récupération des métaux ;
- substituts des CFC par HCFC ;
- oxydation totale en milieux dilués (*effluents aqueux ou gazeux...*).

Quelques percées de la dernière décennie

Nouvelles voies de synthèse

- Méthacrylate de méthyle (C₃ des *vapocraqueurs* + CO $\xrightarrow{\text{Pd}}$ *acide méthacrylique*) pour les résines.
- Cyclohexanol à partir de benzène (procédé Asahi, 1991)
Bz $\xrightarrow[\text{Ru}]{\text{H}_2}$ cyclohexène $\xrightarrow[\text{zéolithe}]{\text{H}_2\text{O}}$ cyclohexanol.
- Styrène par dimérisation cyclisante du butadiène (procédé Shell).
- Polyoléfinés.

Chimie fine

- Utilisation de ligands organophosphorés type phosphites et phosphines bidentés pour : carbonylation, hydroformylation ou hydrocyanation.
- Catalyseurs optiquement actifs à base de phosphines polydentées.
- Catalyse chirale.
- Biocatalyse, biomimétisme.

Environnement

- Catalyseur des oxydes d'azote, NOx, pots catalytiques (3 voies).

Nouveaux matériaux

- Zéolithes à larges pores. Composés mésoporeux (« ship in the bottle » pour introduire des complexes particuliers tels que les complexes chiraux).
- Zéolithe β .
- Titanosilicalite et dérivés (hydroxylation du phénol, époxydation, etc.).

Méthodes de caractérisation in situ et à temps courts (temps de vol ou temps courts)

- TAP (temporal analysis of products), états transitoires.
- Laser (femto seconde).
- Mössbauer, EXAFS-XANES, DRX, RMN...

Mais toutes les recherches qui contribuent à la découverte de nouvelles réactions et de nouveaux catalyseurs, à optimiser et comprendre les réactions existantes, à prévoir la réactivité des molécules, ont un rôle économique et donc social important. Les collaborations interdisciplinaires et la relation étroite université-CNRS/industries sont primordiales. Chimies de

coordination, organique, du solide et catalyse sont complémentaires tandis que génie chimique, chimie théorique et modélisation moléculaire s'avèrent également indispensables.

Quelques références utiles

- [1] *La Catalyse*, Rapport Science et Technologie pour l'Industrie, *Union des Industries Chimiques*, Paris-La Défense, novembre **1995**.
- [2] Cornils and Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics*, VCH **1996**.
- [3] *Catalysis looks to the future*, National Research Council Washington DC, **1992**.
- [4] Proceedings of the Humskek Meeting, 27-29 juin 1993 on The future of catalysis, numero spécial, *Appl. Catal. A: general*, **1994**, *113*, vol. 2.
- [5] Chauvel A., Delmon B., Hölderich W.F., New Catalytic processes developed in Europe during the 1980's, *Appl. Catal. A: general*, **1994**, *115*, p. 173-217.
- [6] Beller M., Cornils B., Frohning C.D., Kohlpaintner C.W. et al, Progress in hydroformylation and carbonylation, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, **1995**, *104*, p. 17-85.
- [7] Herrmann W. A., Water soluble ligands. Metal complexes and Catalysts : synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1993**, *32*, p. 1524-1544.
- [8] Biocatalysis, G.A. Veldink and J.F.G. Vliegthart (éditeurs), *Catal. today*, **1994**, *22*, p. 405-627.
- [9] Budgmat A.V., Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal. A: general*, **1994**, *116*, p. 5-47.

Rayonnement synchrotron et chimie de coordination

Michel Verdaguer* professeur

Le rayonnement émis par les anneaux de stockage d'électrons ou de positrons dotés de vitesses relativistes, plus connu sous le nom de rayonnement synchrotron, présente des caractéristiques uniques. C'est un rayonnement blanc, qui va de l'infrarouge aux rayons X, intense, polarisé, de structure pulsée. Cette source de lumière est devenue irremplaçable dans des disciplines comme la physique, la métrologie, la chimie ou en sciences de la vie et de la terre.

L'auteur présente le principe d'émission de la lumière synchrotron, les caractéristiques principales du rayonnement et décrit quelques applications utiles dans le domaine de la chimie de coordination : diffraction, diffusion ou absorption de la lumière, notamment dans le domaine des rayons X. Une attention particulière est portée aux problèmes structuraux (étude de l'environnement local d'échantillons sans ordre à longue distance, EXAFS), à l'étude des structures électro-

niques (spectres de seuils ou XANES, dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X, XMCD).

Nous n'avons pu éditer ce texte pour des raisons techniques. Nos lecteurs le trouveront dans un des prochains numéros de *L'Actualité Chimique*.

Références

- [1] *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies* (Cours Hercules) ; volume I, Theory, instruments and methods, Edité par J. Baruchel et coll. ; chapitre II : D. Raoux, Introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings ; chapitre XV : A. Fontaine, Interaction of X-rays with matter : X-rays absorption spectroscopy, Editions de Physique, Springer Verlag, **1993**.
- [2] Verdaguer M., Belloni J., Braunstein P., Gleizes A., Rozières J., Chimie de coordination, *Projet Soleil : Argumentation scientifique*, D. Chandèsris, P. Morin, I. Nenner Eds, Editions de Physique, Les Ulis, **1993**, 179.

* Laboratoire de chimie des métaux de transition, Université P. et M. Curie, Paris.
Tél. : 01.44.27.55.62. Fax : 01.44.27.38.41.

Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités

Olivier Kahn* *professeur*

The open-shell molecules : chemical objects rich in potentialities

The goal of this paper is to emphasize that the molecules with an open-shell electronic structure have a specific ability to be involve in complicated processes. Along this line, the concepts of spin density, spin delocalization, and spin polarization are introduced. Then, the mechanism of the interaction between two open-shell molecules is discussed. Finally, two families of compounds involving open-shell molecules are presented, namely the molecular-based magnets, and the spin transition compounds.

Aimant moléculaire, magnétisme moléculaire, matériau, transition de spin

Material, molecular-based magnet, molecular magnetism, spin transition

L'immense majorité des molécules, naturelles ou synthétiques, ont une structure électronique à couches fermées ; elles sont diamagnétiques. Cependant, la nature à travers l'Evolution a choisi une des rares molécules naturelles à couches ouvertes, le dioxygène, pour lui faire jouer un rôle essentiel dans le processus de la vie. Et de fait, l'existence de couches ouvertes confère à une molécule une nervosité électronique qui favorise son implication dans des processus complexes. L'objet de cet article est de préciser ce qu'il y a de spécifique dans les structures électroniques à couches ouvertes, et d'examiner les potentialités de ces objets en termes d'édifices moléculaires susceptibles de présenter des propriétés physiques originales, voire d'être impliqués dans des dispositifs électroniques.

Le spin électronique, susceptibilité magnétique et aimantation

Pour aborder cette étude, nous considérons une collection de molécules portant un spin électronique S . Il peut s'agir par exemple d'une collection de radicaux organiques ; S est alors égal à $1/2$. En absence de champ magnétique, les moments magnétiques moléculaires $\beta g S$ (β = magnéton de Bohr, g = facteur Zeeman) sont orientés dans toutes les directions de l'espace et l'aimantation totale M est nulle. Lorsqu'on applique un champ H , une compétition a lieu entre l'énergie thermique kT (T = température, k = constante de Boltzman) qui tend à orienter de façon statistique les moments moléculaires et H qui tend à les orienter dans la direction du champ (voir *figure 1*). Pour les faibles valeurs de H/kT , M croît linéairement en fonction de H/kT . La pente M/H est appelée la susceptibilité magnétique molaire en champ nul. Lorsque H/kT devient très grand, les moments moléculaires sont tous orientés dans la direction du champ et une aimantation à saturation M_S est obtenue, donnée par :

$$M_S = N\beta g S$$

où N est le nombre d'Avogadro. Souvent M_S est exprimée en unité $N\beta$, c'est à dire en magnétons de Bohr par mole. Lorsque les molécules participant à la collection n'interagissent pas entre elles, M varie en fonction de H/kT selon :

$$M = N\beta g S B(S, H/kT)$$

* Laboratoire des sciences moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 33608 Pessac.
Tél. : 05.56.84.26.81. Fax : 05.56.84.26.49.

où $B(S, H/kT)$ est la fonction de Brillouin qui tend vers l'unité lorsque H/kT devient très grand. Ce qu'il faut bien retenir, c'est que l'aimantation à saturation pour une collection de molécules à couches ouvertes précise le contenu magnétique global de chaque molécule.

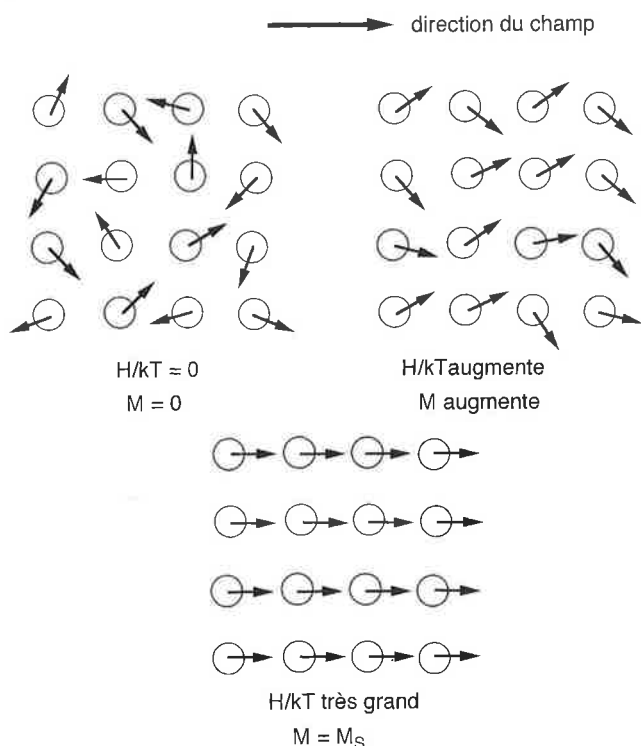


Figure 1 - Action d'un champ magnétique externe sur une collection de molécules paramagnétiques.

Densité de spin ; délocalisation et polarisation de spin. Diffraction de neutrons polarisés

Cherchons à voir maintenant comment ce contenu magnétique est distribué à l'intérieur de la molécule. Pour cela nous définissons la densité de spin en chaque point $\rho(x, y, z)$ telle que :

$$\int_{\text{espace}} \rho(x, y, z) dV = N\beta gS$$

Si on intègre sur tout l'espace la densité de spin, on retrouve l'aimantation à saturation. Le point important, c'est que si $N\beta gS$ est une grandeur essentiellement positive (ou nulle pour une molécule à couches fermées), la densité de spin peut être négative dans certaines zones de l'espace, par opposition à la densité électronique qui est essentiellement positive ou nulle. On peut aussi définir la population de spin p_i sur chaque atome noté i en intégrant la densité de spin sur le volume atomique. La somme des populations de spin atomiques est à nouveau égale à $N\beta gS$. Cette somme est donc positive. Cependant, certaines populations peuvent être négatives.

Les cartes de densité de spin $\rho(x, y, z)$ peuvent être obtenues expérimentalement par diffraction de neutrons polarisés. Nous n'entrons pas ici dans les détails de cette technique qui requiert d'avoir à sa disposition non seulement une source de neutrons mais aussi de très gros monocristaux. Disons simplement que la carte de distribution de spin pour une molécule à couches ouvertes représente sans doute la description la plus riche d'infor-

mation de l'état fondamental de cette molécule. Des exemples de telles cartes sont discutés dans le paragraphe suivant.

Délocalisation et polarisation de spin

Nous voudrions ici comprendre les facteurs régissant la distribution de spin dans une molécule avec un spin S . A cette fin nous considérons le cas du radical allyl CH_2CHCH_2 , et abordons le problème en utilisant le modèle des orbitales moléculaires. A partir des trois orbitales atomiques p_z centrées sur les atomes de carbone, on peut construire les trois orbitales moléculaires représentées sur la figure 2. Deux d'entre elles, φ_1 et φ_3 , sont symétriques dans la réflexion par rapport au miroir perpendiculaire au plan moléculaire ; φ_1 est liant et φ_3 est antiliant. La troisième orbitale moléculaire, φ_2 , est antisymétrique dans la même opération de symétrie et est non liante. La configuration fondamentale est $|\varphi_1\varphi_1\varphi_2|$. L'électron célibataire est décrit par φ_2 qui admet l'atome de carbone central B comme point nodal. Il s'en suit que, à ce niveau d'approximation, l'électron célibataire est délocalisé sur les deux atomes de carbone terminaux A et C, et les populations de spin sont donc, en unité $N\beta$:

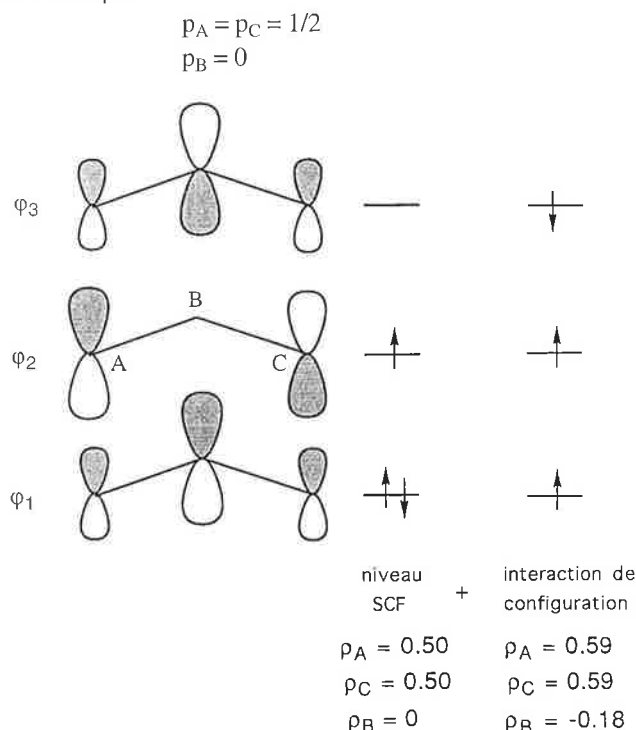


Figure 2 - Orbitales moléculaires et populations de spin pour le radical allyle (d'après réf. 1).

Une telle approche, basée sur le modèle des orbitales moléculaires au niveau SCF (Self Consistent Field) est insatisfaisante. Elle ne rend pas compte de ce que les spectroscopies de résonance magnétique révèlent, à savoir que l'atome de carbone central C porte une densité de spin négative. Pour comprendre pourquoi il en est ainsi, il faut aller au delà du modèle orbitalaire tel qu'il est utilisé pour les molécules diamagnétiques et prendre mieux en compte la corrélation électronique. L'idée de base est qu'il n'est pas correct de dire que les deux électrons, l'un avec le spin α , l'autre avec le spin β , occupant l'orbitale moléculaire φ_1

ont la même énergie. En effet, chacun de ces électrons interagit de façon répulsive avec l'électron de spin α sur φ_2 . Il est bien connu que deux électrons de même spin se repoussent moins que deux électrons de spins opposés. Pour prendre en compte cette situation, on dispose de différentes approches théoriques, au-delà du modèle orbitalaire au niveau SCF. Nous ne traiterons pas ici de ces approches et nous bornerons à insister sur l'inadéquation du modèle orbitalaire pour décrire de façon satisfaisante les molécules à couches ouvertes. Ce modèle rend compte de la délocalisation de spin qui conduit à ce que la densité positive est répartie dans différentes zones de l'espace. Par contre, il ne rend pas compte de la polarisation de spin qui conduit à des densités de spin négatives dans certaines zones de l'espace [1]. Dans le cas du radical allyle, les bonnes populations de spin sont :

$$p_A = p_C = 0.59$$

$$p_B = -0.18$$

Nous voudrions donner deux exemples de cartes de densités de spin, l'une correspondant à un radical organique, le phénylnitronyl-nitroxyde, l'autre à un complexe de coordination, l'anion hexacyanochromate. Dans le phénylnitronyl-nitroxyde, l'électron célibataire occupe une orbitale π^* presque également délocalisée sur les deux atomes d'oxygène et les deux atomes d'azote des groupes NO. L'atome de carbone sp_2 situé entre les deux atomes d'azote est un noeud pour cette orbitale π^* de sorte qu'il ne porte aucune densité de spin positive. Tant des mesures de diffraction de neutrons polarisés que des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité montrent que cet atome de carbone porte en fait une certaine densité de spin négative. Par ailleurs, dans le cycle phényl, on observe une alternance de très faibles densités de spin positives et négatives (voir figure 3) [2].

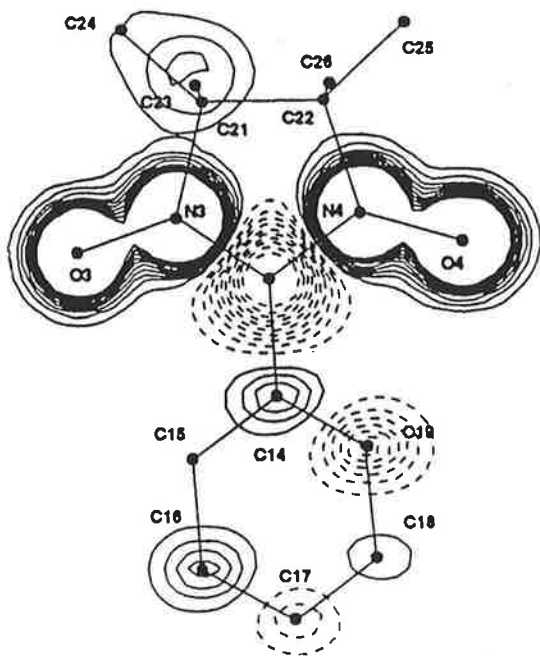


Figure 3 - Carte de densité de spin pour le radical phénylnitronyl-nitroxyde. Les contours de densité positive sont représentés en traits pleins et ceux de densité négative en tirets (d'après réf. 2).

Examinons maintenant le cas de l'anion hexacyanochromate $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. La configuration électronique de ce complexe du Cr^{3+} est $(t_{2g})^3$. Les trois orbitales t_{2g} occupées par

les trois électrons célibataires sont partiellement délocalisées vers les orbitales π^* des groupes cyano. La diffraction de neutrons montre effectivement la densité de spin positive dans ces orbitales π^* des CN^- . Elle montre également de la densité de spin négative dans les orbitales σ des CN^- , résultant d'un phénomène de polarisation de spin (voir figure 4).

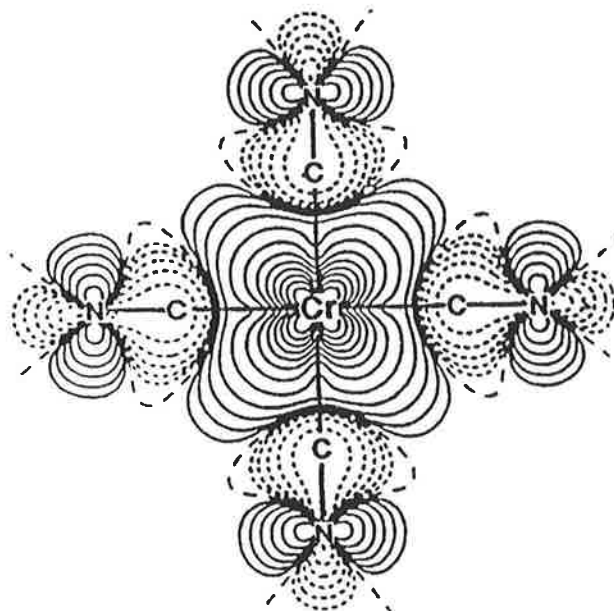


Figure 4 - Carte de densité de spin pour l'anion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Les conventions pour les traits pleins et les tirets sont les mêmes que pour la figure précédente (d'après réf. 3).

Interaction magnétique entre deux porteurs de spin

Jusqu'ici, implicitement, nous avons fait porter notre attention sur les molécules ne contenant qu'un centre magnétique, soit un monoradical organique, soit un complexe de coordination mononucléaire. Nous nous intéressons maintenant à des molécules du type A-X-B où A et B symbolisent des centres magnétiques et X un pont chimique à couches fermées à travers lequel sont transmis les effets électroniques. Pour des raisons de simplicité, nous supposons que A et B ont chacun un électron célibataire, donc portent chacun un spin local $S_A = S_B = 1/2$. Si le pont X autorise une interaction entre A et B, S_A et S_B ne sont plus de bons nombres quantiques. Le seul bon nombre quantique de spin est le spin total S qui peut prendre les valeurs 0 et 1. Lorsque l'état $S = 0$ est le plus bas en énergie, l'interaction est dite antiferromagnétique. Dans les cas rares où l'état $S = 1$ est le plus bas en énergie, l'interaction est dite ferromagnétique. La nature et l'amplitude de l'interaction sont décrites par la différence d'énergie singulet-triplet $J = E(S = 0) - E(S = 1)$. J est négatif ou positif selon que l'interaction est antiferro- ou ferromagnétique [1].

Nous cherchons à voir les facteurs qui gouvernent J. Pour cela, dans un premier temps, nous négligeons les phénomènes de polarisation de spin. L'électron célibataire provenant de A est décrit par une orbitale φ_A . De même, l'électron célibataire provenant de B est décrit par l'orbitale φ_B . Ces orbitales φ_A et φ_B , appelées orbitales magnétiques, sont d'un type tout à fait

particulier ; elles représentent les orbitales simplement occupées dans l'état fondamental pour chacun des fragments moléculaires construits autour des centres magnétiques A et B. L'interaction entre A et B conduisant à une séparation en énergie singulet-triplet émane du recouvrement entre φ_A et φ_B . On peut ainsi définir une densité de recouvrement en chaque point selon :

$$\rho_{AB}(x,y,z) = \varphi_A(x,y,z) \varphi_B(x,y,z)$$

de sorte que l'intégrale de recouvrement peut s'écrire :

$$S = \int_{\text{espace}} \rho_{AB}(x,y,z) dV$$

Pour qu'il y ait interaction, il faut que $\rho_{AB}(x,y,z)$ soit importante dans certaines régions de l'espace, plus particulièrement dans la zone du pont X. Lorsqu'il en est ainsi, deux situations peuvent se rencontrer. Soit l'intégrale de recouvrement S n'est pas nulle ; cela se produit lorsque φ_A et φ_B ont les mêmes symétries de site. S non nulle favorise l'établissement d'une sorte de liaison chimique faible entre A et B avec appariement des électrons célibataires et stabilisation de l'état $S = 0$, donc interaction antiferromagnétique. Soit φ_A et φ_B n'ont pas la même symétrie ; elles sont dites orthogonales. L'intégrale de recouvrement S est nulle. La règle de Hund, étendue à l'échelle moléculaire, est alors valable, qui dit que lorsque plusieurs électrons occupent des orbitales orthogonales, l'état fondamental est celui de plus haut spin, l'état $S = 1$ dans le cas présent. L'interaction est alors ferromagnétique.

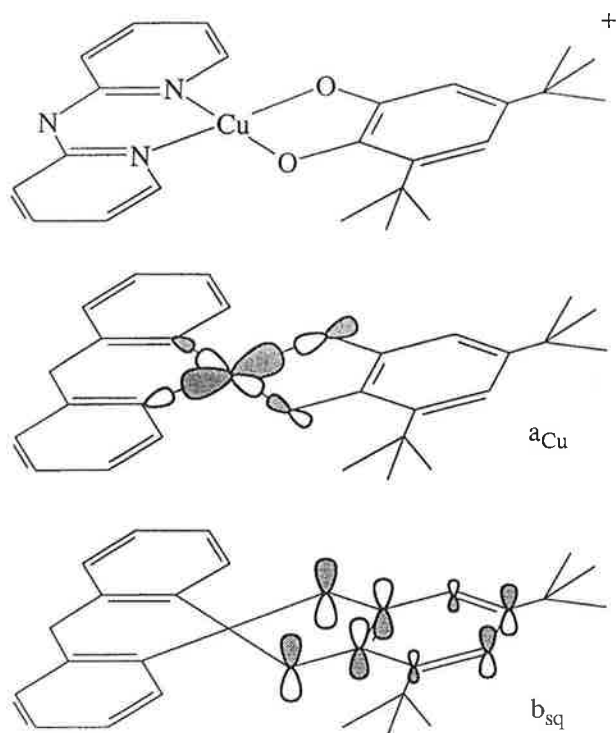


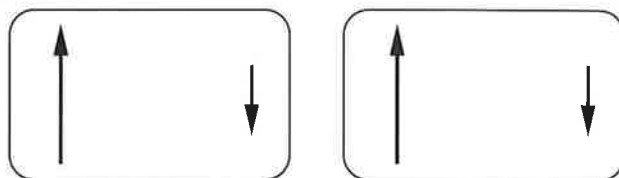
Figure 5 - Orthogonalité des orbitales magnétiques et interaction ferromagnétique dans le composé $[Cu(NHpyr_2)(DTBSQ)]$ avec $NHpyr_2 = di\text{-}2\text{-pyridylamine}$ et $DTBSQ = 3,5\text{-di-tert-butyl-o-semiquinone}$ (d'après réf. 1).

La figure 5 représente un cas typique de forte interaction ferromagnétique. Elle réfère à un cation quasi plan où un ion Cu^{2+} en symétrie carrée plane est lié à un radical *ortho*-semi-quinone. L'électron célibataire provenant du Cu^{2+} occupe une orbitale a_{Cu} de symétrie x^2-y^2 , pointant de l'atome métallique vers les quatre premiers voisins. Cette orbitale est située dans le plan moléculaire ; elle a la symétrie σ . L'électron célibataire

provenant du radical semiquinone occupe une orbitale b_{sq} de symétrie π^* . Elle est antisymétrique par rapport au plan moléculaire. On voit donc que a_{Cu} et b_{sq} à la fois sont orthogonales ($\langle a_{Cu} | b_{sq} \rangle = 0$) et se recouvrent fortement. C'est la situation idéale pour obtenir une importante interaction ferromagnétique, et de fait dans le composé, l'état $S = 1$ est fortement stabilisé par rapport à l'état $S = 0$ [4].

Polarisation de spin et interaction magnétique

Cherchons à voir maintenant ce que la polarisation de spin peut entraîner en termes d'interaction entre centres magnétiques. Parce que cela est plus simple, nous considérerons le cas où l'interaction est intermoléculaire plutôt qu'intramoléculaire. Nous avons vu qu'une entité moléculaire, même si elle ne contient qu'un centre magnétique, peut présenter des zones de forte densité de spin positive et de faible densité de spin négative. Nous avons également vu qu'en général la nature privilégie la situation où à une densité de spin positive est associée une densité de spin négative (the up-down situation). Cela est, entre autre, à la base de la création de la liaison chimique avec appariement des électrons dans une orbitale moléculaire liante. Supposons donc qu'on dispose de telles molécules avec une forte densité de spin positive à une extrémité et une faible densité négative à l'autre extrémité. Si on sait assembler ces molécules de façon telle que la forte densité positive d'une molécule interagisse avec la faible densité négative de la molécule voisine, on peut espérer obtenir une interaction ferromagnétique entre les spins moléculaires, ainsi qu'il est schématisé ci-dessous :



C'est ce mécanisme, suggéré pour la première fois par McConnell [6], qui semble expliquer un remarquable résultat obtenu par Miller en 1986. La réaction du decaméthylferrocène $[FeCp^*_2]$ sur le tétracyanoéthylène TCNE s'accompagne d'un transfert d'un électron de l'entité organométallique vers l'entité organique. Cela conduit à un composé de formule $[FeCp^*_2]^+[TCNE]^-$ présentant une structure de chaînes alternées (voir figure 6). Dans ce composé, les ions $[FeCp^*_2]^+$ et $[TCNE]^-$ portent chacun un spin local 1/2. L'étude des propriétés magnétiques révèle que tous ces spins locaux tendent à s'aligner de façon parallèle ; les interactions sont ferromagnétiques. A 4,8 K, le composé présente une transition vers un ordre ferromagnétique ; il acquiert une aimantation spontanée.

Dans le cation $[FeCp^*_2]^+$, l'électron célibataire est décrit par une orbitale localisée sur l'atome de fer. Il n'y a pas de délocalisation de spin, et les cycles pentaméthylcyclopentadienyl ne portent pas de densité de spin positive. Par contre, par polarisation de spin, ces cycles acquièrent une petite densité négative. C'est cette densité négative qui tend à orienter dans le sens positif la densité de spin sur les anions $[TCNE]^-$, comme il est schématisé sur la figure 7 [7].

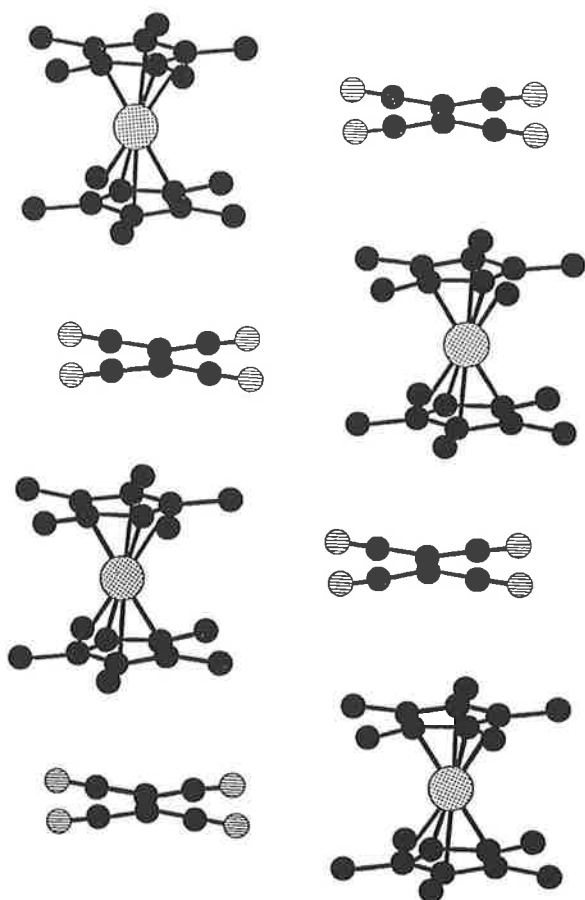


Figure 6 - Structure du composé $[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$ (d'après réf. 6).

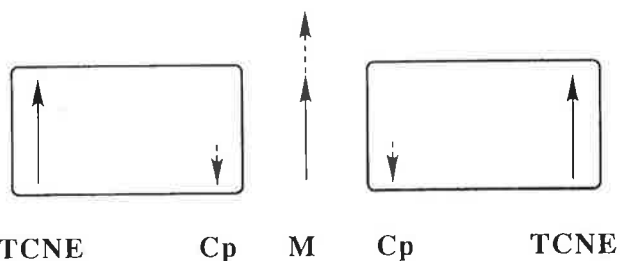
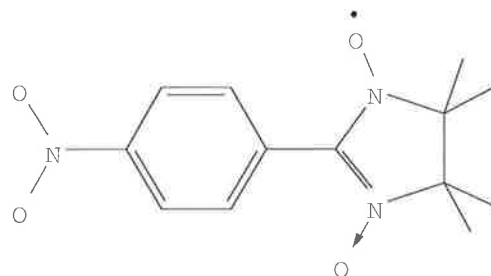


Figure 7 - Polarisation de spin et interaction ferromagnétique dans $[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$ (d'après réf. 7).

Des aimants moléculaires

Le composé dont on vient de parler, $[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$, est un véritable aimant moléculaire, un des tous premiers décrits. C'est aujourd'hui un champ de recherche très actif, en particulier en Europe et au Japon, que celui qui concerne la chimie et la physique de nouveaux édifices moléculaires présentant une aimantation spontanée en deçà d'une certaine température critique. Nous voudrions brièvement résumer les différentes stratégies explorées à ce jour.

Commençons par la stratégie tout organique qui consiste à assembler des radicaux organiques dans un réseau cristallin. Le premier véritable aimant de ce type est une des phases cristallines (la phase β) du *para*-nitrophenyl-nitronyl-nitroxide représenté ci dessous :



Toutes les interactions sont intermoléculaires, donc faibles, et la température critique est très basse, à savoir 0.6 K [8]. Aujourd'hui une dizaine de radicaux organiques montrent une transition ferromagnétique dans l'état solide.

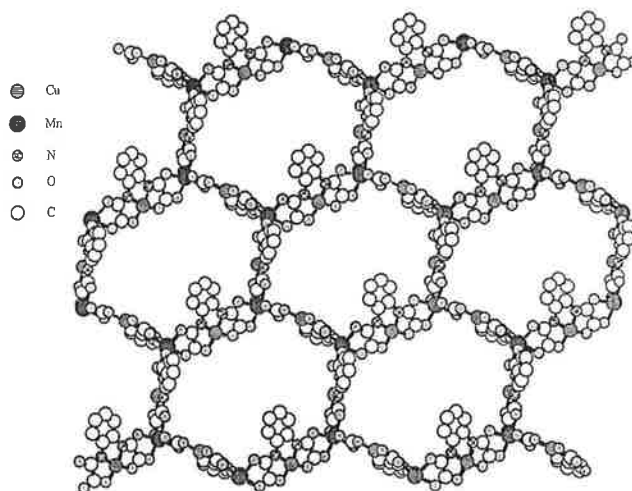


Figure 8 - Structure des plans anioniques $\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]$ dans les aimants bidimensionnels $\text{cat}^+\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]$ avec *opba* = *ortho*-phénylènebis(oxamato) et cat^+ = un cation monovalent situé entre les couches (d'après réf. 10).

Nous nous sommes déjà fait l'écho de l'approche organométallique. Plusieurs composés à transfert de charge $[\text{MCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$ avec $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe présentent un ordre ferromagnétique avec des températures critiques dans le domaine 3 - 9 K. Un composé étonnant, amorphe, mal caractérisé, très sensible à l'air, de formule $\text{V}(\text{TCNE})_2 \cdot \text{solvant}$ est dans un état magnétiquement ordonné, probablement ferrimagnétique, à la température ordinaire [9].

L'approche inorganique moléculaire a également conduit à plusieurs aimants. Il s'agit généralement de composés bimétabliques de basse dimensionnalité. L'ordre dans la phase magnétiquement ordonnée est le plus souvent ferrimagnétique. Dans quelques cas, il est ferromagnétique. Les températures critiques sont dans le domaine 4 - 50 K. Une famille de composés de ce type contient des plans bimétabliques en forme de réseau nid d'abeilles du type de celui représenté sur la figure 8 [10].

Pour obtenir des systèmes ferrimagnétiques, on peut remplacer un des ions magnétiques par un radical organique. Cette approche a également été explorée avec succès, qui a conduit à des composés dont les températures critiques sont également dans le domaine 4 - 50 K. Un composé de ce type, de structure monodimensionnelle, est représenté dans la figure 9 [11].

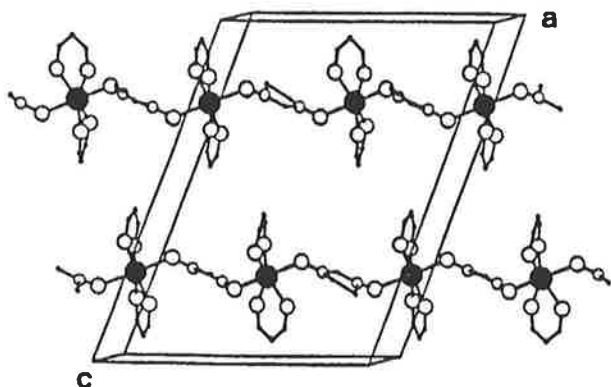


Figure 9 - Structure de la chaîne ferrimagnétique $Mn(hfa)_2(nit)$ avec hfa = hexafluoroacétylacétone et nit = 2-isopropyl-nitronyl-nitroxyde (d'après réf 11).

Signalons enfin une approche qui consiste à fabriquer des réseaux du type pérovskite à partir des précurseurs moléculaires que sont les anions hexacyanométallates. Cela conduit à des phases de la famille des bleus de Prusse. Ces phases peuvent présenter des interactions ferro- ou antiferromagnétiques selon la symétrie des orbitales magnétiques et des ordres ferro- ou ferrimagnétiques. Les températures critiques peuvent dépasser la température ambiante [12].

Transition de spin et bistabilité moléculaire

Un des défis les plus passionnants en chimie moléculaire réside en la synthèse de composés pouvant trouver place dans des dispositifs de traitement de l'information. Nous voudrions souligner dans cette section que certains composés à couches ouvertes manifestent un comportement physique tel qu'ils semblent devoir jouer un rôle privilégié dans l'émergence d'une approche moléculaire au stockage de l'information. Le prérequis pour qu'un édifice moléculaire puisse être impliqué dans un tel processus est que cet édifice présente un comportement bistable. La bistabilité est définie ici comme la propriété pour un édifice moléculaire de présenter deux états électroniques stables (en général l'un est l'état fondamental, l'autre un état métastable) dans un même domaine de perturbation. A chaque état, on peut associer une information binaire. L'exemple le plus spectaculaire de bistabilité moléculaire est probablement offert par le phénomène de transition de spin que nous allons présenter de façon succincte.

Considérons un ion Fe^{2+} de configuration $3d^6$ entouré de six ligands situés aux six sommets d'un octaèdre. La dégénérescence des orbitales $3d$ est levée en un niveau de basse énergie t_{2g} et un niveau de plus haute énergie e_g . Dans le plus grand nombre de cas, la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g reste suffisamment faible pour que la règle de Hund soit obéie, et que l'état fondamental soit l'état à haut spin (HS) $^5T_{2g}$. Dans quelques cas le champ est fort, et l'état fondamental est l'état à couches fermées bas spin (BS) $^1A_{1g}$. Dans un nombre de cas plus rares encore, le système hésite quant à la nature de son état fondamental. On dit qu'il y a croisement de spin. On observe l'état BS $^1A_{1g}$ à basse température et l'état HS $^5T_{2g}$ à haute température, et on peut donc passer d'un état à l'autre par simple variation de température. Ce croisement entre les états bas spin

et haut spin peut également être obtenu par une variation de température ou par une irradiation lumineuse (voir figure 10). A l'échelle moléculaire, ce comportement est lié à ce que l'état HS est légèrement excité par rapport à l'état BS, mais possède une beaucoup plus grande entropie, de sorte que, lorsque la température est suffisamment élevée, on peut observer l'état d'énergie plus élevée ; ce qui est perdu en énergie quantochimique est compensée, et au delà, par le gain en entropie.

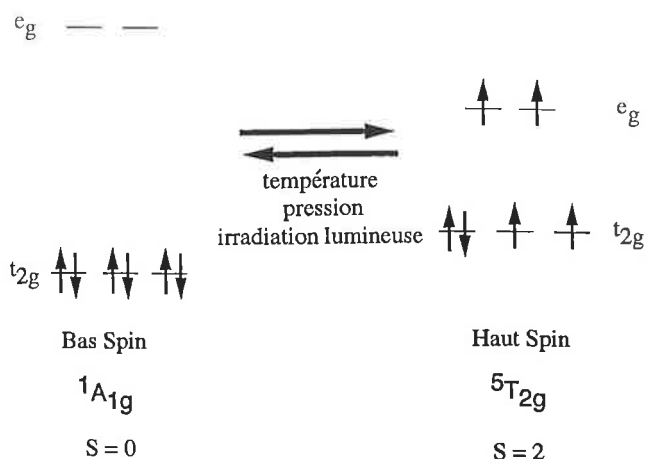


Figure 10 - Configurations électroniques et phénomène de croisement de spin pour un composé octaédrique du Fe^{2+} .

Examinons rapidement trois procédés de traitement de l'information à partir de tels composés à croisement de spin. Le premier procédé est basé sur l'effet LIESST (light induced excited spin state trapping). A basse température, on peut faire passer le système de l'état stable BS vers l'état métastable HS sous l'effet d'une irradiation lumineuse, via un état bas spin fortement excité (voir figure 11). A cette basse température, l'énergie thermique ne permet pas au système de franchir la barrière de potentiel entre les états HS et BS, de sorte que le système reste piégé dans cet état HS. Une autre radiation lumineuse, de plus faible énergie, permet le retour vers l'état BS. On a donc un commutateur optique. Celui-ci, cependant, ne fonctionne que lorsque la température est suffisamment basse pour que le système reste piégé dans l'état métastable HS [13].

Un second procédé, basé également sur un adressage optique, ne présente pas en principe cette limitation en température. L'idée est d'entourer l'ion Fe^{2+} de ligands photoisomérisables, de sorte que par photoisomérisation avec une certaine longueur d'onde on puisse passer d'un composé BS à un composé HS, et par photoisomérisation inverse, avec une autre longueur d'onde, on puisse retourner de l'état HS à l'état BS [14].

Le troisième procédé est basé sur un adressage thermique de composés présentant des transitions BS \leftrightarrow HS très coopératives. La coopérativité, c'est à dire l'interaction entre molécules actives à l'intérieur du réseau cristallin, conduit à un effet d'hystérésis. La transition BS \rightarrow HS dans le mode chauffage se produit à plus haute température que la transition HS \rightarrow BS dans le mode refroidissement. Entre ces deux températures de transition, le système est bistable ; il se présente sous l'état BS ou HS selon son histoire, c'est à dire selon l'information binaire qu'on lui a fournie. Des systèmes présentant de larges hystérésis thermiques autour de la température ordinaire ont été obtenus. Le plus souvent, ces systèmes présentent un ther-

mochromisme associé à la transition de spin. Ils sont violets dans l'état BS et blancs dans l'état HS, de sorte que l'on peut lire directement l'information qui a été stockée [15].

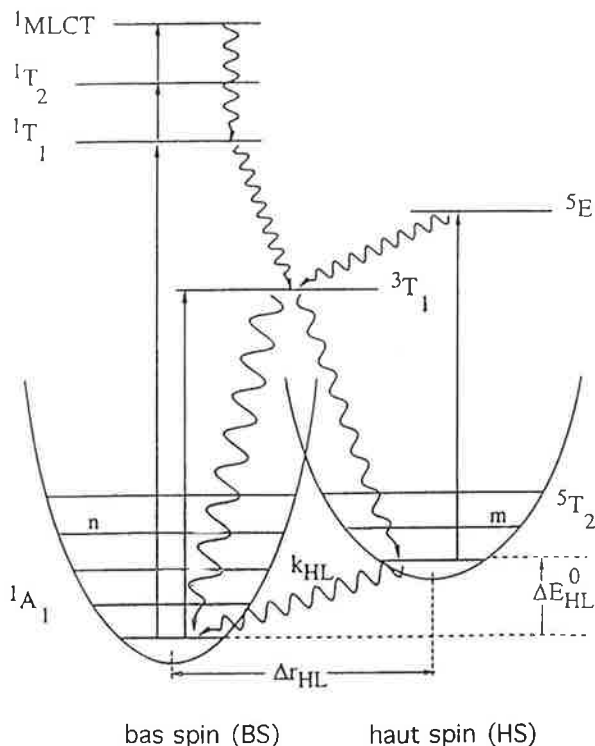


Figure 11 - Courbes de potentiel pour les états BS et HS d'un composé octaédrique du Fe^{2+} présentant un croisement de spin. Les flèches indiquent le mécanisme du LIESST et du LIESST inverse (d'après réf. 13).

En conclusion

Un nouveau champ de recherche, le magnétisme moléculaire, est récemment apparu, qui concerne la chimie et la physique des molécules à couches ouvertes. Ce champ est profondément pluridisciplinaire ; il réunit des chimistes de synthèse appartenant aux différentes communautés, organiciens, inorganiciens et organométalliciens, des physiciens et des théoriciens, et des chercheurs des sciences des matériaux et des sciences de la vie. Plus encore, on peut dire que le magnétisme moléculaire exige de chaque chercheur qu'il ouvre les fenêtres de sa discipline, et à tout le moins acquiert des connaissances de base issues d'autres disciplines. Cette pluridisciplinarité n'est pas l'aspect le moins attachant du domaine.

La chimie de coordination occupe évidemment une place de choix. Elle fournit les édifices moléculaires paramagnétiques les plus stables et les plus variés. Elle permet d'obtenir des systèmes polymétalliques au sein desquels les interactions entre centres métalliques peuvent être contrôlées en signe et en amplitude. Elle peut conduire à des structures polymériques présentant un ordre magnétique. Enfin, le phénomène de transition de spin n'a pas d'équivalent à ce jour dans le monde purement organique.

Aujourd'hui, les deux principaux axes de recherche en magnétisme moléculaire concernent les aimants moléculaires d'une part, les systèmes bistables d'autre part. De ces deux axes, nous nous sommes fait l'écho. Demain, d'autres défis peuvent apparaître. Nous pensons en particulier que la magnifique flexibilité de la synthèse en chimie moléculaire doit permettre la création d'objets présentant plusieurs propriétés physiques, et cela de façon synergique. D'ores et déjà, des études sont menées concernant la synergie entre propriétés magnétiques et optiques (et photophysiques), ou propriétés magnétiques et électriques.

En conclusion ultime, et de façon plus subjective, nous dirons que notre intense intérêt pour les molécules à couches ouvertes réside en ce que ce domaine de recherche combine la beauté de la construction moléculaire, l'attrance esthétique de la chimie supramoléculaire, et l'excitation d'une nouvelle physique [16].

Références

- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [2] Zheludev A., Barone V., Bonnet M., Delley B., Grand A., Ressouche E., Rey P., Subra R., Schweizer J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2019.
- [3] Figgis B. N., Kucharski E. S., Vrtis M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 101.
- [4] Kahn O., Prins R., Reedijk J., Thompson J. S., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, p. 3557.
- [5] McConnell H. M., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, p. 1910.
- [6] Miller J. S., Calabrese J. C., Rommelmann H., Chittipeddi S. R., Zhang J. H., Reiff W. M., Epstein A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 769.
- [7] Kollmar C., Kahn O., *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, p. 259.
- [8] Nakazawa Y., Tamura M., Shirakawa N., Shiomi D., Kinoshita M., Ishikawa M., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, p. 8906.
- [9] Manriquez J. M., Yee G. T., McLean R. S., Epstein A. J., Miller J. S., *Science*, **1991**, *252*, p. 1415.
- [10] Stumpf H. O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O., *Science*, **1993**, *261*, p. 447.
- [11] Caneschi A., Gatteschi D., Renard J. P., Rey P., Sessoli R., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 3314.
- [12] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, **1995**, *378*, p. 701.
- [13] Gütllich P., Hauser A., Spiering H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 2024.
- [14] Roux C., Zarembovitch J., Gallois B., Granier T., Claude R., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 2273.
- [15] Kahn O., Coddjovi E., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **1996**, *354*, p. 359.
- [16] Kahn O. Ed., *Magnetism : A Supramolecular Function*, Kluwer, Dordrecht, **1996**.

Transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs : matériaux, activation et catalyse

Didier Astruc* professeur à l'Institut Universitaire de France

Electron-Transfer Processes Using Reservoir Molecules : Materials, Activation and Catalysis

Electron-reservoir molecules allow carrying out mono- and polyelectronic electron-transfer reactions for the synthesis of new molecular materials and for stoichiometric and catalytic activation of substrates. This text recalls some fundamental principles governing the thermodynamics and kinetics of electron-transfer reactions, electrocatalysis and redox catalysis and gives some examples taken from our research results: activation of O₂, molecular materials with C₆₀, electrocatalysis of organometallic reactions and coupling with polymerization of terminal alkynes, polyelectronic redox catalysis and molecular recognition.

Réservoir d'électrons, complexes à 19 électrons.

Electron-reservoir complexes; 19-electrons complexes.

Introduction

Les réactions de transferts d'électrons [1,2] sont maintenant bien connues des chimistes molécularistes depuis les travaux de Liby, Taube, Marcus et Hush en particulier. Les applications des réactions rédox interviennent dans les domaines de la purification de l'aluminium et de la synthèse (électrochimie), de la catalyse (procédé Wacker), de la chimie analytique (dosages), des mécanismes réactionnels (voltamétrie cyclique et techniques d'électrochimie rapides), de la chimie bioinorganique (mécanismes métalloenzymatiques) et de la chimie organique (radicaux). La chimie moléculaire des métaux de transition est la plupart du temps au centre de ces préoccupations étant donné la facilité de changement de degré rédox des métaux de transition.

Le développement de l'électrochimie a depuis longtemps beaucoup contribué à ce domaine tant par les aspects synthétiques que mécanistiques. Cependant, l'émergence parallèle d'une chimie de transferts d'électrons faisant intervenir des molécules réservoirs [3], c'est-à-dire possédant des formes red et ox stables, est apparue comme une alternative d'intérêt synthétique s'appuyant sur les aspects analytiques de la technique électrochimique. C'est ainsi que nous avons conçu des molécules simples, peu coûteuses, et pouvant faire office d'électrodes moléculaires c'est-à-dire de réservoirs pour les transferts stoechiométriques ou catalytiques [3, 4].

Molécules réservoirs d'électrons

La délocalisation électronique et la protection du métal à l'intérieur d'un complexe sandwich permet de stabiliser plusieurs degrés d'oxydation à l'aide des ligands cyclopentadiényles, arènes, ou mieux, de leurs homologues perméthylés. La combinaison des métaux de la première ligne des éléments de transition et de ces ligands permet de disposer d'une bibliothèque de systèmes rédox stables avec divers potentiels rédox. Dans les complexes sandwichs symétriques, l'orbitale antiliante est souvent d'énergie trop élevée pour pouvoir supporter l'addition d'un électron supplémentaire par rapport à la règle des 18 électrons. Par contre, dans les complexes mixtes, l'orbitale antiliante est d'énergie moins élevée. Les complexes sandwichs neutres stables à 19 électrons possédant les potentiels d'ionisation les plus bas sont ceux de la famille de [Fe(C₅H₅)(C₆H₆)] dont le cycle benzénique ou les deux cycles sont perméthylés. Par exemple, le complexe [Fe(C₅Me₅)(C₆Me₆)] est, avec un potentiel de 4,2 eV déterminé par spectroscopie photoélectronique He(I), le complexe neutre possédant le potentiel d'ionisation le plus bas qui soit encore connu actuellement. En fait, cette série de complexes possède quatre degrés d'oxydation (schéma 1) dont seuls les deux degrés d'oxydation centraux (Fe^{II} et Fe^I) sont stables. Les complexes à 19 électrons du Fe^I (d⁷), actifs en Jahn-Teller, sont facilement synthétisables, solubles et stables dans beaucoup de solvants jusqu'à environ 100 °C [5]. Ils peuvent être fonctionnalisés pour diverses applications et, par exemple, solubilisés dans l'eau à l'aide d'un groupement carboxylate sur l'un des deux cycles. Ils ont été caractérisés par de multiples techniques spectroscopiques et par diffraction des rayons X.

* Laboratoire de chimie organique et organométallique, URA CNRS n° 35, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.62.71. Fax : 05.56.84.66.46. E.mail : d.astruc@lcoo.u-bordeaux.fr

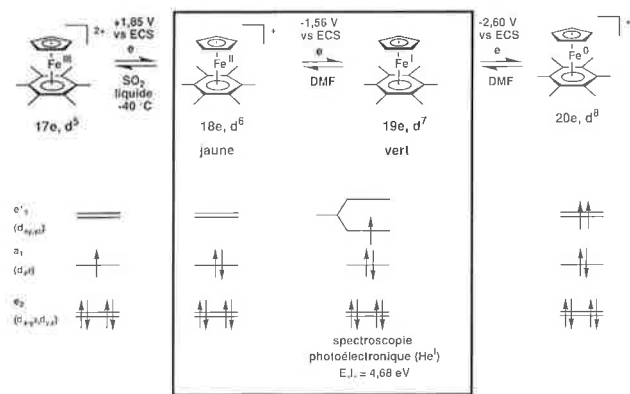


Schéma 1 - Système sandwich mixte réservoir d'électron. La partie encadrée concerne les états d'oxydation stables et utiles.

Transferts d'électrons stoechiométriques

La thermodynamique des transferts d'électrons stoechiométriques est donnée par la formule de Weller. La force motrice de la réaction représentée par l'enthalpie libre ΔG^0 est représentée par la différence de potentiels rédox entre le donneur et l'accepteur et par un terme électrostatique $e^2/f\epsilon d$ que les chimistes ont tendance à ne pas prendre en compte (équation 1) :

$$\Delta G^0 \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} = 23,06 (E^0_{D/D+} - E^0_{A/A-} - e^2/f\epsilon d) \quad (\text{éq. 1})$$

avec : $E^0_{D/D+}$ et $E^0_{A/A-}$ = potentiels rédox standards en volts du donneur et de l'accepteur respectivement ; f = facteur de force ionique ; ϵ = constante diélectrique du solvant ; d = somme des rayons du donneur et de l'accepteur.

Si la charge de l'accepteur est d'une unité supérieure à la charge du donneur, le terme électrostatique est effectivement nul. Par contre, dans les autres cas, l'importance de ce terme dépend essentiellement de la taille du donneur et de l'accepteur et de la constante diélectrique du solvant. Ce facteur électrostatique peut être très important si le donneur et l'accepteur sont petits et si le solvant est peu polaire. Dans le cas contraire, ce facteur électrostatique est négligeable.

La cinétique du transfert d'électron est donnée par l'équation de Marcus (simplifiée) qui date de 1956 (équation 2) :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 \quad (\text{éq. 2})$$

avec : ΔG^\ddagger = barrière d'activation ; λ = énergie de réorganisation pour une force motrice ΔG^0 nulle.

Cette expression contient également un facteur électrostatique qui n'est pas contenu dans l'équation 2.

Quand ΔG^0 diminue de 0 à $-\lambda$ (c'est-à-dire quand la force motrice augmente, ΔG^0 étant négatif pour une force motrice favorable), la vitesse de la réaction augmente car ΔG^0 diminue de $\lambda/4$ à 0. Quand la force motrice augmente encore, c'est-à-dire quand ΔG^0 est inférieur $-\lambda$, ΔG^0 augmente à nouveau, c'est-à-dire que la réaction devient plus lente. C'est la région inverse de la théorie de Marcus, contre-intuitive, qui n'a été vérifiée (à l'aide d'espaces rigides entre les deux centres rédox) qu'en 1984, ce qui a valu à H. Marcus le Prix Nobel en 1992. Si ΔG^0 est supérieur à $-\lambda$, ΔG^0 augmente. En particulier, quand ΔG^0 devient de plus en plus positif, la réaction devient de plus en plus lente, voire de vitesse nulle.

L'exemple de l'activation de O_2 par réduction monoélectronique à l'aide d'un complexe réservoir est particulièrement instructif quant à la réactivité du radical anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ car celui-ci est largement supposé être responsable d'un certain nombre de maladies du vieillissement. La différence de potentiel rédox entre le complexe du Fe^I et O_2 est de presque 1 V. En effet, le potentiel rédox Fe^I/Fe^{II} est de l'ordre de -1.6 V/ECS tandis que celui de $O_2/O_2^{\cdot-}$ est de l'ordre de -0.7 V/ECS. La réaction conduit à un rendement quasi-quantitatif en composé rouge à 18 électrons résultant de la perte d'un atome d'hydrogène provenant d'un groupement CH_3 du cycle benzénique. Le spectre RPE de $O_2^{\cdot-}$ peut être observé si l'on effectue la réaction dans un tube RPE contenant le complexe vert du $Fe(I)$ dans lequel on introduit de l'air ou O_2 à -100 °C, ce qui produit un changement de couleur du vert au rouge à partir du haut de la solution (schéma 2).

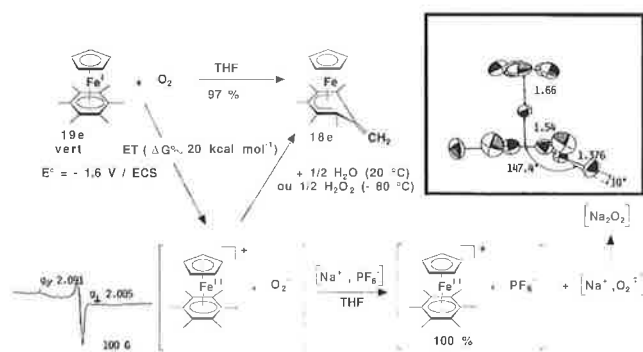


Schéma 2 - Activation C-H consécutive au transfert d'électron exergonique de Fe^I vers O_2 , la déprotonation par $O_2^{\cdot-}$ étant totalement inhibée par $Na^+PF_6^-$. Le spectre RPE de $O_2^{\cdot-}$ intermédiaire est représenté.

La réaction à -80 °C nécessite environ 1 minute, consomme 1/4 équivalent de O_2 et produit 1/2 équivalent de H_2O_2 . A température ambiante, 1/2 équivalent de O_2 est consommé et conduit à 1/2 équivalent de H_2O (rupture de la liaison O-O) [6]. Si on effectue cette même réaction dans le THF en présence de 1 équivalent de $Na^+PF_6^-$, la réaction suit un cours totalement différent. On isole en effet un équivalent de $[FeCp(C_6Me_6)]^+PF_6^-$ et 1/2 équiv. de Na_2O_2 . Le changement de réaction est dû au fait que les ions de la paire d'ions formée entre le cation organo-fer et $O_2^{\cdot-}$ s'échangent rapidement avec les ions de la paire d'ions $Na^+PF_6^-$, ce qui conduit à la dismutation rapide de $O_2^{\cdot-}$ en O_2 et O_2^{2-} induite par Na^+ [7]. Celui-ci joue donc le même rôle que l'enzyme superoxyde dismutase dans les milieux biologiques aérobies. D'une façon générale, les effets de sels tels que celui-ci jouent un rôle spectaculaire dans les réactions rédox moléculaires, que ce soit en chimie organique (états photoexcités), inorganique ou organométallique [8]. Il arrive même que le sel puisse intervenir en quantité catalytique pour changer quantitativement le cours d'une réaction [9].

La réaction avec O_2 du complexe du Fe^I totalement perméthylé $[Fe^I(C_5Me_5)(C_6Me_6)]$ a lieu à -80 °C en quelques secondes. Cette vitesse accrue de réaction permet de distinguer entre les mécanismes de transfert d'électron par sphère externe et par sphère interne. En effet, la coordination sur le fer est bloquée par la cage de groupements méthyle, ce qui empêche l'approche du métal par O_2 . Le fait que la réaction soit plus rapide résulte de l'accroissement de force motrice de 300 mV procuré par la perméthylation du Cp, en accord avec la loi de

Marcus énoncée ci-dessus pour un transfert d'électron par sphère externe. La perméthylation des sandwichs bloquant l'interaction de substrats ou de solvants avec le métal central devrait faire des complexes sandwichs perméthylés, tels que le décéméthylferrocène, de bons systèmes de référence pour la mesure des potentiels rédox électrochimiques (le ferrocène est une mauvaise référence car le cation ferricinium interagit, par le fer, considérablement avec les solvants).

Les réactions de transferts d'électrons stoechiométriques peuvent également conduire à la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires aux propriétés physiques originales. On sait déjà que le décéméthylferrocène réduit le tétracyanoéthylène ce qui a donné le premier ferroaimant moléculaire. Le trianion du C_{60} est également particulièrement notable du fait de ses propriétés supraconductrices avec des contre-cations alcalins à basse température. Les complexes du Fe^I sont les seules molécules permettant de réduire C_{60} jusqu'au trianion. La titration de C_{60} par le $Fe(I)$ permet d'obtenir, suivant la stoechiométrie, un mono-, di- ou trianion de C_{60} . Les trois matériaux moléculaires ont effectivement été synthétisés, mais même le trianion présente seulement des propriétés paramagnétiques dues au fait que le réseau est gouverné par le gros contre-cation sandwich du $Fe(II)$ (schéma 3).

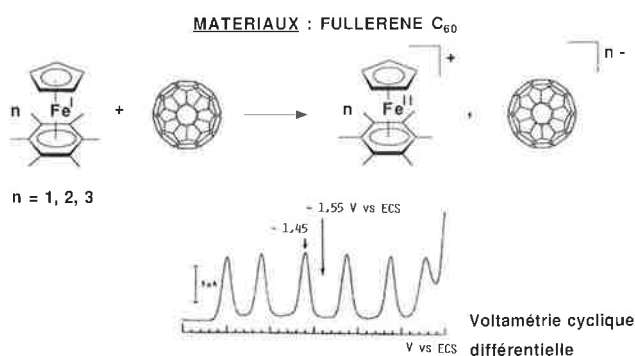


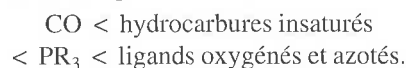
Schéma 3 - Réduction de C_{60} par Fe^I . La voltamétrie cyclique différentielle (L. Etchegoyen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3978) montre les potentiels de réduction de C_{60} .

Réactions électrocatalytiques (catalyse par transfert d'électron ou d'atome en chaîne)

Les premières réactions en chaîne sont apparues dans les années 1920 en chimie organique, alors que la rationalisation des réactions par transferts d'électrons en chaîne est intervenue au début des années 1950 quand Henry Taube a utilisé les radioisotopes pour déterminer les mécanismes réactionnels [10]. En électrochimie organométallique, Feldberg a le premier, en 1971, établi les lois cinétiques et leurs modélisations permettant de rationaliser les catalyses par transfert d'électron en chaîne. La contribution de Savéant et de son groupe dans ce domaine a été extrêmement importante car elle a notamment permis de rationaliser les réactions de catalyse par transfert d'électron en chaîne dans la substitution nucléophile aromatique [11] découverte par Bunnett. En chimie organométallique, Osborn et son équipe à Harvard ont démontré dès 1972 le mécanisme par transfert d'atomes en chaîne lors de l'addition oxydante d'halogénures organiques sur les complexes plan-carrés de $Ir(I)$ [12]. De nombreuses réactions par transfert d'électron en chaîne ont été découvertes dans les années 1970 (Rieke et al. : isomérisation de

complexes métaux-carbènes) et particulièrement dans les années 1980 (nombreux systèmes de Kochi) [13-15].

Il est possible de réfléchir à une analyse rationnelle de la mise en oeuvre d'une réaction électrocatalytique initiée par un système réservoir d'électrons [16]. Le principal problème consiste à déterminer si l'initiation de la réaction doit être réalisée par oxydation ou par réduction. La réaction doit globalement être thermodynamiquement favorable ($\Delta G^0 < 0$) mais, de plus, il est souhaitable d'étendre cette contrainte à chacune des deux réactions intervenant dans le cycle catalytique (l'étape chimique et l'étape rédox) afin de limiter les réactions parasites. On a, en général, très peu d'informations sur l'étape chimique qui intervient au niveau d'espèces radicalaires très réactives. Par contre, il est très facile de noter si l'étape rédox est thermodynamiquement favorable ou défavorable. Il suffit pour cela de connaître les potentiels rédox des composés de départ et d'arrivée. En l'absence de cette information, il est aussi possible de se faire une idée de la réponse en examinant les changements intervenus entre les composés de départ et d'arrivée. Par exemple, pour les réactions de substitution de ligands, qui sont très courantes, il suffit de comparer l'effet donneur global sur le métal des ligands sortant et entrant. L'effet donneur est dans l'ordre inverse du pouvoir accepteur π des ligands :



En général, l'ordre des orbitales moléculaires est sensiblement le même dans les produits de départ et d'arrivée, mais le composé le plus riche en électrons possède le jeu d'orbitales de plus haute énergie. On voit donc facilement que, si le composé d'arrivée est plus riche en électrons que le composé de départ, une réaction rédox thermodynamiquement favorable du cycle de propagation sera initiée par réduction. Par contre, si le composé d'arrivée est plus pauvre en électrons que celui de départ, une réaction rédox favorable du cycle de propagation sera initiée par oxydation (schéma 4).

COMMENT INITIER UNE REACTION DE TRANSFERT D'ELECTRON ELECTROCATALYTIQUE $A \rightarrow B$

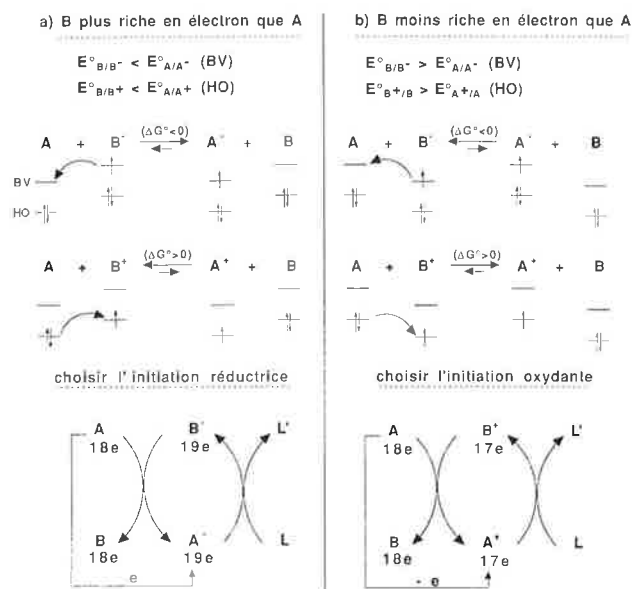


Schéma 4 - Réaction électrocatalytique (transfert d'électron en chaîne). Détermination du choix de l'initiation : oxydation ou réduction. BV : orbitale la plus basse vacante ; HO : orbitale la plus haute occupée.

Par exemple, la réaction de complexes hétérobinucléaires fulvalènes carbonylés avec les phosphines ou les phosphites conduit, après rupture de la liaison métal-métal et remplacement d'un CO par deux phosphines ou phosphites sur l'un des métaux, à des complexes zwitterioniques pouvant présenter un intérêt en optique non linéaire. Les réactions thermiques se font difficilement et, le plus souvent, avec perte d'un métal. Par contre, les réactions électrocatalytiques initiées par les réservoirs d'électrons du Fe(I) se font à température ambiante avec de très bons rendements. Le remplacement d'un CO par deux ligands PR_3 conduit à des composés d'arrivée plus riches en électrons que les composés de départ. Suivant la règle ci-dessus, il convient donc d'effectuer l'initiation à l'aide d'un réducteur. Celui-ci doit avoir un potentiel rédox du même ordre que celui du composé de départ ou plus négatif. Un initiateur ayant un potentiel rédox légèrement moins négatif que celui du composé de départ peut aussi convenir dans la mesure où une réaction d'initiation légèrement endergonique est compensée par le déplacement de la réaction irréversible vers les produits d'arrivée. Cependant, l'endergonicité ne doit pas être trop grande : un réducteur moyennement puissant tel que le cobaltocène ($E^0 = -0.89$ V/ECS) n'est en général pas efficace, n'étant pas assez réducteur. Il arrive même que le complexe $[FeCp(C_6Me_6)]$ ne soit pas un réducteur suffisamment puissant pour l'initiation, auquel cas, le complexe plus riche en électron $[Fe(C_5Me_5)(C_6Me_6)]$ est efficace (schéma 5 [17] remplacement de CO par une deuxième ligand PMe_3 dans le complexe RuW).

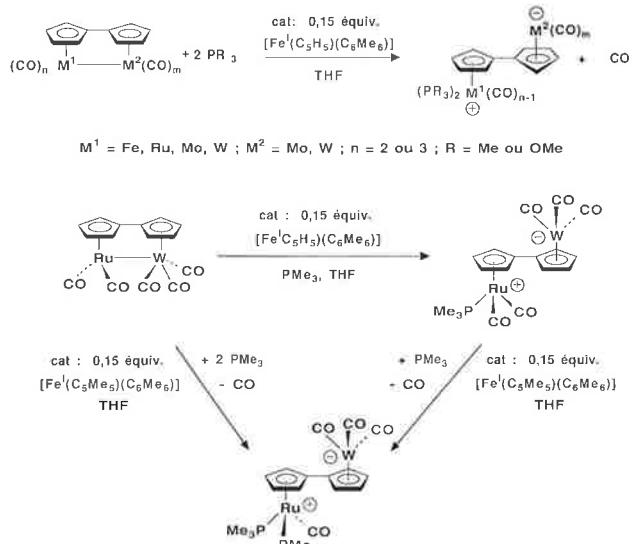


Schéma 5 - Réaction électrocatalytique. Le schéma du bas montre l'influence cruciale du pouvoir réducteur de l'initiateur.

Les réactions d'échange de ligands sont élémentaires mais elles peuvent également être utilisées pour la génération d'entités catalytiquement actives à partir de pré-catalyseurs. Le processus consiste donc à coupler un échange de ligands électrocatalytique avec une catalyse classique. Un exemple de couplage a été réalisé pour la polymérisation des alcynes termi-

naux. Les complexes de W(0) sont connus depuis les travaux de Katz pour polymériser les alcynes suivant le mécanisme de métallacyclobutadiène analogue à celui antérieurement proposé par Chauvin pour la métathèse des oléfines. Cependant, les réactions ont lieu à haute température ou nécessitent des durées de l'ordre de plusieurs jours. La seule raison de cette barrière cinétique est la stabilité des complexes hexacoordinés de W(0) à 18 électrons. Cette barrière cinétique est levée par un processus électrocatalytique dans la mesure où les espèces à 17 et 19 électrons peuvent échanger un ligand à des vitesses de l'ordre du milliard de fois plus grande que leurs homologues isostructuraux à 18 électrons. Le complexe $[W(CO)_3(CH_3CN)_3]$ correspond à ce critère. Pour le faire réagir comme catalyseur avec les alcynes, il est nécessaire d'amener deux molécules d'alcynes dans la sphère de coordination du tungstène, en remplacement de deux molécules d'acétonitrile. Suivant la règle précédente, la substitution de ligands peut être rendue électrocatalytique par initiation oxydante car le ligand entrant est moins donneur globalement que le ligand sortant. Effectivement, si l'on utilise une quantité catalytique de ferricinium par rapport à $[W(CO)_3(CH_3CN)_3]$, la réaction est quasiment instantanée et donne de bons rendements en polyacétylènes (schéma 6) [18]. L'utilisation de plus basses températures de réactions permet un gain sensible de sélectivité par rapport au procédé non électrocatalytique.

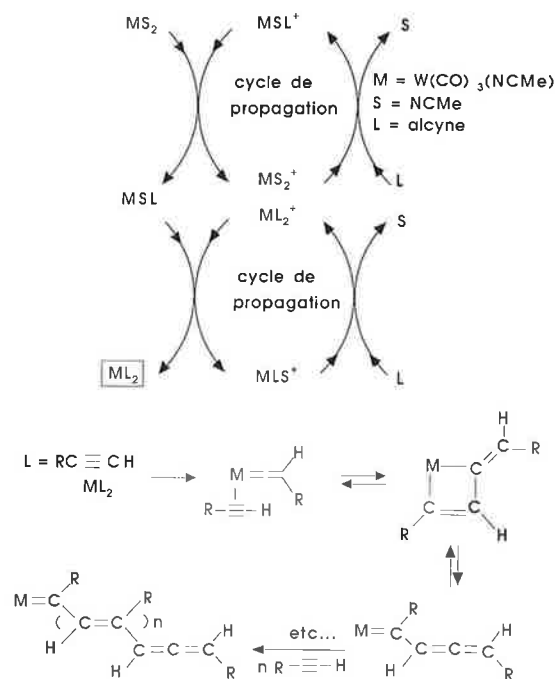
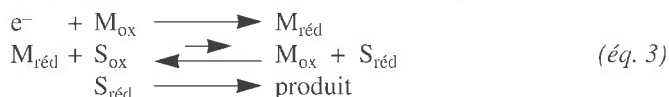


Schéma 6 - Couplage de l'électrocatalyse avec la polymérisation des alcynes terminaux.

Catalyse rédox

La catalyse rédox utilise un médiateur ou un catalyseur rédox pour catalyser, par exemple, une réduction cathodique ou une oxydation anodique. Si un substrat n'est pas électroactif dans les conditions d'électrode et de solvant utilisés, le médiateur ou catalyseur permet d'abaisser la surtension électrochimique de façon à rendre la réaction rédox possible. On

choisit un médiateur ou catalyseur ayant un potentiel rédox inférieur au potentiel du substrat. Ceci permet de l'utiliser dans la zone électroactive du solvant, l'équilibre rédox, *a priori* défavorable sur la base des potentiels rédox, est cependant favorisé par l'irréversibilité de la réaction chimique du substrat S suivant le transfert d'électron (équation 3).



On choisit le catalyseur rédox de telle façon que ses deux formes réd et ox aient des structures quasiment identiques, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de changement structural important en passant d'une forme à l'autre. La réaction rédox entre l'électrode et le médiateur est donc rapide dans ces conditions. Le transfert d'électron entre le médiateur rédox et le substrat est beaucoup plus favorable qu'entre l'électrode et le substrat car il a lieu en solution homogène dans laquelle l'espace tridimensionnel permet une approche mutuelle idéale. Au contraire, quand le substrat s'approche de l'électrode, celle-ci ne dispose que d'un espace bidimensionnel pour son interaction avec le substrat. Cette difficulté rend le transfert d'électron cinétiquement beaucoup moins favorable (schéma 7).

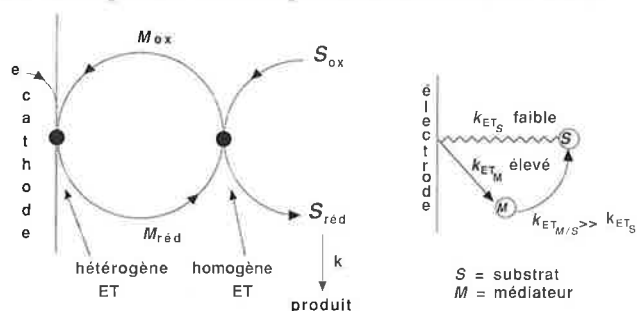


Schéma 7 - Principe de la catalyse redox.

La catalyse rédox a été largement décortiquée par Savéant et son groupe qui l'ont utilisée en particulier pour la détermination des potentiels rédox de systèmes rédox irréversibles et pour la détermination des cinétiques de réactions électrochimiques [11]. La méthode de Nicholson et Shain permet de déterminer facilement la constante de vitesse k de la réaction de la forme activée du catalyseur rédox avec le substrat. Il suffit pour cela de mesurer l'augmentation de la hauteur de la vague du catalyseur rédox en voltamétrie cyclique lorsque l'on y ajoute le substrat (équation 4) [2].

$$I_k/I_d = (kC_A)^{1/2}/0,446a^{1/2} \quad \text{avec : } a = nFv/RT \quad (\text{éq. 4})$$

I_k : intensité de la vague du médiateur en présence du substrat ; I_d : intensité de la vague du médiateur en l'absence du substrat ; C_A : concentration en substrat ; v : vitesse de balayage avec les conditions d'utilisation suivantes : a) $kC_A/a > 1$; b) $C_A/C_{Med} \gg B(kC_A/v)^{1/2}$ avec : $B = (RT/nF)^{1/2}/0,446$

Par exemple, nous avons appliqué ce procédé pour la détermination des cinétiques de catalyse rédox d'électroréduction de NO_3^- et de NO_2^- en NH_3 sur cathode de mercure dans l'eau. Les complexes $[\text{FeCp}(\text{arène})]^{+0}$ sont connus pour catalyser cette réaction. Ils peuvent être fonctionnalisés de diverses façons par des groupements carboxylate, ce qui donne une bibliothèque de catalyseurs solubles dans l'eau et actifs. La force motrice du catalyseur peut être corrélée linéairement

avec le logarithme de la constante de vitesse k définie ci-dessus. Cependant, quand on encombre la sphère de coordination du métal par des gros substituants sur le ligand aromatique comme dans le complexe du tris-tertiobutylbenzène, k diminue de plusieurs ordres de grandeur, ce qui constitue une indication en faveur d'un mécanisme procédant par sphère interne ou, du moins pour lequel le substrat nitrate doit s'approcher de très près du métal lors du transfert d'électron [19a].

La transformation rédox de tout substrat nécessite plusieurs électrons. Il est donc indispensable d'élaborer des catalyseurs rédox capables de transférer plusieurs électrons à la fois au substrat. Les systèmes à 19 électrons peuvent transférer un seul électron, ce qui conduit à des constantes de vitesse relativement réduites concrétisant une efficacité modeste. Par contre, un arbre moléculaire disposant au bout de chaque branche d'un catalyseur rédox permet de transférer un nombre important d'électrons simultanément à courte distance pourvu que le substrat vienne au contact de l'arbre. Cette proximité est démontrée dans le cas des systèmes monométalliques ci-dessus, ce qui autorise à penser que les arbres correspondants devraient s'avérer des catalyseurs rédox plus efficaces que les complexes monométalliques (schéma 8) [19a].

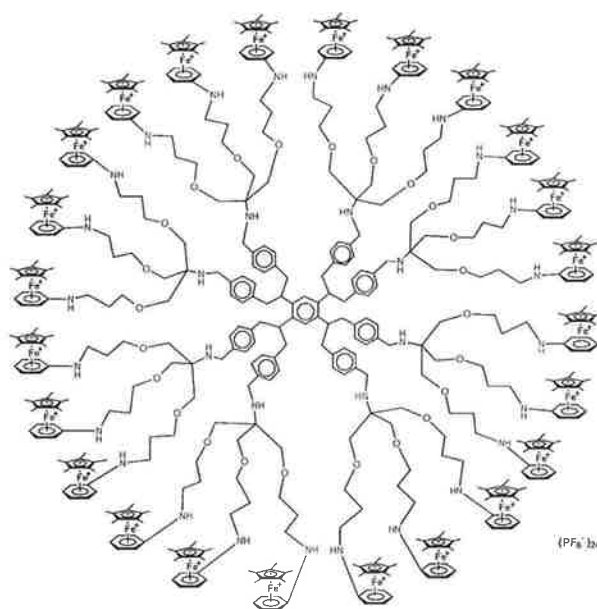


Schéma 8 - Dendrimères contenant 24 centres redox réversibles utiles pour la catalyse redox polyélectronique et la reconnaissance de petits anions inorganiques.

Arbres polyrédox et reconnaissance moléculaire

Les arbres moléculaires comportant à leur extrémité des centres rédox métallo-céniques réversibles de type ferrocénique, cobaltocénique ou $[\text{CpFe}(\text{arène})]$ peuvent servir aussi en tant que sonde rédox pour la reconnaissance moléculaire. En particulier, la reconnaissance de petits anions inorganiques peut être réalisée grâce à différentes générations et topologies de tels arbres. Deux méthodes s'avèrent particulièrement efficaces pour cette reconnaissance : d'une part la variation de potentiel rédox dépendant de l'interaction avec l'anion, et d'autre part la variation du déplacement chimique de certains protons des

branches observée par RMN ^1H . La reconnaissance ainsi réalisée par ces arbres est efficace et sélective (schéma 8) [19b].

Conclusion

Les réactions de transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs permettent de conduire à des processus d'activation moléculaire puissants dans lesquels les effets de sels jouent un rôle considérable. Elles permettent également d'accéder à de nouveaux matériaux moléculaires tels que ceux indiqués ici avec le C_{60} . La disponibilité d'une bibliothèque de composés réservoirs d'électrons de potentiels variés permet une ingénierie moléculaire pour l'élaboration de systèmes catalytiques (de type électrocatalytique ou de catalyse rédox) dans lesquels plusieurs types de catalyse peuvent éventuellement être couplés. Ces réactions de transferts d'électrons sont également impliquées en électronique moléculaire dans de grands ensembles organisés plus complexes tels que les arbres moléculaires polymétalliques. Ces derniers pourront servir de zéolites moléculaires et supra-moléculaires et de nouveaux milieux réactionnels pour la reconnaissance, le transport, la réactivité et la catalyse.

Remerciements

Les exemples décrits ici ont été mis en lumière grâce à la collaboration des étudiants, collaborateurs et collègues cités dans les références que je remercie chaleureusement. Les aides financières de l'Institut Universitaire de France, du CNRS, de l'Université Bordeaux I, de la Région Aquitaine, de la fondation Humboldt, de Rhône-Poulenc, de la NSF et de l'OTAN ont permis ces réalisations.

Références

- [1] Ouvrage pour la préparation de l'agrégation : Sarrazin J., Verdaguer M., *L'oxydoréduction* Ellipse, Paris, **1991**.
- [2] Ouvrage de support du cours de DEA développant les principes de base succinctement énoncés dans cet article : Astruc D., *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, **1995**.
- [3] Astruc D., *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, p. 377 ; *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, p. 1189 et dans la réf. 4, p. 305.
- [4] *Mechanisms and Processes in Molecular Chemistry*, (Astruc D. ed.), Gauthier-Villars, Paris, *New J. Chem.*, **1992**, *16*.
- [5] Hamon J.-R., Astruc D., Michaud P. J., *Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 758.
- [6] Astruc D., Hamon J.-R., Román E., Michaud P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 7502.
- [7] Hamon J.-R., Astruc D. J., *Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 5951-5953.
- [8] Loupy A., Tchoubar B., Astruc D., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, p. 1141 ; Loupy A., Tchoubar B., *Effets de sels en chimie organique et organométallique*, Dunod, Paris, **1988**.
- [9] a) Ruiz J., Lacoste M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 5471 ; b) Delville-Desbois M.-H., Lacoste M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 8310 ; c) Delville M.-H., Mross S., Astruc D., Linares J., Varret F., Rabaâ H., Le Beuze A., Saillard J.-Y., Culp R.D., Atwood D.A., Cowley A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4133.
- [10] Taube H., *Electron-Transfer of Complex Ions in Solution*, Academic, New York, **1970**.
- [11] Savéant J.-M., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, p. 323 et **1993**, *26*, p. 455.
- [12] Osborn J.A. dans *Organotransition-Metal Chemistry* (Ishii Y., Tsutsui M. eds), Plenum, New York, **1978**, p. 69.
- [13] Kochi J.K., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *302*, p. 389.
- [14] Amatore C. dans *J. Organomet. Chem. Library*, (Trogler W.C. ed), Elsevier, New York, **1990**, *22*, p. 1.
- [15] Chanon M., *Acc. Chem. Res.*, **1987**, *20*, p. 214.
- [16] Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 43.
- [17] Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 36.
- [18] Brown D.S., Delville M.-H., Boese R., Vollhardt K.P.C., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, p. 661 ; *Organometallics* **1996**, *15*, p. 2360.
- [19] a) Rigaud S., thèse de l'Université Bordeaux I, en cours ; b) Valério C., thèse de l'Université Bordeaux I, septembre 1996.

Les clusters en chimie

Pierre Braunstein* directeur de recherche CNRS

Clusters in Chemistry

The combined efforts of theoreticians and experimentalists have led to a much better understanding of the factors which govern the structure of molecular clusters and large structural families have been identified. However, numerous exceptions remain among small and high nuclearity clusters which represent an interesting challenge for both experimentalists and theoreticians. A better understanding of the molecular structures and of the three dimensional packing allows specific modifications and a fine-tuning of their chemical and physical properties. A major research effort is still necessary to exploit the considerable potential of cluster complexes in molecular chemistry as well as at the interfaces with surface sciences and heterogeneous catalysis, solid-state chemistry and physics, and biology. This review is meant to provide the non-specialist with a current view of this rapidly expanding field of multidisciplinary research.

Structures moléculaires, boranes, métaux de transition, analogie isolobale, catalyse.

Molecular structures, boranes, transition metals, isolobal analogy, catalysis.

Introduction

Dans la chimie d'Alfred Werner (1866-1919), qui est celle des complexes de coordination, les interactions entre centre métallique et coordinats (ou ligands) gouvernent la description structurale alors que la réactivité de ces molécules est dominée par la configuration électronique de l'ion métallique. C'est avec l'utilisation de la diffraction des rayons X et la détermination de la structure de $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ (C. Brosset, 1935), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Powell et Ewens, 1939), $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (L.F. Dahl et coll. 1957)... que les chimistes prennent conscience de l'existence d'un type de liaison chimique jusque là ignoré : la liaison métal-métal. Il est intéressant de se souvenir des propositions structurales qui étaient faites auparavant par des scientifiques du calibre de Sidgwick pour des molécules telles que $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ou $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$: les atomes métalliques étaient reliés par des ligands pontants carbonyles linéaires M-C≡O-M et non pas par des liaisons métal-métal directes (figure 1) [1].

* Laboratoire de chimie de coordination, URA 0416 du CNRS, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tel. + Fax : 03.88.41.60.30. E.mail : braunst@chimie.u-strasbg.fr

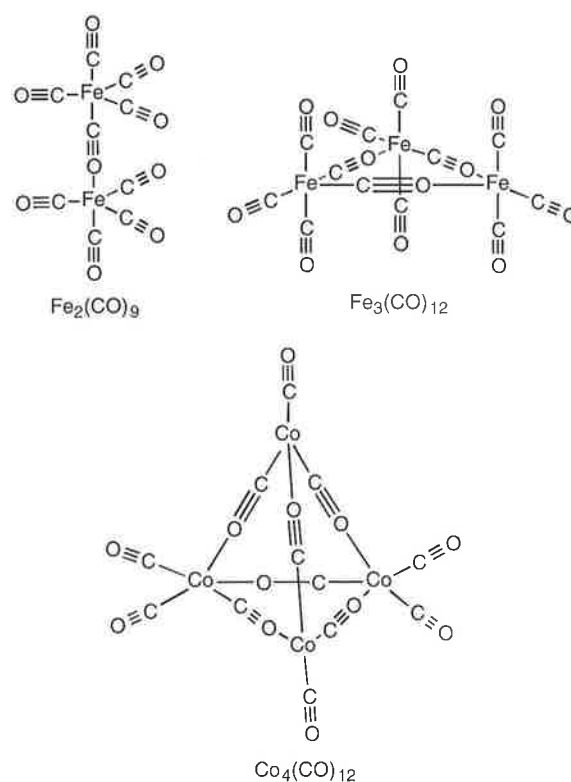


Figure 1 - Propositions structurales avant la reconnaissance de la liaison métal-métal.

Mais les molécules contenant des liaisons métal-métal resteraient-elles des curiosités de laboratoire ou au contraire verrait-on émerger puis se développer un nouveau domaine de la chimie moderne ? La production scientifique des 35 dernières années apporte une réponse claire à cette question [2] ! Le présent article tentera de présenter au non spécialiste un panorama, évidemment superficiel et incomplet de ce domaine de plus en plus riche et pluridisciplinaire de la chimie. Le point de vue est celui d'un chimiste moléculaire, ce qui expliquera, à défaut de le justifier, le choix de certains exemples et les omissions coupables.

Les complexes dinucléaires contenant une liaison métal-métal entre métaux identiques (complexes homométalliques) ou différents (complexes hétérométalliques) sont souvent inclus dans la chimie des clusters car ils nous renseignent utilement sur les approches synthétiques et certaines propriétés (structurales, électroniques, de réactivité). Le terme cluster devrait être réservé, selon Cotton, aux composés dans lesquels au moins trois centres métalliques sont liés directement entre eux, exclusivement ou principalement par des interactions métal-métal. Nous verrons dans la suite des exemples tirés aussi bien de la chimie des éléments de transition que des groupes principaux, afin d'insister sur les similitudes rencontrées. Ainsi, on pourra considérer P_4 comme un cluster tétraédrique du phosphore, ce qui soulignera sa parenté avec les clusters tétraédriques $M_4(CO)_4$ en vertu de la relation isolobale $P \leftrightarrow M(CO)_3$ ($M = Co, Rh, Ir$) [3a].

Le chimiste de synthèse va donc pouvoir associer des ligands - organiques ou inorganiques, atomes ou molécules - à un cœur métallique - de nucléarité et composition variables - afin de créer de nouvelles architectures et d'étudier leurs structures et leurs propriétés.

Classification des clusters

Il est bien entendu utile d'identifier des critères permettant de classer des composés aussi nombreux en familles présentant un certain nombre de points communs. Ceux-ci porteront sur la présence ou non de ligands puis sur le degré d'oxydation des centres métalliques. La grande diversité structurale des clusters est généralement basée sur les polyèdres de Platon, ce qui en explique bien souvent l'esthétique. Le souci légitime de comprendre les relations entre structures et caractéristiques électroniques des clusters et de les relier à leur réactivité explique les efforts considérables qui ont été - et sont toujours - déployés dans le domaine structural. Les performances croissantes des méthodes théoriques permettent une analyse en profondeur des interactions métal-métal et métal-ligand qui ne va pas sans une remise en question régulière des « croyances » passées.

Clusters « nus »

- Il est possible d'engendrer et d'étudier des clusters en phase gazeuse, c'est le cas par exemple des métaux alcalins, du phosphore P_4 ou des clusters de carbone que sont les fullerènes (cf. les Prix Nobel de chimie 1996).
- D'autres clusters doivent être stabilisés à basse température dans une matrice inerte et seront étudiés principalement par des méthodes physiques, c'est le cas de Ag_6 .

- Les éléments de post-transition associés à un alcalin ou alcalino-terreux forment les célèbres phases de Zintl dans lesquelles on identifie par exemple les anions Pb_5^{2-} , Pb_9^{4-} , Sb_7^{3-} , Bi_4^{2-} , Sn_9^{4-} ou des cations comme Bi_9^{2+} . Les anions de Zintl hétérométalliques sont également connus, comme $Pb_2Sb_2^{2-}$, $Tl_2Te_2^{2-}$, $TlSn_8^{3-}$ ou $TlSn_9^{3-}$ dont les structures sont illustrées dans la figure 2.

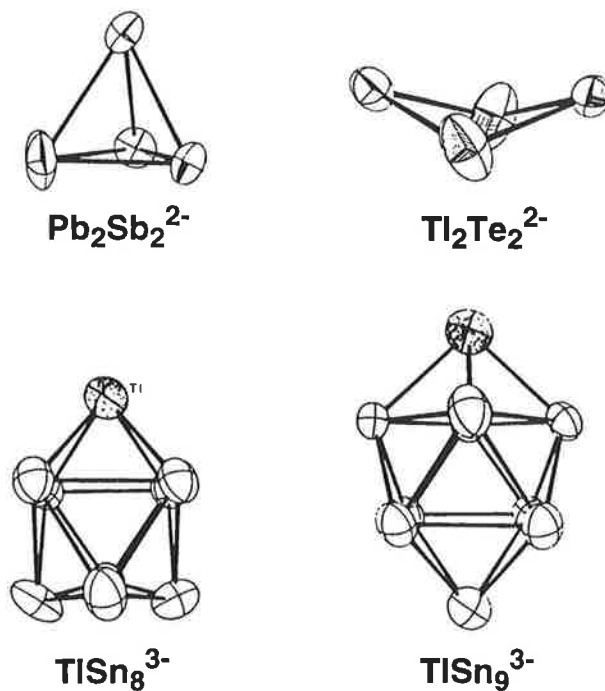


Figure 2 - Structure d'anions de Zintl hétérométalliques.

Dans le cas de systèmes hétérométalliques, il est toujours intéressant d'analyser les similitudes et les différences avec les analogues homométalliques. L'utilisation de règles de comptage électronique permet d'en rationaliser certains aspects (voir plus loin).

Clusters à haut degré d'oxydation

Ces composés sont formés par les éléments de transition de la gauche du Tableau Périodique dans des degrés d'oxydation +II et +III associés à des ligands π -donneurs tels que les halogénures, RO^- , O^{2-} ou S^{2-} . Dans les exemples suivants, on rappellera comment un décompte électronique simple permet de déterminer le nombre de paires électroniques disponibles pour l'établissement de liaisons métal-métal. Nous appellerons $2S$ le nombre d'électrons disponibles pour l'établissement de liaisons métal-métal :

$$[Re_3Cl_{12}]^{3-} \quad 2S = (3 \times 7) - 12 + 3 = 12.$$

La répartition des 6 paires électroniques le long des 3 arêtes du triangle Re_3 conduit donc à un cluster possédant 3 liaisons doubles $Re = Re$.

$$Mo_4Cl_8(PEt_3)_4 \quad 2S = 24 - 8 = 16.$$

Les 8 paires électroniques se répartissent de manière à donner une alternance de liaison simple $Mo - Mo$ et de liaison triple $Mo \equiv Mo$ le long d'un rectangle Mo_4 .



Les 4 paires électroniques forment une liaison métal-métal quadruple dans cette molécule archétype d'une famille de complexes très originaux associée au nom de F. A. Cotton.

Cet ordre de liaison élevé se traduit par une distance Re-Re courte (2,237 Å). La configuration électronique de cette molécule $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*0}$ explique sa structure éclipsée car elle seule permet le recouvrement orbitalaire de symétrie δ , alors que les effets stériques auraient conduit intuitivement à proposer une structure décalée. Elle montre également que aussi bien l'oxydation à 2 électrons de cette molécule (qui dépeuple le niveau δ) que la réduction à 2 électrons (qui peuple le niveau antilient δ^*) conduira à un système à liaison triple $\text{Re}=\text{Re}$. Cet exemple suffira à illustrer dans ce contexte les différences fondamentales entre la chimie du carbone et celle des métaux de transition et qui résultent de la présence des orbitales d .



Les 12 paires électroniques sont associées aux arêtes de l'octaèdre Mo_6 et conduisent à un ordre de liaison $\text{Mo} - \text{Mo} = 1$. On notera que chaque ligand Cl coiffe une face Mo_3 selon un mode de liaison μ_3 .



On ne dispose cette fois plus que de 8 paires électroniques pour les 12 arêtes de l'octaèdre Nb_6 . Il en résulte un ordre de liaison métal-métal formel de 2/3, compatible avec une distance Nb - Nb de 2,80 Å. Tout ceci ne dit évidemment pas que les ligands chlorures forment cette fois des ponts μ_2 sur les arêtes de l'octaèdre Nb_6 .

Si $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{4-}$ possède le même compte électronique que $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, son oxydation à 2 électrons conduit au dianion $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{2-}$ qui est le motif structural des phases de Chevrel-Sergent $\text{M}'[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ ($\text{M}' = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ba}, \text{Cu} \dots$). Leur état électronique fondamental n'est plus diamagnétique et ce sont les faibles interactions entre les clusters paramagnétiques qui sont responsables des propriétés supraconductrices à basse température. Ces interactions inter-clusters, sur lesquelles Hughbanks et Hoffmann se sont penchés sur le plan théorique (figure 3) [3b] nous amènent à la chimie du solide.

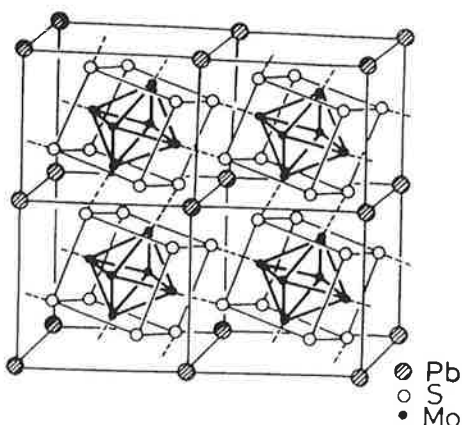


Figure 3 - Chalcogénures de molybdène ternaires et interactions inter-clusters dans les phases de Chevrel-Sergent [3b].

Une « vision moléculaire » des entités constitutives d'un réseau tridimensionnel permet des comparaisons stimulantes et ouvre des pistes de recherche intéressantes. On pensera à cette occasion aux beaux travaux menés actuellement sur des arrangements polymétalliques à pont CN^- et que l'on a baptisés « Bleus de Prusse moléculaires ». Comment extraire une entité cluster d'un solide sous l'action de ligands appropriés ou inversement, comment assembler de manière contrôlée un solide à partir de « briques élémentaires » moléculaires en créant les insaturations de coordination nécessaires, représentent des défis intéressants à l'interface clusters moléculaires/chimie du solide (voir plus loin)

Clusters à bas degrés d'oxydation

Ces clusters se rencontrent avec les éléments de transition de la droite du Tableau Périodique, dans des degrés d'oxydation zéro ou négatifs, associés à des ligands π -accepteurs, tels que CO, CNR, NO et PR_3 qui peuvent précisément stabiliser les bas degrés d'oxydation.

Energie des liaisons métal-métal

Le tableau I donne les énergies de liaison métal-métal dans les composés carbonyles. Il en ressort une tendance très marquée au renforcement des liaisons métal-métal lorsqu'on descend dans une colonne du Tableau Périodique.

Tableau I - Energies des liaisons métal-métal dans les métaux carbonyles (kJ mol^{-1})

Métal		Métal		Métal	
Mn	67	Fe	80	Co	92
Tc	-	Ru	117	Rh	112
Re	128	Os	130	Ir	130

Ceci résulte d'un meilleur recouvrement entre orbitales d qui sont plus diffuses que celles des éléments de la première série. C'est l'inverse qui est observé avec les éléments des groupes principaux pour lesquels la tendance à former une liaison élément-élément diminue en descendant dans une colonne. En effet, si l'on prend le Groupe 13 à titre d'exemple, $\text{B}_4(\text{tBu})_4$ est tétraédrique, $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{tBu})_3]_4$ devrait l'être d'après des calculs théoriques et le tétraèdre Al_4Cp^*_4 ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) possède des liaisons Al - Al de 2,769 Å, distance inférieure à celle trouvée dans l'aluminium métallique (2,86 Å) (H. Schnökel *et coll.* 1991) ; les distances s'allongent dans $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (2,688 Å, W. Uhl *et coll.* 1992) et $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (3,00 Å, W. Uhl *et coll.* 1995) alors que dans $(\text{InCp})_n$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) (E.O. Fischer, 1957) et $(\text{TlCp}^*)_n$ (H. Werner *et coll.* 1986), les interactions élément-élément ont disparu, faisant place à une structure polymérique en zig-zag, avec alternance de cycles à 5 pentahapto et de cations.

Cette différence essentielle entre éléments principaux et éléments de transition concernant la tendance à former une liaison élément-élément explique leur non prise en compte originelle dans les clusters (figure 1) et un certain scepticisme des débuts. Les travaux de R. S. Nyholm ont beaucoup fait pour la renaissance de la chimie inorganique et pour l'affirmation de l'existence et du rôle des liaisons métal-métal en chimie [4].

Distances et ordres de liaison

A la grande différence des composés de la chimie organique, la longueur des distances métal-métal dans les clusters moléculaires peut varier considérablement d'une molécule à l'autre, même dans des cas où l'ordre de liaison formel reste constant. Ainsi, des distances Mo-Mo correspondant à une liaison simple se rencontrent dans la zone $2.524 < d < 3.235 \text{ \AA}$. Ceci ressort également du *tableau II*.

Tableau II - Distances métal-métal et ordres de liaisons

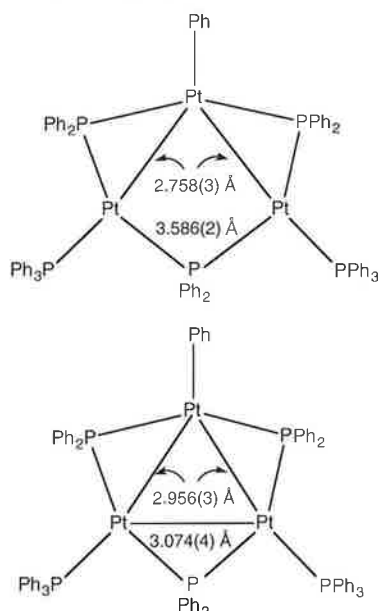
Complexe	Ordre de liaison M-M formel	Distance métal-métal (Å)
[CrCp(μ -SR)(NO) ₂] ₂	1,0	2,95
[FeCp(μ -SR)(CO) ₂] ₂	0,0	3,39
[CoCp(μ -PR ₂) ₂] ₂	1,0	2,56
[FeCp(μ -PR ₂) ₂] ₂	0,0	3,36

Tableau III - Influence du ligand pontant sur la distance métal-métal

Complexe	Ordre de liaison M-M formel	Distance métal-métal (Å)
[Fe(μ -SR)(NO) ₂] ₂	1,0	2,72
[Fe(μ -I)(NO) ₂] ₂	1,0	3,05

Lorsque l'on examine le *tableau III*, on mesure la prudence avec laquelle effectuer des comparaisons : des ligands pontants différents peuvent conduire à des liaisons métal-métal de longueur très variable bien que les molécules comparées soient isoélectroniques !

La petite variation d'énergie souvent suffisante pour induire de profondes modifications structurales est particulièrement bien illustrée par le cluster Pt₃Ph(μ -PPh₂)₃(PPh₃)₂. Selon le solvant de cristallisation utilisé, plusieurs isomères ont pu être isolés et caractérisés par diffraction des rayons X. Les deux isomères de la *figure 4* se différencient nettement par les distances platine-platine [5a].

Figure 4 - Isomères « ouvert » et « fermé » du cluster Pt₃Ph(μ -PPh₂)₃(PPh₃)₂ [5a].

Dans l'isomère à triangle isocèle « ouvert », les distances Pt-Pt sont de 2,758(3) Å et 3,586(2) Å alors que dans l'isomère « fermé », elles sont passées respectivement à 2,956(3) Å et 3,074(4) Å. On peut dire que les 4 électrons disponibles pour former les liaisons métal-métal sont soit localisés sur 2 liaisons Pt-Pt (isomère « ouvert »), soit délocalisés sur 3 centres dans un système 3c-4e. Chaque isomère peut être réversiblement transformé en l'autre dans des conditions très douces : il suffit pour cela de changer le solvant de cristallisation ! Ce phénomène dont l'ampleur est ici tout à fait exceptionnelle puisqu'une distance métal-métal varie de plus de 0,5 Å, n'est dû qu'aux effets d'empilement : les molécules de CH₂Cl₂ qui cristallisent dans la maille de l'isomère fermé n'interagissent pas directement avec le cluster mais en modifient l'empilement. La différence d'énergie entre ces deux systèmes est donc minime, les conséquences ne le sont pas ! Ceci doit également nous rendre prudents sur le sens à donner à la discussion d'une longueur de liaison particulière au sein d'une molécule complexe.

Un autre exemple porte sur l'effet stérique d'un ligand phosphine sur la structure d'un cluster : les clusters de formule Pt₂Mo₂Cp₂(CO)₆(PR₃)₂ ont soit une structure plane de losange à 5 liaisons métal-métal, soit une structure de tétraèdre à 6 liaisons métal-métal. Ceci n'est, a priori, pas compatible avec le fait que le nombre d'électrons du cluster (58e) reste constant [5b]. C'est l'angle de cône de la phosphine qui, en augmentant, fait passer la structure de plane à tétraédrique. Dans certains cas, un équilibre pourra même être observé en solution entre les deux formes.

Rappelons enfin que des complexes hétérométalliques en chaîne peuvent exister sous la forme d'isomères de position, la difficulté synthétique sera d'obtenir sélectivement un isomère donné. Pour ce faire, des stratégies de synthèse différentes devront parfois être mises en oeuvre [5c].

Limites à la règle des 18 électrons

Dans les clusters triangulaires M₃(CO)₁₂ (Fe, Ru, Os), chaque liaison M - M résulte de la mise en commun de deux électrons et chaque centre métallique est entouré de 18 électrons, règle équivalente en série des métaux de transition à celle de l'octet. Le nombre total d'électrons de valence de cette molécule est 48 (8 x 3 + 12 x 2). La règle des 18 électrons est également respectée en série M₄(CO)₁₂ (M = Co, Rh, Ir) où chaque arête du tétraèdre M₄ correspond à une liaison 2c-2e. Cette molécule possède 60 électrons de valence (9 x 4 + 12 x 2). Mais certains métaux préfèrent un environnement à 16e (ex. Pd, Pt) voire 14e (ex. Au) en raison des niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières. C'est la raison pour laquelle le cluster triangulaire Pt₃(μ -CO)₃(PR₃)₃ est stable bien que ne possédant que 42 électrons : les 3 liaisons Pt - Pt sont établies entre centres à 16e.

La situation est différente pour le cluster octaédrique Rh₆(CO)₁₆ qui possède 86 électrons (9 x 6 + 2 x 16). L'application de la règle des 18e conduirait à un compte de 84 électrons. On touche ici la limite d'un décompte électronique localisé dans lequel toutes les arêtes du polyèdre décrivant le cœur métallique du cluster correspondraient à des liaisons 2c-2e. C'est Wade qui a permis de contourner cette difficulté en proposant des règles de comptage électronique s'appuyant sur la chimie des boranes.

Il n'est pas question ici de traiter des règles maintenant bien connues de Wade, étendues par Mingos, que le lecteur trouvera facilement dans la littérature [2n,0]. Nous rappellerons seulement qu'elles s'appuient sur l'analogie isolobale entre les fragments BH et Ru(CO)₃ qui possèdent tous deux 3 orbitales frontières σ et π occupées par 2 électrons (figure 5).

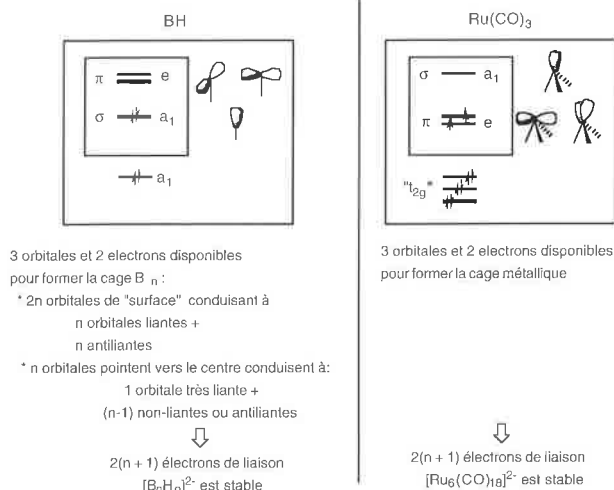


Figure 5 - Conséquences de la relation isolobale entre les fragments BH et Ru(CO)₃.

Le mérite considérable de ces règles est de permettre la classification des structures des clusters en grandes familles, *closo* si tous les sommets du polyèdre de base sont occupés, *nido* si un sommet du polyèdre est vacant, *arachno* si deux sommets sont vacants...

Les tableaux IV-VI rappellent un certain nombre d'exemples dans chaque catégorie. Y figurent également certains composés carboranes ainsi que des clusters « nus » correspondant à la même structure de polyèdre. On retrouvera ainsi sur la première ligne du tableau IV les composés [B₅H₅]²⁻, B₃C₂H₅ et Pb₅²⁻, tous trois à 22e et [Os₅(CO)₁₅]²⁻ qui possède 72e. (La différence de 50 électrons provient évidemment des 5 x 10 électrons propres aux métaux de transition). On notera en passant que la structure de H₂Os₆(CO)₁₈ dont les 86 électrons laissaient présager qu'elle fût octaédrique est en fait celle d'une pyramide à base carrée monocoiffée, compatible avec les règles de Wade-Mingos. Il est donc possible de coiffer une face du polyèdre *nido* avant de compléter ceux de la structure *closo* correspondante.

Tableau IV - Clusters de structure *closo*.

Boranes [B _n H _n] ²⁻ (et carboranes) BH ⁺ ↔ CH	Clusters nus	Clusters de métaux de transition 12n + 2(n + 1) électrons
[B ₅ H ₅] ²⁻ (B ₃ C ₂ H ₅) (22 e)	Pb ₅ ²⁻	[Os ₅ (CO) ₁₅] ²⁻ (72 e)
[B ₆ H ₆] ²⁻ (B ₄ C ₂ H ₆) (26 e)		[Rh ₆ (CO) ₁₈] (86 e) mais [H ₂ Os ₆ (CO) ₁₈] (86 e)
[B ₈ H ₈] ²⁻ (B ₆ C ₂ H ₆) (34 e)		[H ₈ Cu ₈ (dppp) ₄] (112 e au lieu de 114 e)
[B ₁₀ H ₁₀] ²⁻ (B ₈ C ₂ H ₁₀) (42 e) (antiprisme à base carrée bicoiffé)		[Rh ₁₀ Si(CO) ₂₂] ²⁻ (142 e)
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ (B ₁₀ C ₂ H ₁₂) (50 e)		[Rh ₁₂ Sb(CO) ₂₇] ³⁻ (170 e) [Ni ₁₀ As ₂ (CO) ₁₈ Mo ₂] ²⁻ (170 e)

Tableau V - Clusters de structure *nido*.

Boranes [B _n H _{n+4}] (et carboranes) BH ⁺ ↔ CH	Clusters de métaux de transition 12(n - 1) + 2(n + 1) électrons
[B ₅ H ₉] ([B ₃ C ₂ H ₅] ²⁻) (24 e)	[Fe ₅ C(CO) ₁₅] (74 e)
[B ₆ H ₁₀] (B ₅ CH ₉) (28 e)	[Ni ₉ C(CO) ₁₇] ²⁻ (130 e) (antiprisme à base carrée coiffé) aussi [Ge ₉] ⁴⁺ , [Sn ₉] ⁴⁺
[B ₁₀ H ₁₄] (B ₈ C ₂ H ₁₂) (44 e) (octaédrique)	
[B ₁₁ H ₁₅] ([B ₉ C ₂ H ₁₁] ²⁻) (48 e) (ligand carbyllyl)	

Tableau VI - Clusters de structure *arachno*.

Boranes [B _n H _{n+6}] (et carboranes) BH ⁺ ↔ CH	Clusters de métaux de transition 12(n - 2) + 2(n + 1) électrons
[B ₃ H ₉] (18 e)	[Os ₃ (CO) ₁₂] (48 e)
[B ₄ H ₁₀] (22 e)	[Os ₄ N(CO) ₁₂] ⁻ (62 e) mais [Pt ₂ Co ₂ (CO) ₈ L ₂] (58 e)
[B ₅ H ₁₁] ([B ₃ C ₂ H ₇] ²⁻) (26 e)	[Fe ₄ (μ ₄ -PPh) ₂ (CO) ₁₁] (62 e) aussi Bi ₄ ²⁺ , Sb ₄ ²⁺
[B ₅ H ₁₁] ([B ₃ C ₂ H ₇] ²⁻) (26 e)	[Os ₅ (μ ₅ -C)(CO) ₁₅] ⁻ (76 e)
[B ₉ H ₁₃] (B ₇ C ₂ H ₁₃) (42 e) (octaédrique)	[Ni ₈ C(CO) ₁₆] ²⁻ (118 e) but [Rh ₈ C(CO) ₁₉] (only 114 e) (antiprisme à base carrée) aussi [Bi ₈] ²⁺
[B ₁₀ H ₁₄] ²⁻ ([B ₈ C ₂ H ₁₀] ⁴⁺) (46 e)	

Certaines exceptions sont relevées pour ne pas donner l'impression trop optimiste au lecteur que tous les clusters rentreraient dans ces catégories sans difficultés ! Des approches ont été développées par Mingos, Teo... pour traiter les nombreuses exceptions et continuent à l'être sur la base de travaux théoriques et d'analyses topologiques afin de rendre compte du plus grand nombre possible de structures. Le foisonnement de la synthèse chimique et les facilités croissantes de détermination structurale ont très certainement stimulé les esprits !

Si la structure de [Os₄N(CO)₁₂]⁻ est celle d'un papillon (2 sommets adjacents sont vacants dans l'octaèdre de base) (tableau VI), celle de Fe₄(μ₄-PPh)₂(CO)₁₁ est rectangulaire (2 sommets opposés de l'octaèdre sont vacants). La possibilité de structures isomères respectant les règles de Wade-Mingos est clairement établie.

Même les structures des clusters de plus haute nucléarité tels que les remarquables [Os₂₀(CO)₄₀]²⁻, tétraèdre de fréquence 3 (v₃) (figure 6) [6a], [Ni₃₈Pt₆(CO)₄₈H]⁵⁻, dont l'octaèdre Pt₆ forme le cœur de l'octaèdre v₃ formé par les atomes de Ni [6b],

ou $[\text{Pd}_{33}\text{Ni}_9(\text{CO})_{41}(\text{PPh}_3)_6]^{4-}$ [6c] peuvent être décrites par les règles en vigueur. La diversité des géométries rencontrées peut être associée à des symétries particulièrement intéressantes, comme la symétrie d'ordre 5 des clusters $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ et $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]^{m+}$.

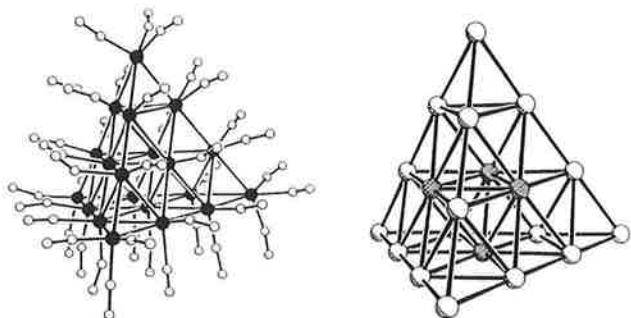


Figure 6 - Structure tétraédrique de fréquence 3 du cluster $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$ [6a].

On se demandera peut-être pourquoi tant d'efforts furent et sont encore déployés pour découvrir de nouveaux motifs structuraux, en comprendre les causes et développer des approches théoriques permettant de les rationaliser. C'est sans doute l'attrait d'un domaine jeune de la chimie dans lequel apparaissent des arrangements d'atomes surprenants que le scientifique cherchera à comprendre. Pourront aussi s'établir progressivement des relations entre structures/propriétés électroniques/réactivité qui sont au cœur même de la chimie. Ainsi par exemple, il sera possible d'« exposer » progressivement l'atome interstitiel d'un cluster *closo* en passant progressivement à une structure *nido* puis *arachno* (figure 7) [2c].

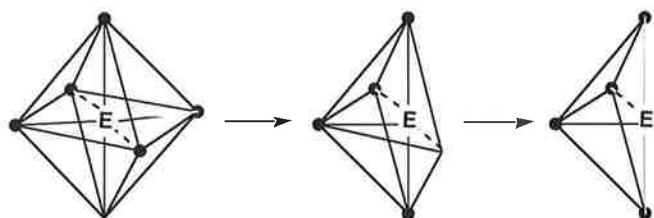
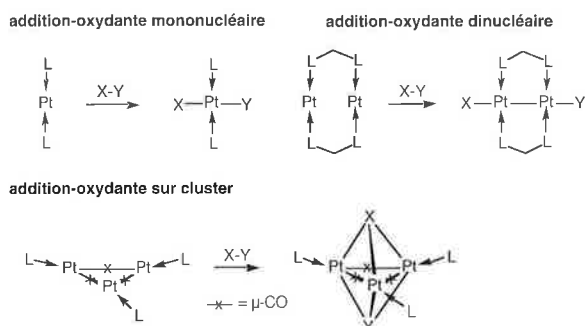


Figure 7 - Exposition progressive d'un atome interstitiel E en passant d'une structure *closo* à *nido* puis *arachno* [2c].

Les liens entre cette chimie et l'étude des surfaces métalliques, des solides et de la catalyse hétérogène est évident.

Une meilleure connaissance de la réactivité des clusters permet la généralisation de concepts classiques de la chimie mononucléaire. Il en est ainsi de l'addition oxydante qui peut se faire sur un ou deux centres, sur un cluster ou sur deux clusters (figure 8) [7].



addition-oxydante sur deux clusters

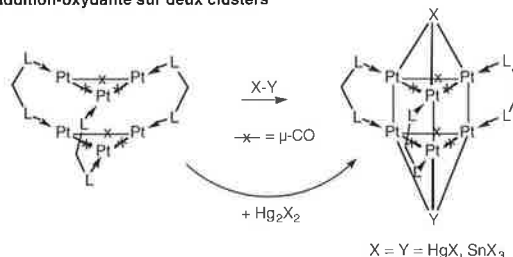


Figure 8 - Addition oxydante sur un ou plusieurs centres métalliques [7].

Réactivité

L'idée que plusieurs centres métalliques à proximité les uns des autres dans une même molécule peuvent donner lieu à des phénomènes de synergie et de coopérativité est inhérente à la catalyse hétérogène. Les clusters métalliques pouvant représenter un lien entre la chimie moléculaire et la chimie des surfaces et du solide, il était légitime qu'un certain nombre d'interrogations soient posées. Elles ont conduit à la découverte de modes de liaisons originaux et inattendus pour un grand nombre de ligands, organiques ou inorganiques, dès lors qu'ils interagissent simultanément avec plusieurs atomes métalliques d'un cluster moléculaire [8]. Ceci peut suggérer des situations analogues sur des surfaces métalliques et les études spectroscopiques comparées prendront une importance particulière [9]. Des modifications de longueur de liaison dans un ligand organique résultant d'une coordination multicentre à plusieurs atomes métalliques pourront être étudiées très finement par les techniques disponibles en chimie moléculaire, comme la diffraction des rayons X. Un allongement de la liaison carbone-carbone d'un alcyne ou d'un alcène résultant d'une coordination multicentre ne traduira pas nécessairement une réactivité accrue de la molécule mais fera percevoir l'ampleur de l'activation « structurale » qu'elle a subie.

Effets bimétalliques

L'association de deux métaux différents dans une même molécule peut conférer à l'ensemble des propriétés supérieures à et/ou différentes de celles de ses composants. Combiner synergie et coopérativité va donc représenter un effort majeur en chimie des clusters. Aussi bien en catalyse hétérogène qu'homogène, on sait que certaines réactions chimiques complexes nécessitent des catalyseurs bimétalliques pour être effectuées avec la conversion et la sélectivité maximales. Il peut s'agir de séquences de réactions s'effectuant par étapes sur un type de centre métallique, puis sur l'autre. Ceci a limité jusqu'ici l'impact de la catalyse homogène par clusters bimétalliques puisqu'une fragmentation du cluster en espèces de plus faible nucléarité, voire monométalliques, intervient le plus souvent dans les conditions catalytiques. Néanmoins, il faut souligner que la fragmentation (réversible) d'un cluster en solution peut engendrer des espèces métalliques coordinativement insaturées que l'on ne saurait produire autrement. Le cluster peut alors être considéré comme un réservoir stable de fragments réactifs potentiellement disponibles dans des réactions stoechiométriques ou catalytiques [10].

Clusters mixtes comme précurseurs de catalyseurs hétérogènes

Des résultats concluants et très prometteurs ont été (et sont en ce moment) obtenus par plusieurs laboratoires qui utilisent des clusters mixtes comme précurseurs de particules bimétalliques pour la catalyse hétérogène. Lorsque ces dernières sont hautement dispersées (diamètres de 10-20 Å) et bimétalliques, ce qui a pu être démontré par diverses méthodes analytiques, elles sont susceptibles de conduire à des propriétés (conversion, sélectivité) supérieures à celles des catalyseurs conventionnels préparés par exemple par co-impregnation de sels de différents métaux [2h]. Naturellement, l'étude comparative devra porter sur des systèmes ayant le même rapport intermétallique et la même charge de métal dispersée sur le même support (ex. alumine ou silice). Il ne s'agit pas là à proprement parler d'une catalyse par cluster (l'espèce moléculaire a été imprégnée sur le support puis activée thermiquement pour libérer le cœur métallique de ses ligands, et donc décomposée), mais d'une catalyse par particules métalliques dérivant de clusters. Le *tableau VII* indique les couples bimétalliques qui ont été étudiés de la sorte en fonction des réactions catalysées [2h].

Tableau VII - Couples bimétalliques obtenus à partir de clusters mixtes utilisés en catalyse hétérogène [2h].

Réaction catalysée	Couples bimétalliques
Réarrangements de squelette d'hydrocarbures	Cr-Pd, W-Ir, W-Pd, Re-Pt, Fe-Ru, Fe-Pt, Ru-Ni, Ru-Pt, Co-Rh, Co-Pt, Rh-Ir, Rh-Pt, Ir-Pt
Hydrogénation / Isomérisation de liaisons carbone-carbone multiples	Ru-Os, Ru-Ni, Os-Ni
Hydrogénation de CO et CO ₂	Mo-Fe, Mo-Os, Mo-Co, W-Os, Mn-Co, Mn-Fe, Fe-Ru, Fe-Os, Fe-Co, Ru-Co, Ru-Os, Os-Rh, Os-Ni, Co-Rh
Hydrogénation de cétones	Os-Ni
Hydroformylation d'oléfines	Fe-Rh, Ru-Co, Co-Rh
Carbonylation réductrice de dérivés organiques nitrés	Mo-Pd, Fe-Pd
Hydrodésulfuration	Mo-Fe, Mo-Co

Réactivité autour d'un template hétérométallique

L'intérêt d'un système bimétallique en réactivité peut être dû au fait que chacun des métaux présents est le siège d'une ou plusieurs réactions élémentaires, la transformation substrat → produit s'effectuant globalement avec une meilleure conversion et/ou sélectivité que si un seul type de sites réactionnels était disponible. Mais le rôle de l'un des métaux peut être aussi de se comporter comme un ligand, assez spécial certes vis-à-vis du métal auquel il est lié et qui serait, lui, le siège de toutes les étapes élémentaires de la réaction chimique. Ce comportement de ligand d'un centre métallique vis-à-vis de son voisin se manifestera par des

effets électroniques et stériques. Les exemples qui suivent, qui sont tirés des travaux de notre laboratoire, illustrent cette situation.

Le complexe bimétallique Fe - Pd **1** (*schéma 1*) fut obtenu dans le cadre d'études portant sur la synthèse et la réactivité de complexes bimétalliques contenant une liaison métal-silicium [11].

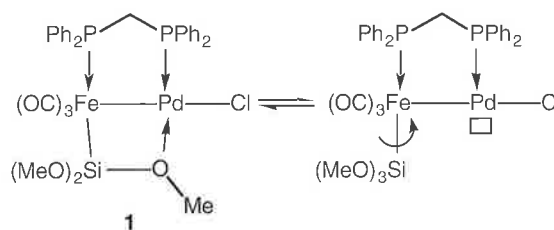


Schéma 1

De manière inattendue, le ligand trialkoxysilyle -Si(OR)₃ (R = Me) fait pont entre les deux centres métalliques, la liaison dative O→Pd permettant à ce métal d'atteindre un environnement favorable à 16e. Mais cette liaison dative est labile à l'échelle de temps de la RMN du proton puisqu'un singulet est observé pour les protons OMe à température ambiante. A basse température par contre, les deux signaux attendus sont observés dans un rapport 1:2. La fluxionalité de cette molécule peut s'expliquer par une rotation du groupe -Si(OR)₃ autour de l'axe Fe-Si.

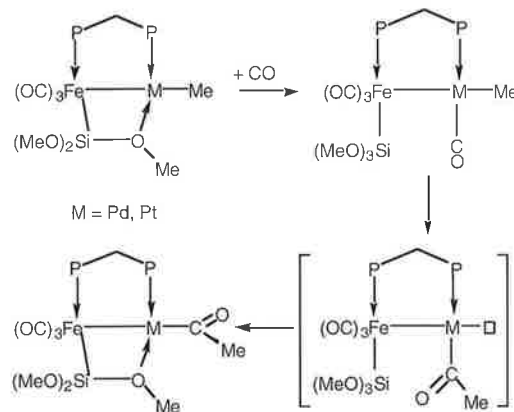
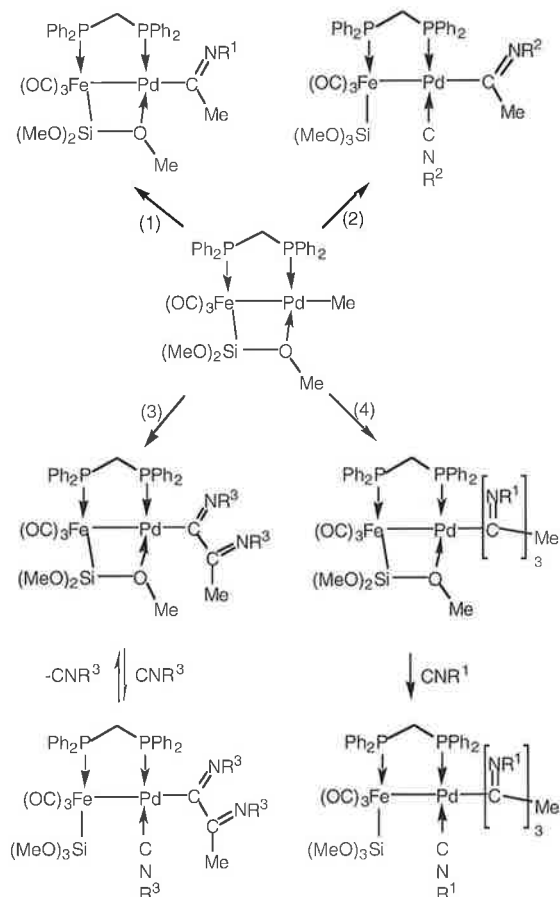


Schéma 2 - Insertion de CO dans la liaison métal-carbone par ouverture/fermeture de la liaison O→Pd.

La possibilité ainsi offerte de disposer d'un site de coordination masqué sur le palladium appelle une étude de la réactivité de tels complexes dans des réactions d'insertion. Il nous a fallu préparer des dérivés alkyle, susceptibles d'insérer CO ou des isonitriles dans la liaison Pd-carbone située en position *cis* par rapport à la liaison labile O → Pd. Effectivement, des études comparatives menées sur les complexes Fe-Pd et Fe-Pt correspondants, ces derniers étant moins réactifs permettent l'observation spectroscopique d'intermédiaires trop fugaces dans le système Fe-Pd, ont montré que CO déplace d'abord la liaison O → Pd avant que l'insertion/*cis*-migration de l'alkyle ne conduise au dérivé acyle à température et pression ambiantes (*schéma 2*). A ce stade, une isomérisation spontanée se produit puisque le ligand acyle qui aurait dû se trouver en position *trans* par rapport au phosphore lié au palladium, se retrouve *trans* par rapport à la liaison métal-métal. Il libère

ainsi son site de coordination originel, lequel est occupé à nouveau par l'atome d'oxygène du ligand $-\text{Si}(\text{OMe})_3$.

Des études détaillées ont montré que l'on passait effectivement bien par une réaction de *cis*-migration [11b]. Le retour du ligand acyle formé à la position originelle de l'alkyle laissait entrevoir la possibilité de renouveler l'opération. Si elle ne se produit pas avec CO (ce qui aurait conduit à une véritable réaction de double carbonylation), elle peut effectivement être répétée lorsqu'un isonitrile remplace CO. Ainsi le schéma 3 montre les produits formés par insertion successive d'un ligand isonitrile dans la liaison Pd-C nouvellement créé [12].



Réactions en CH_2Cl_2 , -10 à 25°C (eq. 1) 1 équivalent $\text{C}\equiv\text{NR}^1$ [$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4(o\text{-OMe})$]; (eq 2) 2 équivalents $\text{C}\equiv\text{NR}^2$ [$\text{R}^2 = t\text{-Bu}$]; (eq 3) 2 équivalents $\text{C}\equiv\text{NR}^3$ [$\text{R}^3 = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$]; (eq 4) 3 équivalents $\text{C}\equiv\text{NR}^1$.

Schéma 3 - Insertions multiples d'isonitriles dans la liaison palladium-carbone [12].

A chaque étape, « la porte » $\text{O} \rightarrow \text{Pd}$ s'ouvre pour permettre au substrat de se coordonner puis se referme après l'insertion. Le fait que le substrat se fixe toujours sur le même site de coordination du palladium, associé à la croissance en hélice des polyisonitriles [13] laisse présager d'une grande stéréorégularité pour la chaîne en croissance.

Si le dérivé acyle résultant de l'insertion de CO dans la liaison métal-alkyle ne réagit plus avec CO, il insère par contre une oléfine, comme le norbornène ou le norbornadiène. L'oxygène du ligand acyle se coordonne au palladium, formant un cycle à 5 chaînons plus favorable que le cycle à 4 Fe-Si-O-Pd . Fort heureusement, cette nouvelle liaison dative $\text{O} \rightarrow \text{Pd}$ ne bloque pas la réactivité de cette molécule car un ligand CO va à nouveau être capable de la déplacer, ce qui conduira à la formation d'un nouveau ligand acyle puis à

l'insertion de l'oléfine... Une chaîne polycétone se forme ainsi par insertion alternée parfaite CO/oléfine [12]. Comme dans le cas des catalyseurs de la Shell [14], l'alternance provient de ce qu'un même ligand (CO ou oléfine) ne s'insère jamais deux fois de suite dans la liaison palladium-carbone. Le schéma 4 résume cette situation.

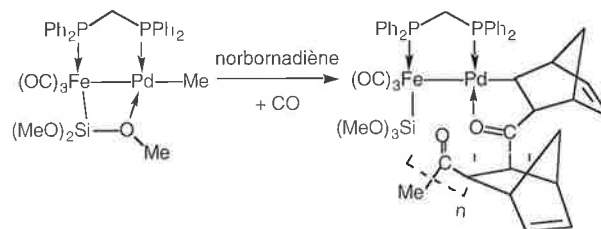


Schéma 4 - Insertion alternée CO/dioléfine dans la liaison Pd-méthyle conduisant à un enchaînement polycétonique [12].

On notera qu'au cours de ces réactions (CO/oléfine ou isonitriles), c'est la chaîne en croissance qui opère à chaque étape un basculement *cis* alors que le site de coordination vacant, lui, reste toujours fixe.

Si l'atome de fer n'a pas été directement impliqué dans ces réactions, on entrevoit bien son rôle (i) comme porteur de la fonction silyle, essentielle dans ce mécanisme d'ouverture/fermeture de porte et (ii) comme ligand exerçant une influence *trans* spécifique sur la liaison palladium-carbone.

Synthèse de clusters : approche rationnelle mais résultats imprévisibles

L'efficacité remarquable du concept d'analogie isolobale en chimie des clusters a permis de nombreuses synthèses rationnelles de molécules complexes [2d]. Il est clair qu'une approche prévisionnelle représente un progrès considérable en synthèse chimique. Mais *a fortiori* dans un domaine encore jeune, il faut également disposer d'un nombre suffisant de résultats expérimentaux pour déceler les analogies ou les différences de comportement. Est-il par exemple suffisant de prendre une série de réactifs métalliques isoélectroniques et de les faire réagir avec le même complexe pour obtenir des produits isoélectroniques ? Les exemples suivants serviront à justifier la réponse négative à cette question et donc l'intérêt de nouvelles recherches. En même temps, ils nous montrent qu'il faut apprendre à connaître la réactivité des briques élémentaires (« le sens des mots ») pour les associer de manière souhaitée (« former la phrase voulue »).

Les anions métalates suivants $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})]^-$ et $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{B-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ sont isoélectroniques : l'électron « ajouté » au métal lorsque l'on passe de Cr, Mo, W à Mn ou Re est « enlevé » en remplaçant soit un ligand CO par un CN, soit un cyclopentadiénylène par un phénylborole, laissant le total de 18e inchangé. Le schéma 5 indique la structure des produits obtenus lorsque ces anions réagissent avec $[\text{Pd}_4(\text{OAc})_4(\text{CO})_4]$: un cluster plan Pd_4Mo_4 , une double hélice Pd_4Mn_4 ou un losange Pd_2Re_2 sont respectivement obtenus [15].

Dans le dernier cas, premier exemple de cluster borole, les atomes de palladium ont un environnement électronique formel

de 14e et sont impliqués dans une interaction agostique B-C_{ipso}-Pd [15c]. Des études théoriques seront nécessaires pour bien comprendre la signification. Si les ligands cyanures sont connus pour facilement former des ponts entre centres métalliques, ce que l'on retrouve également dans le complexe Pd₄Mn₄, c'est l'existence de liaisons Pd-Mn qui conduit à cette structure sans précédent en chimie des clusters [15a]. On notera en passant que la symétrie S₄ de cette molécule la rend achirale alors qu'elle est formée de deux hélices PdNCMnPdPdMmCNPd de sens opposé. Si ces résultats étaient imprévisibles, on peut néanmoins en tirer des enseignements importants pour la synthèse d'autres molécules.

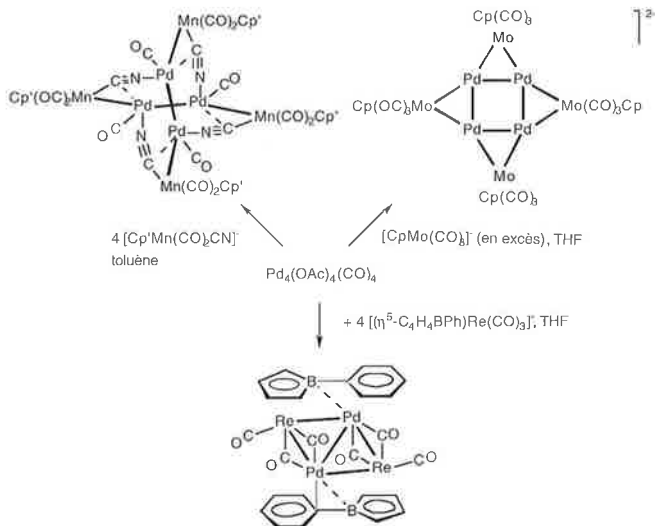


Schéma 5 - Réactivité comparée d'anions métallates isoélectroniques.

Tableau VIII - Structures / Propriétés / Réactivité des clusters métalliques.

- Etude des structures à l'état solide
 - par - diffraction des RX (monocristal, poudres)
 - EXAFS, diffraction des neutrons, RMN multinoyaux, ...
 - permettant - l'étude du polyèdre des métaux / polyèdre des ligands
 - l'étude de l'empilement dans le solide, ...
 - l'étude des modifications structurales induites par l'empilement
 - * transitions de phase
 - * propriétés supramoléculaires, ...
- Compréhension des structures géométriques
 - règles de comptage électronique, selon l'élément et son degré d'oxydation (Wade, Mingos, Teo ...)
 - traitement des exceptions et des interactions métal-ligand inhabituelles (méthodes théoriques)
 - nature des liaisons M-M et M-M' (méthodes théoriques)
- Compréhension des structures électroniques et magnétiques (spectroscopies, théorie)
- Etude des structures et de la réactivité en solution
 - EXAFS dynamique
 - RMN multinoyaux → dynamique moléculaire, → réactivité *in situ*, migration de ligands catalyses homogène et supportée
 - Electrochimie - Photochimie ...

Ainsi, une approche systématique en synthèse reste plus que jamais d'actualité, elle seule permet d'identifier les paramètres conduisant à un (ou plusieurs) clusters(s) de composition et de structure données et d'optimiser rendement et sélectivité.

Les clusters aux interfaces : développements et perspectives

La chimie des clusters a développé des liens étroits avec divers domaines de la chimie, de la physique et de la biologie. Les tableaux suivants, bien sûr incomplets, peuvent aider le lecteur à identifier des aspects pertinents selon que l'on s'intéresse aux relations structures/propriétés/réactivité (tableau VIII), aux interfaces avec la chimie des surfaces et la catalyse hétérogène (tableau IX), avec la chimie du solide (tableau X), la physique (tableau XI) et la biologie (tableau XII).

Tableau IX - Interfaces clusters moléculaires / surfaces métalliques / catalyse hétérogène.

- Clusters considérés comme « matrices métalliques » pour
 - le « piégeage » d'espèces fugaces ou autrement inconnues, permettant :
 - * la caractérisation *structurale* fine → « modèles » structuraux (haute résolution) d'espèces chimisorbées
 - * les caractérisations *spectroscopiques* : vibrationnelles, photoélectrons, ... → détection et identification d'espèces en surface

RMN multinoyaux ...

- l'activation structurale et/ou chimique → nature des « sites actifs », réactions multisites réorganisation de la surface sous l'effet du (des) substrat(s)
- ex. CO → C + O ; RC≡CR → 2 RC
- avec piégeage des fragments par la matrice métallique

- la stabilisation d'atomes ou molécules en positions interstitielles → réactivité des carbures, (H, C, N, P, O, métaux ..., C₂) nitrides métalliques
- phénomènes de diffusion

- Alliages moléculaires → particules bimétalliques
- statistiques ou en « noyau de cerise » originales
- de composition conforme ou non au diagramme de phase

Tableau X - Interfaces clusters moléculaires / chimie du solide.

- Clusters moléculaires → Gros clusters → Colloïdes → Particules métalliques
 - clusters en couches (G. Schmid)
 - oxométallates (M₁₅₄, A. Müller)
 - chalcogénures de métaux de transition (M₁₄₆, D. Fenske)
- Clusters fonctionnels pour matériaux hybrides sol-gel nouveaux matériaux solides
- Identification de motifs structuraux communs au moléculaire et au solide
 - des unités moléculaires vers l'assemblage et la construction de solides 3D par interactions datives, ligands pontants ...
 - fragmentation (« molécularisation ») du solide sous l'effet de ligands

Tableau XI - Interfaces clusters métalliques et physique.

<ul style="list-style-type: none"> • « manipulation » de l'empilement moléculaire [systèmes 1D, 2D, 3D (phases de Chevrel)] • assemblages donneurs (clusters) - accepteurs (ex.TCNE) • nanoagrégats métalliques - « gros » clusters mono- et bimétalliques : particules homogènes (en composition) et monodispersées (en taille) dans une couche diélectrique (les ligands). - fonctionnalisation pour la synthèse de * matériaux hybrides * précurseurs pour condensation sol-gel (ex.CdS) * dispersion dans un sol - dépôts sur surfaces (systèmes 1D, "quantum dots" ...) - ablation laser, etc... 	Propriétés électriques, magnétiques, optiques.
---	---

Tableau XII - Interfaces clusters métalliques et biologie.

Clusters réservoirs d'électrons et mécanismes de transfert électronique structures	Réactions rédox nitrogénases, monooxygénases...
---	---

• cubanes Fe₄S₄ ou Fe/Mo/S
 • Mn₄...

Tout ceci renvoie à la question de savoir comment synthétiser ces molécules et dans quelle direction faire porter l'effort en fonction des propriétés recherchées. Quelques pistes sont indiquées dans le tableau XIII.

Remerciements

Je suis très reconnaissant aux collaborateurs et aux collègues dont le travail, la motivation et la persévérance ont rendu possible notre contribution à ce domaine passionnant de la chimie. Mes remerciements vont au Centre National de la Recherche Scientifique, au Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur, au Ministère des Affaires Etrangères, à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, à la Commission des Communautés Européennes, à la Fondation Alexander von Humboldt (Bonn-Bad Godesberg), à Atochem et à Johnson Matthey PLC pour leur soutien financier.

Références

[1] Sidgwick N. V., Bailey R. W., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1934**, 144, 521.
 [2] (a) Johnson B.F.G. (Ed.) *Transition Metal Cluster Compounds*, Wiley-Interscience, Chichester, **1980**.
 (b) Vahrenkamp H., *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 169. (c) Bradley J. S., *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 1. (d) Stone F. G. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89. (e) Halet J.-F., Jaouen G., Mc Glinchey M., Saillard J.-Y., *L'Actualité Chimique* **1985**, 23. (f) Braunstein P., *Nouv. J. Chim.* **1986**, 10, 365. (g) Morse M. D., *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1049. (h) Braunstein P., Rosé J., *Heterometallic Clusters in Catalysis* in « Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds », Ed. I. Bernal, Elsevier, Amsterdam, **1989**, Vol. 3, pp. 3-138.

Tableau XIII - Synthèse chimique des clusters.

<ul style="list-style-type: none"> • Les stratégies se sont précisées : <i>mais</i> restent beaucoup d'imprévus par étape n + 1 ..., par assemblage n + m en particulier grâce à l'utilisation de <ul style="list-style-type: none"> - fragments métalliques réactifs - ligands assembleurs, ... • Les concepts unificateurs (ex. analogie isolobale) permettent une certaine rationalisation <i>mais...</i> on est encore loin <ul style="list-style-type: none"> - d'avoir accès à toutes « les briques » élémentaires - d'avoir exploré tous les ligands et leur potentiel • Association de « chimies éloignées » (p. ex. phases de Zintl + clusters carbonyles) 	réactivité catalyse
<ul style="list-style-type: none"> • Efforts nécessaires vers les synthèses à haut rendement 	→ →
<ul style="list-style-type: none"> • Une synthèse nouvelle <p>mais Elle ouvre l'accès à</p>	- peut donner un résultat imprévisible (heureusement !) - doit être reproductible * de nouvelles liaisons chimiques * de nouveaux motifs structuraux ↓ donc à l'étude de leurs propriétés ↓ améliorations possibles ↓ vers de nouvelles synthèses

(i) Gates B. C., Guzzi L., Knözinger H. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, Vol. 29. (j) Sappa E., Tiripicchio A., Carty A. J., Toogood G. E., *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 437. (k) Braunstein P. (Ed.), « Recent Advances in Di- and Polynuclear Chemistry », *New J. Chem.* **1988**, 12, 307-720. (l) Whitmire K. H., *J. Coord. Chem.* **1988**, 17, 95. (m) Simon A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159. (n) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. Shriver D. F., Kaesz H. D., Adams R. D., VCH, Weinheim, **1990**. (o) Mingos D. M. P., Wales D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1990**. (p) Veith M., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3. (q) Nesper R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789. (r) Zanello P., *Struct. Bonding*, **1992**, 79, 103. (s) Braunstein P., in *Perspectives in Coordination Chemistry*, Eds. Williams A.F., Floriani C., Merbach A.E., Verlag Helvetica Chimica Acta VCH, Bâle, **1992**, pp. 67-107. (t) Braunstein P., *New J. Chem.* **1994**, 18, 51. (u) *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*, Ed. Schmid G., VCH, Weinheim, **1994**. (v) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds. Abel E. W., Stone F. G. A., Wilkinson G., Vol. 10 : *Heteronuclear Metal-Metal Bonds*, Pergamon, Oxford, **1995**. (w) Lewis J., Raithby P. R., *J. Organometal. Chem.* **1995**, 500, 227. (x) Metal Clusters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 555-800.

- [3] (a) Hoffmann R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711. (b) Hughbanks T., Hoffmann R., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150.
- [4] Nyholm R. S., *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 273.
- [5] (a) Bender R., Braunstein P., Dedieu A., Ellis P. D., Huggins B., Harvey P. D., Sappa E., Tiripicchio A., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1223. (b) Braunstein P., de Méric de Bellefon C., Bouaoud S.-E., Grandjean D., Halet J.-F., Saillard J.-Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5282. (c) Braunstein P., Knorr M., Strampfer M., Tiripicchio A., Ugozzoli F., *Organometallics*, **1994**, *13*, 3038.
- [6] (a) Amoroso A. J., Gade L. H., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R., Wong W. T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 107. (b) Ceriotti A., Demartin F., Longoni G., Manassero M., Marchionna M., Piva G., Sansoni M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697. (c) Kawano M., Bacon J. W., Campana C. F., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7869.
- [7] Spivak G. J., Hao L., Vittal J. J., Puddephatt R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 225.
- [8] (a) Sappa E., Tiripicchio A., Braunstein P., *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203. (b) *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219. (c) Raithby P. R., Rosales M. J., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 169.
- [9] Johnson B. F. G., *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 51.
- [10] (a) Braunstein P., Rosé J., in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2nd ed. Abel E. W., Stone F. G. A., Wilkinson G., Eds, Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 10, p. 351. (b) Süß-Fink G., Meister G., *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 41.
- [11] (a) Braunstein P., Knorr M., *J. Organometal. Chem.* **1995**, *500*, 21. (b) Braunstein P., Knorr M., in *Metal Ligand Interactions*, Russo N., Salahub D. R., (Eds.); Kluwer, Dordrecht, **1995**, p. 49. (c) Braunstein P., Knorr M., in *Organosilicon Chemistry II*, Auner N., Weis J. Eds., VCH, Weinheim, **1996**, p. 553.
- [12] Braunstein P., Knorr M., Stährfeldt T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1913.
- [13] Takei F., Yanai K., Onitsuka K., Takahashi S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1554.
- [14] Drent E., Budzelaar P. H., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [15] (a) Braunstein P., Oswald B., Tiripicchio A., Tiripicchio Camellini M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1140. (b) Stromnova T. A., Busygina I. N., Katser S. B., Antsyshkina A. S., Porai-Koshits M. A., Moiseev I. I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 114. (c) Braunstein P., Englert U., Herberich G. E., Neuschütz M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1010.



36th IUPAC Congress
 organized by the New Swiss Chemical Society
Geneva, Switzerland, August 17-22, 1997
Frontiers in Chemistry, New Perspectives for the 2000s

The Scientific Committee has selected the following interdisciplinary themes that will provide a framework for lectures and discussions :

- *Advanced Materials*
 - *Catalysis and Synthetic Methods*
 - *Molecular Properties and Reaction Pathways*
- *Medicinal Chemistry and Combinatorial Chemistry*
 - *Supramolecular Chemistry and Biomolecular Recognition*
 - *Advances in Computational Chemistry*

Plenary Lectures

G. Balavoine - France
 P.J. Crutzen - Germany
 G. Ertl - Germany

O. Kahn - France
 J. Nüesch - Switzerland
 P.G. Schultz - USA

D. Seebach - Switzerland
 C. Weissmann - Switzerland
 R.N. Zare - USA

Participants are invited to submit papers on any aspect of these topics. Anyone wishing to present an oral or poster contribution should submit an abstract **NOT LATER THAN 28 FEBRUARY 1997**, by following the format and guidelines indicated on the 2nd Circular of the Congress which is available at the address indicated below.

Registration fees	Regular participant	Young scientist	IUPAC affiliate member
Payment before May 15, 1997	CHF 550.-	CHF 200.-	CHF 495.-
Payment after May 15, 1997	CHF 650.-	CHF 300.-	CHF 585.-

For further information on the Congress program, accommodation and abstract submission, please contact:

36th IUPAC' 97
 Administrative Secretariat
 c/o AKM Congress Service
 P.O. Box 37
 CH-1218 Le Grand-Saconnex / Switzerland

Phone : +41.22.761.16.61
 Fax : +41.22.761.16.62
 E-mail : weber@sc2a.unige.ch
 www : <http://www.unige.ch/sciences/chimie/IUPAC/IUPAC.html>

Analogies entre chimie des solides et chimie moléculaire. Exemples en chimie de coordination

Jean-François Halet* chargé de recherche

Close Ties between the Solid State and the Molecular Chemistry. Examples in Coordination Chemistry

The understanding of the *chemical bond* in inorganic chemistry is a general topic allowing to encompass molecular organometallic chemistry, the solid state, and surface science. Close ties exist between these chemistries which may appear different at first sight. This is illustrated by the comparison of examples drawn from bulk rare earth metal borocarbides and molecular organometallic compounds containing all-carbon ligands, and solid state and molecular transition-metal inorganic clusters.

Liaison chimique, chimie moléculaire, chimie des solides, clusters métalliques, borocarbures.

Chemical bond, molecular chemistry, solid state, metallic clusters, borocarbides.

L'arrangement structural du rutile TiO_2 , composé minéral qui sert notamment de pigment blanc dans les peintures et les textiles par exemple, est bien connu des chimistes de l'état solide. Les atomes de titane sont en coordinence six, placés au milieu d'un octaèdre légèrement déformé d'atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont entourés de trois atomes de titane disposés dans un même plan aux sommets d'un triangle quasi-équilatéral (voir schéma 1) [1].

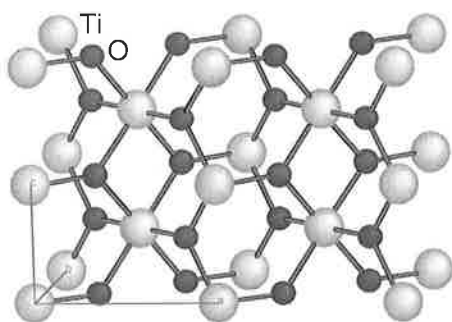


Schéma 1 - Arrangement structural du rutile TiO_2 .

Les chimistes de l'état moléculaire savent que dans la molécule du trisilylamine $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ par exemple, l'atome d'azote lié à trois atomes de silicium adopte lui aussi une géométrie triangulaire plane de type sp^2 comme les atomes d'oxygène dans TiO_2 (voir schéma 2) [2].

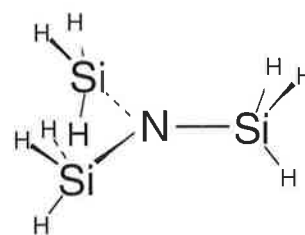


Schéma 2 - La molécule de trisilylamine $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$.

Ces deux composés apparaissent différents l'un de l'autre à première vue, et pourtant le même effet orbitalaire se cache derrière la planéité *inhabituelle* de l'atome d'azote dans $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ et des atomes d'oxygène dans le composé minéral rutile. Un simple comptage électronique montre que l'atome d'azote et les atomes d'oxygène en coordinence trois de type sp^2 sont « anormalement » entourés de huit électrons. Les systèmes de type AR_3 sont généralement plans pour six électrons, c'est le cas de BF_3 par exemple, et pyramidaux (sp^3) pour huit électrons, c'est le cas de NH_3 . Cependant, des géométries planes de type sp^2 peuvent être rencontrées pour le compte de huit électrons si les groupements R qui entourent l'atome A sont fortement accepteurs π . C'est ce qui se passe pour les atomes d'oxygène dans TiO_2 et pour l'atome d'azote dans la molécule $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$. Une forte interaction stabilisante a lieu entre l'orbitale non liante p_z des atomes d'oxygène et une combinaison d'orbitales d vacantes des atomes de titane dans TiO_2 . L'orbitale non liante p_z de l'atome d'azote est stabilisée grâce à une forte interaction avec une combinaison d'orbitales $\sigma^*_{\text{Si-H}}$ dans $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ [3].

Ces deux exemples empruntés à deux chimies généralement qualifiées de différentes illustrent le caractère particulièrement

* Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, URA CNRS 1495, Université de Rennes I, 35042 Rennes. Tél. : 02.99.28.67.78. Fax : 02.99.63.57.04. E.mail : halet@univ-rennes1.fr

unitaire de la façon dont peut être analysée la *liaison chimique*. Des liens, des ressemblances (mais aussi des différences) existent entre chimie moléculaire et chimie de l'état solide. L'objet de cet article est d'exposer quelques exemples appartenant à la chimie de coordination.

L'électron n'était pas encore découvert lorsque A. Werner énonça sa théorie de la coordination il y a une centaine d'années [4]. Sa découverte quelques années plus tard a fait qu'il est devenu depuis la base de toutes les théories qui permettent d'élucider la géométrie et la liaison dans tout système chimique. Aujourd'hui, la compréhension de la liaison chimique passe souvent par l'utilisation et l'interprétation par le chimiste théoricien de résultats provenant de calculs de chimie quantique obtenus au moyen de méthodes semi-empiriques et de méthodes plus quantitatives *ab initio* de type Hartree-Fock, post-Hartree-Fock [5] et fonctionnelle de la densité [6]. Ces résultats, accompagnés de quelques concepts issus de réflexions théoriques comme la théorie des orbitales frontières [7], l'analogie isolobale [8] ou les règles de comptage électronique, ont pour but d'aider à la compréhension, la rationalisation et la comparaison des composés chimiques étudiés.

La liaison chimique entre fragments organiques et leur hôte métallique en chimie moléculaire ou chimie des solides

L'engouement suscité actuellement pour les polymères organométalliques trouve sa justification dans leurs promesses d'utilisation. Les retombées en catalyse, la conversion de l'énergie solaire, la démonstration de propriétés en optique non linéaire, les propriétés de cristaux liquides, ou encore la faculté d'agir comme précurseurs de phases métalliques carbonées, constituent quelques unes des applications potentielles réservées aux oligomères ou polymères organométalliques. D'autres intérêts concernent également l'étude de leurs propriétés électroniques (« fils moléculaires »), la compréhension des transferts de charge électronique entre les centres métalliques et les ligands carbonés (composés à valence mixte, magnétisme), ou la comparaison avec certains composés de l'état solide (variétés allotropiques du carbone comme le carbyne).

Les composés *métalla-ènes* et *métalla-ynes* occupent une place de choix dans ce domaine. Ce sont des molécules organométalliques plus ou moins linéaires constituées alternativement de greffons métalliques ML_m et de ligands carbonés C_n [9]. Ces espèces comme $[\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)Mn(C_5H_5)(CO)_2\}(\mu-C_3)]^+$ [10], $\{Fe(C_5Me_5)(dppe)\}_2(\mu-C_8)$ [11] ou $\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)\}_2(\mu-C_{20})$ [12] (voir schéma 3) sont des entités contenant des systèmes à électrons π susceptibles de servir par exemple d'intermédiaires pour la synthèse de nouveaux substrats organiques ou de précurseurs de polymères métalliques.

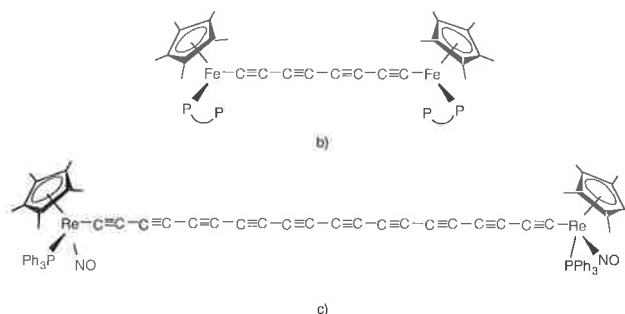
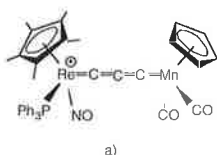


Schéma 3 - a) $[\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)Mn(C_5H_5)(CO)_2\}(\mu-C_3)]^+$;
 b) $\{Fe(C_5Me_5)(dppe)\}_2(\mu-C_8)$;
 c) $\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)\}_2(\mu-C_{20})$.

Dans le même champ d'investigation, des travaux importants sont consacrés à la chimie organométallique dite « modulaire » dont le but ultime est de lier entre elles des « briques » métal-carbone de façon à former des arrangements infinis. Celui illustré sur le schéma 4 constitué de fragments éthyne et cyclobutadiènes complexés par des greffons fer-tricarbonyle en est un exemple. Toutefois, si la synthèse de segments moléculaires organométalliques est relativement aisée, leur assemblage conduisant à des réseaux bidimensionnels reste un défi [13].

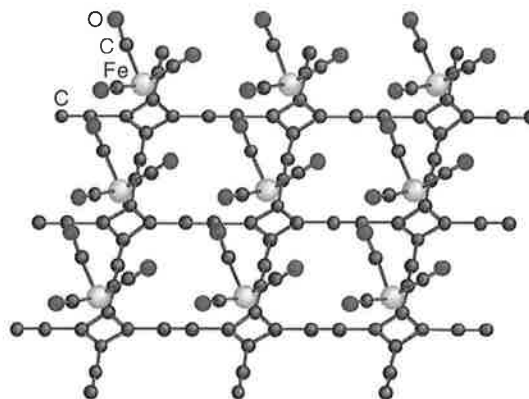


Schéma 4 - $\{Fe(CO)_3\}[(c-C(C))_4]_{\infty}$: exemple d'un réseau organométallique bidimensionnel hypothétique.

Devant de tels efforts d'investigation, il est légitime de se demander si des composés sinon identiques du moins analogues existent dans d'autres domaines de la chimie comme celui des solides par exemple. Le chimiste habitué au langage orbitalaire en chimie moléculaire hésite à appréhender la liaison chimique en chimie de l'état solide, souvent freiné par l'utilisation d'un « jargon technique » auquel il n'est pas habitué : densité d'états ou structure de bandes, niveau de Fermi, distorsion de Peierls [14]... Aussi, au risque de trop simplifier les choses, on s'emploiera par la suite à escamoter tout langage qui ne serait familier qu'aux chimistes de l'état solide, même si chacun des termes qui viennent d'être mentionnés a sa correspondance en chimie moléculaire : diagramme d'orbitales moléculaires, HOMO et LUMO, distorsion Jahn-Teller... Les mêmes outils, les mêmes concepts peuvent être utilisés pour aborder la structure électronique des composés moléculaires et les composés de l'état solide ; on peut facilement passer de la molécule discrète au composé infini. Il suffit de « regarder » ce dernier comme une « molécule géante ».

La chimie des borocarbures de terres rares est un domaine en pleine expansion en chimie de l'état solide. En effet, ces matériaux adoptent des arrangements structuraux variés et constituent à eux seuls une mine de phases originales. Ce sont des composés ayant des propriétés mécaniques intéressantes et qui présentent également des propriétés de conductivité et même pour certains d'entre eux de supraconductivité électrique. D'un point de vue plus fondamental, ce genre de matériaux présente comme nous allons le voir une analogie avec certains complexes moléculaires à ligands carbonés mentionnés plus haut. Un examen attentif de ces composés ternaires montre que la structure cristalline de ces borocarbures de terres rares est étroitement liée au nombre d'électrons associés aux atomes de carbone et de bore. Si l'on utilise le concept de Zintl-Klemm [15], c'est-à-dire si l'on considère que les éléments métalliques moins électronégatifs que les atomes de bore et de carbone, transfèrent formellement leurs électrons de valence au réseau organique (bore-carbone), on peut calculer la concentration en électrons de valence (CEV) moyenne autour de chacun des atomes légers (bore ou carbone). Cette CEV, comprise entre 4 et 8, permet de classer les borocarbures de terres rares en trois grandes familles [16].

Pour des basses valeurs de la CEV, les composés adoptent une structure en mille-feuilles faite alternativement de feuillets métalliques et de feuillets de bore et de carbone. Différents arrangements à l'intérieur même des feuillets bore-carbone sont rencontrés en fonction du type d'atomes métalliques mis en jeu [16,17]. Dans α -UB₂C par exemple, l'arrangement d'un feuillet résulte de la condensation de cycles à huit atomes B₆C₂ avec les atomes de bore en coordinence trois de type *sp*² et de carbone en coordinence deux de type *sp* (voir schéma 5a) [18]. La brique élémentaire permettant la construction du réseau bore-carbone est l'entité linéaire B-C-B. Des études théoriques indiquent qu'une charge formelle de 4⁻ par entité B₂C rend compte de la planéité des feuillets bore-carbone dans α -UB₂C (voir schéma 5b). Cependant, la linéarité du motif de répétition B-C-B dans le réseau bore-carbone pour un tel compte électronique viole les règles d'hybridation orbitale qui prévoient une entité coudée. Ceci est dû à la différence d'électronégativité importante entre le bore et le carbone [16,19]. Le rôle des couches métalliques est important. De fortes interactions covalentes ont lieu entre les atomes métalliques et les feuillets bore-carbone stabilisant la charge anionique des motifs (B₂C)⁴⁻. Si les composés comme celui décrit sur le schéma 4 appartiennent toujours au domaine du rêve pour le chimiste moléculaire, on constate qu'en chimie de l'état solide la stabilisation de réseaux bidimensionnels au moyen d'ajouts métalliques est un exercice relativement aisé (schéma 5).

Les composés de formule MBC comme UBC décrit sur le schéma 6 [20], dont la CEV est aux environs de 5, présentent des arrangements unidimensionnels en zig-zag d'atomes de bore branchés par des atomes de carbone, se faufilant dans des canaux métalliques. Ces chaînes font penser au *trans*-polyacétylène. Une analyse de la structure électronique de ces composés a montré que selon le compte électronique formel, les chaînes pouvaient être régulières comme dans YBC ou UBC ((BC)³⁻, un seul type de liaisons B-B) ou irrégulières ((BC)⁴⁻, alternance de contacts longs et courts B-B) comme dans ThBC. La distorsion rencontrée dans ThBC provient d'une instabilité de Peierls (équivalent à l'effet Jahn-Teller en chimie moléculaire) [21].

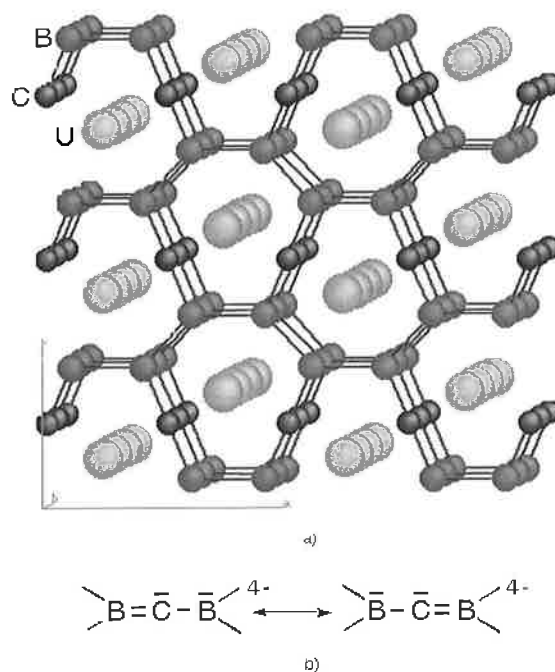


Schéma 5 - a) Arrangement structural de UB₂C.
b) Formules de Lewis mésomères du motif (B₂C)⁴⁻.

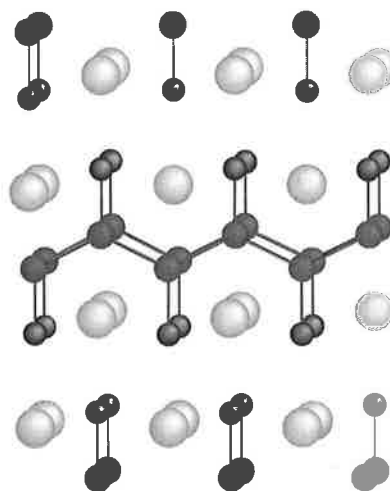


Schéma 6 - Arrangement structural de UBC.

Pour les matériaux plus riches en électrons (CEV supérieure à 5), les atomes métalliques s'arrangent en un réseau tridimensionnel de façon à former des cavités où viennent se loger des chaînettes de bore et de carbone de dimension finie. C'est le cas du composé métallique Sc₂BC₂ qui a la particularité de présenter des entités linéaires isolées BC₂ au sein d'un treillis métallique (voir schéma 7) [22]. Des études théoriques ont montré que le remplissage des orbitales moléculaires liantes et non liantes de ces unités BC₂ conduisait à une charge formelle de 5⁻ par entité BC₂ qui, comme montré sur le schéma 8, les rend isoélectroniques à CO₂ ou encore à l'anion (C₃)⁴⁻ présent dans le composé organométallique moléculaire [{Re(C₅Me₅)(NO)(PPh₃)Mn(C₅H₅)(CO)₂}(μ-C₃)]⁺ mentionné plus haut. Une telle charge est en accord avec le caractère de liaison double B-C observé expérimentalement [22]. Les calculs de bandes ont montré un fort caractère

covalent entre les atomes de carbone des unités BC_2 et les atomes de scandium, résultant d'une importante donation électronique des « ligands » $(BC_2)^{5-}$ vers les orbitales métalliques et d'une légère rétrodonation des atomes métalliques vers les unités $(BC_2)^{5-}$. Sc_2BC_2 est donc un composé de chimie de coordination où le modèle de Dewar-Chatt-Ducanson [23], utilisé pour rendre compte de la liaison métal-ligand en chimie organométallique, s'applique particulièrement bien.

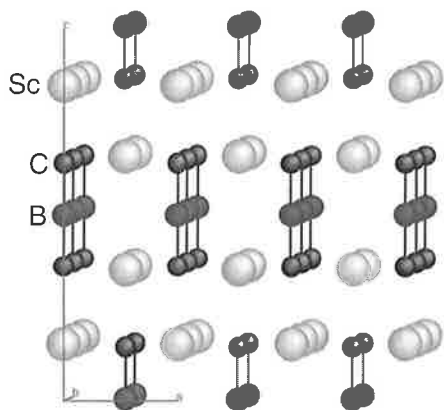


Schéma 7 - Arrangement structural de Sc_2BC_2 .

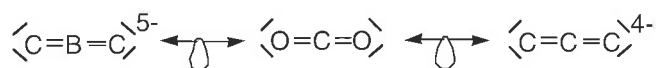


Schéma 8 - Formules de Lewis de $(BC_2)^{5-}$, CO_2 et $(C_3)^{4-}$.

Des chaînettes « moléculaires » de bore et de carbone plus longues et plus ou moins linéaires peuvent être observées dans d'autres phases ternaires comme $Ce_{10}B_9C_{12}$ qui renferme des chaînons B_4C_4 et B_5C_8 (voir schéma 9) [24]. Des calculs théoriques indiquent que l'on a affaire à des « cumulènes déprotonés » (B_4C_4) $^{8-}$ et (B_5C_8) $^{9-}$ (les atomes d'hydrogène sont remplacés par des charges négatives) complexés dans une matrice métallique (voir schéma 10). Le mode de liaison covalent métal-ligand dans ces matériaux est apparenté à celui abondamment observé en chimie organométallique moléculaire comme dans les espèces métalla-ènes et métalla-yne montrées sur le schéma 3 [24].

La liaison chimique dans les clusters octaédriques condensés inorganiques des métaux de transition

Depuis de nombreuses années, la chimie des clusters métalliques, composés dans lesquels un ensemble d'atomes métalliques forme un arrangement polyédrique entourés de ligands, est un domaine en pleine effervescence. Les propriétés catalytiques de certains clusters organométalliques, les propriétés de supraconduction dans les phases de Chevrel par exemple, ou les implications biologiques des analogues inorganiques du cubane constituent quelques exemples dont les intérêts ne sont plus à démontrer. Il faut mentionner également des raisons d'ordre plus fondamental comme celles découlant des propriétés magnétiques, des transferts électroniques entre la cage métallique et les ligands, ou pour les clusters de grande nucléarité de la comparaison avec les cristallites métalliques (nanochimie). Concernant ce dernier point, des efforts assez importants sont actuellement entrepris dans la synthèse de nouveaux clusters moléculaires

laires [25]. Ceci est fait dans un souci de miniaturiser les propriétés généralement rencontrées à l'état métallique, c'est-à-dire tenter de répondre à la question fondamentale qui est de savoir à partir de quelle taille un cluster moléculaire commence-t-il à développer les propriétés typiques d'une particule métallique.

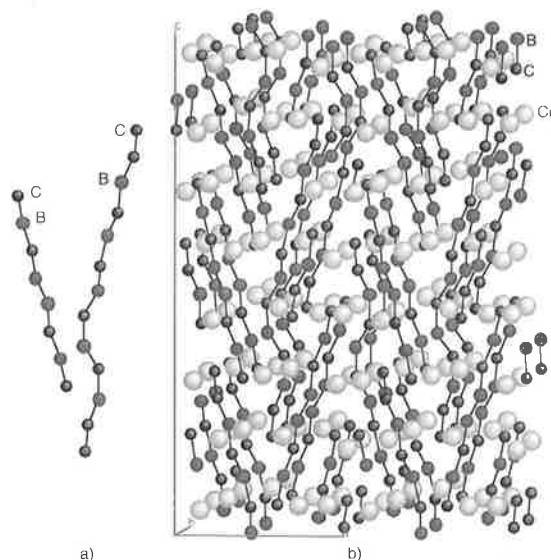


Schéma 9 - $Ce_{10}B_9C_{12}$: a) Chaînons B_4C_4 et B_5C_8 isolés ; b) B_4C_4 et B_5C_8 dans leur environnement métallique.

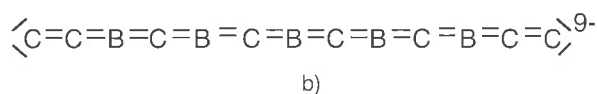
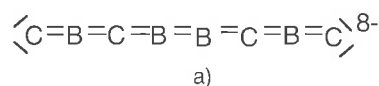


Schéma 10 - Formules de Lewis de a) $(B_4C_4)^{8-}$ et b) $(B_5C_8)^{9-}$.

Il y a conceptuellement deux façons de fabriquer des édifices clusters de haute nucléarité. L'une consiste à accroître la taille d'un cluster de façon isotrope par addition successive de couches d'atomes métalliques et de ligands conduisant à des espèces de type « oignons » comme $Cu_{20}Se_{13}(PEt_3)_{12}$ (voir schéma 11). Dans cette espèce, un atome d'arsenic central est encapsulé dans un cube régulier d'atomes de cuivre, lui-même entouré par une cage formée des atomes de cuivre et de sélénium restants [25,26].

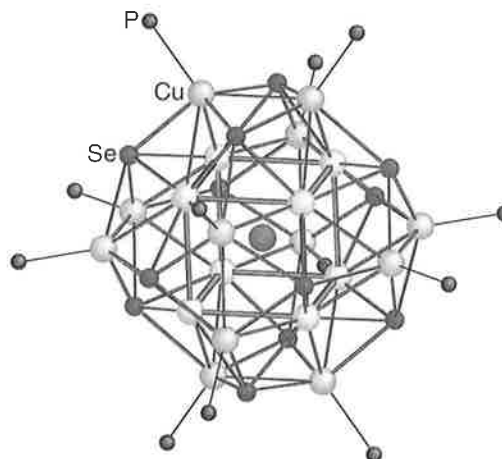


Schéma 11 - Structure moléculaire de $Cu_{20}Se_{12}(18-Se)(PEt_3)_{12}$. Les groupements éthyles sont omis par souci de clarté.

L'autre possibilité est de construire des architectures de façon anisotrope résultant de la condensation de motifs clusters « élémentaires » dans une direction privilégiée. D. Fenske en Allemagne a montré que ceci était particulièrement aisé dans le cas d'entités octaédriques. Il a ainsi préparé des édifices moléculaires composés d'octaèdres métalliques se condensant au travers de faces communes, avec des métaux de transition riches en électrons comme $\text{Ni}_{12}(\mu_4\text{-Se})_6(\mu_3\text{-Se})_6(\text{PET}_3)_6$ (voir schéma 12) [25,27]. Un tel arrangement structural est bien connu en chimie de l'état solide avec les métaux de transition plus pauvres en électrons de la gauche du tableau périodique [25]. $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$, caractérisé dans notre laboratoire, en est un exemple (voir schéma 13) [28].

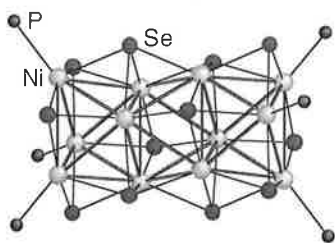


Schéma 12 - Structure moléculaire de $\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{PET}_3)_6$. Les groupements éthyle sont omis par souci de clarté.

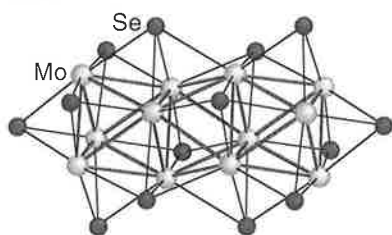


Schéma 13 - Arrangement structural du motif $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}]^{2-}$ présent dans $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$.

Dans les clusters, l'arrangement des atomes dans l'espace est généralement intimement lié au nombre d'électrons associés à leur cœur métallique. Ceci a été particulièrement vérifié pour les clusters à ligands accepteurs π dans lesquels un réarrangement structural est souvent observé lors d'un changement du compte électronique [29]. Il n'en est pas de même en revanche pour les clusters inorganiques à ligands donneurs π qui peuvent parfois offrir un large éventail de comptes électroniques pour une même géométrie [30]. C'est le cas des espèces octaédriques condensées qui viennent d'être mentionnées. Bien que gouvernés par le même principe structural, les composés décrits sur les schémas 12 et 13 par exemple diffèrent largement par leur nombre d'électrons (180 vs. 142). Une comparaison du mode de liaison métal-métal et métal-ligand dans ces architectures moléculaires et leurs analogues de l'état solide moins riches en électrons a été entreprise, afin de mieux comprendre la stabilité d'un tel édifice pour des comptes électroniques aussi différents.

Des calculs théoriques ont montré que les espèces au molybdène rencontrées en chimie de l'état solide étaient déficitaires en électrons. Par conséquent, l'addition de quelques électrons supplémentaires devrait être possible sans entraîner une modification importante de leur arrangement structural [31]. Des travaux expérimentaux sont venus confirmer ces conclusions. L'insertion d'atomes de cuivre dans le matériau tridimensionnel $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ est possible conduisant à un changement du compte électronique et par conséquent des propriétés

physiques, sans altérer toutefois de façon notable l'architecture de l'édifice cluster $\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ [32]. D'un autre côté, il doit être possible d'oxyder les espèces moléculaires riches en électrons au cobalt et au nickel comme $\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{PET}_3)_6$. Quel que soit le nombre d'électrons de ces espèces moléculaires ou de l'état solide, le rôle des ligands est de stabiliser la cage métallique au travers de fortes interactions métal-ligand covalentes.

Les « morceaux choisis » brièvement exposés ici ont simplement pour but de montrer que la chimie de coordination n'est pas l'apanage de la chimie moléculaire, mais qu'elle peut également se rencontrer en chimie de l'état solide. Nous espérons que le lecteur qui s'intéresse à la chimie moléculaire réalisera l'intérêt d'effectuer quelques incursions de temps à autre en chimie de l'état solide.

Remerciements. Je tiens à remercier les principaux collaborateurs qui ont participé aux travaux mentionnés dans cet article : Prof. J.-Y. Saillard, Dr G. Frapper, Dr E. Furet, R. Gautier, Dr S. Kahlal, F. Ogliaro, Dr F. Wiltkar et Dr B. Zouchoune.

Références

- [1] Cromer D. T., Herrington K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, p. 4708.
- [2] Hedberg K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, p. 6491.
- [3] Albright T., Burdett J.K., *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1992**, p. 123.
- [4] Voir Kauffman G. B. dans *Coordination Chemistry, A Century of Progress*, édité par Kauffman G. B., American Chemical Society, Washington, DC, **1994**, p. 3.
- [5] Voir par exemple : Simons J., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 1017.
- [6] Voir par exemple : a) Ziegler T., *Chem. Rev.*, **1991**, 91, p. 651. b) Ziegler T., *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, p. 743. c) Kohn W., Becke A. D., Parr R. G., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 12974.
- [7] a) Fukui K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, p. 801. b) Fukui K., *Science*, **1982**, 218, p. 747.
- [8] Hoffmann R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, p. 711.
- [9] Voir par exemple : Bunz U. H. F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 969.
- [10] Weng W., Ramsden J. A., Arif A. M., Gladysz J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 3824.
- [11] Coat F., Lapinte C., *Organometallics*, **1996**, 15, p. 477.
- [12] Gladysz J. A., Bartik T. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 414.
- [13] a) Bunz U. H. F., *Organometallics*, **1994**, 13, p. 4649. b) Bunz U. H. F., *Chem. Ber.*, **1996**, 129, p. 785.
- [14] Pour une introduction générale à la liaison chimique en chimie de l'état solide, voir a) Hoffmann R., *Solids and Surfaces, A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**. b) Burdett J. K., *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [15] a) Zintl E., *Angew. Chem.*, **1939**, 1, p. 52. b) Klemm W., *Proc. Chem. Soc. London*, **1958**, p. 329.

- [16] Wiitkar F., Kahlal S., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J., Rogl P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 251.
- [17] Wiitkar F., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Rogl P., Bauer J., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 1297.
- [18] Rogl P., Fischer P., *J. Solid State Chem.*, **1991**, *90*, p. 285.
- [19] Frapper, G., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Volatron F. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 12164.
- [20] Rogl P., Rupp B., Felner I., Fischer P., *J. Solid State Chem.*, **1993**, *104*, p. 377.
- [21] Wiitkar F., Kahlal S., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J., Rogl P., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 1248.
- [22] Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J., *J. Less-Common Met.*, **1990**, *158*, p. 239.
- [23] a) Dewar M. J. S., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, *18*, p. C79.
b) Chatt J., Ducanson L. A., *J. Chem. Soc.*, **1953**, p. 2939.
- [24] a) Ansel D., Bauer J., Bonhomme F., Boucekkine G., Frapper G., Gougeon P., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Zouhoune B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 0000. b) Bauer J., Boucekkine G., Frapper G., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Zouhoune B., *J. Solid State Chem.*, soumis pour publication.
- [25] *Clusters and Colloids : From Theory to Applications*, édité par Schmid G., VCH, Weinheim, **1994**.
- [26] Fenske D., Krautscheid H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, p. 1452.
- [27] Fenske D., Ohmer J., Hachgenai J., Merzweiler K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 1277.
- [28] Gougeon P., Potel M., Sergent M., *Mat. Res. Bull.*, **1987**, *22*, p.1087.
- [29] Pour une introduction à la chimie des clusters voir par exemple : Mingos D. M. P., Wales D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1990**.
- [30] Voir par exemple : Furet E., Le Beuze A., Halet J.-F., Saillard J.-Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 274 ; **1995**, *117*, p. 4936.
- [31] Gautier R., Halet J.-F., Saillard J.-Y., résultats non publiés.
- [32] Gautier R., Martin J.-P., Potel M., résultats non publiés.

Solides organo-minéraux par sol-gel et applications en optique

Jean-Pierre Boilot* professeur

Les nombreux travaux effectués depuis une vingtaine d'années dans le domaine de la mise en forme par procédé sol-gel ont permis une bonne connaissance des diverses étapes mises en jeu. Une revue des principaux travaux a résumé les acquis importants concernant ce procédé : dans un premier stade, la formation d'unités élémentaires nanométriques est réalisée par hydrolyse-condensation d'un précurseur moléculaire de type alkoxyde. A cette étape succède une phase d'agrégation avec croissance d'amas fractals dont la dimension 2 a été déterminée par des techniques de diffusion. Finalement, la gélification se produit par percolation des amas lacunaires. La détermination des exposants critiques associés au mécanisme de percolation a été effectuée par mesures rhéologiques.

La principale difficulté rencontrée, concernant cette voie de mise en forme sol-gel, est la génération de contraintes importantes lors du séchage, provoquant la fissuration du matériau. Cette difficulté a été résolue par l'incorporation de groupements organiques, décrits comme modificateurs de réseau,

assurant hydrophobicité et souplesse lors du séchage. Cette utilisation de précurseurs alkoxydes modifiés type $\text{RSi}(\text{OR})_3$ a été également mise à profit pour améliorer, par exemple, la compatibilité d'un film sol-gel déposé avec un substrat en verre ou de nature polymère.

Ce procédé de mise en forme est bien adapté à l'encapsulation de systèmes moléculaires « invités » dans une matrice « hôte » sol-gel. L'équipe de J.-P. Boilot a développé dans le domaine des applications optiques, une démarche originale consistant à maîtriser les interactions entre le système moléculaire « invité » et la matrice « hôte » pour contrôler les propriétés optiques.

Parmi les propositions énoncées au cours de la discussion, un axe de recherches concerne le meilleur contrôle des défauts, par exemple de structures aux interfaces, avec comme objectif d'élargir la gamme des interactions entre le système moléculaire « invité » et la matrice « hôte ».

Référence

Boilot J.P., Chaput F., Gacoin T. et al, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1996**, t. 322, série IIB, p. 27-43.

* École polytechnique, Physique de la matière condensée, URA 1437, route de Saclay, 91128 Palaiseau. Tél. : 01.69.33.46.51. Fax : 01.69.33.30.04. E.mail : jean-pierre.boilot@polytechnique.fr

Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et les nanotechnologies

Jean-Pierre Launay* professeur

New molecules for molecular electronics and nanotechnologies

In order to design molecules for Molecular Electronics, electron transfer is studied in mixed valence complexes. Long range intramolecular electron transfer is observed up to 24 Å, with a minimum decay of the electronic interaction with distance. Then molecular addressing is tackled, either through tunneling microscopy experiments, or through the realization of a metal-molecule-metal nanojunction. Finally we describe approaches of « molecular switches », i.e. molecules able to evolve from an « ON » to an « OFF » state under the influence of an external perturbation.

Électronique moléculaire, valence mixte, transfert d'électron, microscopie tunnel.

Molecular electronics, mixed valence, electron transfer, tunneling microscopy.

L'Électronique moléculaire peut être définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques, ou magnétiques à l'aide de dispositifs constitués de molécules [1]. La motivation essentielle de cette démarche réside dans l'espoir d'exploiter les avantages spécifiques des molécules ou des matériaux moléculaires par rapport aux constituants purement minéraux, et notamment de mettre en oeuvre la formidable puissance de la synthèse moléculaire sous ses différents aspects (chimie organique, organométallique, et chimie de coordination).

Dans cet article, on montrera comment la chimie de coordination permet tout d'abord l'étude des réactions de transfert d'électron intramoléculaire dans les composés à valence mixte. Ceci permettra de dégager des lois du transfert à longue distance à travers une structure conjuguée. Puis, dans l'optique de la réalisation d'un véritable dispositif unimoléculaire, on abordera le problème de l'adressage moléculaire (comment parler à une molécule unique, et toujours la même ?). On verra qu'il est possible de caractériser électriquement une molécule unique (ici un C₆₀) immobilisée sous la pointe d'un microscope à effet tunnel, et par ailleurs que l'on peut espérer dans un proche avenir réaliser une nanojonction métal-molécule-métal.

Enfin, des approches de commutateurs moléculaires seront évoquées.

La brisure de symétrie dans les composés à valence mixte

Le transfert électronique intramoléculaire peut être étudié de manière très pure dans les composés à valence mixte, c'est à dire les composés qui renferment un même élément (ou plus généralement un groupement) dans des états d'oxydation différents [2]. Un exemple récent, emprunté à la chimie organique, nous a permis de préciser les phénomènes fondamentaux qui régissent ce transfert lorsque les sites entre lesquels il s'effectue sont chimiquement équivalents. Il est possible de préparer des composés du type bis-TTF (*figure 1*) qui par oxydation électrochimique conduisent à des monocations [TTF - TTF]⁺. Or, bien que les sites soient chimiquement équivalents, l'étude expérimentale de ces monocations montre que leur structure électronique est dissymétrique, soit TTF⁰ - TTF⁺, et non TTF^{0.5+} - TTF^{0.5+}. Il y a donc eu *brisure de symétrie* [3]. La relative simplicité de ces composés (constitués uniquement d'atomes légers) et leur rigidité ont permis une étude théorique détaillée au niveau *ab initio* avec optimisation de géométrie.

Lorsqu'on prélève un électron dans la HOMO de [TTF - TTF], on crée initialement une charge délocalisée sur l'ensemble de la molécule puisque la HOMO présente, symétrie oblige, des contributions égales des deux unités TTF. Mais la situation change si lors du calcul on laisse relaxer les longueurs de liaison, car il existe une différence entre la géométrie de TTF et celle de TTF⁺. Elle porte essentiellement sur la longueur de la double liaison centrale, qui vaut 1.351 Å

* Équipe électronique moléculaire
Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, CNRS,
UPR 8011, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex.
Tél. : 05.62.25.78.32. Fax : 05.62.25.79.99. E-mail : launay@cemes.fr

pour la molécule neutre contre 1.426 Å pour le cation. C'est très précisément ce que l'on obtient dans [TTF - TTF]⁺ après relaxation de géométrie (figure 1). L'examen de la répartition de charges et de la densité de spin montre alors que l'on a bien au point de vue électronique une entité TTF et une entité TTF⁺, chacune dans une géométrie adaptée à son degré d'oxydation. Ce résultat est d'ailleurs également obtenu au niveau semi-empirique AM1 [3].

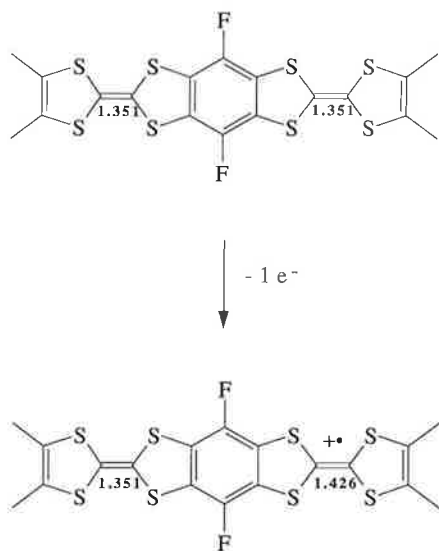


Figure 1 - Brisure de symétrie lors de l'oxydation d'un bis-TTF à l'état de monocation, d'après les calculs ab initio.

Si l'on recherche ensuite, en utilisant l'Interaction de Configuration, quels sont les états excités (en « gelant » la position des noyaux pour satisfaire au principe de Franck-Condon) on trouve un état dans lequel la charge a été transférée d'une sous-unité sur l'autre. On a donc un TTF dans une géométrie de TTF⁺ et vice-versa, ce qui correspond bien à un état excité, mais d'énergie assez faible (ca 0.5 eV). La transition correspondante est un *transfert intervalence*, et apparaît expérimentalement dans le proche infra-rouge [3].

Ces phénomènes de transfert d'électron sont rationalisés depuis les années 60 par les courbes d'énergie potentielle de Marcus-Hush [4]. Dans ces diagrammes, l'énergie potentielle de la molécule complète est portée en fonction d'une coordonnée de réaction pour les deux états électroniques possibles de la molécule (ici TTF^o - TTF⁺ et TTF⁺ - TTF^o, mais plus généralement Red-Ox et Ox-Red, Red et Ox désignant deux états d'un même groupement ne différant que par la présence d'un seul électron) (voir figure 2). Dans la partie centrale du diagramme, l'interaction électronique V_{ab} entre les deux sous-unités, interaction que l'on supposera faible mais non nulle, conduit à un croisement évité. On voit qu'il existe deux possibilités pour réaliser un transfert électronique intramoléculaire : la voie optique (transfert intervalence), et la voie thermique (passage d'un minimum à l'autre en passant par dessus la bosse centrale). La situation à deux minimums décrite par la figure 2 correspond à des systèmes à valence mixte faiblement couplés (classe II dans la systématique de Robin et Day [2]).

Curieusement, il n'existe que très peu d'exemples de mesure de la vitesse du processus thermique dans les complexes de coordination bimétalliques, aussi là encore, nous

prendrons un exemple en chimie organique : il s'agit des biradicaux perchlorés, qui conduisent, par réduction électrochimique partielle, à des monoanions comportant un site radicalaire et un site carbanionique (ce dernier silencieux en RPE) [5] (figure 3). On a ainsi pu observer sur le même système le transfert optique révélé par la bande intervalence, et le transfert thermique (cf. figure 2) caractérisé ici par RPE en fonction de la température. En effet le couplage hyperfin avec certains atomes d'hydrogènes (marqués d'une étoile figure 3) renseigne sur la vitesse du transfert électronique : selon que l'électron célibataire s'échange lentement ou rapidement dans l'échelle de temps de la RPE (ca 10⁻⁸ sec), la structure hyperfine du signal présente 2 ou 3 raies (couplages avec 1 ou 2 protons respectivement). L'étude détaillée avec simulation des spectres a permis d'accéder à la vitesse du transfert en fonction de la température [5].

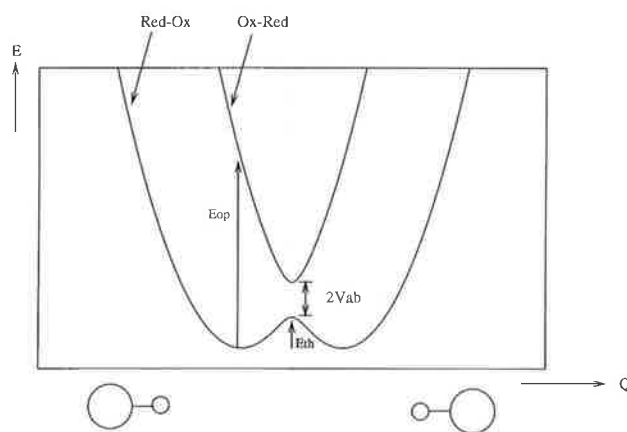


Figure 2 - Courbes d'énergie potentielle dans un complexe à valence mixte, en fonction d'une coordonnée de déformation (Q), pour les deux états électroniques possibles. Le dessin correspond au cas des complexes de coordination pour lesquels le passage de la forme Ox à la forme Red entraîne une dilatation générale de la sphère de coordination. La transition intervalence correspond à l'excitation notée E_{op} , tandis que E_{th} est l'énergie d'activation du processus thermique. V_{ab} est l'interaction électronique responsable du croisement évité.

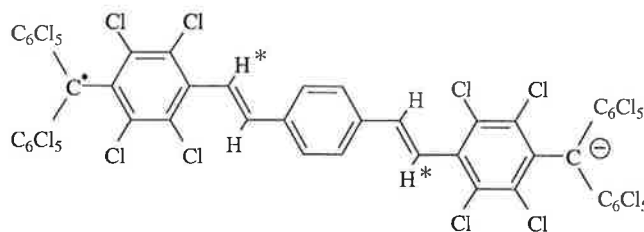


Figure 3 - Composé à valence mixte obtenu par réduction partielle d'un biradical perchloré (coll. J. Veciana). Le couplage hyperfin se produit avec les atomes d'hydrogène marqués d'une étoile.

Les transitions intervalences et le couplage électronique

Dans la suite, nous considérerons des systèmes à valence mixte issus de la chimie de coordination ou organométallique, c'est à dire que les sites susceptibles d'être oxydés ou réduits seront métalliques. L'étude des transitions intervalence renseigne sur le degré de couplage électronique entre ces sites (« communication électronique »). Mais pour cela, il faut obtenir le spectre du composé à valence mixte pur. Or pour les

composés qui nous intéressent, la distance entre les extrémités est grande et l'interaction électronique est faible, de sorte que les deux sites s'oxydent ou se réduisent au même potentiel ou à des potentiels très voisins. En d'autres termes, quelle que soit la méthode de préparation choisie à partir d'un dérivé homovalent (oxydation/réduction chimique ou électrochimique), il est impossible d'éviter l'apparition d'un équilibre de dismutation/médiamutation qui s'écrit par exemple :



$$K_c = \frac{[\text{Red-Ox}]^2}{[\text{Red-Red}][\text{Ox-Ox}]}$$

où Red et Ox désignent respectivement l'état réduit ou oxydé de chaque site.

Compte tenu de l'existence des deux équilibres



la constante K_c (cette notation venant du mot anglais « comproportionation » [2]) s'écrit en fonction de l'écart entre les deux potentiels redox :

$$K_c = \exp(\Delta E^\circ F / RT) \quad \text{avec } \Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

Par ailleurs, pour une solution dont la stoechiométrie correspond à celle du composé à valence mixte, (solution mi-oxydée si l'on est parti de Red-Red par exemple), la proportion de la forme Red-Ox est donnée par :

$$P = \frac{\sqrt{K_c}}{2 + \sqrt{K_c}}$$

A titre d'exemple, pour les composés décrits par la suite, la constante K_c est de l'ordre de 8 à 16, et la proportion P est donc de l'ordre de 60 %. Ceci permet de corriger aisément le spectre expérimental en retranchant les contributions des composés homovalents. La constante K_c peut être déterminée de deux manières : (i) soit par un titrage redox où l'on porte la densité optique dans la région de la bande intervalence en fonction du taux de réduction/oxydation [6]. Une simulation informatique avec affinement par moindres carrés permet de déterminer K_c ; (ii) soit par une détermination électrochimique de l'écart ΔE° , en utilisant par exemple la voltamétrie différentielle pulsée. Signalons à ce sujet que la plupart du temps on n'observe qu'une seule vague en voltamétrie cyclique, l'écart ΔE° étant de l'ordre de 60 mV. Néanmoins cette vague correspond bien à deux processus monoélectroniques et non à un transfert biélectronique direct, et une analyse fine de son profil permet de voir la différence. Pour s'en convaincre, il suffit d'imaginer le passage à la limite pour un composé très long dans lequel les deux sites se comportent indépendamment. Un raisonnement simple montre que l'on a alors $K_c = 4$ et $P = 50\%$. Pour l'instant, on n'a pas observé de valeurs inférieures à ces limites statistiques, du moins pour les longues molécules. Ainsi pour un système comportant deux sites redox, la simple observation qualitative d'une vague unique en voltamétrie cyclique ne signifie pas que l'état de valence mixte n'existe pas.

Comme on l'a vu plus haut, le processus de transfert intramoléculaire entre les deux sites métalliques à travers le pont se manifeste par une bande d'absorption particulière, la *transition intervalence*, qui apparaît en général dans le proche infrarouge. Celle-ci va maintenant apporter des informations sur la

façon dont les deux sites sont « conjugués » (c'est à dire que leurs fonctions d'ondes peuvent se mélanger) à travers le ligand pont. Pour cela on exploite l'intensité de la transition. Le traitement théorique, dû à Hush [7] est en fait une adaptation de la théorie du transfert de charge de Mulliken. On réduit la molécule aux deux sites terminaux A et B (la délocalisation partielle sur le ligand n'est donc pas introduite explicitement, ce qui constitue une approximation assez grossière). Les fonctions d'onde décrivant l'état fondamental, $|\Psi_F\rangle$ et l'état excité $|\Psi_E\rangle$ sont ainsi écrites :

$$|\Psi_F\rangle = |\Psi_A\rangle + \alpha |\Psi_B\rangle$$

$$|\Psi_E\rangle = |\Psi_B\rangle - \alpha |\Psi_A\rangle$$

où $|\Psi_A\rangle$ et $|\Psi_B\rangle$ sont les fonctions d'ondes localisées sur les sites A et B, et α est un coefficient de mélange, qui est très inférieur à 1. En théorie de perturbation au premier ordre, le coefficient de mélange α est donné par :

$$\alpha = V_{ab}/E_{op}$$

où V_{ab} est l'élément de matrice qui couple les deux états électroniques localisés, et E_{op} est l'énergie de la transition intervalence. Ainsi en première approximation, l'état fondamental est localisé sur A et l'état excité est localisé sur B. On calcule ensuite le moment de transition

$$M = \langle \Psi_F | e r | \Psi_E \rangle$$

que l'on trouve égal à

$$M = e \alpha R$$

où R est la distance entre les sites A et B. Le carré de la norme de M détermine l'intensité de la transition, et on aboutit finalement à l'équation de Hush [7] :

$$V_{ab} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2} \sqrt{\epsilon_{\max} \bar{\nu}_{\max} \Delta \bar{\nu}_{1/2}}}{R}$$

Ainsi V_{ab} (en cm^{-1}) est obtenu à partir des paramètres (position $\bar{\nu}_{\max}$, coefficient d'extinction maximum ϵ_{\max} , largeur à mi-hauteur $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$) qui décrivent la transition intervalence. Cette dernière pouvant être partiellement recouverte par des queues de bandes provenant de transitions de transfert de charge métal-ligand ou ligand-métal, une déconvolution du spectre du composé à valence mixte peut s'avérer nécessaire.

Le transfert électronique à longue distance

En utilisant les principes développés plus haut, nous avons étudié une première série constituée par les complexes bis(pentaammineruthénium) des bipyridylpolyènes [6], puis la série des bis(ferrocényl)polyènes $\text{Fc} - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{Fc}$ (figure 4) qui offre la possibilité unique de caractériser précisément le transfert d'électrons pour n variant de 1 à 6 [8]. La décroissance de l'interaction électronique avec la distance est en première approximation une exponentielle selon la loi

$$V_{ab} = V_{ab}^\circ \exp(-0.08 R)$$

où R est la distance entre les sites métalliques en Å. Un examen plus détaillé montre cependant des déviations significatives par rapport à cette loi (figure 4). En effet, lorsque le transfert électronique a lieu à travers un ligand et non plus à travers l'espace vide, la théorie prévoit que des comportements non exponentiels peuvent être observés [9, 10].

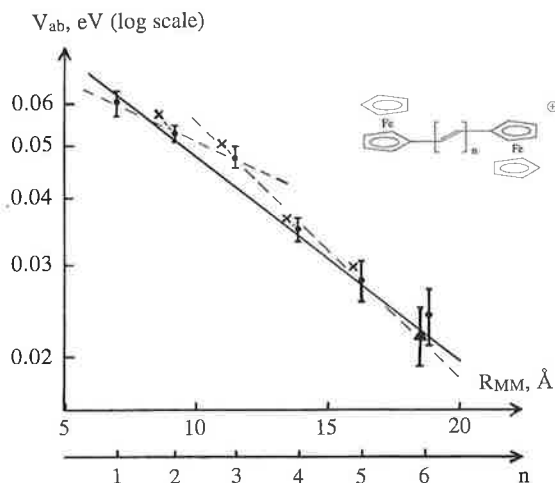


Figure 4 - Loi de décroissance de l'interaction électronique (V_{ab} , portée en échelle logarithmique) en fonction de la distance dans la série des bis-ferrocénylpolymères (coll. C. W. Spangler, H. Schottenberger, P. Jaitner, B. Bildstein).

En tout cas, cette loi de décroissance est une des plus faibles connues (V_{ab} diminue d'un facteur 2 seulement tous les 8.6 Å) et elle est beaucoup plus lente que pour un couplage direct à travers l'espace, ce qui justifie l'intérêt de ces structures pour assurer le guidage préférentiel d'un électron d'un point à un autre.

Une autre série intéressante est celle des dérivés « bis(cyclométallés) » découverte par J.-P. Collin et J.-P. Sauvage [11] (figure 5). Leur structure générale est constituée par des unités du type Ru(terpy)₂ (terpy = terpyridine) avec des espaceurs du type polyparaphénylène (figure 5). En outre, l'un des atomes d'azote du groupement terpy peut être remplacé par un carbone, ce qui conduit à la formation d'une liaison ruthénium-carbone. C'est dans la disposition où l'atome de carbone est sur le cycle central, c'est à dire sur l'axe binaire de la molécule, (disposition représentée figure 5) que le couplage électronique est maximal. Cette série, comparée à la série analogue des bis(terpyridyl), a permis de montrer que le remplacement de N par C renforce nettement le couplage (au prix cependant d'une décroissance plus rapide en fonction de la distance), de sorte que la transition intervalence est encore observable pour trois groupements phénylène espaceurs, soit une distance métal-métal de 24 Å [11].

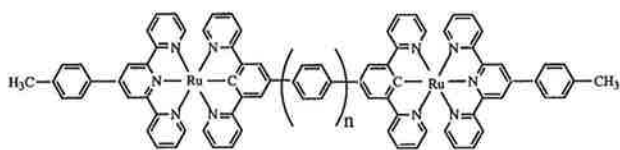


Figure 5 - Structure des dérivés du type « bis(cyclométallés) » (coll. J.-P. Sauvage, J.-P. Collin).

Pour comprendre les raisons de cette forte interaction, nous avons effectué des calculs par la méthode de Hückel étendue. Le principe consiste à déterminer les orbitales moléculaires du système bimétallique dans sa configuration symétrique correspondant au milieu du diagramme de Hush-Marcus. On observe alors un éclatement des niveaux par rapport au cas des sous-unités monométalliques. On trouve en général dans le diagramme d'orbitales moléculaires final deux orbitales à

caractère métallique prédominant et de symétries opposées (voir figure 6), dont l'une est simplement occupée. La différence d'énergie entre ces deux orbitales correspond à $2 V_{ab}$. Dans le cas des composés bis(cyclométallés) et bis(terpyridyls), les résultats expérimentaux sont correctement reproduits par la méthode de Hückel étendue. Celle ci montre que lorsqu'on remplace N par C⁻ (passage d'un complexe du type terpyridyl à un dérivé cyclométallé), il y a élévation générale des orbitales du ligand, ce qui renforce le mélange entre les orbitales d du métal et les orbitales occupées du pont, et donc finalement le couplage V_{ab} [11].

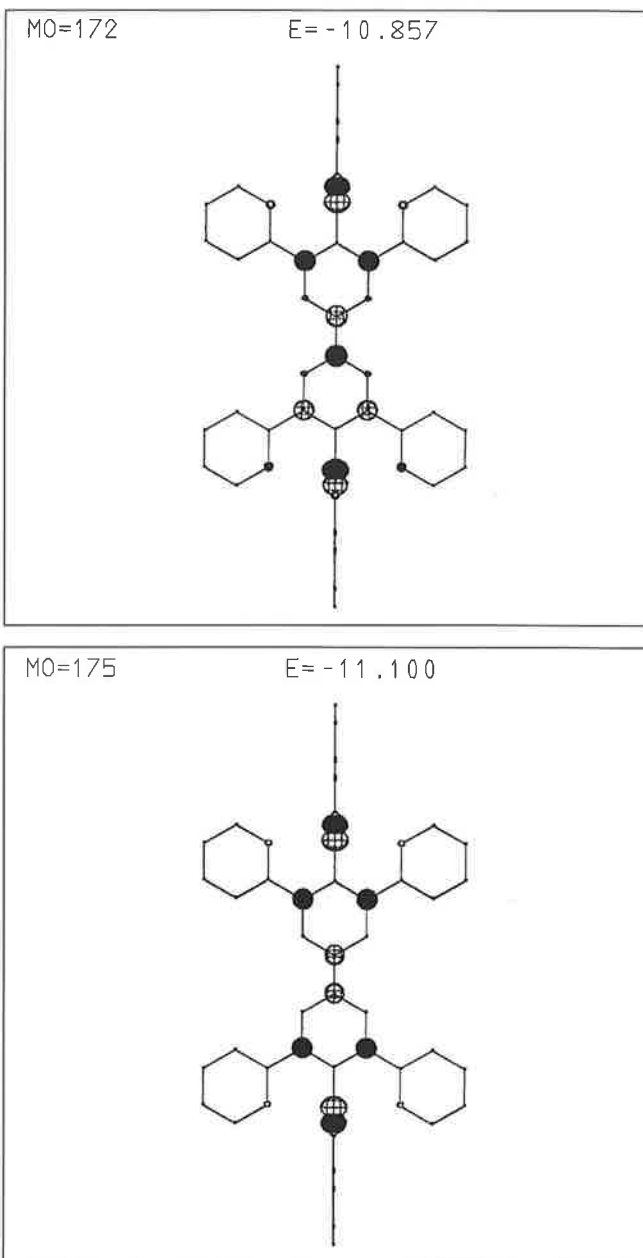


Figure 6 - Orbitales définissant le couplage électronique V_{ab} dans la série des dérivés du type « bis(cyclométallés) ».

La connexion et l'adressage moléculaire

Pour exploiter pleinement les possibilités des molécules en Electronique Moléculaire, il est nécessaire de savoir les adres-

ser individuellement. Le moyen technique le plus praticable actuellement pour connecter électriquement une seule molécule à deux électrodes est d'utiliser un microscope à effet tunnel (STM). Dans une expérience récente impliquant une collaboration entre notre groupe et le laboratoire IBM de Zürich [12], nous avons pu étudier les caractéristiques électriques d'une molécule unique de C_{60} adsorbée sur Au(110). L'altitude de contact électrique entre la pointe du STM et le haut du C_{60} a pu être définie. Ceci a permis de déterminer la caractéristique courant-tension de la jonction pointe- C_{60} -surface avant et après le contact. Cette caractéristique est linéaire pour les faibles tensions, c'est à dire inférieures au gap HOMO-LUMO de la molécule. Ainsi, au moment du contact, le courant est voisin de 4 nA pour une tension de polarisation de 200 mV, ce qui correspond à une résistance équivalente de l'ordre de 50 M Ω [13]. On voit qu'il est techniquement possible de mesurer (et d'ailleurs aussi de prévoir théoriquement [12]) le courant traversant une molécule unique.

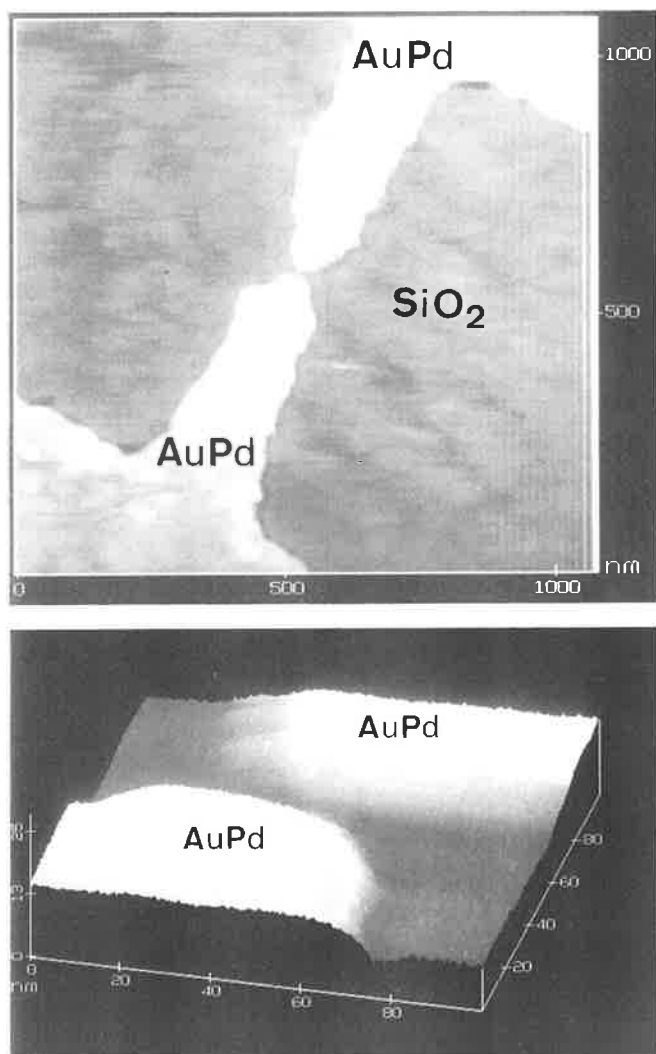


Figure 7 - Exemple de nanojonction constituée par des fils d'alliage or-palladium enterrés dans de la silice (détail en bas). La coupure est ici de l'ordre de 80 Å.

Cependant une méthode plus générale est nécessaire pour s'affranchir de l'appareillage complexe du STM et de la nécessité du contrôle permanent de la distance pointe-surface. On pénètre ici dans le domaine des *Nanotechnologies*, qui combinent des techniques de structuration de la matière issues de la

physique et de la chimie. L'idée est de chimisorber la molécule en pont entre les deux électrodes d'une nano-jonction métal-isolant-métal, la distance inter-électrode devant être inférieure à 10 nm. Nous sommes parvenus, en collaboration avec le LAAS (Toulouse), à fabriquer par des techniques de gravure par faisceaux d'électrons des nanojonctions constituées par des fils d'or-palladium enterrés dans SiO_2 jouant le rôle d'isolant. La distance entre les deux électrodes peut descendre jusqu'à 8 nm (figure 7) [14]. Du côté de la chimie, le défi est maintenant de synthétiser les molécules-ponts qui devront répondre à un cahier des charges très contraignant. Elles devront en effet être : (i) très longues (80 à 100 Å), (ii) de longueur définie (pas de mélange d'oligomères), (iii) conjuguées (pour présenter de bonnes propriétés de transport d'électron), (iv) rigides (pour éviter l'aléa des conformations multiples), et enfin (v) solubles (pour permettre leur purification et leur mise en oeuvre par des procédés à température ambiante). Nous avons ainsi entrepris la synthèse de molécules « en échelle » du type polyquinoxalines [15] (figure 8). Lorsque ces molécules possèdent des groupes orthophénantroline aux extrémités, il est possible de les complexer par un groupement $Ru(bipy)_2$ et de construire le ligand en échelle en utilisant les réactions de ligands précoordinés. Ceci permet de préparer des complexes de ligands peu ou pas solubles, les groupes $Ru(bipy)_2$ volumineux et chargés conférant de la solubilité. Cependant d'autres approches paraissent également prometteuses, notamment la cyclisation de longues molécules conduisant à des polybenzoanthracènes [15].

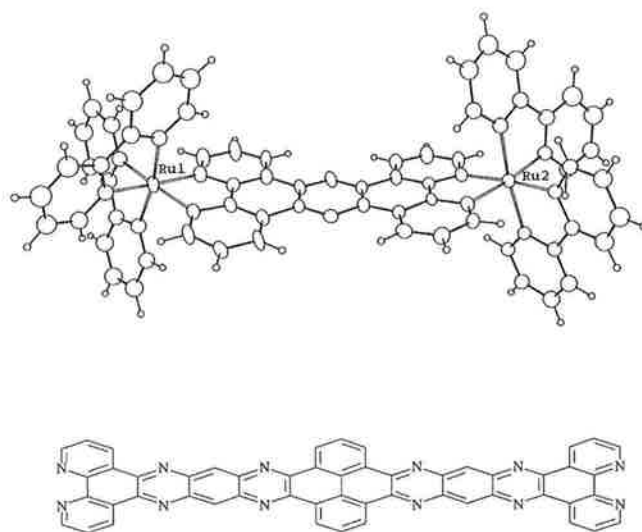


Figure 8 - Exemples de systèmes en échelle du type polyquinoxalines. En haut : complexe bimétallique avec des unités $Ru(bipy)_2$; en bas : ligand atteignant 30 Å.

Par ailleurs, la conception de ces molécules destinées à ponter les deux électrodes métalliques peut être aidée par des calculs théoriques préalables qui permettent de prévoir quel sera le courant qui traversera le dispositif pour une tension donnée, et quelle catégorie de molécules conduira, comme pour les transitions intervalence, à la plus faible atténuation avec la distance [16].

La commutation moléculaire

Dans la perspective où il sera bientôt possible de se connecter à une molécule unique, il est intéressant de réfléchir dès maintenant à la manière dont on pourra contrôler le courant en agissant au niveau moléculaire.

La réalisation d'un « commutateur moléculaire » est un des grands défis du domaine. Plusieurs groupes y travaillent, en France [17] et dans le monde. Pour notre part, l'objectif est de construire une molécule présentant les deux caractéristiques suivantes : (i) la possibilité de mettre en évidence clairement un transfert électronique intramoléculaire complet entre deux sites ; (ii) la possibilité d'interrompre ou de rétablir ce transfert par une perturbation extérieure (excitation photochimique, réaction chimique, complexation, etc...).

Une première approche consiste à utiliser des molécules dont la géométrie peut être modifiée rapidement par une perturbation photochimique. On peut citer les molécules à effet TICT (Twisted Internal Charge Transfer) renfermant deux parties reliées par une liaison simple susceptible de se tordre dans l'état excité. Ceci conduit à un découplage orbital et donc théoriquement à une interruption de la communication électronique entre les deux parties. Dans cette optique nous avons préparé le nouveau ligand CPI [1-(4-cyanophényl)imidazole] et ses complexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \text{cpi} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$. Ce système a permis de mettre en évidence d'une part un effet TICT sur le ligand libre, d'autre part un couplage électronique notable au niveau du complexe à valence mixte [18]. Mais la difficulté majeure vient du caractère nécessairement transitoire de l'état TICT, c'est à dire que l'on a affaire au mieux à un commutateur monostable.

L'utilisation de réactions de photoisomérisation réversibles devrait permettre la réalisation d'un véritable commutateur à deux positions stables : ON et OFF. Afin de pouvoir coupler cet effet à l'étude de transitions intervalence, nous avons préparé le ligand dicyanonorbornadiène (dcnor) et son complexe bimétallique $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \text{dcnor} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ sous ses différents états d'oxydation ($n = 4, 5, 6$). La forme à valence mixte (5+) présente un couplage mesurable ($V_{ab} = 0.023 \text{ eV}$). Par ailleurs, le complexe de ruthénium(II) peut être quantitativement isomérisé en complexe de dicyanoquadracyclane par irradiation dans l'UV et même dans le visible [19] (figure 9). Ce dernier ne présente alors plus de bande intervalence lorsqu'il est oxydé en complexe à valence mixte. Bien que ce système soit loin d'être idéal (en particulier le retour n'est pas possible) il montre la possibilité d'interrompre un transfert intramoléculaire par photoisomérisation du ligand pont.

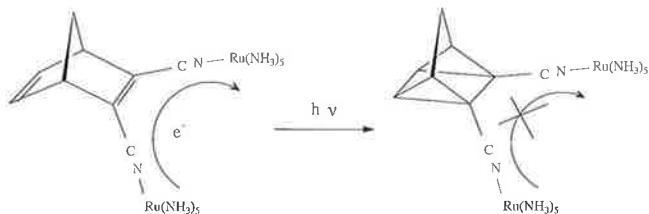


Figure 9 - Complexes de ruthénium du dicyanonorbornadiène et du dicyanoquadracyclane.

Un autre type de commutation fait appel à une réaction chimique réversible, par exemple une réaction de Diels Alder

qui doit modifier l'état électronique d'un substrat. Dans cette perspective, nous avons synthétisé le composé Fc - An - Fc (Fc = ferrocène, An = anthracène) et étudié d'une part le transfert électronique intervalence entre les groupements ferrocènes, d'autre part la réaction avec le tétracyanoéthylène (figure 10) [20]. Cependant la différence de couplage entre les ferrocènes varie peu lorsque l'on passe de Fc - An - Fc à l'adduit. Ceci pourrait provenir de phénomènes d'hyperconjugaison qui maintiendraient une certaine « communication électronique » dans l'adduit.

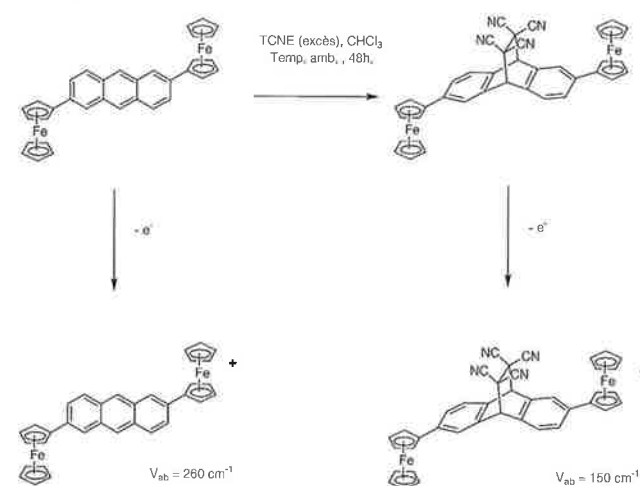


Figure 10 - Réaction de Diels Alder entre Fc - An - Fc et le tétracyanoéthylène.

D'autres possibilités de commutation existent, notamment basées sur le phénomène « d'interférence quantique ». Il s'agit alors de combiner de façon destructive deux contributions au transfert électronique provenant de couplages avec des orbitales de symétrie opposées du ligand pontant [21].

Conclusion

La Chimie de Coordination a un rôle important à jouer dans le domaine de l'Électronique Moléculaire et des Nanotechnologies, car elle est par essence située au carrefour de plusieurs domaines, empruntant à la chimie organique, l'électrochimie, la photochimie, la science des surfaces.... Dans les exemples mentionnés plus haut, la partie organique constituant le ligand pont permet une grande variété de propriétés, ajustables de façon fine, tandis que le site métallique introduit une gamme de propriétés redox ou photochimiques que n'apporterait pas la chimie organique seule. En outre la notion de transfert de charge, omniprésente en chimie de coordination, trouve ici sa pleine utilité. Enfin l'interaction entre molécule organique et surface métallique, si importante en catalyse, sera également mise à profit lors de la construction prochaine des nanoassemblages associant des molécules et des conducteurs métalliques ultraminces.

Remerciements

Les travaux évoqués dans cet article ont été effectués au CEMES grâce aux contributions de C. Joachim, A. Gourdon, J. Bonvoisin, C. Coudret, A.-C. Ribou, C. Patoux, E. Ishow,

P. Lainé, V. Marvaud, V. Rousset, A. Hatzidimitriou et V. Gonzalo. Il faut également remercier P. Cassoux (LCC Toulouse), A. Moradpour (Orsay), G. Dive (Liège), J. Veciana et C. Rovira (Barcelone), C. W. Spangler (De Kalb, Illinois), H. Schottenberger, P. Jaitner et B. Bildstein (Innsbruck), J.-P. Sauvage, J.-P. Collin et S. Chodorowski (Strasbourg), J. Gimzewski (IBM Zurich), B. Rousset, N. Fabre et V. Conedera (équipe TEAM du LAAS, Toulouse), E. Amouyal (Orsay) et enfin C.-A. Bignozzi (Ferrara) pour leur collaboration. Le financement a été renforcé par le programme Ultimatch, les GDR 1009 « Electronique Moléculaire » et 1145 « Manipulations et Interactions Pointe-Surface au Nanomètre », et le contrat Capital et Humain et Mobilité « Electron and Energy Transfer in Model Systems » N° CHRX-CT94-0538 de la Communauté Européenne.

Bibliographie :

- [1] *L'Électronique Moléculaire*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n° 7, Masson, Paris, **1988** ; *Molecular Electronics Science and Technology*, A. Aviram, éd. American Institute of Physics, New York, **1992** ; *New J. Chem.*, « Molecular Electronics », vol. 15 (février, mars) **1991**.
- [2] Robin M. B., Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1966**, *10*, p. 247 ; Creutz C. *Progr. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, p. 1 ; Crutchley R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, p. 273.
- [3] Lahlil K., Moradpour A., Bowlas C., Menou F., Cassoux P., Bonvoisin J., Launay J.-P., Dive G., Dehareng D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 9995
- [4] Sarrazin J., Verdaguer M. *L'Oxydoréduction*, Ellipses, **1991**, p. 168.
- [5] Bonvoisin J., Launay J.-P., Rovira C., Veciana J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 2106.
- [6] Ribou A.-C., Launay J.-P., Takahashi K., Nihira T., Tarutani S., Spangler C. W., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, p. 1325.
- [7] Hush N. S. *Progr. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, p. 391 ; Hush N. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *64*, p. 135.
- [8] Ribou A.-C., Launay J.-P., Sachtleben M. L., Li H., Spangler C. W. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 3735.
- [9] Joachim C., *Chem. Phys.*, **1987**, *116*, p. 339.
- [10] Reimers J. R., Hush N. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, p. 3686.
- [11] Beley M., Chodorowski-Kimmes S., Collin J.-P., Lainé P., Launay J.-P., Sauvage J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 1775 ; Patoux C., Launay J.-P., Beley M., Chodorowski-Kimmes S., Collin J.-P., James S., Sauvage J.-P., soumis pour publication.
- [12] Joachim C., Gimzewski J. K., *Europhys. Lett.*, **1995**, *30*, p. 409.
- [13] Joachim C., Gimzewski J. K., Schlittler R., Chavy C., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*, p. 2102 .
- [14] Rousset V., Joachim C., Itoua S., Rousset B., Fabre N., *J. Phys. III Fr.*, **1995**, *5*, p. 1983.
- [15] Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.-P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, p. 1799 ; Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.-P., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 2937 ; Gourdon A. dans *Atomic and Molecular Wires*, C. Joachim et S. Roth eds, **1997** (Nato ARW Les Houches, Mai 1996), à paraître.
- [16] Joachim C., Vinuesa J., *Europhys. Lett.*, **1996**, *33*, p. 635.
- [17] Gilat S. L., Kawai S. H., Lehn J.-M., *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 275 ; Kawai S. H., Gilat S. L., Ponsinet R., Lehn J.-M. *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 285.
- [18] Hatzidimitriou A., Gourdon A., Devillers J., Launay J.-P., Mena E., Amouyal E. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 2212.
- [19] Lainé P., Marvaud V., Gourdon A., Launay J.-P., Argazzi R., Bignozzi C.-A., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 711.
- [20] Gonzalo V., Coudret C., Patoux C., Launay J.-P., en préparation.
- [21] Marvaud V., Launay J.-P., Joachim C. *Chem. Phys.*, **1993**, *177*, p. 23 ; Patoux C., Coudret C., Launay J.-P., Joachim C., Gourdon A., soumis pour publication.

Table ronde : Nouvelles architectures et matériaux

La table ronde a été animée par Olivier Kahn et Jean Etourneau, professeurs, de l'Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux et par Jean-Claude Chambron, chargé de recherche, du Laboratoire de chimie organo-minérale de Strasbourg.

Elle a été illustrée par la présentation et par la discussion de trois exposés de J.C. Chambron (Strasbourg) sur de remarquables synthèses et structures de caténanes et de caténands, de L. Ouahab (Rennes) sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques à propriétés magnétiques et conductrices et de M. Verdaguer (Paris) sur les propriétés magnétiques de molécules convenablement agencées dans le solide (voir contributions ci-dessous).

La discussion a mis en évidence (i) les nouveaux besoins en matière de matériaux, que ce soit pour l'utilisation en réactivité ou en physique ; (ii) les nouvelles possibilités offertes par la chimie moléculaire des éléments de transition ; (iii) les difficultés à surmonter, en particulier dans la maîtrise de la structure des édifices et des interactions intramoléculaires ; (iv) l'intérêt et la nécessité d'une approche pluridisciplinaire et notamment d'un rapprochement entre chimistes du solide et de la molécule dans ce domaine.

La démarche générale part de la fonction à remplir dans un dispositif (afficheur, capteurs, composant...), qui implique des contraintes sur les propriétés du matériau, qui exigent une structure électronique et une structure tout court que le chimiste s'efforce de réaliser à partir d'une synthèse rationnelle. Plus que de dupliquer les propriétés des matériaux existants (au demeurant souvent remarquables), il s'agit d'obtenir des matériaux à propriétés nouvelles, capables de présenter plusieurs propriétés simultanément (bistable et bicolore, magnétique et conducteur, voire supraconducteur, photosensible et bistable, etc.) dans des conditions d'utilisation potentielle (température et pression ambiantes...). On peut à cette fin utiliser la flexibilité de la chimie autour du métal (choix du métal, des ligands, des interactions intra- et intermoléculaires) et exploiter pleinement les spécificités de l'approche moléculaire, dans ses objets comme dans ses méthodes (solvant, température et pressions de synthèse voisines de l'ambiante...).

Les difficultés rencontrées sont à la fois d'ordre scientifique (nouvelles méthodes de synthèse et d'études, maîtrise des empilements intermoléculaires, stabilité des matériaux...) et d'organisation du travail (dans un processus qui va de la molécule au produit, comment intégrer de la manière la plus efficace les diverses étapes et les interventions successives ?).

Il n'est pas sans signification que les animateurs de la table ronde aient été les uns des molécularistes convaincus et les autres des solidistes patentés. Cela a permis de mettre en évidence une volonté commune de travailler ensemble et le souhait de dégager des espaces de discussion et de rencontre pour cela.

La molécule dans le solide : du complexe isolé à l'aimant

Michel Verdaguer* professeur, Chrystel Héлары* docteur, Sylvie Ferlay* docteur, Ariane Sculler* doctorant

Entre chimie moléculaire et chimie du solide apparaît une nouvelle approche des matériaux, qui construit rationnellement le solide et prévoit ses propriétés à partir de la molécule et du contrôle des interactions intermoléculaires.

En fonction des propriétés souhaitées (optique, magnétisme, conduction...), et à l'aide de modèles orbitaux de l'interaction entre électrons, il est possible de choisir les précurseurs, complexes de métal de transition par exemple où l'on contrôle la taille, la géométrie, la charge, le spin, le champ des ligands en fonction des interactions que l'on souhaite développer entre entités voisines : la minimisation des interactions conduit à la molé-

cule isolée ou en interaction faible avec les voisins ; l'optimisation de l'interaction entre voisins peut conduire à des édifices isolants ou conducteurs, magnétiques ou supraconducteurs...

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, il existe des modèles simples [1] qui permettent de prévoir l'interaction d'échange à courte distance entre électrons célibataires sur des sites voisins A et B. La figure 1 montre les deux situations les plus fréquemment rencontrées : (a) recouvrement d'orbitales de même symétrie avec formation d'orbitales moléculaires ; (b) orthogonalité d'orbitales de symétrie différente. La figure 2 illustre les propriétés magnétiques qui en résultent : a) couplage antiferromagnétique à courte distance et état fondamental de spin total nul, $S_T = 0$, lorsque $S_A = S_B$; b) couplage ferromagnétique à courte distance et état fondamental de spin total maximal, $S_T = S_A + S_B$; c) couplage antiferromagnétique à courte distance et état fondamental de spin

* Laboratoire de chimie des métaux de transition, U.R.A. C.N.R.S. 419, Université Pierre et Marie Curie, Case 42, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.30.33. Fax : 01.44.27.38.41.
Courrier électronique : miv@ccr.jussieu.fr

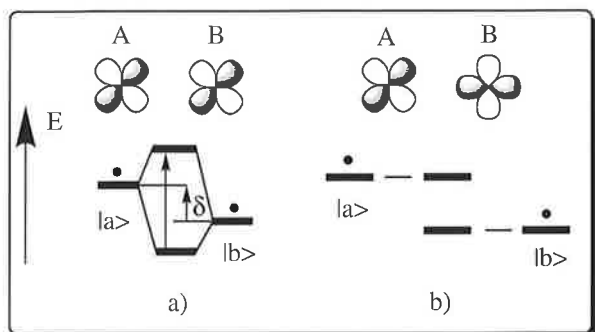


Figure 1 - Les deux types d'interaction possibles entre orbitales : a) même symétrie et recouvrement ; b) symétries différentes et orthogonalité.

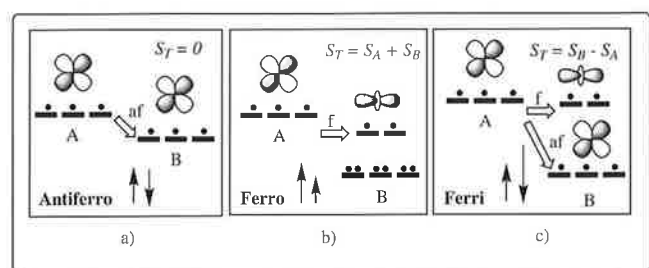


Figure 2 - Influence des interactions orbitales sur le magnétisme à courte distance : a) recouvrement et antiferromagnétisme ($S_A = S_B$) ; b) orthogonalité et ferromagnétisme ; c) recouvrement, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme ($S_A \neq S_B$).

total non nul, $S_T = |S_A - S_B|$ lorsque $S_A \neq S_B$ (cette situation est celle du ferrimagnétisme défini par Néel).

Les ions hexacyanométallate $[B^{III}(CN)_6]^{3-}$ (figure 3a), en particulier l'ion hexacyanochromate (III), de configuration électronique d^3 , se sont révélés particulièrement utiles pour l'obtention d'édifices de dimension variable et de propriétés inédites [2]. Ce sont des bases de Lewis, capables d'établir des interactions dans les trois dimensions de l'espace avec des acides de Lewis A. Lorsque ceux-ci sont des complexes paramagnétiques dans lesquels l'ion de transition A est entouré d'un ligand qui ne laisse qu'un seul site de coordination vacant, on obtient des complexes oligonucléaires chargés positivement : le contrôle de la stœchiométrie permet d'obtenir des complexes trinucéaires (figure 3b), ou heptanucléaires (figure 3c). Dans l'un et l'autre cas, les espèces formées, chargées positivement, sont bien isolées les unes des autres par des anions et des molécules d'eau (figure 3d). Dans le cas du complexe chrome (III)-nickel (II) $CrNi_2$, ferromagnétique comme prévu, le spin total est $7/2$; dans le complexe $CrNi_6$, également ferromagnétique, le spin total atteint $15/2$ [3a] ; il devient $27/2$ dans le complexe $CrMn_6$ antiferromagnétique [3b]. Ces fortes valeurs du spin sont très recherchées pour les études de renversement de l'aimantation, fondamentales et appliquées (enregistrement magnétique) sur des espèces bien définies, à spin identique. Sur des espèces analogues, il a été possible de mettre en évidence un effet tunnel quantique magnétique, et une température de blocage à basse température, en dessous de laquelle des molécules sans interaction entre elles se comportent comme des aimants ! Ce type de

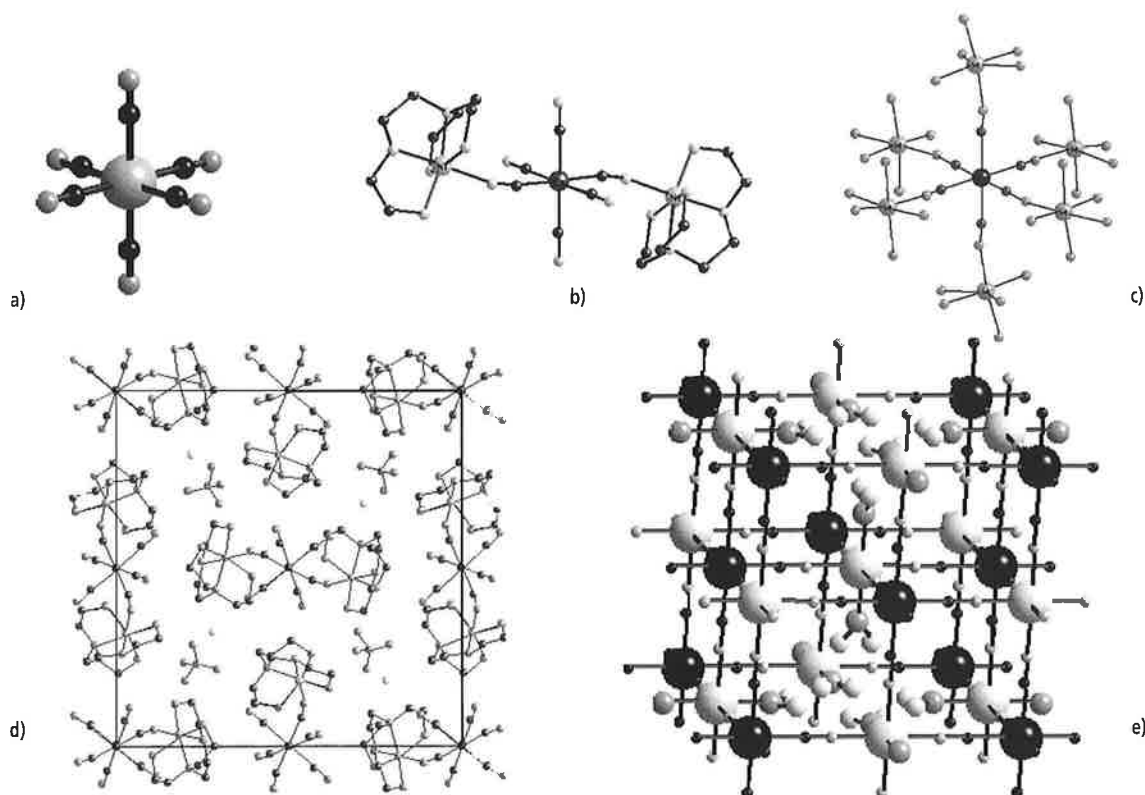


Figure 3 - a) Précurseur hexacyanochromate (III) ; b) à e) édifices construits à partir du précurseur : b) complexe trinucéaire ferromagnétique $CrNi_2$; c) complexe heptanucléaire ferromagnétique $CrNi_6$ (spin $S = 15/2$) ou ferrimagnétique $CrMn_6$ (spin $S = 27/2$) ; d) projection de la maille : les complexes sont isolés ; e) analogue du bleu de Prusse $A^{II}_3[Cr^{III}(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$; les ions A^{II} et Cr^{III} sont en interaction à travers l'ion cyanure ; les lacunes en ions $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$ sont occupées par des molécules d'eau.

synthèses a notamment été développée en France dans notre équipe par T. Mallah, aujourd'hui à Orsay.

La figure 3e montre l'analogie du bleu de Prusse $A^{II}_3[Cr^{III}(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$ que l'on obtient en mélangeant dans l'eau l'hexacyanochromate et un acide de Lewis divalent A^{II} ; la stœchiométrie est A_3Cr_2 ; les lacunes en ions $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$ sont occupées par des molécules d'eau; les ions Cr^{III} sont en interaction dans les trois directions de l'espace avec A^{II} , à travers l'ion cyanure. Il s'agit d'un excellent système pour obtenir des aimants. La température de Curie est proportionnelle au nombre de voisins magnétiques et à la constante d'échange $|J|$. Quand l'ion A^{II} est du nickel (II) l'interaction est ferromagnétique comme précédemment [4]. Quand l'ion A^{II} devient le manganèse (II), l'interaction est antiferromagnétique mais il existe encore deux chemins d'échange ferromagnétiques qui diminuent la valeur absolue de la constante de couplage ($T_C = 90$ K). En utilisant l'ion chrome (II) à la place du manganèse (II), on supprime l'un des électrons t_{2g} sur A^{II} , on diminue le nombre de chemins d'échange ferromagnétiques, on augmente $|J|$ et on obtient $T_C = 240$ K [5]. Quand on prend l'ion vanadium (II), on supprime l'ultime électron t_{2g} sur A^{II} , il n'y a plus de chemin d'échange ferromagnétique, $|J|$ est maximal et l'on obtient un composé ferrimagnétique avec $T_C = 315$ K, une température ambiante saharienne (42 °C) [6] ! La figure 4 montre l'aimantation de deux matériaux de composition légèrement différente. Ces composés sont amorphes et sensibles à l'air mais la voie est ouverte aux applications possibles d'aimants à précurseur moléculaire à la température ambiante. D'ores et déjà les propriétés magnéto-optiques du matériau ont été étudiées en couche mince et se révèlent très prometteuses. Plusieurs équipes dans le monde travaillent dans cette direction [7, 8]. La démarche rationnelle utilisée ici peut être généralisée à d'autres précurseurs et des résultats spectaculaires sont donc à attendre dans ce domaine au cours des prochaines années [9].

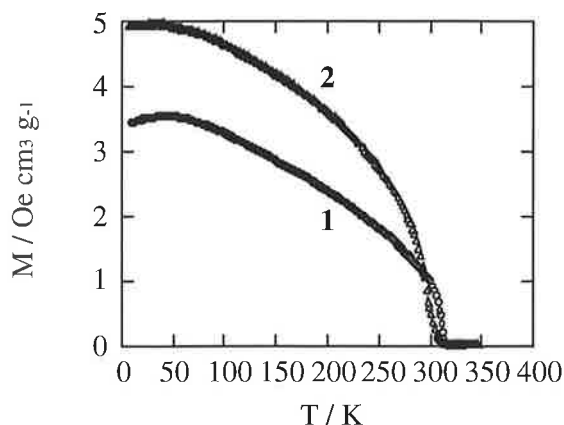


Figure 4 - Entre les ions Cr^{III} et V^{II} , l'interaction antiferromagnétique est assez forte pour provoquer une aimantation spontanée au-dessus de la température ambiante ($T_C = 42$ °C). L'aimantation et la température de Curie peuvent varier avec de faibles modifications de la stœchiométrie des composés (1 et 2).

Références

- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, 1993.
- [2] a) Thèse de doctorat de Véronique Gadet, (université Pierre et Marie Curie Paris) 1992 ; b) Thèses de doctorat de Chrystel Héлары et de Sylvie Ferlay, (université Pierre et Marie Curie Paris) 1996.
- [3] a) Mallah T., Auberger C., Verdaguer M., Veillet P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 61 ; b) Scullier A. et al., *New J. Chem.*, 1996, 20, p. 1.
- [4] Gadet V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p. 9213.
- [5] a) Mallah T. et al., *Science*, 1993, 262, p. 1554 ; b) Verdaguer M. et al., *Pour la Science*, 1994, 200, p. 16 ; c) Mallah T. et al., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1995, 273, p. 141.
- [6] Ferlay S. et al., *Nature*, 1995, 378, p. 701 ; h) Mallah T. et al., *Magnetism : A Supramolecular Function*, édité par O. Kahn, Nato ASI Series, C 484, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p. 597.
- [7] Girolami G.S. et al., a) *Inorg. Chem.*, 1994, 33, p. 5165 ; b) *Science*, 1995, 268, p. 397.
- [8] Sato O., Hashimoto M. et al., *Science*, 1996, 271, p. 49 ; *ibid.*, 1996, 272, p. 701
- [9] Verdaguer M., *Science*, 1996, 272, p. 698.

Topologie moléculaire, anneaux et nœuds, caténanes et rotaxanes

Jean-Claude Chambron* chargé de recherche

L'exposé de Jean-Claude Chambron a porté sur un domaine d'activité du laboratoire dirigé par Jean-Pierre Sauvage : la topologie moléculaire [1]. Entre le début des années soixante et le début des années quatre-vingts, l'effet template induit par un métal de transition a été largement utilisé pour la préparation de macrocycles et de macrobicycles, molécules de topologie plus complexe que celles de molécules linéaires [2] ; cependant leur topologie restait plane : la molécule peut être projetée sur un plan sans qu'il y ait de croisement entre les liaisons. (Il ne faut pas oublier que lorsqu'on considère la topologie d'un objet, celui-ci est supposé déformable). Au laboratoire, l'effet template induit par le cuivre(I) qui forme avec la diphényl-2,9-phénanthroline-1,10 des complexes tétraédriques dans lesquels deux ligands s'encastrent l'un dans l'autre autour de l'ion métallique a permis la synthèse de molécules à topologie non plane comme les caténanes (constitués d'anneaux entrelacés) et les nœuds moléculaires (nœud

trifolié) [3]. Les rotaxanes (formés d'anneaux emprisonnés sur l'axe d'une «haltère moléculaire») ont une topologie plane stricto sensu mais sont habituellement traités avec les caténanes [4]. Ces synthèses ont démontré que l'effet template d'un ion métallique pouvait être généralisé à l'élaboration de molécules de topologie complexe.

Références

- [1] Walba D.M., *Topological stereochemistry*, Tetrahedron Lett., 1985, 41, p. 3161.
- [2] Busch D.H., Vance A.L., Kolchinski A.G., Molecular template effect : historical view, principles and perspectives dans *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, éd. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, J.P. Sauvage, M.W. Hosseini, Pergamon, New York, 1996.
- [3] Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.P., Effet template induit par le cuivre(I) : applications à la synthèse de caténanes et de nœuds moléculaires, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 1992, 129, 113.
- [4] Chambron J.-C., Dietrich-Buchecker C., Heitz V., Solladié N., Sauvage J.P., Construction of porphyrin-containing rotaxanes for long-range photo-induced charge separation *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1996, 323 11b, 483.

* ULP, Institut Le Bel, Laboratoire de chimie organo-minérale, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.60.91. Fax : 03.88.60.73.12.

Résonance magnétique multinucléaire : un outil d'analyse structurale en chimie de coordination

René Thouvenot* chargé de recherche

Multinuclear magnetic resonance : a valuable tool for structural analysis in coordination chemistry

The optimal conditions for the NMR observation of nuclei different from proton and carbon-13 are discussed according to receptivity and the factors governing the relaxation processes. Special attention is given to transition metals : for these nuclei, the dominant relaxation mechanisms are, according to their spin, quadrupolar relaxation ($I > 1/2$) or chemical shift anisotropy relaxation ($I = 1/2$). Heavy nuclei, which exhibit huge chemical shift scale and large spin-spin coupling constants, are also discussed.

RMN, quadripolaire, anisotropie de déplacement chimique, couplage spin spin, découplage de spin.
NMR, quadrupolar, chemical shift anisotropy, spin spin coupling, spin decoupling.

La résonance magnétique nucléaire fête cette année son cinquantenaire : en effet, bien que les premières expériences aient été conduites à la fin de l'année 1945, c'est dans les premiers mois de 1946 que furent publiées à quelques semaines d'intervalle les articles de Purcell (MIT) et de Bloch (Stanford University) [1] qui leur valurent conjointement le Prix Nobel de Physique en 1952 [2].

La résonance magnétique nucléaire serait vraisemblablement restée un outil de physicien, totalement ignoré du chimiste, sans la découverte quelques années plus tard des deux effets fondamentaux que sont

- le déplacement chimique (δ) en 1950 [3], dont la première théorie a été développée par Ramsey [4]
- et le couplage spin-spin (couplage J), mis en évidence pratiquement à la même époque [5], dont l'explication valable du phénomène a été formulée par Gutowsky et coll [6].

On ignore sans doute que ces effets n'ont pas été mis en évidence sur le proton.

Ainsi le nitrate d'ammonium s'est singularisé par la présence de deux signaux de résonance à la fréquence de Larmor du noyau azote-14 ; ces signaux ont été rapidement attribués aux 2 types d'azote présents dans deux environnements chimiques, respectivement l'ion ammonium NH_4^+ et

l'ion nitrate NO_3^- . De même, c'est l'observation d'une structure fine du signal de résonance de l'antimoine-121 (et de l'antimoine-123) dans une solution aqueuse d'hexafluoroantimonate de sodium NaSbF_6 qui a permis de mettre en évidence le phénomène de couplage spin-spin ($^1J_{121\text{Sb}-19\text{F}} \approx 1\,900\text{ Hz}$ et $^1J_{123\text{Sb}-19\text{F}} \approx 1050\text{ Hz}$).

L'essor de la résonance magnétique nucléaire en chimie est dû sans nul doute à la spécificité particulière de l'isotope ^1H de l'atome d'hydrogène (le proton) auquel à la fois son abondance naturelle élevée (99,985 %) et son fort moment magnétique intrinsèque confèrent une (relative) très grande sensibilité, donc une relative facilité d'observation des signaux de résonance [7]. En fait, à de rares exceptions près (argon, cérium et prométhium), tous les éléments du tableau périodique, de l'hydrogène ($Z = 1$) au bismuth ($Z = 83$), possèdent au moins un isotope stable porteur de spin, donc doté d'un moment magnétique nucléaire. En théorie donc, il paraît possible d'observer le phénomène de résonance magnétique nucléaire pour la presque totalité des éléments.

Contrairement au physicien, le chimiste construit rarement son propre appareil de mesure et il est donc amené à utiliser les outils fournis par les constructeurs. Or, la prééminence du proton s'est affirmée très tôt et a conditionné la configuration des spectromètres : en effet les chimistes organiciens ont immédiatement compris la puissance de cet outil et l'adaptation de l'offre à la demande a conduit les constructeurs à proposer des appareils destinés à l'observation du proton, puis plus tard à l'observation de l'isotope ^{13}C du carbone. Lorsque le spectromètre en offrait la possibilité, l'opération consistant à modifier la configuration afin d'observer un noyau autre que ces deux « ténors », pouvait s'avérer une entreprise délicate,

* Laboratoire de chimie des métaux de transition, URA CNRS 419, case 42, université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
 Tél. : 01.44.27.55.53. Fax : 01.44.27.38.41. E.mail : rth@ccr.jussieu.fr

longue, que l'on ne pouvait envisager que pour des « campagnes » de longue durée. Les spectromètres réellement multinoyaux, c'est-à-dire permettant en quelques minutes de changer de noyau d'observation, n'ont été proposés sur le marché qu'il y a une vingtaine d'années. Entre temps, la résonance magnétique nucléaire avait bénéficié des percées remarquables dues

- d'une part à l'utilisation de la transformée de Fourier en RMN impulsionnelle, grandement favorisée par la montée en puissance des ordinateurs.

- et d'autre part à la maîtrise des matériaux supraconducteurs, permettant de fabriquer des aimants à bobine supraconductrice (cryoaimants). Ces aimants, incomparablement plus stables que les électroaimants et les aimants permanents, permettent d'atteindre des inductions magnétiques de 5 à 10 fois plus élevées que pour ces derniers [8].

Une autre avancée remarquable fut le concept de la RMN à deux dimensions, introduit par Jean Jeener, il y a très exactement 25 ans [9]. Ce concept est à l'origine du spectaculaire développement de l'outil RMN dans le domaine de la biologie, ainsi que des applications de la RMN en imagerie médicale. Dans ce rapide énoncé des progrès accomplis par la RMN, on ne saurait oublier les séquences multiimpulsionnelles qui permettent *inter alia*, d'amplifier sélectivement certains signaux de résonance via des transferts d'aimantation (INEPT, DEPT..).

L'utilisation de la RMN à des fins d'analyse structurale est donc resté très longtemps du domaine de la chimie organique ; le chimiste inorganicien, en particulier le chimiste de coordination, pour peu qu'il se soit intéressé (ou qu'il ait eu la possibilité de la pratiquer) à la RMN s'est vraisemblablement essentiellement tourné vers le proton et le carbone-13, noyaux auxquels se sont néanmoins adjoints le phosphore-31 et le fluor-19.

Sachant qu'une entité chimique quelconque renferme généralement plusieurs éléments autres que H, C, P et F et que ces éléments sont susceptibles d'être analysés par RMN, l'objectif de cet exposé est de montrer le parti que l'on peut tirer de la résonance magnétique nucléaire des autres noyaux, en particulier des éléments de transition, en n'esquivant pas les difficultés que l'on peut être amené à rencontrer.

Le métal de transition en RMN : RMN des systèmes paramagnétiques ?

Le métal de transition existe généralement sous plusieurs états d'oxydation dont certains, voire la majorité, sont des états paramagnétiques. Dans ce cas, nous allons montrer qu'il est impossible d'obtenir des informations par résonance magnétique nucléaire.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des phénomènes similaires : dans les deux cas, une induction magnétique B_0 provoque la levée de dégénérescence des états de spin (effet Zeeman), l'écart d'énergie entre les deux niveaux est donnée

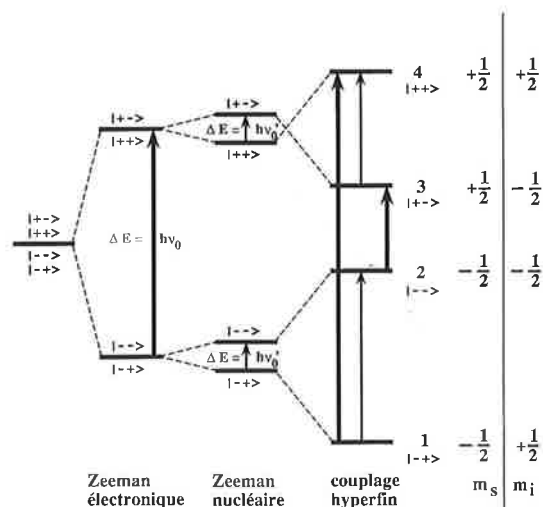
par $\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$ et la fréquence de la radiation électromagnétique susceptible d'assurer une transition par $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$

(fréquence de Larmor). Dans cette expression, le symbole γ représente le rapport gyromagnétique de l'électron (ou du noyau), défini par le rapport entre le moment angulaire de spin \vec{P} et le moment magnétique associé $\vec{\mu}$ [10].

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$

Les rapports gyromagnétiques des différents noyaux sont donnés dans les tables [11]. On trouve ainsi que le rapport gyromagnétique de l'électron libre est 702 fois supérieur à celui du tritium, noyau possédant le plus fort γ , et 658 fois supérieur à celui du proton. Les fréquences de résonance RMN seront, toutes choses égales par ailleurs, de l'ordre de 10^{-3} fois inférieures à celles de la RPE [12].

La figure 1 représente schématiquement le diagramme d'énergie d'un système caractérisé par un spin électronique $S = 1/2$ et un spin nucléaire $I = 1/2$. Dans une induction magnétique B_0 , il y a levée de dégénérescence des états de spin électronique (effet Zeeman électronique) et levée de dégénérescence des états de spin nucléaire (effet Zeeman nucléaire) ; de plus le couplage hyperfin A, dû à l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire, entraîne une modification des niveaux d'énergie. Si l'électron célibataire appartient à l'atome porteur du spin nucléaire, la constante de couplage hyperfin A est très importante, comparée à la fréquence de la transition Zeeman nucléaire (ν_0). En d'autres termes, l'effet Zeeman nucléaire doit être considéré comme un terme de perturbation du couplage hyperfin, lui-même perturbation de l'effet Zeeman électronique. Les valeurs d'énergie des différents niveaux s'établissent ainsi :



$$\begin{array}{l} \Delta m_s = +1, \Delta m_I = 0 \quad \text{transition RPE} \quad \begin{array}{l} 1 \rightarrow 4 \\ 2 \rightarrow 3 \end{array} \quad \nu = \nu_0 \pm \frac{A}{2} \\ \Delta m_s = 0, \Delta m_I = \pm 1 \quad \text{transition RMN} \quad \begin{array}{l} 1 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 4 \end{array} \quad \nu = \frac{|A|}{2} \pm \nu_0' \end{array}$$

Figure 1 - Représentation schématique du diagramme d'énergie pour un système porteur d'un spin électronique $S = 1/2$ et un spin nucléaire $I = 1/2$.

$$\begin{array}{l} \frac{E_1}{h} = -\frac{1}{2} (\nu_0 + \nu_0' + \frac{|A|}{2}) \quad \frac{E_2}{h} = -\frac{1}{2} (\nu_0 - \nu_0' - \frac{|A|}{2}) \\ \frac{E_3}{h} = \frac{1}{2} (\nu_0 + \nu_0' - \frac{|A|}{2}) \quad \frac{E_4}{h} = \frac{1}{2} (\nu_0 - \nu_0' + \frac{|A|}{2}) \end{array}$$

Pour les transitions RPE, correspondant à un renversement du spin électronique ($\Delta m_s = -1$), sans changement du spin nucléaire ($\Delta m_I = 0$),

$$v_{1-4} = v_0 + \frac{|A|}{2} \text{ et } v_{2-3} = v_0 - \frac{|A|}{2} :$$

on observera un doublet centré sur la fréquence v_0 et d'écart A.

Pour les transitions de type RMN, correspondant à un renversement du spin nucléaire ($\Delta m_I = +1$), sans changement du spin électronique ($\Delta m_s = 0$),

$$v_{1-2} = + v_0 + \frac{|A|}{2} \text{ et } v_{3-4} = - v_0 + \frac{|A|}{2} :$$

le doublet observé est donc centré sur $\frac{|A|}{2}$ et l'écart entre les

deux composantes est $2v_0'$. Ceci vaut pour le noyau porteur de l'électron célibataire mais également pour tout noyau proche du centre paramagnétique. La constante de couplage hyperfin diminuant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce centre, il est néanmoins possible d'étudier par RMN les systèmes paramagnétiques ; cependant ne pourront être observés que des noyaux suffisamment éloignés du centre paramagnétique pour que le couplage hyperfin, dans ce cas inobservable en RPE, devienne une perturbation de l'effet Zeeman nucléaire.

Sensibilité et réceptivité en RMN

La RMN, comme la RPE, est une spectroscopie à faible quantum d'énergie : pour un système constitué de n spins $I = 1/2$, la différence de population Δp entre les deux états de

spin est donnée par : $\Delta p = \frac{\Delta E}{2 k_B T} = n \gamma \frac{h}{2\pi} \frac{B_0}{2k_B T}$. A tempé-

rature ordinaire, cette différence est très faible (de l'ordre de 10^{-5}) [13]. Or, la probabilité d'une transition RMN, sous l'effet d'une radiation électromagnétique, est donnée par la différence entre les probabilités d'absorption et d'émission induite, différence proportionnelle à Δp . On comprend aisément que, pour un noyau de « bas γ », dans une faible induction magnétique B_0 , l'intensité du signal de résonance sera extrêmement faible.

Pour un système contenant n noyaux $^A X$ de spin I, de rapport gyromagnétique γ , on montre que l'intensité S du signal est proportionnelle à $|\gamma|^3$, B_0^2 , au produit $I(I+1)$, et inversement proportionnelle à la température T.

$$S \approx n |\gamma|^3 I(I+1) \frac{B_0^2}{T} \approx N_A N [X] V |\gamma|^3 I(I+1) \frac{B_0^2}{T}$$

où N_A désigne la constante d'Avogadro, N l'abondance naturelle de l'isotope $^A X$, [X] la concentration de l'élément X et V le volume d'observation.

Afin de comparer aisément les sensibilités relatives de différents noyaux, on introduit une grandeur sans dimension D_{AX}^p , appelée réceptivité par rapport au proton et définie par :

$$D_{AX}^p = \frac{S_{AX}}{S_{1H}} = \frac{|\gamma_{AX}|^3}{\gamma_{1H}^3} \frac{N_{AX} I_{AX} (I_{AX}+1)}{N_{1H} I_{1H} (I_{1H}+1)}$$

On trouve également dans les tables la réceptivité par rapport au carbone 13 :

$$D_{AX}^C = \frac{S_{AX}}{S_{13C}} = \frac{|\gamma_{AX}|^3}{\gamma_{13C}^3} \frac{N_{AX} I_{AX} (I_{AX}+1)}{N_{13C} I_{13C} (I_{13C}+1)}$$

$$\text{Comme } D_{13C}^p = 1,76 \cdot 10^{-4} = 1/5677 \quad D_{AX}^C = 5677 D_{AX}^p.$$

Les noyaux à bas γ et à faible abondance naturelle présentent une très faible réceptivité, c'est le cas, par exemple, de ^{57}Fe et de ^{187}Os , deux noyaux de spin 1/2. Avec une abondance naturelle de 2,19 % et un rapport γ égal à 0,032 γ_{1H} , le fer-57 possède une réceptivité D^p égale à $7 \cdot 10^{-7}$. Celle de l'osmium-187 (1,64% ; $\gamma = 0,023 \gamma_{1H}$) est encore nettement plus faible ($D^p = 2 \cdot 10^{-7}$). L'observation directe de signaux RMN pour ces 2 noyaux n'est possible qu'en utilisant des volumes importants de solutions très concentrées ; même dans un spectromètre à haut champ, l'obtention d'un spectre convenable (bon rapport signal/bruit) nécessitera des temps d'acquisition extrêmement longs, pouvant être considérés comme prohibitifs. C'est dire que, pour ces noyaux, la RMN ne sera pas l'outil d'analyse structurale par excellence [14].

En ce qui concerne les noyaux de très forte réceptivité ($D^C > 10^3$), on constate que, à l'exception du fluor-19 (et de ^1H), ce sont tous des noyaux quadripolaires [15] ($I > 1/2$), de forte abondance naturelle ($\approx 100\%$) (tableau I).

Tableau I - Les noyaux les plus réceptifs : classement par ordre de réceptivité décroissante. Pour les noyaux quadripolaires, limitation à $D^C > 10^3$. La dernière colonne du tableau sera commentée plus bas.

noyau	spin I	abondance naturelle (%)	réceptivité D^C	$10^{28} Q$ (m^2)
^1H	1/2	99,985	$5,67 \cdot 10^3$	—
^{19}F	1/2	100	$4,73 \cdot 10^3$	—
^{93}Nb	9/2	100	$2,77 \cdot 10^3$	-0,22
^{51}V	7/2	99,76	$2,17 \cdot 10^3$	$-5 \cdot 10^{-2}$
^{115}In	9/2	95,72	$1,91 \cdot 10^3$	0,83
^{45}Sc	7/2	100	$1,72 \cdot 10^3$	-0,22
^{59}Co	7/2	100	$1,57 \cdot 10^3$	0,38
^7Li	3/2	92,58	$1,54 \cdot 10^3$	$-4 \cdot 10^{-2}$
^{27}Al	3/2	100	$1,17 \cdot 10^3$	0,15
^{205}Tl	1/2	70,5	$7,91 \cdot 10^2$	—
^{203}Tl	1/2	29,5	$3,22 \cdot 10^2$	—
^{31}P	1/2	100	377	—
^{129}Xe	1/2	26,44	32,3	—
^{119}Sn	1/2	8,58	25,6	—
^{195}Pt	1/2	33,8	19,2	—

Relaxation nucléaire et observabilité

Dans une spectroscopie à faible quantum, la probabilité d'émission spontanée est nulle : après excitation, le retour à l'état fondamental implique nécessairement des processus non radiatifs, d'où l'importance des phénomènes de relaxation en RMN.

Pour définir la relaxation, il est nécessaire de commenter le principe de l'expérience de RMN (figure 2). A l'équilibre de Boltzmann, l'aimantation macroscopique est alignée selon Oz, colinéaire au vecteur induction magnétique B_0 . L'application d'une impulsion de radiofréquence, à la fréquence de Larmor v_0 , fait tourner le vecteur aimantation dans le plan yOz. La durée de l'impulsion est généralement choisie pour que le vecteur aimantation ait tourné de 90° (impulsion dite $\pi/2$) ; l'aimantation est alors orientée selon Oy.

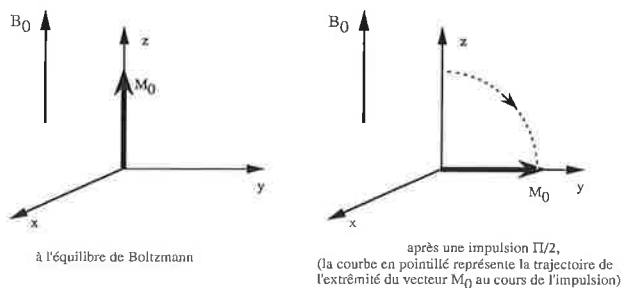


Figure 2 - Schéma de principe de l'expérience de RMN impulsionnelle (à transformée de Fourier).

Après suppression de la radiofréquence, le système va retourner à l'état d'équilibre de Boltzmann ; les composantes de l'aimantation évoluent selon des lois cinétiques simples, décrites par les équations de Bloch, dont nous donnons ici une version **ultra simplifiée** :

$$\frac{dM_y}{dt} = \frac{-M_y}{T_2} \text{ et } \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

Les expressions intégrées, compte tenu des conditions initiales (c'est à dire immédiatement après l'impulsion) sont :

$$M_y = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$$

$$\text{et } M_z = M_0 [1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)]$$

La première équation traduit la disparition de l'aimantation transversale selon une loi exponentielle, avec un temps caractéristique T_2 , appelé **temps de relaxation transversale** (ou temps de relaxation spin-spin). La seconde équation traduit le retour de l'aimantation M_z à sa valeur d'équilibre, également selon une loi exponentielle, avec un temps caractéristique T_1 , **temps de relaxation longitudinale** (ou temps de relaxation spin-réseau).

Ces deux processus sont indépendants ; cependant en RMN haute résolution dans les liquides, dans le cadre de l'approximation dite du **rétrécissement extrême**, les deux temps de relaxation sont généralement égaux ($T_2 = T_1$) [16]. Ils peuvent varier de la milliseconde à la centaine de secondes.

Relaxation et largeur de raie

Lorsque l'on parle d'intensité du signal de résonance, il s'agit en réalité de la surface intégrée de la courbe, généralement de forme lorentzienne. Il est évident qu'à intensité intégrée comparable, un pic fin est beaucoup plus aisé à détecter qu'une bande large : la largeur de raie est donc un paramètre déterminant pour l'observabilité d'un noyau. Dans les conditions « classiques » de la RMN haute résolution dans les liquides, on montre que la largeur à mi-hauteur pour une raie lorentzienne est donnée par la relation simple :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\Pi T_2}$$

Ainsi un temps de relaxation de 1ms correspond à une largeur de raie de l'ordre de 300 Hz (3 kHz pour 100 μ s) [17]. Une relaxation rapide (T_2 court) conduira donc à des raies larges, pouvant masquer les multiplicités provenant des

couplages J. Dans certains cas, cette largeur peut conduire à une disparition complète du signal, qui se confond alors avec la ligne de base. Dans la mesure où l'équilibre de Boltzmann est rétabli rapidement après l'impulsion, un temps de relaxation court permet d'augmenter la cadence des impulsions : il n'est pas nécessaire d'introduire des temps d'attente (délais de relaxation) entre deux impulsions successives.

Inversement, en présence d'une relaxation lente (T_1 et T_2 longs), dans une induction magnétique stable et spatialement homogène, on obtiendra des raies fines. Cependant, le retour lent à l'équilibre de Boltzmann implique une faible fréquence de répétition des impulsions, et nécessite éventuellement l'introduction de délais de relaxation.

Mécanismes de relaxation

La relaxation a lieu grâce aux champs magnétiques fluctuants, créés par les différents mouvements moléculaires au sein de la solution. Hormis la **relaxation paramagnétique**, due à l'existence d'interactions dipolaires (directes) entre les moments magnétiques de l'électron et du noyau [18], deux mécanismes de relaxation sont particulièrement importants pour la plupart des noyaux autres que le proton et le carbone, en particulier pour les métaux de transition.

Cas des noyaux de spin $I > 1/2$: relaxation quadripolaire

Ce mécanisme est en général très efficace pour les noyaux quadripolaires : du fait d'une dissymétrie dans la distribution des charges, ces noyaux possèdent un moment quadripolaire électrique eQ [19]. Dans l'approximation dite du rétrécissement extrême, valable en général en solution, le temps de relaxation quadripolaire est défini par :

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{1}{T_{2Q}} = \frac{3\pi^2}{10} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \chi^2 \left(1 + \frac{1}{2} \eta_q^2\right) \tau_c$$

χ est la constante de couplage quadripolaire, définie par :

$$\chi = \frac{e^2 q_{zz} Q}{h}$$

q_{zz} et η_q représentent respectivement la composante maximale et le paramètre d'asymétrie du tenseur gradient de champ électrique (g_{ce}) au noyau résonant,

τ_c , appelé temps de corrélation de réorientation est, pour une molécule sphérique de rayon a , dans un solvant de viscosité η ,

$$\text{donné par la formule de Debye-Stokes-Einstein } \tau_c = \frac{4\Pi a^3 \eta}{3k_B T}$$

Le gradient de champ électrique est le « révélateur » de la symétrie du site du noyau observé [20] : en particulier il est nul pour les complexes octaédriques ML_6 (groupe O_h) et les molécules tétraédriques MX_4 (groupe T_d).

Pour un noyau déterminé, la relaxation est d'autant plus efficace et, par conséquent, la raie est d'autant plus large que :

- le site du noyau est dissymétrique (gradient de champ électrique élevé),
- le solvant est d'autant plus visqueux (η),
- la molécule étudiée est volumineuse (a).

Dans le cas d'éléments possédant plusieurs isotopes, le choix du noyau le plus favorable tiendra compte de Q (le plus

faible) et du facteur de spin $\frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)}$ (I le plus élevé). Par

exemple, pour le molybdène on préférera l'isotope ^{95}Mo ($I = 5/2$; $Q = 0,015 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) à l'isotope ^{97}Mo (même spin $I = 5/2$; $Q = 0,13 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$). Compte tenu du rapport des moments quadripolaires (environ 10), la largeur (exprimée en Hz) du signal ^{97}Mo est environ 100 fois supérieure à celle du signal ^{95}Mo . Ainsi, bien que l'ion molybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ soit parfaitement symétrique (groupe T_d , gce nul), la raie de résonance ^{97}Mo présente une largeur de l'ordre de 40 Hz, alors que celle de ^{95}Mo est extrêmement fine ($< 0,5 \text{ Hz}$) (figure 3) [21]. Dans des espèces de symétrie plus faible, le signal de ^{97}Mo deviendra très rapidement inobservable.

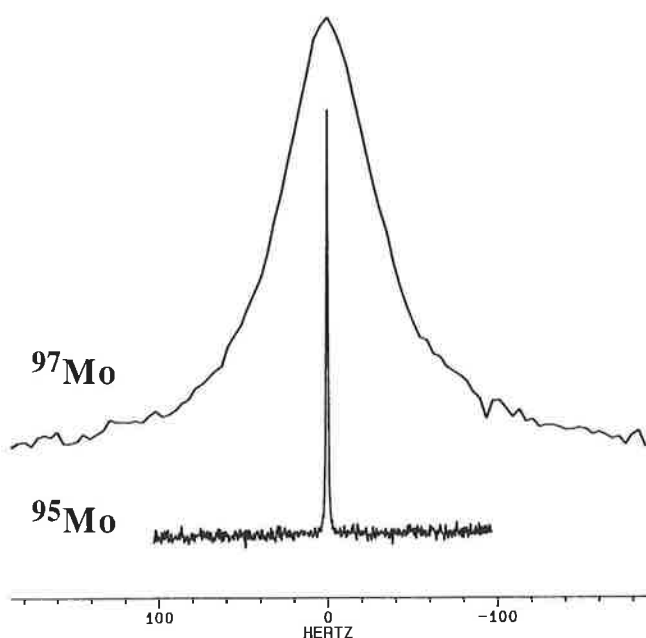


Figure 3 - Spectres RMN (tracés à la même échelle en Hz) de ^{97}Mo (haut) et de ^{95}Mo (bas) d'une solution aqueuse de molybdate de sodium.

Le moment quadripolaire, qui intervient par son carré, est déterminant. Si l'on reconsidère le tableau 1, on comprend dès lors pourquoi l'indium n'est pas l'objet d'une intense activité en RMN, et pourquoi les études par RMN de ^{59}Co ont été, jusque très récemment [22], presque exclusivement limitées aux complexes octaédriques réguliers de Co^{III} bas spin.

Inversement, le vanadium-51 et le lithium-7, qui présentent des caractéristiques favorables tant du point de vue de la réceptivité que du moment quadripolaire, sont très aisément étudiés par RMN.

Dans certains cas, la relaxation quadripolaire est suffisamment lente pour observer des raies relativement « fines » ($\Delta\nu_{1/2} = 50\text{-}100 \text{ Hz}$) mais suffisamment rapide ($T_1 = 3\text{-}6\text{ms}$) pour permettre une cadence rapide des impulsions (plusieurs dizaines par seconde). Dans ces conditions, un spectre correspondant à plusieurs centaines de milliers, voire quelques millions de passages ne nécessitera que quelques heures d'acquisition. Ceci est illustré par la figure 4, qui représente un

spectre en abondance naturelle d'un des noyaux les moins réceptifs, l'oxygène-17 ($N\% = 0,037$; $D^C = 6,11 \cdot 10^{-2}$).

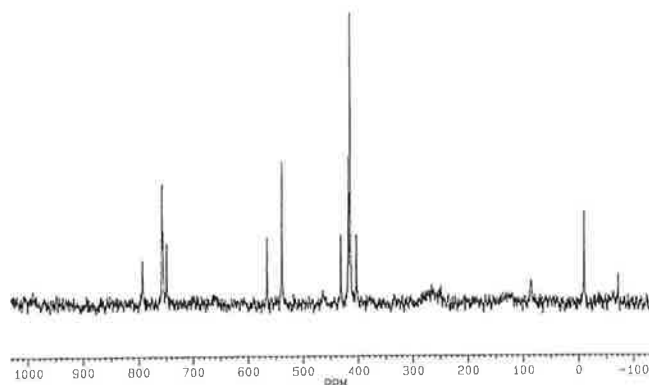


Figure 4 - Spectre RMN ^{17}O (en abondance naturelle) d'une solution environ $5 \cdot 10^{-2}$ molaire d'un polyanion tungstique. Conditions expérimentales: $\nu_0 = 67,8 \text{ MHz}$ ($B_0 = 11,8\text{T}$; 500 MHz pour le proton); solvant = acétonitrile; température = 60°C ; 40 impulsions par seconde; 249 000 passages; durée totale de l'expérience $< 2 \text{ h}$. Noter l'étendue de la gamme spectrale, de $+800$ à -70 ppm .

Afin d'affiner les raies, il peut être judicieux (si la chimie le permet !) de travailler à température élevée, en solution diluée dans un solvant mobile (faible viscosité) [23]. Quoique d'une utilisation assez délicate (pression et température élevées) les fluides supercritiques, dont les viscosités sont très faibles, pourraient s'avérer des solvants de choix pour étudier les noyaux quadripolaires [24].

Cas des noyaux de spin 1/2 : relaxation par anisotropie de déplacement chimique (ADC)

C'est le mécanisme principal pour les noyaux lourds de spin 1/2. Dans l'approximation du rétrécissement extrême, pour une molécule à symétrie axiale :

$$\frac{1}{T_{1 \text{ ADC}}} = \frac{1}{30 \Pi} \mu_0 \gamma_2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_c$$

$$\text{et } \frac{1}{T_{2 \text{ ADC}}} = \frac{7}{180 \Pi} \mu_0 \gamma_2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_c = \frac{7}{6} \frac{1}{T_{1 \text{ ADC}}}$$

$\Delta\sigma$ représente l'anisotropie du tenseur d'écran ou anisotropie de déplacement chimique ($\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = \delta_{\perp} - \delta_{\parallel}$), où δ_{\perp} et δ_{\parallel} sont les déplacements chimiques correspondants à l'orientation de la molécule, respectivement perpendiculairement et parallèlement à la direction de l'induction B_0 . Comme le gradient de champ électrique dans le cas des noyaux quadripolaires, l'anisotropie de déplacement chimique $\Delta\sigma$ traduit la dissymétrie du site du noyau observé : en particulier, $\Delta\sigma$ est nulle pour les molécules isotropes, appartenant aux groupes cubiques O_h et T_d . L'anisotropie de déplacement chimique peut être très élevée pour des noyaux « lourds », tels que ^{119}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{207}Pb , dont l'amplitude de variation du déplacement chimique est particulièrement étendue (*vide infra*) : pour ces noyaux, le mécanisme de relaxation par ADC est efficace et permet de « pulser » rapidement.

Il faut noter que la vitesse de relaxation est proportionnelle au carré de l'induction principale B_0 . Ce mécanisme peut donc devenir redoutablement efficace à très haut champ et contribuer à l'obscurcissement complet des multiplets, par perte de résolution [25]. Avec certains noyaux lourds de faible réceptivité, il sera donc nécessaire de trouver un compromis entre la sensibilité (B_0 élevé) et la résolution (B_0 faible).

Pour d'autres noyaux en revanche (^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{89}Y), le mécanisme de relaxation par anisotropie de déplacement chimique reste peu efficace et nécessite souvent l'introduction de délais de relaxation.

Ecran nucléaire. Déplacement chimique. Gamme de déplacement chimique

Du fait de la présence des électrons, le noyau est soumis à une induction magnétique B_{loc} , plus faible que l'induction appliquée B_0 . $B_{\text{loc}} = B_0 (1 - \sigma)$

σ , appelé constante d'écran, est variable et dépend de l'environnement du noyau au sein de la molécule. Pour le proton, la valeur de σ et son amplitude de variation sont faibles, du même ordre de grandeur (environ 10^{-5}). En revanche pour les noyaux lourds, entourés d'un grand nombre d'électrons, la valeur de σ et son amplitude de variation peuvent atteindre plusieurs %. L'amplitude de variation de σ va fixer la gamme de déplacement chimique.

Le déplacement chimique

Rappelons que, selon les recommandations IUPAC, le déplacement chimique, exprimé en parties par million (ppm), est défini, quel que soit le noyau par :

$$\delta = \frac{V_{\text{ech}} - V_{\text{ref}}}{V_{\text{ref}}} 10^6 \text{ à } B_0 \text{ fixé, soit } \delta = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{ech}}}{1 - \sigma_{\text{ref}}} 10^6$$

Dans le cas du proton et de quelques noyaux légers, σ_{ref} étant très faible devant 1, il vient $\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{ech}}) 10^6$. Dans ce cas, bien que δ dépende de la référence choisie, le changement de référence est immédiat

$$\delta_{\text{ech/ref1}} = (\sigma_{\text{ref1}} - \sigma_{\text{ech}}) 10^6$$

$$\delta_{\text{ech/ref2}} = (\sigma_{\text{ref2}} - \sigma_{\text{ech}}) 10^6 = [(\sigma_{\text{ref2}} - \sigma_{\text{ref1}}) + (\sigma_{\text{ref1}} - \sigma_{\text{ech}})] 10^6$$

$$\text{soit } \delta_{\text{ech/ref2}} = \delta_{\text{ech/ref1}} + \delta_{\text{ref1/ref2}}$$

On montre aisément que la différence de déplacement chimique entre sites est indépendante de la référence choisie ; en d'autres termes, le changement de référence correspond à un simple décalage de l'origine, le « ppm » gardant la même valeur.

En revanche pour les noyaux lourds, il n'est plus légitime de négliger σ_{ref} devant 1. Le changement de référence, par exemple pour comparer avec des données de la littérature, ne consiste plus en un simple décalage d'origine. Le « ppm » n'ayant de ce fait pas la même valeur, la différence $\Delta\delta$ entre deux signaux RMN peut dépendre de la référence choisie. Une difficulté supplémentaire provient du fait que la définition du déplacement chimique utilisait naguère une convention de signe inversée, cette définition n'étant pas toujours rappelée dans la partie expérimentale.

Le composé de référence

Le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ est une référence unanimement acceptée pour 3 noyaux (^1H , ^{13}C et ^{29}Si). Pour les autres noyaux, les critères requis, en particulier l'exigence d'un signal fin, imposent de choisir un composé hautement symétrique, souvent un tétraoxoanion, un hexaaquocation, un hexacyanoanion, un composé tétra ou hexahalogéné, un dérivé di

ou tétraalkylé : nombre de ces composés sont sensibles à l'air et/ou dangereux (TiCl_4 , Me_4Sn , Me_4Pb) et nécessitent des précautions de manipulation. En aucun cas bien sûr, ils ne pourront être utilisés en référence interne, c'est à dire être introduits directement dans la solution.

La gamme de déplacement chimique

Pour le proton, l'écran nucléaire est exclusivement déterminé par la densité des électrons s autour du noyau (écran diamagnétique $\sigma_d > 0$). En revanche, pour les éléments plus lourds, possédant des orbitales p et d , s'ajoute à ce terme σ_d un terme supplémentaire, de signe opposé, appelé **écran paramagnétique** σ_p :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

Ce terme σ_p a été introduit pour tenir compte de la modification des fonctions d'onde électronique en présence de B_0 : les nouvelles fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde primitives ; en d'autres termes, le champ B_0 mélange les « états excités » à l'état fondamental. La théorie a été développée par Ramsey en 1950 [4] ; au prix de nombreuses approximations (justifiées pour ^{59}Co), l'équation complexe permettant de calculer σ_p se simplifie considérablement en

$$\sigma_p = - \frac{B}{\Delta E} \text{ où } \Delta E \text{ est l'écart HO-BV}$$

(HO et BV : orbitales plus haute occupée et plus basse vacante).

Dans les conditions de validité des approximations [26], on observera, pour une série de composés homologues, une corrélation linéaire entre le déplacement chimique δ et la longueur d'onde λ de la transition électronique de plus basse énergie.

$$\delta = A + B' \lambda$$

Comme σ_d , l'écran paramagnétique σ_p peut prendre des valeurs très élevées et son amplitude de variation est importante, ce qui justifie les gammes de déplacement chimique particulièrement étendues de certains noyaux (quelques % pour ^{59}Co). Le déplacement chimique de ces noyaux est alors extrêmement sensible à de subtiles modifications d'environnement, d'où l'intérêt pour l'analyse structurale. Il est également sensible à des effets externes, tels que la température ($\Delta\delta > 1 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ pour ^{59}Co), le solvant, la concentration ; il n'est pas rare d'observer des déplacements de plusieurs dizaines de ppm en changeant de solvant et les effets de concentration peuvent atteindre la centaine de ppm. De même, les effets isotopiques sont exaltés et la RMN s'avère un outil approprié pour suivre les cinétiques d'échange isotopique, dans la 1^{re} sphère de coordination du métal.

Notons que, comme la variation de σ est essentiellement gouvernée par les variations de σ_p , il faut s'affranchir des raisonnements utiles en RMN protonique, basés sur des considérations d'électronégativité, qui ne concernent que le terme σ_d .

Le couplage spin-spin

On distingue deux types de couplage :

- le couplage direct ou dipolaire (D) qui intervient, à travers l'espace, entre les moments magnétiques portés par 2 noyaux, non nécessairement liés. Le couplage dipolaire proton-proton est responsable des bandes très larges en RMN du proton en

phase solide. Cependant, en phase liquide isotrope, par suite des mouvements moléculaires, la valeur moyenne du couplage dipolaire est nulle et ce couplage n'a aucune incidence sur le spectre [27] ;

- le couplage indirect ou scalaire (J), qui se transmet à travers les liaisons. Ce couplage, qui entraîne une démultiplication des signaux de résonance, est observé en solution.

Le couplage scalaire

Soit une molécule AX_n , où A et X sont deux noyaux magnétiquement actifs couplés, de spins respectifs I_A et I_X .

Du fait du couplage J_{A-X} le signal de résonance de A est transformé en un multiplet constitué de $2n I_X + 1$ composantes ; sur le spectre, l'écart entre deux composantes successives est J_{A-X} (mesuré en Hz). Il est à noter que seul intervient le spin de X, le spin du noyau observé A n'a aucune incidence sur la multiplicité. Les intensités relatives des différentes composantes se calculent aisément, à l'aide de formules analogues à celles du triangle de Pascal.

Ainsi pour $I_X = 1$ et $n = 1$, on observe 3 raies d'égale intensité (signal ^{13}C de $CDCl_3$)

avec $n = 2$, 5 raies dans le rapport 1/2/3/2/1 (signal ^{13}C de CD_2Cl_2)

avec $n = 3$, 7 raies dans le rapport 1/3/5/7/5/3/1 (signal ^{13}C de CD_3CN).

De même pour $I_X = 7/2$ (^{51}V) on obtiendrait respectivement (pour $n = 1$ et 2), 8 raies toutes d'égale intensité et 15 raies, dans le rapport 1/2/3/4/5/6/7/8/7/6/5/4/3/2/1.

Constante de couplage réduite

Le couplage J traduisant une interaction le long des liaisons, entre moments magnétiques de A et de X, il est judicieux de faire apparaître μ_A et μ_X (ou γ_A et γ_X) dans l'expression de J.

$$J_{AX} = h \frac{\gamma_A}{2\pi} \frac{\gamma_X}{2\pi} K_{AX}$$

K_{AX} constante de couplage réduite, est indépendante de la nature des isotopes de A et de X, elle ne dépend que de la nature de la liaison entre les deux éléments A et X.

Ainsi, soit A' un isotope de A, magnétiquement actif ; la constante de couplage $J_{A'X}$ s'exprime par

$$J_{A'X} = h \frac{\gamma_{A'}}{2\pi} \frac{\gamma_X}{2\pi} K_{AX}$$

$$d'où \frac{J_{A'X}}{J_{AX}} = \frac{\gamma_{A'}}{\gamma_A}$$

Les constantes de couplages sont dans le rapport des γ , et ceci quels que soient les spins des 2 isotopes A et A'.

Constante de couplage et structure

Le couplage scalaire est assuré par les électrons de liaisons ; la constante de couplage J dépend donc de la nature de la jonction entre les deux noyaux couplés. Généralement, la constante de couplage nJ décroît lorsque le nombre n de liaisons entre les deux noyaux augmente, les constantes de couplage 1J étant de loin les plus élevées. D'une manière plus générale, J dépend des angles et angles dièdres entre ces différentes liaisons : ainsi, dans le domaine de la chimie des complexes platine

phosphine, on distinguera aisément les complexes trans de leurs isomères cis par les valeurs des différentes constantes de couplage :

$$^2J_{P-P}^{trans} > ^2J_{P-P}^{cis} \quad \text{et} \quad ^1J_{Pt-P}^{trans} > ^1J_{Pt-P}^{cis}$$

Les noyaux lourds sont de bons coupleurs

Alors qu'en chimie organique, J dépasse rarement 100 Hz, avec les noyaux autres que le carbone et le proton, il fréquent de rencontrer des constantes de couplage de l'ordre du kHz. Les noyaux lourds tels que ^{119}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{205}Tl , ^{207}Pb sont en général de très bons coupleurs, donnant des valeurs de J extrêmement élevées : à titre anecdotique, signalons que le « record » est détenu par le mercure-199 avec une constante de couplage homonucléaire $^1J_{^{199}Hg-^{199}Hg} = 139\,000$ Hz, observée dans le cation $[Hg_3]^{2+}$ [28]. De même une constante de couplage hétéronucléaire $^1J_{^{195}Pt-^{205}Tl}$ de 71 060 Hz a été signalée dans un complexe $[(NC)_5Pt-Tl]$ [29].

Spins dilués. Isotopomères. Satellites

Pour un grand nombre d'éléments, les isotopes magnétiquement actifs sont d'abondance naturelle inférieure à 100 %. A l'état naturel, une molécule, chimiquement pure, contenant l'élément considéré est donc un mélange de molécules appelées isotopomères, ne différant que par la nature des isotopes qu'elles contiennent.

Revenons au cas d'une molécule AX et supposons que X possède deux isotopes, dont l'un, noté \underline{X} , n'a pas de spin et le second, noté $*X$, possède un spin 1/2.

Dans l'isotopomère $A\underline{X}$, le noyau A n'est pas couplé : on obtient donc un singulet, de déplacement chimique δ_A . Dans l'isotopomère $A*X$, le signal de A sera un doublet, centré sur δ_A . Le spectre réel, correspondant au mélange des deux isotopomères, est la somme pondérée de ces deux spectres.

Avec une abondance naturelle moyenne (^{183}W : 14,28 % ; ^{195}Pt : 33,8 %) le spectre apparaît donc sous la forme d'un signal central, flanqué de 2 pics appelés pics satellites, la constante de couplage étant mesurée par l'écart entre les 2 pics satellites.

Avec un système AX_2 , on devra envisager 3 isotopomères, respectivement $A\underline{X}_2$, $A\underline{X}^*X$ et $A*X_2$. Pour un noyau tel que le tungstène-183, le calcul des proportions des isotopomères [30] montre que la concentration relative de $A*X_2$ est négligeable et celle de $A\underline{X}^*X$ est environ le double du cas précédent (système AX) ; dans ce cas, le spectre apparaît sous la même forme, doublet flanqué d'une paire de satellites, la seule différence avec le cas précédent étant l'intensité des satellites par rapport au pic central.

Le système de satellites peut être plus complexe (figure 5) :

- couplage hétéronucléaire J_{W-P} avec 2 types de tungstène, permettant d'observer deux paires de satellites [30],
- couplage homonucléaire J_{W-W} entre un noyau ^{183}W et 4 types de tungstène, d'où 4 paires de satellites [31].

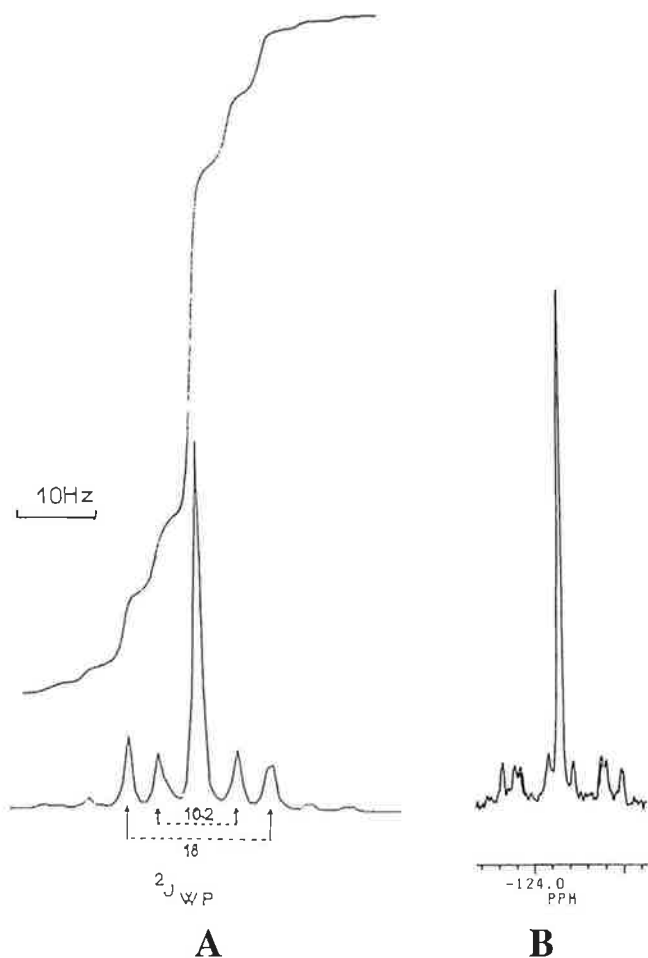


Figure 5 - a) Spectre ^{31}P du polyoxoanion $[\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{58}]^{12-}$, montrant les satellites dus aux couplages hétéronucléaires $^2J_{\text{W,P}}$. L'intégration des satellites par rapport au pic central montre que l'atome de phosphore est lié à 2 atomes de tungstène de chaque type.

b) Partie du spectre RMN ^{183}W du polyoxoanion $[\text{As}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}]^{10-}$. La présence de 4 paires de satellites, dus aux couplages homonucléaires $^2J_{\text{W,W}}$, montre que l'atome de tungstène responsable du signal observé est entouré de 4 atomes de tungstène non équivalents.

L'étain représente sans doute un cas unique : cet élément possède 3 isotopes magnétiquement actifs, tous de spin 1/2, ^{119}Sn (8,58 %), ^{117}Sn (7,61 %) et ^{115}Sn (0,35 %). Dans la molécule « tambour » $[\text{RSn}(\text{O})_2\text{CR}']$ tous les atomes d'étain sont équivalents et l'on attend donc un signal unique en RMN de ^{119}Sn . Le spectre obtenu est manifestement plus complexe (figure 6) : les 2 paires de satellites observées correspondent aux 2 chemins de couplage entre le noyau observé (^{119}Sn) et le noyau ^{117}Sn [32].

Découplage de spin

Du fait du couplage avec 6 protons CH_2 et 9 protons CH_3 , le signal de résonance ^{31}P de la triéthylphosphine $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ doit être un multiplet composé de $7 \cdot 10 = 70$ raies : expérimentalement on observe une bande large, sans structure fine. Il est donc impossible d'extraire l'information structurale apportée par les couplages J. Si l'on irradie à la fréquence de Larmor du proton, on supprime l'effet du couplage sur le spectre ^{31}P , et l'on obtient un singulet fin, avec un gain considérable dans le rapport signal/bruit. Cette technique de découplage du proton,

par irradiation dite large bande, est implantée sur tous les spectromètres. L'utilisation d'irradiation sélective, qui ne supprime que certains couplages, permet d'aider l'attribution.

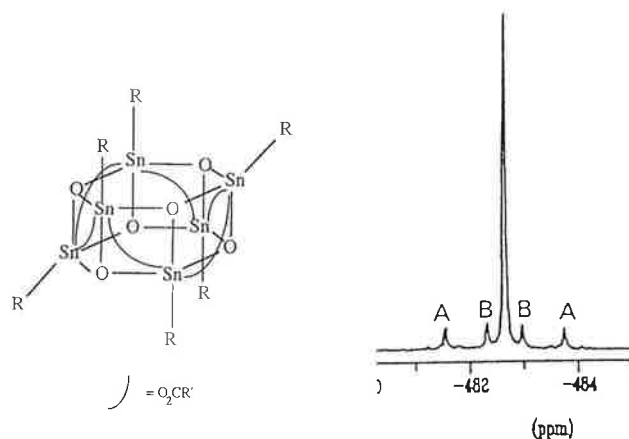


Figure 6 - Structure simplifiée et spectre RMN ^{119}Sn de la molécule « tambour », hautement symétrique $[\text{RSn}(\text{O})_2\text{CR}']$: les satellites A et B sont dus aux couplages hétéronucléaires entre les noyaux non équivalents ^{119}Sn et ^{117}Sn .

Avec des préoccupations similaires, à savoir i) simplification du spectre ii) augmentation du rapport signal/bruit, iii) aide à l'attribution, il serait souhaitable de pouvoir utiliser cette technique de découplage de spin, quel que soit le noyau à découpler. Pour ce faire, le spectromètre doit être équipé d'accessoires supplémentaires (émetteur, sonde spéciale), non incorporés dans la configuration de base. La figure 7 illustre une telle utilisation en RMN de ^{183}W , découplé de ^{31}P [33].

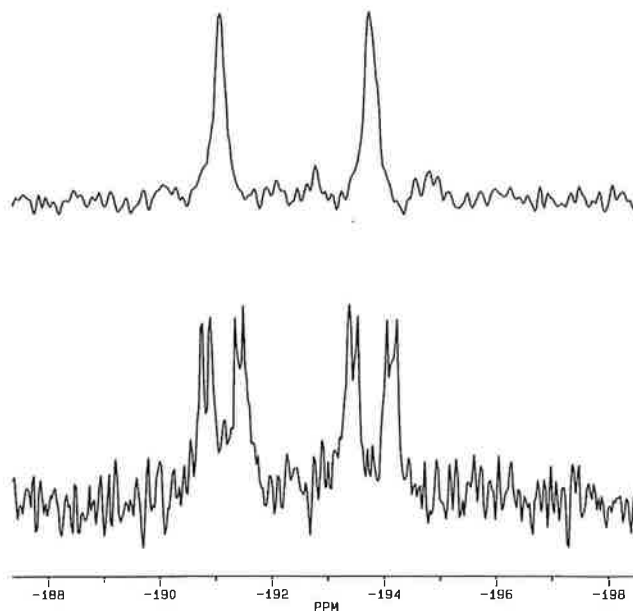


Figure 7 - Partie du spectre RMN ^{183}W du polyanion tungstophosphorique $[\text{R}_2\text{P}_3\text{W}_9\text{O}_{34}]^{5-}$: par couplage avec les noyaux ^{31}P , les deux signaux apparaissent sous forme de doublets de doublets (bas). Le découplage ^{31}P transforme ces signaux en singulets (haut).

Autodécouplage

Le chimiste organicien manipule des molécules qui peuvent renfermer, outre le carbone et l'hydrogène, des éléments tels que l'azote, le chlore, le brome... L'isotope majoritaire de l'azote est

^{14}N (99,63 % ; $I = 1$) ; le chlore et le brome possèdent deux isotopes magnétiquement actifs de spin $3/2$ (^{35}Cl 75,53 % ; ^{37}Cl 24,47 % ; ^{79}Br 50,54 % ; ^{81}Br 49,46 %). Or, ces noyaux quadripolaires se révèlent extrêmement discrets, puisqu'ils n'entraînent aucune apparition de multiplets dans les spectres ^1H et ^{13}C . Cependant, la multiplicité attendue est bien observée pour l'ion $[\text{ClO}_4]^-$, où l'atome de chlore est en site symétrique (figure 8). Dans les molécules organiques chlorées en revanche l'atome de chlore est dans un site **dissymétrique** : la vitesse de relaxation quadripolaire de ^{35}Cl (et ^{37}Cl) est particulièrement rapide, ce qui signifie qu'il y a échange très rapide entre les différents états de spin de chacun de ces noyaux. Pour le noyau couplé au chlore, il en résulte un effet moyen, et observation d'un singulet unique ; on parle d'**auto-découplage** (ou self découplage).

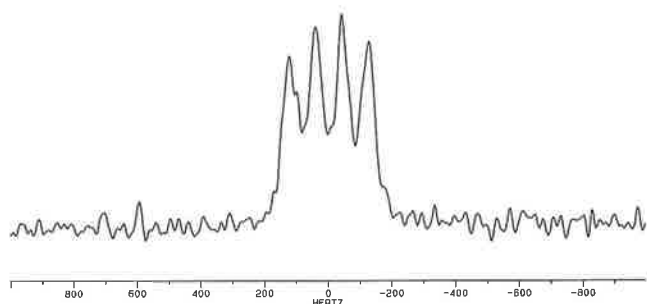


Figure 8 - Spectre RMN ^{17}O (abondance naturelle) de l'ion ClO_4^- dans une solution aqueuse saturée de perchlorate de lithium. Les 4 raies correspondent au couplage, non résolu avec les 2 isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl ($I = 3/2$). $J = 83$ Hz.

Le couplage avec un noyau quadripolaire est formellement analogue à l'échange chimique entre deux sites : l'effet d'auto-découplage (relaxation rapide) correspond à l'échange rapide (un seul signal), l'échange lent (deux signaux) correspondant à l'observation effective du multiplet (relaxation lente).

Remarque : nous avons vu que l'on ralentit la vitesse de relaxation quadripolaire par élévation de température (*vide supra*) : si à basse température, le système est autodécouplé (singulet), on peut obtenir le système couplé (multiplet) à haute température. L'évolution du spectre est donc exactement inverse de celle observée dans le cas de l'échange chimique, où l'élévation de température induit le passage du régime lent (plusieurs signaux) au régime rapide (un signal). L'intervention de noyaux quadripolaires dans des systèmes dynamiques peut rendre délicate l'analyse des spectres obtenus à températures variables.

Conclusion

Le chimiste de coordination étudie des systèmes qui renferment généralement plusieurs noyaux magnétiquement actifs. La résonance magnétique nucléaire est donc capable d'apporter un grand nombre d'informations structurales sur ces systèmes ; il serait cependant dommage de se contenter d'étudier les noyaux « familiers » tels que le proton, le carbone et le phosphore et de négliger l'exploration de noyaux plus « exotiques ». En particulier, du fait de sa position centrale dans les complexes et du fait de l'extrême sensibilité des paramètres RMN à toute modification structurale, le métal de tran-

sition occupe une situation privilégiée. De fait, certains noyaux, naguère pratiquement absents de la littérature RMN (tels que ^{95}Mo , ^{183}W) sont littéralement devenus des noyaux de « routine ». Pour la plupart de ces noyaux, il reste cependant beaucoup de chemin à parcourir, en particulier en ce qui concerne l'interprétation des déplacements chimiques.

D'un point de vue pratique, il est impensable que chaque laboratoire puisse acquérir les équipements nécessaires pour mener à bien toutes les expériences multinucléaires, y compris avec découplage hétéronucléaire. Dans ce domaine – comme dans d'autres domaines de la recherche d'ailleurs – les collaborations, avec mise en commun de moyens techniques, mais également de compétences scientifiques paraissent hautement souhaitables.

Cette présentation extrêmement rapide de la résonance magnétique multinucléaire est nécessairement incomplète. En particulier, nous n'avons pas abordé la RMN en phase solide, d'une approche complexe, mais potentiellement peut-être encore plus riche que la RMN haute résolution en phase liquide.

Bibliographie

Ouvrages de RMN

- Ouvrages généraux et/ou à orientation chimie organique
 Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J., *High Resolution NMR*, Mc Graw Hill, New York, **1959**.
 Abragam A., *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, PUF, Paris, **1961**.
 Mavel G., *Théories moléculaires de la Résonance Magnétique Nucléaire*, Dunod, Paris, **1966**.
 Carrington A., Mc Lachlan A.D., *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper, New York, **1967**.
 Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J., *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, London, **1980**.
 Akitt J. W., *NMR and Chemistry*, Chapman and Hall, London, **1984**.
 Harris R.K., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman, New York, **1986**.
 Derome A. E., *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon, Oxford, **1987**.
 Dybowski C. and Lichter R.L., *NMR Spectroscopy Techniques*, Dekker, New York, **1987**.
 Sanders J.K.M. and Hunter B., *Modern NMR Spectroscopy : A Guide for Chemists*, Oxford University Press, **1987**.
 Canet D., *La RMN Concepts et méthodes*, Inter Editions, Paris, **1991**.
 Günther H., *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, Wiley, New York, **1995**.

Aspect multinucléaire

- Harris R. K., Mann B. E. Eds, *NMR and the Periodic Table*, Academic, Londres, **1978**.
 Laszlo P. Ed, *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Academic, Londres, **1983**.
 Mason J. Ed, *Multinuclear NMR*, Plenum, New York, **1989**.
 Granger P., Harris R.K. Eds, *Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications*, NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, **1990**.
 Pregosin P.S. Ed, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.

Références et notes

- [1] Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V., *Phys. Rev.*, **1946**, 69, p. 37 ; Bloch F., Hansen W.W., Packard M., *Phys. Rev.*, **1946**, 69, p. 127.
- [2] La découverte de la résonance paramagnétique électronique (RPE) est pratiquement simultanée: Zavoisky E., *J. Phys. USSR.*, **1945**, 9, p. 211.
- [3] a) Proctor W.G., Yu F.C., *Phys. Rev.*, **1950**, 77, p. 717 ;
b) Dickinson W.C., *Phys. Rev.*, **1950**, 77, p. 736.
- [4] Ramsey N.F., *Phys. Rev.*, **1950**, 78, p. 699.
- [5] a) Proctor W.G., Yu F.C., *Phys. Rev.*, **1951**, 81, p. 20 ;
b) Gutowsky H. S., Mc. Call D.W., *Phys. Rev.*, **1951**, 82, p. 748.
- [6] Gutowsky H. S., Mc. Call D.W., Slichter C.P., *Phys. Rev.*, **1951**, 84, p. 589.
- [7] Le proton est le noyau d'observation la plus aisée et les spectres obtenus sont également relativement facilement interprétables, pour autant que l'on opère en milieu isotrope (solution). En phase solide en revanche, le spectre RMN protonique ne délivre des informations structurales qu'au prix d'une sophistication méthodologique et un savoir-faire, maîtrisés par un nombre restreint de groupes dans le monde.
- [8] Sont commercialisés actuellement des appareils équipés d'une bobine supraconductrice de 18,8 Tesla, où le proton résonne à 800 MHz ; à titre de comparaison, l'appareil de RMN du chimiste est resté longtemps un spectromètre à induction de 1,4 Tesla (fréquence du proton à 60 MHz).
- [9] Jeener J., Ampere International Summer School, Basko Polje, Yougoslavie, **1971**.
- [10] Dans le cas de l'électron et de certains noyaux, le rapport gyromagnétique est négatif ; en toute rigueur, dans les formules permettant d'exprimer des grandeurs scalaires, à valeur positive (énergie, fréquence...) γ devrait figurer sous la forme $|\gamma|$.
- [11] Voir par exemple : Harris R.K., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman, New York, **1986** ; *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton.
- [12] Une autre manière de comparer RPE et RMN est d'exprimer la fréquence de la transition en fonction du facteur de Landé g et du magnéton de Bohr, β_e pour l'électron et β_n pour le noyau : $\nu = g \beta B_0$. Le facteur de Landé de l'électron libre est proche de 2 ; pour la RMN g dépend du noyau, la valeur maximale (cas du tritium) étant légèrement supérieure à 5. Les fréquences RPE et RMN sont donc dans des rapports voisins de $\beta_e/\beta_n = 1836$.
- [13] a) Rappelons pour fixer les idées qu'à 300K, le terme $k_B T$ correspond à une radiation de nombre d'ondes voisin de 200 cm^{-1} (infrarouge lointain), soit une fréquence de l'ordre de $6 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$.
b) Quoique faible, la différence de population Δp est néanmoins suffisante pour créer une aimantation macroscopique, colinéaire à B_0 , qui suit la loi de Curie : c'est le paramagnétisme nucléaire, environ 10^6 fois plus faible que le paramagnétisme électronique.
- [14] a) Pour les noyaux à faible abondance naturelle, il reste néanmoins la possibilité d'utiliser des échantillons enrichis : un facteur d'enrichissement de 10 entraîne une réduction du temps de spectromètre par un facteur 100. Bien évidemment, le coût de l'échantillon enrichi est d'autant plus élevé que l'abondance naturelle est faible.
b) A condition que le noyau soit couplé à un proton, on peut également en obtenir le spectre en bénéficiant du transfert de l'aimantation du proton : ce sont les séquences INEPT et DEPT, ainsi que les expériences de détection inverse, qui conduisent à de spectaculaires exaltations des signaux. Voir par exemple Cabeza J.A., Mann B.E., Brevard C., Maitlis P.M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, p. 65.
- [15] Les termes « quadripôle » et « quadripolaires » (s'écrivant avec i) sont utilisés depuis fort longtemps en électricité, il ne paraît pas souhaitable d'utiliser une écriture différente en RMN ; l'adjectif "quadripolaire" (avec u) provient de la traduction du terme anglais "quadrupolar".
- [16] Il n'en est pas de même dans les solides, pour lesquels le temps de relaxation transversale est généralement très court (jusqu'à la microseconde) alors que le temps de relaxation longitudinale peut être extrêmement long (de quelques minutes à quelques heures).
- [17] Avec de telles largeurs de raie, on peut s'affranchir de l'utilisation d'un solvant deutérié : la dérive éventuelle et les fluctuations de l'induction magnétique B_0 ne contribueront pas à un élargissement supplémentaire du signal de résonance.
- [18] Du fait du fort moment magnétique de l'électron, la vitesse de relaxation par ce mécanisme est particulièrement élevée et l'emporte sur tous les autres mécanismes : une mesure fiable de temps de relaxation implique donc de s'affranchir des impuretés paramagnétiques, en particulier du dioxygène.
- [19] De même qu'un moment dipolaire est égal au produit d'une charge par une distance ($\mu = qr$), un moment quadripolaire doit s'exprimer par le produit d'une charge par le carré d'une distance. C'est abusivement que l'on appelle moment quadripolaire la grandeur Q , homogène à une surface (généralement exprimé en unités 10^{-28} m^2).
- [20] Akitt J. W., McDonald W.S., *J. Magn. Res.*, **1984**, 58, p. 401.
- [21] Vold R.R., Vold R.L., *J. Magn. Res.*, **1975**, 19, p. 365.
- [22] Par exemple, études de clusters du cobalt: Braunstein P., Rosé J., Granger P., Richert T., *Magn. Res. Chem.*, **1991**, 29, S31 ; Kempgens P., Hirschinger J., Elbayed K., Raya J., Rosé J., Granger P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 2045.
- [23] Proust A., Thouvenot R., Robert F., Gouzerh P., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, p. 5299 ; Proust A., Thouvenot R., Roh S.-G., Yoo J.-K., Gouzerh P., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 4106.
- [24] Robert J.M., Evilia R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 3733 ; Waugh, M., poster présenté à la 13^e conférence de RMN expérimentale, Paris, mai 1996.
- [25] Par exemple pour ^{195}Pt : Lallemand J.-Y., Soulié J., Chotard J.-C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1980**, p. 436.
- [26] Malheureusement, cette formule simplifiée est souvent utilisée sans que l'on se soit préoccupé de sa validité d'application.
- [27] L'interaction dipolaire est néanmoins responsable du mécanisme de relaxation dipolaire.
- [28] Gillespie R.J., Granger P., Morgan K.R., Schrobilgen G.J., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, p. 887.
- [29] Maliarik M., Berg K., Eriksson L., Glaser J., Tóth I., Zékány L., 31st ICCS, Vancouver, **1996**, 8P19.
- [30] Thouvenot R., Tézé A., Contant R., Hervé G., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, p. 524.
- [31] Thouvenot R., Contant R. résultats non publiés.
- [32] Banse F. Thèse de l'Université P. et M. Curie, **1995**.
- [33] Mayer C., Rapport de stage de DEA de chimie inorganique, Université Pierre et Marie Curie, **1996**.

La résonance paramagnétique électronique

Geneviève Blondin* chargée de recherche CNRS, Yves-Michel Frapart* doctorant

EPR Spectroscopy

Electron paramagnetic resonance spectroscopy or EPR is a prime method to investigate compounds with a non zero electronic spin. In the first part of this paper, the basis of this technique is exposed in the case of $S = 1/2$ systems. Exploitation of spectra and structural and electronic informations one can get are particularly stressed. The second part is devoted to recent developments, especially high-frequency EPR and pulsed EPR.

Résonance paramagnétique électronique, effet Zeeman, interaction hyperfine, RPE haute fréquence, RPE impulsionnelle. Electron Paramagnetic Resonance, Zeeman effect, hyperfine interaction, high frequency EPR, pulsed EPR.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une spectroscopie très utilisée en chimie de coordination. Cette technique repose sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique. Ne peuvent donc être étudiées par cette méthode que des molécules paramagnétiques comme les radicaux ou les complexes d'ions de métaux de transition ou de terres rares.

L'objectif est ici de montrer que cette spectroscopie permet de tirer divers renseignements sur les composés étudiés : géométrie, nucléarité, structure électronique. Il est bien évident que seuls certains aspects de cette technique seront exposés. Les deux premières parties sont consacrées aux principes fondamentaux (effet Zeeman électronique et interaction hyperfine), les deux dernières traitant de certains développements récents (RPE haute fréquence et RPE impulsionnelle).

* Laboratoire de chimie inorganique, URA CNRS 420. Institut de chimie moléculaire d'Orsay. Bâtiment 420, Université Paris-Sud, 91 405 Orsay Cedex.

G. Blondin
Tél. : 01.69.15.74.36. Fax : 01.69.15.47.54.
E.mail : gblondin@icmo.u-psud.fr

Y.-M. Frapart
Tél. : 01.69.15.78.21. Fax : 01.69.15.47.54.
E.mail : yfrapart@icmo.u-psud.fr

L'effet Zeeman électronique et le tenseur [g]

Les exemples qui vont suivre ont un point commun : les systèmes étudiés possèdent un spin électronique de $1/2$, la plus petite valeur non nulle possible.

Cas d'un système isotrope

L'effet Zeeman électronique désigne l'effet d'un champ magnétique \vec{B} sur un système possédant un moment magnétique $\vec{\mu}$. Si l'on prend le cas d'un système isotrope de spin électronique \vec{S} , un électron libre par exemple, on a les relations :

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{S} = -g\beta_e \vec{S} \quad (1)$$

h désigne la constante de Planck, γ le rapport gyromagnétique, β_e le magnéton de Bohr ($9,2740 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$) et g le facteur de Landé (2,0023 pour l'électron libre).

En présence d'un champ magnétique, ce système, traité dans le cadre de la mécanique classique, posséderait une énergie donnée par :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2)$$

Pour un système quantique, les énergies correspondent aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Zeeman électronique}} &= g\beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} \\ &= \beta_e [g B_x \hat{S}_x + g B_y \hat{S}_y + g B_z \hat{S}_z] \end{aligned} \quad (3)$$

Le champ magnétique \vec{B} créé par l'électroaimant du spectromètre RPE, possède une direction fixe dans l'espace. Le spin électronique étant quantifié et en choisissant comme axe de quantification la direction du champ magnétique, on déduit les niveaux d'énergie du système, appelés niveaux Zeeman :

$$E(m_S) = g \beta_e B m_S \quad \text{avec} \quad m_S = \pm \frac{1}{2} \quad (4)$$

La *figure 1* montre les variations des énergies en fonction du champ magnétique B .

Outre le champ magnétique \vec{B} , le spectromètre RPE comporte un dispositif (klystron) engendrant une onde électromagnétique de fréquence ν . Le *tableau 1* donne quelques exemples de fréquences utilisées, la plus répandue correspondant à la bande X.

Tableau 1 - Fréquences utilisées en RPE et nom de la bande correspondante.

Bande	Fréquence (GHz)
S	3,2
X	9,4
K	25
Q	35

Lorsque le champ magnétique \vec{B} prend une amplitude telle que l'écart entre les deux niveaux Zeeman coïncide avec le quantum d'énergie $h\nu$ de l'onde électromagnétique, cette dernière est absorbée par le système et il se crée un phénomène de résonance. Pour des raisons techniques, c'est en fait le signal dérivé qui est observé.

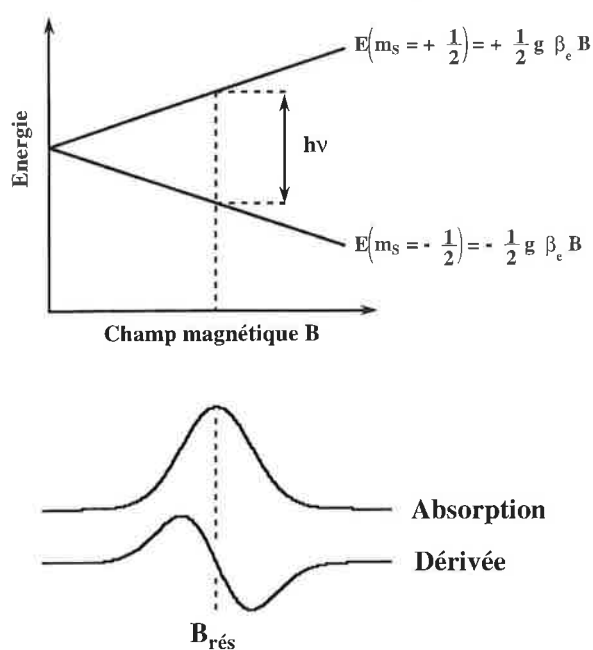


Figure 1 - (haut) Niveaux d'énergie d'un système de spin électronique 1/2 placé dans un champ magnétique B .
(bas) Signal en absorption et dérivée première en présence d'une radiation électromagnétique de fréquence ν .

On a donc l'équation fondamentale de la RPE :

$$h\nu = g \beta_e B_{\text{rés}} \quad (5)$$

Dans la pratique, la fréquence utilisée est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre, le champ résonant $B_{\text{rés}}$ est déterminé

expérimentalement : on peut donc en déduire le facteur de Landé g caractéristique du système étudié.

Avant d'illustrer ce propos, notons que la résonance implique deux niveaux Zeeman, l'un associé à $m_S = -1/2$, l'autre à $m_S = +1/2$. De façon plus générale, il est possible de démontrer qu'une transition RPE implique une variation de m_S d'une unité :

$$\Delta m_S = \pm 1 \quad (6)$$

L'exemple qui suit est celui d'un radical, le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle ou DPPH. La *figure 2* reproduit le spectre enregistré à température ambiante sur poudre.

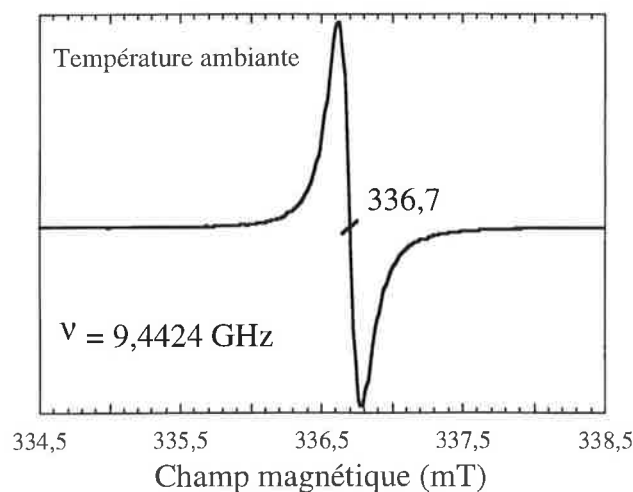


Figure 2 - Spectre RPE bande X sur poudre et à température ambiante du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle.

On peut donc calculer le facteur de Landé grâce à l'équation (5) : on obtient $g = 2,0037$. Celui-ci est légèrement différent du facteur g_e de l'électron libre car ici, l'électron non apparié du radical n'est pas libre mais occupe une orbitale moléculaire.

Ce radical est utilisé comme référence interne lorsque l'on ne dispose pas d'un fréquencemètre.

Systemes de symétrie axiale

Le spectre de la *figure 3* est celui d'un complexe mononucléaire du cuivre(II) enregistré sur poudre à 4,2 K en bande X [1]. Il diffère notablement du spectre du radical DPPH en deux points : l'existence d'une raie à 330 mT qui traverse la ligne de base mais n'est pas symétrique par rapport à celle-ci (aire négative plus importante que l'aire positive), et la présence d'une raie à 311 mT située uniquement au-dessus de la ligne de base.

Pour comprendre un tel spectre, examinons le système étudié. Il est bien évident que dans la pratique, c'est la démarche inverse qui sera suivie : à partir des caractéristiques du spectre, des informations sur la molécule étudiée seront déduites.

Ici, le complexe étudié, si l'on se limite à la première sphère de coordination, possède une symétrie plan carré (*figure 4*).

30,8 %). Tous deux possèdent le même spin nucléaire de 3/2 et des facteurs g_n nucléaires très proches. Ceci les rend indiscernables en RPE. Les deux isotopes seront donc traités comme une seule et même entité.

L'existence d'un spin nucléaire non nul pour le cuivre entraîne un couplage entre ce spin nucléaire et le spin électronique 1/2 du système. (Notons que la densité de spin électronique est principalement localisée sur l'ion métallique.) Ce couplage est appelé interaction hyperfine. Les niveaux d'énergie du système peuvent être obtenus par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}} = a \hat{S} \cdot \hat{I} = a \hat{S}_x \cdot \hat{I}_x + a \hat{S}_y \cdot \hat{I}_y + a \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z \quad (13)$$

où a désigne la constante hyperfine (homogène à une énergie).

En présence d'un champ magnétique, les niveaux d'énergie résultent des effets conjugués de l'interaction Zeeman électronique (supposée isotrope) et de l'interaction hyperfine :

$$\mathcal{H} = g \beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} + a \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (14)$$

En prenant comme axe de quantification z la direction du champ magnétique et en supposant un champ magnétique suffisamment fort pour aligner dans sa direction spin électronique et spin nucléaire, l'hamiltonien se réduit à :

$$\mathcal{H} = g \beta_e B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z \quad (15)$$

Les niveaux d'énergie peuvent être repérés par les nombres quantiques m_S et m_I :

$$E(m_S, m_I) = g \beta_e B m_S + a m_S m_I \quad (16)$$

ce qui conduit, en supposant a positif, au diagramme énergétique de la figure 10.

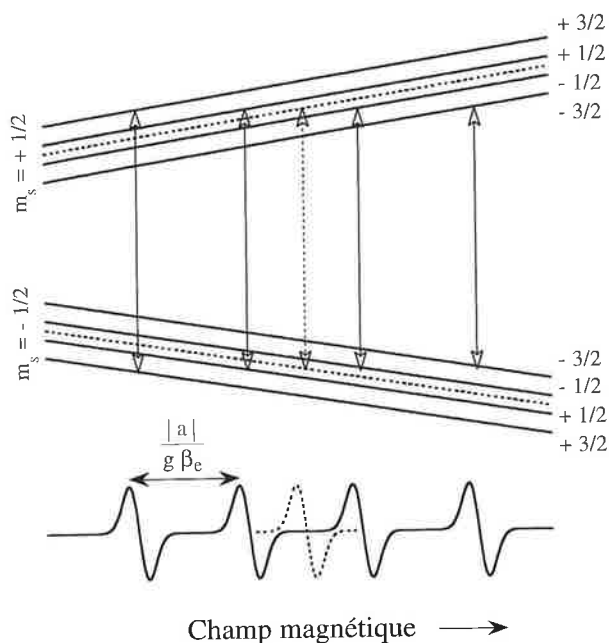


Figure 10 - Diagramme des niveaux d'énergie avec une constante hyperfine positive et spectre RPE d'un système isotrope de spin électronique 1/2 en interaction avec un noyau de spin nucléaire 3/2. Les valeurs de m_I sont indiquées à droite. En pointillés figurent le comportement du même système en l'absence d'interaction hyperfine.

Si la règle de sélection énoncée précédemment (éq 6) s'applique toujours, on peut montrer que les seules transitions

observables en RPE se produisent à m_I constant, d'où la seconde condition

$$\Delta m_I = 0 \quad (17)$$

On peut donc s'attendre ici à un spectre composé de quatre raies (cf. figure 10). Le centre du spectre correspond à la position de la raie qui aurait été détectée si l'interaction hyperfine n'existait pas. Les quatre raies sont équidistantes, la séparation en champ valant $|a| / g\beta_e$. Elles sont de même intensité, les différences de population des niveaux de m_I différents étant négligeables.

Il est important de signaler ici que le signe du paramètre hyperfin ne peut être déterminé par RPE : le même spectre peut être construit en choisissant le paramètre a négatif. La RPE ne permet donc que la détermination de la valeur absolue de la constante hyperfine.

Cas d'un système anisotrope

L'exemple choisi ici est emprunté au monde du vivant. La plastocyanine est une métalloprotéine participant au transfert d'électron au sein du système photosynthétique [5]. Son centre actif est constitué d'un ion cuivre(II) lié à deux atomes d'azote de résidus histidine et deux atomes de soufre, l'un appartenant à une cystéine, l'autre provenant d'une méthionine.

Le spectre RPE bande X enregistré à 77 K est reproduit figure 11.

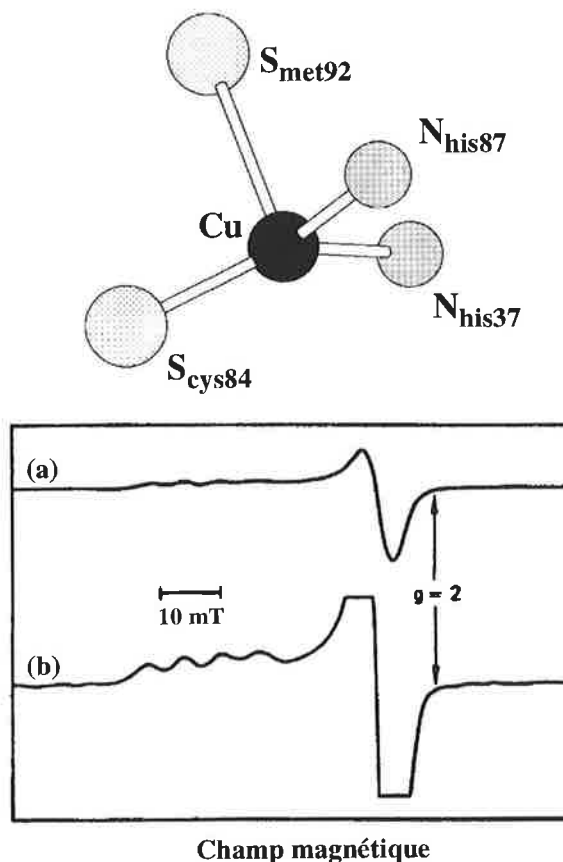


Figure 11 - Schématisation du site actif de la plastocyanine et spectre RPE en bande X à 77 K. Le spectre (b) a été enregistré avec un gain supérieur afin de mieux visualiser les raies hyperfines dans la direction parallèle.

On constate l'existence d'une raie large traversant la ligne de base, associée à un facteur g sensiblement supérieur à 2 et de quatre raies équidistantes situées au-dessus de la ligne de base et à des champs plus faibles. Ce spectre n'est pas sans rappeler celui du complexe de cuivre(II) donné figure 3. Si la raie associée à g_{\perp} semble plus large dans le cas de la plastocyanine, la raie associée à $g_{//}$ est subdivisée en quatre raies sous l'effet de l'interaction hyperfine avec le noyau de cuivre. Cette interaction apparaît ici nettement anisotrope, la raie associée à g_{\perp} étant élargie et non subdivisée. On observe donc simultanément l'anisotropie de l'effet Zeeman électronique et l'anisotropie de l'interaction hyperfine. Si la première est décrite par le tenseur $[g]$, la seconde l'est par le tenseur hyperfin $[a]$:

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}} = \hat{S} [a] \hat{I} \quad (18)$$

avec

$$[a] = \begin{pmatrix} a_x & 0 & 0 \\ 0 & a_y & 0 \\ 0 & 0 & a_z \end{pmatrix} \quad (19)$$

Chacun de ces tenseurs possède son propre système d'axes propres. On a vu que dans le cas du tenseur $[g]$, celui-ci était relié à la géométrie de la molécule et que, de plus, les valeurs propres, à savoir g_{\perp} et $g_{//}$, dépendaient directement de la structure électronique du composé. Si l'on s'intéresse à l'origine de l'interaction hyperfine, deux phénomènes sont importants : d'une part un terme de contact de Fermi responsable de la partie isotrope du tenseur et une interaction dipôle nucléaire—dipôle électronique responsable de la composante anisotrope du couplage hyperfin. Or le dipôle électronique n'est pas ponctuel mais présente une certaine délocalisation dans l'espace imposée par la nature de l'orbitale moléculaire accueillant l'électron non apparié. La structure électronique, directement reliée à la géométrie du composé étudié, est donc à l'origine de l'anisotropie des tenseurs $[g]$ et $[a]$. Très fréquemment, ils sont donc pris coaxiaux, *i.e.* avec un système d'axes propres commun. On peut donc écrire pour la plastocyanine :

$$\mathcal{H} = \beta_e \hat{B} [g] \hat{S} + \hat{S} [a] \hat{I} \quad (20)$$

avec

$$[g] = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{//} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad [a] = \begin{pmatrix} a_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & a_{//} \end{pmatrix} \quad (21)$$

tenseurs écrits dans le même système d'axes.

On a ainsi pu déterminer :

$$g_{\perp} = 2,053 \quad \text{et} \quad g_{//} = 2,226 \quad (22a)$$

$$\frac{|a_{\perp}|}{hc} = 17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{|a_{//}|}{hc} = 63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (22b)$$

L'interaction hyperfine dans le plan xy est quatre fois plus faible que dans la direction z . Ceci explique la résolution de quatre raies associées à $g_{//}$ et la raie large associée à g_{\perp} .

Influence du nombre de noyaux

Plusieurs éléments de la première série des métaux de transition possèdent des isotopes d'abondance naturelle élevée possédant un spin nucléaire non nul : ^{51}V ($I = 7/2$, 99,75 %), ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100 %), ^{59}Co ($I = 7/2$, 100 %), ^{63}Cu et ^{65}Cu .

L'exemple illustré figure 6 est un complexe dinucléaire du manganèse : les ions sont pontés par deux ions oxo, les sphères de coordination étant complétées par les atomes d'azote de quatre orthophénanthroline [6].

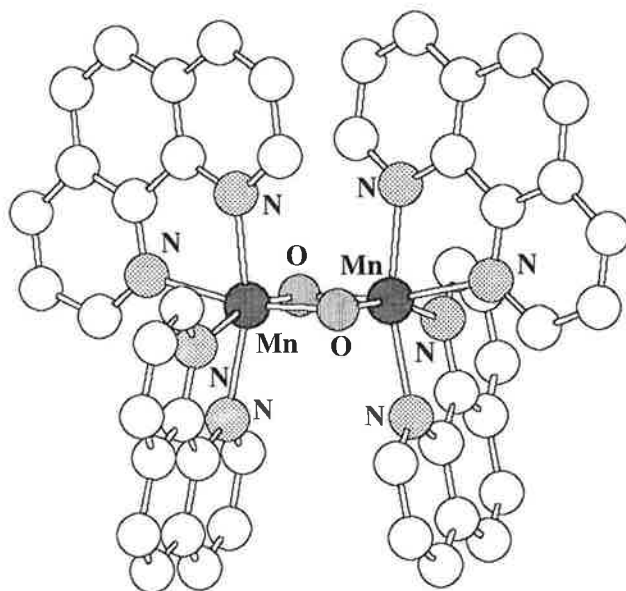


Figure 12 - Structure du cation $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$.

Les degrés d'oxydation des ions manganèse sont + III et + IV. A 4,2 K, le spectre RPE en bande X de ce composé est centré autour de 330 mT, ce qui correspond à un facteur g proche de 2, et comporte seize raies, d'intensités différentes (figure 13).

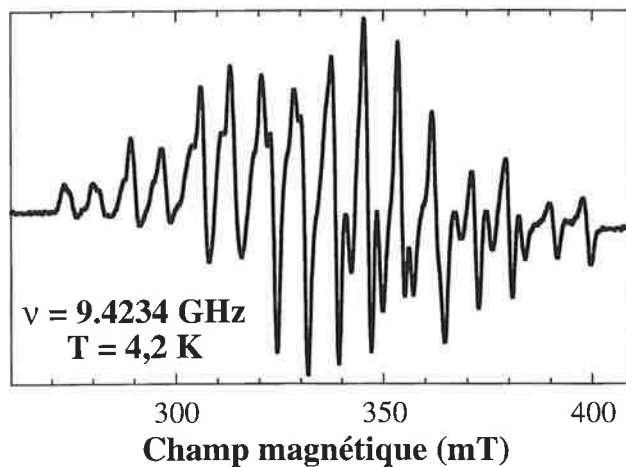


Figure 13 - Spectre RPE en bande X à 4,2 K du cation $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ en solution gelée.

Ces raies sont dues à l'interaction entre le spin électronique de l'entité dinucléaire et les spins nucléaires des ions manganèse. Mais pourquoi précisément seize et peut-on expliquer les intensités ?

L'ion Mn(IV) est de configuration électronique $3d^3$. Dans un champ de ligands de symétrie octaédrique, il possède donc un spin électronique de $3/2$. L'ion Mn(III) , de configuration $3d^4$, porte un spin électronique de 2. Via le pont di- μ -oxo, ces deux spins électroniques interagissent. Des mesures de la

susceptibilité magnétique ont montré que l'état fondamental de l'entité dinucléaire possédait un spin électronique $S = 1/2$ résultant d'une interaction de nature antiferromagnétique entre ions métalliques. Le premier état excité, de spin $S = 3/2$, se situe à plus de 400 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental.

Dans le cas présent, la densité de spin est répartie sur les deux ions manganèse, mais de façon inéquivalente compte tenu de la non égalité des spins électroniques des ions Mn(III) et Mn(IV).

L'hamiltonien traduisant l'interaction hyperfine peut donc s'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}} = a \hat{S}_{\text{Mn(III)}} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(III)}} + a' \hat{S}_{\text{Mn(IV)}} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(IV)}} \quad (23)$$

où l'on a considéré que la force du couplage ne dépendait pas ou peu du degré d'oxydation de l'ion porteur du spin nucléaire.

A 4,2 K, on étudie l'état fondamental de l'entité dinucléaire donc un système de spin $S = 1/2$. Le théorème de Wigner-Eckart nous permet d'écrire [7] :

$$\hat{S}_{\text{Mn(III)}} = \left[\frac{1}{2} + \frac{S_{\text{Mn(III)}}(S_{\text{Mn(III)}} + 1) - S_{\text{Mn(IV)}}(S_{\text{Mn(IV)}} + 1)}{2S(S + 1)} \right] \hat{S} \quad (24a)$$

$$\hat{S}_{\text{Mn(IV)}} = \left[\frac{1}{2} + \frac{S_{\text{Mn(IV)}}(S_{\text{Mn(IV)}} + 1) - S_{\text{Mn(III)}}(S_{\text{Mn(III)}} + 1)}{2S(S + 1)} \right] \hat{S} \quad (24b)$$

avec $S_{\text{Mn(IV)}} = 3/2$ et $S_{\text{Mn(III)}} = 2$. Si $S = 1/2$, on a :

$$\hat{S}_{\text{Mn(III)}} = 2 \hat{S} \quad \text{et} \quad \hat{S}_{\text{Mn(IV)}} = -\hat{S} \quad (25)$$

L'apparition de coefficients différents traduit la non équivalence des sites. On peut donc réécrire l'hamiltonien d'interaction hyperfine (23) en se restreignant à l'espace fondamental associé à $S = 1/2$:

$$\mathcal{H}_{\text{hyperfine}}^{\text{effectif}} = 2a \hat{S} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(III)}} - a' \hat{S} \cdot \hat{I}_{\text{Mn(IV)}} \quad (26)$$

Sous l'influence de l'ion Mn(III), la raie associée au spin $1/2$ supposé isotrope se divise en six raies de même intensité, équidistantes de $2 |a| / g \beta_e$. L'interaction avec l'ion Mn(IV) subdivise chacune de ces six raies en six nouvelles raies de même intensité dans chaque groupe et équidistantes de $|a'| / g \beta_e$. On obtient ainsi, comme le montre la figure 14, seize raies d'intensités relatives 1:1:2:2:3:3:3:3:3:3:3:3:2:2:1:1.

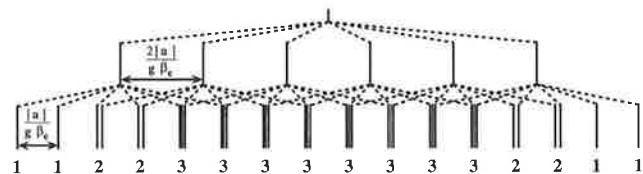


Figure 14 - Construction du spectre RPE d'un système Mn(III)Mn(IV) de spin $1/2$ ($I_{\text{Mn}} = 5/2$).

On retrouve donc les principales caractéristiques du spectre de la figure 13. Celui-ci montre en plus l'existence d'une certaine anisotropie que nous n'approfondirons pas ici.

Il est important de noter que le nombre de raies détectées ainsi que leurs intensités relatives sont une empreinte de la structure électronique du complexe étudié : valences locali-

sées, deux ions manganèse en interaction magnétique conduisant à un état de spin $S = 1/2$. Si l'un de ces paramètres change (phénomènes de délocalisation de la valence, nombre d'ions métalliques, état de spin), le spectre RPE est totalement modifié. C'est en cela que l'interaction hyperfine conduit à de précieuses informations non seulement sur la nucléarité du système mais aussi sur sa structure électronique.

L'interaction superhyperfine

On vient de voir un exemple où l'interaction hyperfine avec deux noyaux était détectée, et ce parce que chacun de ces noyaux portait une forte densité de spin. L'exemple qui suit montre que l'interaction hyperfine impliquant des atomes coordonnant peut aussi être observée.

Le complexe du cuivre(II) schématisé en figure 15 [8] présente un spectre RPE très riche enregistré en bande X sur solution gelée à 4,2 K. Les deux raies à plus bas champ sont associées à g_{\parallel} et révèlent une importante interaction hyperfine avec le cuivre dans la direction z . Les deux autres massifs comportent à la fois les deux autres raies associées à g_{\parallel} et celles associées à g_{\perp} .

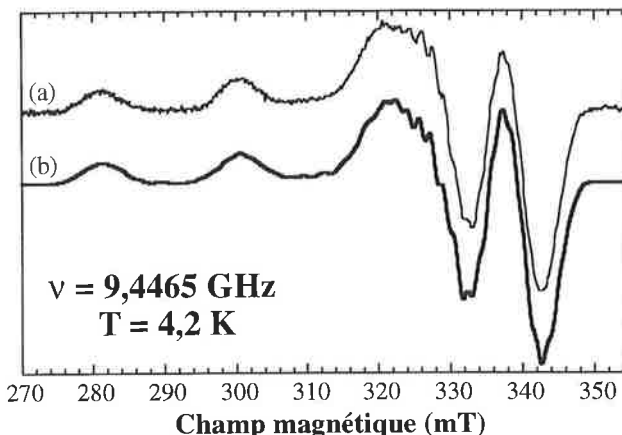
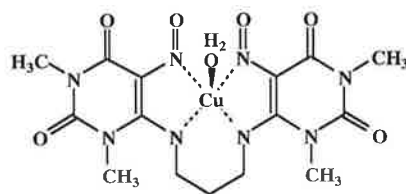


Figure 15 - Schéma du complexe $[\text{Cu}(\text{nopen})(\text{H}_2\text{O})]$ et spectres RPE en bande X à 4,2 K : (a) expérience, (b) simulation avec les paramètres donnés dans le texte ($\text{nopenH}_2 = 1,3\text{-bis}((1,3\text{-diméthyl-5-nitosouracil-6-yl)amino})\text{propane}$).

Ce qu'il est important de noter ici, c'est l'existence de petites raies, pas toujours bien résolues, qui apparaissent entre 320 et 345 mT. Compte tenu de leur nombre (≈ 12), il ne peut simplement s'agir de l'interaction avec l'ion Cu(II) : il existe nécessairement une ou plusieurs interactions supplémentaires, mais de faible intensité étant donné le faible écart entre raies ($\approx 1,5 \text{ mT}$).

Rappelons que l'interaction hyperfine désigne le couplage entre le spin électronique du composé et le spin nucléaire d'un noyau. Ce couplage ne peut exister que si la densité de spin électronique est non nulle sur le noyau en question. Dans

L'exemple étudié ici, si l'orbitale moléculaire semi-occupée est principalement composée de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre, elle comporte aussi une faible contribution des doublets σ des atomes d'azote coordonnant : la densité de spin n'est donc pas strictement localisée sur l'atome métallique mais « déborde » sur la première sphère de coordination (et éventuellement plus loin). Or l'atome d'azote possède un spin nucléaire de 1. C'est donc le couplage avec ces atomes qui est observé sur le spectre. Une simulation en supposant les quatre atomes d'azote coordonnants identiques a conduit aux paramètres du *tableau II* (tenseurs coaxiaux).

Tableau II - Paramètres du spectre simulé (b) de la figure 15.

	g	$\frac{ a_{Cu} }{hc} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$\frac{ a_N }{hc} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
\perp	2,045	22	14
//	2,176	195	15

On remarque que l'intensité du couplage est nettement plus faible avec les atomes d'azote qu'avec l'atome de cuivre. Ceci résulte directement de la plus faible densité de spin sur les atomes coordonnant par rapport à l'ion métallique. Dans la plupart des cas, cette interaction qualifiée de superhyperfine, ne sera donc pas résolue sur les spectres.

On vient de voir les deux phénomènes principaux présents en RPE : l'effet Zeeman électronique et l'interaction hyperfine. Des développements récents offrent aujourd'hui de nouveaux champs d'investigation concernant l'un et l'autre phénomènes cités plus haut.

Influence de la fréquence d'enregistrement

Tous les spectres qui ont été présentés jusqu'ici ont été enregistrés en bande X. Nous allons voir qu'une augmentation de la fréquence modifie considérablement le spectre et donne accès à de nouvelles informations.

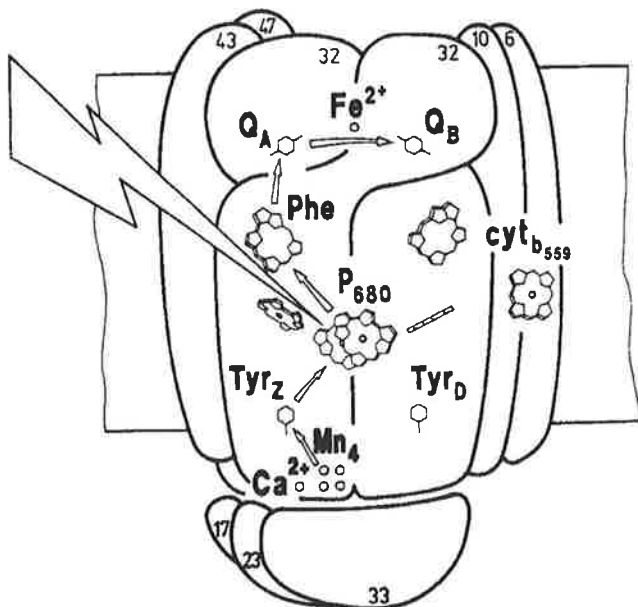


Figure 16 - Structure proposée pour le photosystème II.

L'exemple qui va servir à illustrer ce propos est celui du radical tyrosine D du photosystème II. Le photosystème II [9] est responsable de l'oxydation de l'eau en dioxygène chez les plantes selon la réaction $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ (voir *figure 16*). Lors de la préparation des organismes photosynthétiques, la tyrosine D (Tyr D) est sous forme radicalaire.

La *figure 17* montre les spectres enregistrés en bande X et en bande Q à 4,2 K¹⁰. Les spectres sont centrés autour de $g = 2$ ce qui n'est pas surprenant outre mesure puisque l'on étudie un radical. L'existence de plusieurs raies (cinq en bande X, sept en bande Q) révèle des interactions hyperfines : les atomes d'hydrogène en position 3, 5 et β sont les responsables. Il est important de noter l'augmentation du nombre de raies détectées en bande Q par rapport à la bande X. Une augmentation de la fréquence entraîne d'après l'équation (5) $h\nu = g \beta_e B_{\text{rés}}$ une augmentation des valeurs des champs résonants. Si le tenseur [g] présente une certaine anisotropie, celle-ci sera d'autant mieux résolue que la fréquence sera élevée.

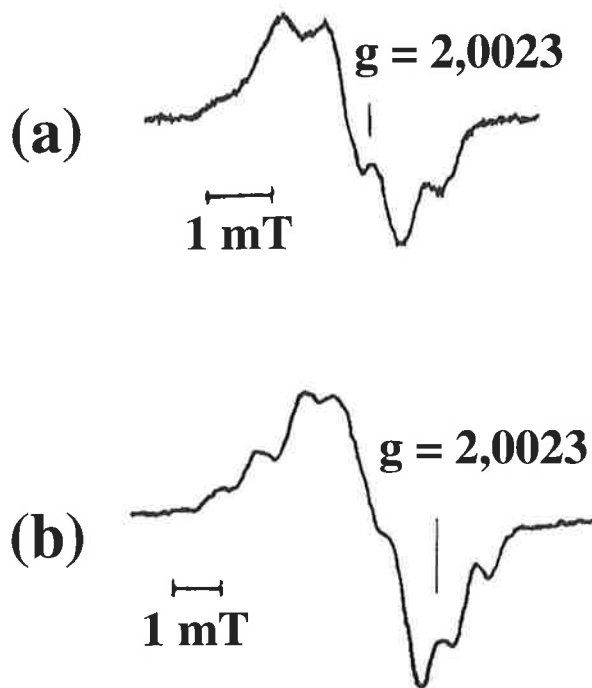


Figure 17 - Spectres RPE bande X (a) et bande Q (b) du radical tyrosine D du photosystème II.

Le service national des champs intenses du CNRS à Grenoble dispose depuis plusieurs années d'un spectromètre fonctionnant à 245 GHz. Ceci nécessite un électroaimant générant des champs magnétiques de près de 9 Teslas. La *figure 18* montre le spectre du radical TyrD à cette fréquence [11].

Il est tout à fait comparable à celui reproduit *figure 9*. Les trois raies révèlent un effet Zeeman électronique anisotrope ce qui se traduit par les trois valeurs suivantes pour le tenseur [g] :

$$g_x = 2,00745 \quad g_y = 2,00422 \quad g_z = 2,00212$$

On peut noter la très faible anisotropie de ce tenseur, indétectable en bande X, mais résolue par l'utilisation de champs magnétiques élevés (8,7 T).

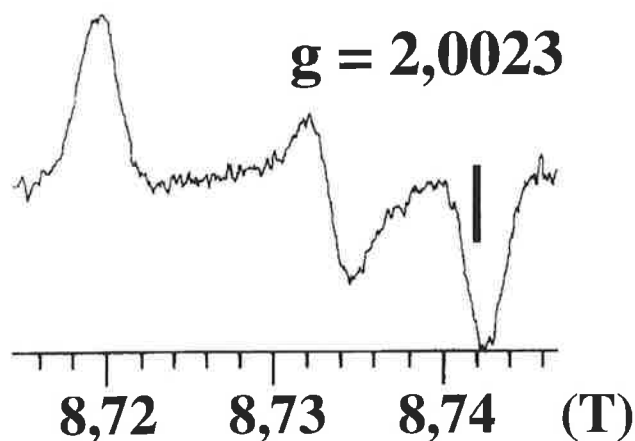


Figure 18 - Spectre RPE en bande T du radical tyrosine D du photosystème II.

On peut également noter l'absence de structure hyperfine. Pour des valeurs aussi élevées du champ magnétique, l'effet Zeeman électronique devient très énergétique et domine les interactions hyperfines (tableau III).

Tableau III - Comparaison du quantum d'énergie selon la bande utilisée et de l'intensité de l'interaction hyperfine dans le cas du radical tyrosyl.

bande X (9,4 GHz)	0,3 cm ⁻¹
bande Q (35 GHz)	1,2 cm ⁻¹
bande T (245 GHz)	8,2 cm ⁻¹
interaction hyperfine par atome d'hydrogène	7 10 ⁻⁴ cm ⁻¹

Le passage de 9,4 à 245 GHz a diminué par 30 le poids de l'interaction hyperfine.

On constate ici que l'utilisation de la RPE haute fréquence permet de résoudre de faibles anisotropies du tenseur [g] mais ce au détriment des interactions hyperfines. Celles-ci seront au contraire mieux résolues à plus basse fréquence. L'enregistrement de spectres à plusieurs fréquences permet donc de recueillir différents types d'informations.

De même que l'utilisation d'une très haute fréquence permet de résoudre une faible anisotropie du tenseur [g], l'utilisation de méthodes impulsives permet de déterminer des couplages hyperfins très faibles ($\approx 10^{-4}$ cm⁻¹) indétectables en RPE classique.

La RPE impulsionnelle

Les premières expériences ont été réalisées par Mims au début des années 60. Une revue récente [12] dresse un tableau de toutes les potentialités de cette technique. Les exemples qui seront cités ici s'attachent à la compréhension du site actif du photosystème II. Celui-ci est constitué de quatre atomes de manganèse, l'équipe du Professeur Klein de Berkeley (USA) en a proposé la structure (voir figure 19) après des études par absorption X [13].

L'ammoniac, inhibiteur du système, semble ralentir le cycle catalytique en modifiant un cœur [Mn(μ -O)₂Mn] en [Mn(μ -O)(μ -NH₂)Mn] [14, 15]. Une étude comparant le site naturel et le complexe dinucléaire [(phen)₂Mn(μ -O)₂Mn(phen)₂]³⁺

déjà évoqué plus haut a donc été entreprise. Mais avant d'exposer les résultats, examinons les principes de la RPE impulsionnelle.

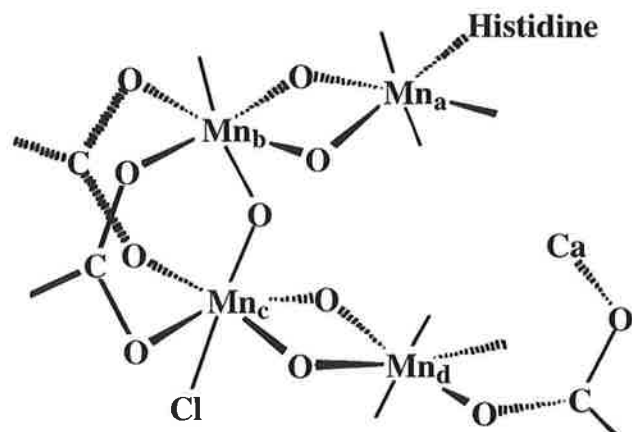


Figure 19 - Structure proposée par Klein pour le site de dégagement du dioxygène des plantes.

L'écho de spin

Formation

En RPE dite classique, l'onde électromagnétique de fréquence ν est envoyée en continu sur l'échantillon. En RPE impulsionnelle, elle n'est appliquée que pendant de brèves impulsions.

En présence du seul champ magnétique statique \vec{B} créé par l'électroaimant, les moments magnétiques du système adoptent du point de vue de la mécanique classique, un mouvement de précession autour de \vec{B} à la fréquence de Larmor ν_L . En se plaçant dans un repère tournant à la fréquence ν_L autour de \vec{B} , le moment magnétique apparaît donc immobile. Notons que l'aimantation du système est dirigée selon \vec{B} (cf figure 20, situation (a)).

L'onde électromagnétique que l'on envoie est polarisée linéairement. Elle peut être vue comme la superposition d'une onde polarisée circulairement à droite et d'une onde polarisée circulairement à gauche avec une fréquence commune ν . Si la fréquence ν correspond à la fréquence de Larmor du système, le moment magnétique adopte, dans le repère tournant, un mouvement de précession autour du champ \vec{B}_1 de l'onde électromagnétique, perpendiculaire à \vec{B} par construction de la cavité du spectromètre. Le moment magnétique bascule donc régulièrement d'une direction parallèle à \vec{B} à une direction antiparallèle et inversement : c'est le phénomène de résonance [16, 17]. On peut choisir d'appliquer l'onde électromagnétique de telle sorte qu'à la fin de l'impulsion, l'aimantation, initialement selon z (situation (a)), bascule sur l'axe y du repère tournant (situation (b)). On qualifie une telle impulsion par l'angle dont a tourné l'aimantation, soit $\pi/2$.

Quand on coupe l'onde électromagnétique, le champ magnétique statique \vec{B} n'en continue pas moins d'exister. Tous les spins ne possédant pas strictement la même fréquence de Larmor, il s'ensuit des déphasages dans le plan xy (situation (c)). Ceux-ci se produisent pendant un laps de temps τ après lequel une deuxième impulsion de durée double de la précédente (impulsion π) est appliquée (situation (d)). Le temps τ

pendant lequel les déphasages sont apparus après la première impulsion permet maintenant une reconstruction de l'aimantation dans la direction -y par un rephasage des paquets de spins (situation (e)). L'écho de spin correspond à cette reconstruction de l'aimantation. La RPE impulsionnelle consiste en l'exploitation de cet écho de spin et pour cela l'expérimentateur dispose de plusieurs paramètres : l'intensité du champ magnétique statique et la durée entre les deux impulsions.

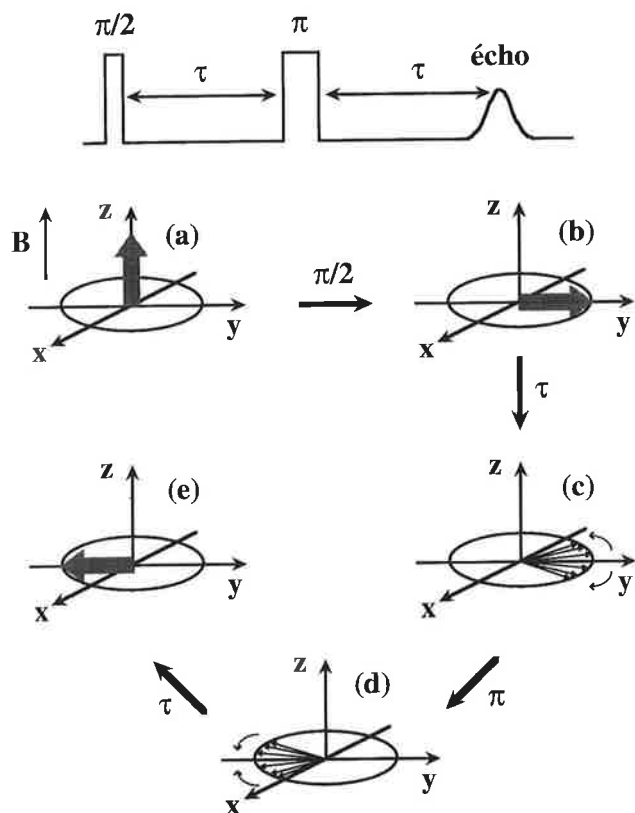


Figure 20 - Schéma d'une séquence à deux impulsions et détail de l'évolution de l'aimantation.

Balayage en champ

Si l'on applique deux impulsions séparées de 120 ns sur le complexe $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ en solution gelée à 4,2 K, des variations de l'écho de spin peuvent être détectées (bande X) quand on fait varier le champ entre 260 et 460 mT. La figure 21 montre la somme des spectres enregistrés pour les valeurs de τ suivantes : 120, 168, 384 et 544 ns.

Si l'on trace la dérivée première de ce signal, on constate que ce que l'on obtient est très proche du spectre RPE enregistré par la méthode classique (ou onde continue) en bande X.

Cette expérience de balayage en champ (Field Swept) ne donne donc aucun renseignement supplémentaire par rapport à la RPE classique, la seule différence résidant dans la détection d'un signal en absorption au lieu de sa dérivée première. Cette expérience constitue cependant un bon test avant d'entreprendre les suivantes, plus complexes et plus longues.

Le deuxième paramètre que peut faire varier l'expérimentateur est le temps τ séparant deux impulsions. Cependant, les informations sont assez difficiles à tirer. On peut obtenir les mêmes informations de façon plus simple en effectuant une

expérience a priori plus complexe mettant en jeu trois impulsions de $\pi/2$ successives.

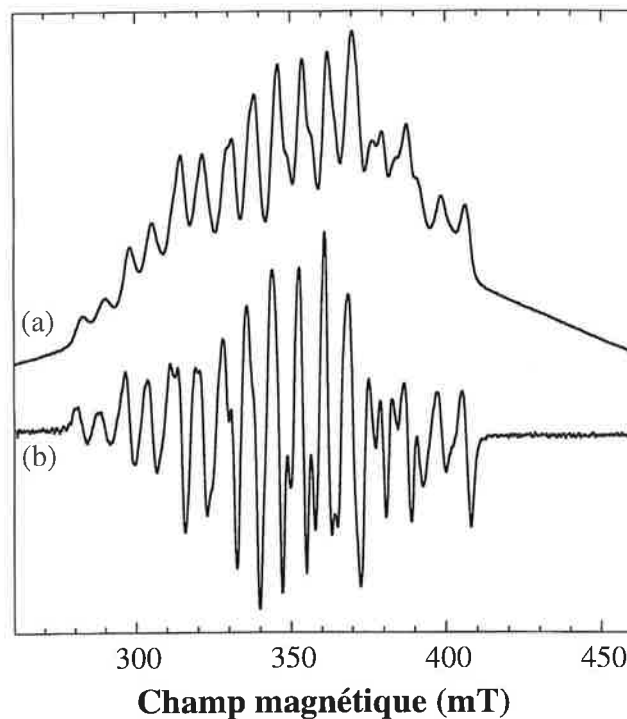


Figure 21 - Somme des variations de l'écho de spin enregistré en bande X et à 4,2 K pour le complexe $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ en solution pour quatre valeurs différentes de τ : 120, 168, 384 et 544 ns. (a) Somme des signaux détectés, (b) dérivée première de (a).

L'ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation)

Une expérience trois impulsions implique la séquence montrée dans la figure 22 :

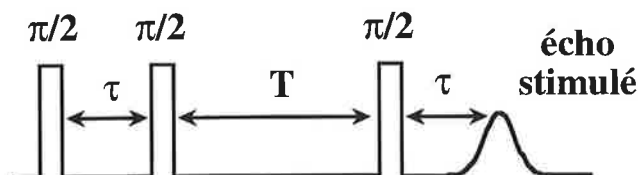


Figure 22 - Schéma d'une séquence à trois impulsions.

Ce qui est analysé ici n'est pas un écho direct comme dans le cas d'une expérience à deux impulsions mais un écho stimulé [18, 12]. La figure 23 montre les résultats obtenus lorsque travaillant au maximum d'absorption du complexe $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$, on fait varier le temps T entre la deuxième et la troisième impulsions.

Deux phénomènes peuvent être constatés sur la figure 23 :

- (i) l'écho présente une décroissance exponentielle pour des temps T suffisamment grands,
- (ii) se surajoutent à cette décroissance des variations appelées modulations.

La décroissance de l'amplitude de l'écho stimulé est due à un phénomène de relaxation du système. Reprenons la figure 20 et attachons-nous à ce qui se passe pendant le temps τ entre les deux impulsions. Certes il se crée un déphasage dans le plan xy (situation (c)), mais simultanément, le système tend vers sa position d'équilibre c'est-à-dire acquiert une aimanta-

tion selon z. Ceci est d'autant plus prononcé que le temps τ est long : l'amplitude de l'écho diminue quand le délai entre impulsions augmente. Ce phénomène porte le nom de « Free Induction Decay » ie de décroissance en l'absence du champ d'induction de la radiation électromagnétique.

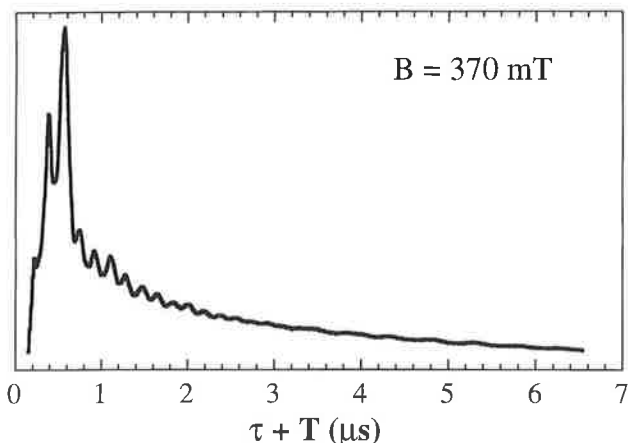


Figure 23 - Variation de l'écho de spin stimulé (ESEEM) en fonction de $(\tau + T)$ enregistré en bande X à 4,2 K pour le complexe $[(phen)_2Mn(\mu-O)_2Mn(phen)_2]^{3+}$ en solution (somme des spectres enregistrés pour $\tau = 120, 168, 384$ et 544 ns).

L'existence de modulations est révélatrice d'une interaction entre le spin électronique du système et un ou plusieurs spins nucléaires. L'analyse de ces modulations (l'ESEEM) se fait en opérant une transformée de Fourier du spectre tracé en fonction du temps T. On obtient alors un spectre en fréquence, les pics détectés permettant de déterminer le ou les couplages hyperfins à l'origine des modulations de l'écho.

La figure 24 montre le spectre obtenu après transformée de Fourier du spectre de la figure 23. Il est dominé par deux pics, l'un à 1,8 MHz, l'autre à 5,5 MHz. Ceci correspond à des périodes de 0,55 et 0,18 μs sur le spectre de la figure 23. Ces pics indiquent un couplage entre le spin électronique 1/2 du composé dinucléaire et un ou plusieurs spins nucléaires équivalents de 1 portés par les atomes d'azote liés aux ions manganèse. Analysons ces pics et dans un premier temps examinons les différents phénomènes physiques qui existent.

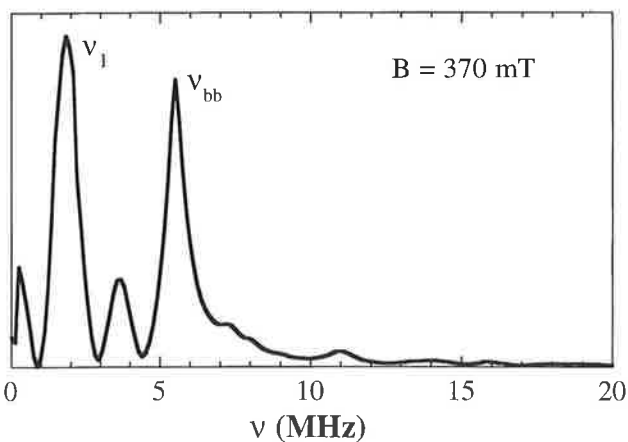


Figure 24 - Transformée de Fourier du spectre de la figure 23.

Le premier phénomène important est l'effet Zeeman électronique. Nous le supposons isotrope afin de simplifier. Il existe donc deux niveaux Zeeman, l'un associé à $m_S = -1/2$ (énergie la plus faible), l'autre à $m_S = +1/2$ (cf. figure 25).

Le second phénomène est l'interaction hyperfine avec les ions manganèse. Comme l'on se place à un champ précis, ici le maximum d'absorption, on s'attache à un jeu particulier de valeurs de m_I pour l'ion Mn(III) et l'ion Mn(IV). Les niveaux Zeeman évoqués plus haut doivent donc être en plus étiquetés par les deux valeurs $m_{I(Mn(III))}$ et $m_{I(Mn(IV))}$. Elles seront omises dans la suite.

Par ordre d'énergie décroissante viennent ensuite deux phénomènes : l'interaction superhyperfine avec un atome d'azote et l'effet Zeeman nucléaire; tous deux seront considérés isotropes. L'effet Zeeman nucléaire n'avait pas été évoqué jusqu'ici car il était négligeable devant les interactions hyperfines qui pouvaient être détectées par RPE classique. Ici, l'interaction superhyperfine qui est en jeu est très faible et il devient impossible de négliger l'effet Zeeman nucléaire. Les énergies et les niveaux associés dépendent de la projection m_I associée au spin nucléaire de l'atome d'azote :

$$\mathcal{H}_{\text{superhyperfine}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman nucléaire}}$$

$$A_N \widehat{S}_z \cdot \widehat{I}_z - g_N \beta_n B \widehat{I}_z \quad (27)$$

où g_N désigne le facteur g nucléaire de l'atome d'azote ($g_N = 0,4038$) et β_n le magnéton nucléaire ($\beta_n = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$). On a donc les énergies :

$$E(m_S, m_I) = g \beta_e B m_S + A_N m_S m_I - g_N \beta_n B m_I \quad (28)$$

Pour les exemples qui sont exposés dans cette partie, il se trouve qu'aux champs utilisés, on a la relation :

$$\frac{A_N}{2} \approx g_N \beta_n B \quad (29)$$

c'est-à-dire que pour le niveau Zeeman $m_S = +1/2$, interaction superhyperfine et effet Zeeman nucléaire se compensent quasi exactement (conditions d'annulation exacte). A contrario, les écarts d'énergie au sein du niveau Zeeman $m_S = -1/2$ doublent (cf. figure 25). On peut noter, à l'aide de l'équation (29) que A / hc est de l'ordre de $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ soit A / h de l'ordre de 2 MHz : il s'agit bien d'une interaction superhyperfine très faible.

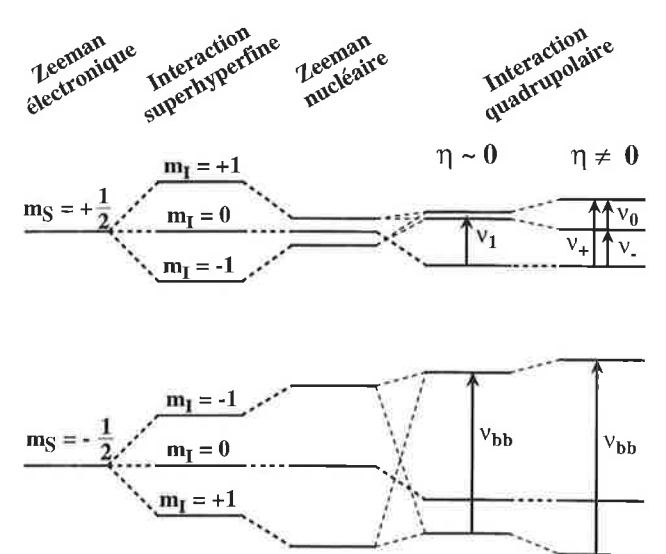


Figure 25 - Niveaux d'énergie d'un système de spin électronique 1/2 en interaction avec un spin nucléaire 1 dans les conditions d'annulation exacte (voir texte).

Un dernier phénomène doit être pris en compte : l'interaction quadrupolaire. Elle implique des énergies inférieures à $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et existe dès que le spin nucléaire est supérieur ou égal à 1. Deux paramètres la caractérisent :

$$(i) P = \frac{e^2 q Q}{4 I (I + 1)} \quad (30a)$$

où eq désigne le gradient de champ électrique au noyau (de spin I) et eQ le moment quadrupolaire du noyau,

(ii) η le paramètre d'asymétrie :

$$\mathcal{H}_{\text{quadrupolaire}} = P \left[2 \Gamma_z^2 - (1 - \eta) \Gamma_x^2 - (1 + \eta) \Gamma_y^2 \right] \quad (30b)$$

Pour le niveau Zeeman associé à $m_S = +1/2$, l'effet quadrupolaire domine puisque dans les conditions qui ont été précisées, effet Zeeman nucléaire et interaction superhyperfine se compensent. Selon que η est proche ou non de zéro, on peut détecter une ou trois transitions :

$$\text{si } \eta \approx 0 \quad h\nu_1 = 3P \quad (31a)$$

$$\text{si } \eta \neq 0 \quad h\nu_0 = 2P\eta \quad h\nu_- = P(3 - \eta) \quad h\nu_+ = P(3 + \eta) \quad (31b)$$

Pour le niveau Zeeman associé à $m_S = -1/2$, l'énergie des niveaux se trouve modifiée par l'interaction quadrupolaire (cf. *figure 25*) mais une seule bande large caractérise ce niveau. La fréquence associée, contrairement aux précédentes, dépend du paramètre superhyperfine et du champ magnétique :

$$h\nu_{\text{broad band}} = 2 \sqrt{\left(\frac{A_N}{2} + g_N \beta_N B \right)^2 + P^2 (3 + \eta^2)} \quad (32)$$

Le spectre de la *figure 24* ne comporte que deux pics ce qui indique un paramètre d'asymétrie quasi nul. On peut donc déterminer le paramètre P ou, ce qui est équivalent, e^2qQ :

$$\frac{e^2 q Q}{h} = 2,29 \text{ MHz} \quad (33)$$

Cette attribution s'est trouvée confirmée par des études de la variation des fréquences détectées en fonction du champ magnétique (*figure 26*). Une série d'expériences à trois impulsions ont été menées pour différentes valeurs du champ magnétique (positionnement sur différentes raies RPE). On constate que la plus faible fréquence dépend peu ou pas du champ, ce qui confirme la domination de l'interaction quadrupolaire. En revanche, le second pic est plus sensible au champ magnétique. Le paramètre d'interaction A_N a ainsi pu être déterminé :

$$\frac{A_N}{h} = 2,97 \text{ MHz} \quad (34)$$

D'autres analyses ont permis de vérifier que l'hypothèse $\eta \approx 0$ était fondée (on trouve $\eta = 0,05$).

Les *figures 27* et *28* montrent les spectres obtenus après transformée de Fourier lorsque l'on soumet complexe et système naturel à l'action de l'ammoniac.

En l'absence d'ammoniac, aucun azote particulier n'est détecté pour le système naturel. Dans le cas du complexe dinucléaire, l'ammoniac apporte une modification notable du spectre en particulier au niveau de l'amplitude de l'écho qui se trouve augmentée. On peut donc supposer que dans les deux situations l'atome d'azote détecté provient de l'ammoniac. Par ailleurs, les deux spectres enregistrés en présence d'ammoniac se ressemblent en ce qu'il existe trois pics situés en dessous de 2,5 MHz et une bande plus large vers 5 MHz. Les résultats sont reproduits dans le *tableau IV*.

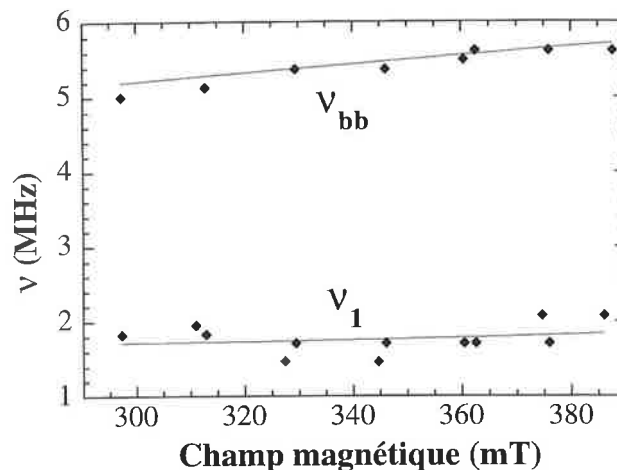


Figure 26 - Variation en fonction du champ magnétique des fréquences déterminées pour le complexe $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ (\blacklozenge). Les courbes en trait plein ont été tracées avec les paramètres indiqués dans le texte.

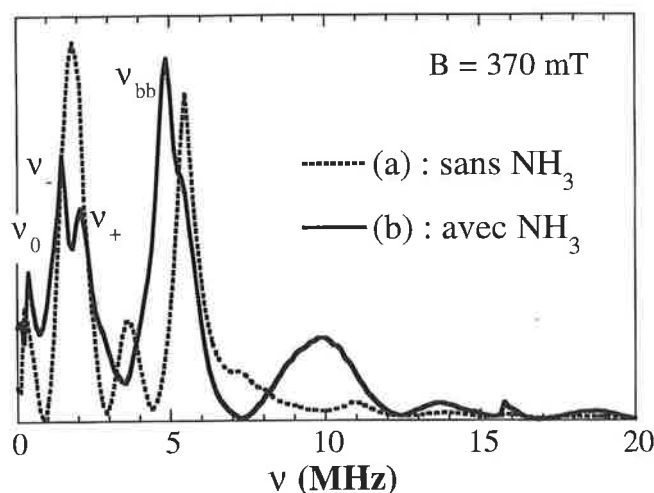


Figure 27 - Transformée de Fourier des spectres ESEEM du cation $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ en absence (a) et en présence (b) d'ammoniac à 370 mT.

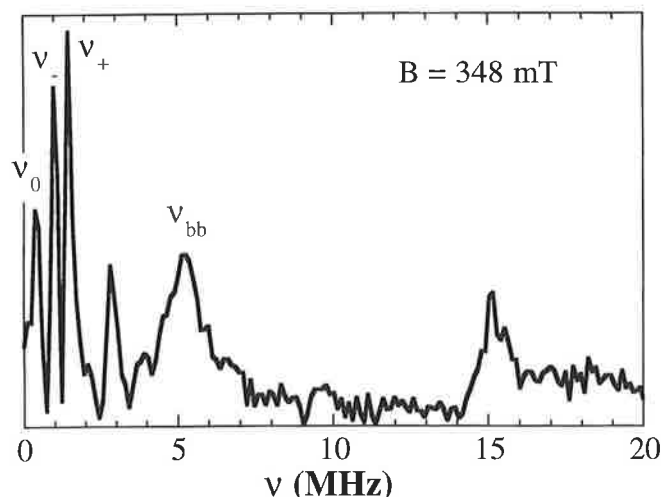


Figure 28 - Transformée de Fourier du spectre ESEEM du site naturel du photosystème II en présence d'ammoniac à 348 mT.

Tableau IV - Fréquences mesurées pour le photosystème II et le cation $[(\text{phen})_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{phen})_2]^{3+}$ en présence d'ammoniac. Valeurs des paramètres η , $\frac{e^2 q Q}{h}$ et $\frac{A_N}{h}$ qui en ont été déduites.

	ν_0 (MHz)	ν_- (MHz)	ν_+ (MHz)	ν_{bb} (MHz)	η	$\frac{e^2 q Q}{h}$ (MHz)	$\frac{A_N}{h}$ (MHz)
PS II	0,4	1,0	1,4	4,7	0,59	1,61	2,24
Complexe	0,5	1,6	2,2	4,9	0,47	2,53	2,06

Si les paramètres sont différents, ils demeurent néanmoins du même ordre de grandeur. On peut donc supposer que dans les deux systèmes, l'ammoniac introduit entraîne le même type de modification.

Conclusions

La résonance paramagnétique électronique est une spectroscopie permettant d'étudier les composés paramagnétiques. Seuls les composés de spin électronique 1/2 ont été évoqués ici. Il est bien évident qu'ils ne sont pas les seuls à être étudiés par cette technique et les spectres enregistrés sur des composés paramagnétiques de spin électronique supérieur à 1/2 sont également riches d'informations.

Nous avons vu deux effets principaux : l'effet Zeeman électronique et l'interaction hyperfine. Le premier offre des renseignements sur la géométrie du système et sur sa structure électronique, le second sur sa nucléarité.

Ces dernières décennies ont vu les méthodes impulsives se développer tant dans la spectroscopie RMN que RPE et ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance). Seules deux séquences de RPE impulsives ont été évoquées ici. D'autres sont également utilisées, permettant en particulier l'étude des corrélations entre pics. Ce domaine est actuellement en plein essor dans le domaine de la chimie bioinorganique car des couplages superhyperfins très faibles peuvent ainsi être déterminés et permettent de connaître la nature de l'environnement des sites métalliques.

L'utilisation de hautes fréquences et donc de champs magnétiques intenses permet également l'accès à de nouvelles informations. Là aussi, ce domaine est en plein développement en particulier pour l'étude des systèmes de spin électronique entier.

RMN et RPE suivent dans leurs développements des chemins parallèles. L'imagerie RPE est d'ailleurs un domaine plein de perspectives.

Références

- [1] Lloret F., Journaux Y., Julve M., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, p. 3967.
- [2] Haines R. I., McAuley A., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, p. 719.
- [3] a) Drago R. S., *Physical Methods in Chemistry*, Saunders, **1977**.
- b) Atherton N. M., *Electron Spin Resonance*, Halsted-Wiley, Londres, **1973**.
- [4] Nivorozhkin A. L., Mialane P., Girerd, J.-J., Rabion A., Pratiel G., Slany M., Godde F., Meunier B., Mattioli T. A., Soubayrol P., soumis.
- [5] *Metal Ions in Biology*, vol. 3, *Copper Proteins*, Spiro T. G., Ed. Wiley, New York, **1981**.
- [6] Stebler M., Ludi A., Burgi H.-B., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 4743.
- [7] Weissbluth M., *Atoms and Molecules*, Student Ed. Academic, **1978**.
- [8] a) Colacio E., Dominguez-Vera J. M., Escuer A., Kivekäs R., Romerosa A., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 3914.
b) Rabion A., Verlhac J.-B., communication personnelle.
- [9] Rutherford A. W., Zimmermann J.-L., Boussac A., *The photosystems : Structure, Function and Molecular Biology*, Barber J., Ed., Elsevier, Amsterdam, **1992**, chap. 5, p. 179.
- [10] Hoganson C. W., Babcock G. T., *Biochemistry*, **1992**, 31, p. 11874.
- [11] Un S., Brunel L.-C., Brill T. M., Zimmermann J.-L., Rutherford A. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, p. 5262.
- [12] Sweiger A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, p. 265.
- [13] Yachandra V. K., DeRose V. J., Latimer M. J., Mukerji I., Sauer K., Klein M. P., *Science*, **1993**, 260, p. 675.
- [14] Britt R. D., Zimmermann J.-L., Sauer K., Klein M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 3522.
- [15] Dau H., Andrews J. C., Roelofs T. A., Latimer M. J., Liang W., Yachandra V. K., Sauer K., Klein M. P., *Biochemistry*, **1995**, 34, p. 5274.
- [16] Weil J. A., Bolton J. R., Wertz J. E., *Electron Paramagnetic Resonance : Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [17] Slichter C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, 3^e éd., **1989**.
- [18] Dikanov S. A., Tsvetkov Y. D., *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, FL, **1992**.

Auteurs

- Arnaud B.**, voir Cabrol-Bass D. (4, p. 43).
- Astruc D.**, Transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs : matériaux, activation et catalyse (7, p. 69).
- Balian R.**, De la leçon de choses à la physique théorique (5, p. 21).
- BASF France**, Les tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF (2-3, p. 58).
- Basset J.-M.**, voir Lefebvre F. (7, p. 47).
- Baudot P.**, La toxicochimie inorganique (4, p. 53).
- Bibette J.**, Émulsions : concepts de base et applications (2-3, p. 23).
- Blondin G.**, La résonance paramagnétique électronique (7, p. 112).
- Boilot J.-P.**, Solides organo-minéraux par sol-gel et applications en optique (résumé) (7, p. 91).
- Boisset M.**, voir Baudot P. (4, p. 53).
- Bomal Y.**, Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques (1, p. 42).
- Bonel G.**, Sur une expérience de transfert industriel dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique (1, p. 16).
- Bourrel M.**, Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier (2-3, p. 42).
- Brack A.**, La chimie et l'origine de la vie (6, p. 7).
- Brackmann B.**, voir Le Hen Ferrenbach C. (2-3, p. 82).
- Branco B.**, Développement et avenir des tensioactifs dérivés du sucre (2-3, p. 63).
- Braunstein P.**, Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie (7, p. 3)/Les clusters en chimie (7, p. 75).
- Brzoska J.-B.**, Réalisation et observation de tranches minces de neige humide par trempé (5, p. 5).
- Brunet H.**, voir Sanchez V. (1, p. 26).
- Cabridenc R.**, La biodégradabilité des agents de surface (2-3, p. 49).
- Cabrol-Bass D.**, Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge (4, p. 43).
- Caminade A.-M.**, voir Majoral J.-P. (4, p. 13).
- Candy J.-P.**, voir Lefebvre F. (7, p. 47).
- Chambron J.-C.**, Topologie moléculaire et nœuds, caténanes et rotaxanes (résumé) (7, p. 101).
- Charnay J.-P.**, Aspa, l'organisation professionnelle des producteurs d'agents de surface en France (2-3, p. 91).
- Chaudret B.**, Hydrures, hydrogène et coordination de liaisons σ (7, p. 26).
- Chauvin Y.**, La catalyse en milieu biphasique. Utilisation des milieux ioniques non aqueux (7, p. 44)/Table ronde : Catalyses hétérogène et homogène. Les enjeux industriels (7, p. 58).
- Che M.**, voir Lepetit C. (7, p. 46).
- Chermette H.**, La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination (7, p. 10).
- Chottard J.-C.**, Chimie bioinorganique (7, p. 42)/Table ronde : Chimie bioinorganique et réactivité. Chimie bioinorganique (7, p. 55).
- Clausse D.**, Les émulsions multiples E/H/E. Systèmes modèles pour la prédiction de la formation de glace intracellulaire dans des tissus biologiques ? (2-3, p. 29).
- Cochet P.**, voir Bomal Y. (1, p. 42).
- Coléou C.**, voir Brzoska J.-B. (5, p. 5).
- Colin A.**, voir Charnay J.-P. (2-3, p. 91).
- Cornu J.-C.**, Les sorbonnes de laboratoire : Considérations générales (5, p. 13), Essais et contrôles (6, p. 29).
- Daudey J.-P.**, Méthodes *ab initio* appliquées à la chimie de coordination (résumé) (7, p. 9).
- David M.**, La sécurité dans les laboratoires : adéquation des personnels aux risques. Demi-Journée d'étude organisée par *L'Actualité Chimique* dans le cadre du Salon Pollutec, compte rendu (1, p. 58).
- Dedieu A.**, Table ronde : Approches théoriques, modélisation : intérêt, limites (7, p. 16).
- Dejean B.**, voir Bomal Y. (1, p. 42).
- Delaunay G.**, Léon Hulin (1861-1939) : un pionnier de l'industrie électrolytique française (5, p. 54).
- Deslongchamps P.**, L'activité scientifique et la langue française (4, p. 19).
- Domingo X.**, Les agents de surface anioniques (2-3, p. 54).
- Dufaud V.**, voir Lefebvre F. (7, p. 47).
- Dunoguès J.**, Le Doyen Raymond Calas (1914-1996) (6, p. 53).
- Dworkin A.**, Prix Nobel de chimie 1996 : une récompense attendue (6, p. 5).
- Eisenstein O.**, La méthode Hückel étendue. Comment s'en servir à bon escient (7, p. 5).
- Euzen J.-P.**, Les grandes installations chimiques. Évolution progressive ou sauts technologiques ? (1, p. 33).
- Ferlay S.**, voir Verdaguer M. (7, p. 99).
- Fiquet L.**, Agents de surface et formulations phytosanitaires (2-3, p. 75).
- Fourré P.**, voir Bomal Y. (1, p. 42).
- Frapart Y.-M.**, voir Blondin G. (7, p. 112).
- Gaillardin M.**, voir Cornu J.-C. (5, p. 13)/(6, p. 29).
- Garcia F.**, Tendances récentes dans le domaine des composés oléochimiques azotés (2-3, p. 66).
- Genêt J.-P.**, Sélectivité en synthèse organique à l'aide des métaux de transition (7, p. 36).
- Genty C.**, voir Cabrol-Bass D. (4, p. 43).
- Girerd J.-J.**, voir Braunstein p. (7, p. 3)/voir Chottard J.-C. (7, p. 55).
- G. O.**, Chronique chimiphile : La chimie par référendum et la mort des forêts (4, p. 62).
- Grossiord J.-L.**, voir Clausse D., (2-3, p. 29).
- Guillard R.**, voir Braunstein (7, p. 3).
- Halet J.-F.**, Analogies entre chimie des solides et chimie moléculaire. Exemple en chimie de coordination (7, p. 86).
- Hamelin R.**, voir David M. (1, p. 58).
- Hélary C.**, voir Verdaguer M. (7, p. 99).
- Helou M.**, Comment améliorer la rentabilité de la recherche publique. Réunion du club des Directeurs scientifiques de la SCI. Paris, 20 novembre 1995, compte rendu (1, p. 13).
- Hoffmann (de) E.**, Passé et avenir de la chimie dans une université originale : l'université catholique de Louvain (6, p. 20).
- Hövelmann P.**, voir Le Hen Ferrenbach C. (2-3, p. 82).
- Jaouen G.**, La chimie bioorganométallique en réceptologie et analyse. I - Étude du récepteur des œstrogènes (6, p. 9).
- Joffrin J.**, Des statistiques à méditer sur le devenir des docteurs et le recrutement des enseignants du supérieur (6, p. 16).
- Joussot-Dubien J.**, La recherche française doit être au rendez-vous du troisième millénaire (1, p. 5).
- Jutand A.**, Table ronde : Chimie bioinorganique et réactivité. Electrochimie, transfert d'électron et réactivité (7, p. 55).
- Kahn O.**, voir Braunstein P. (7, p. 3)/Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités (7, p. 62).
- Kunz W.**, Un nouveau DESS à l'UTC : Physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites (2-3, p. 93).
- Labarre D.**, voir Bomal Y. (1, p. 42).
- Launay J.-P.**, Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et les nanotechnologies (7, p. 92).
- Lefebvre F.**, La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse (7, p. 47).
- Le Hen Ferrenbach C.**, Tendances dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle (2-3, p. 82).
- Lepetit C.**, Chimie de coordination interfaciale (résumé) (7, p. 46).
- Lesaffre B.**, voir Brzoska J.-B. (5, p. 5).
- Levet R.**, Internet. Pratiques d'accès (1, p. 61).
- Majoral J.-P.**, Arbres moléculaires (dendrimères) phosphorés : une future forêt d'applications (4, p. 13).
- Mallmann (de) A.**, voir Lefebvre F. (7, p. 47).
- Mathey F.**, Nouvelles synergies entre chimie du phosphore et chimie de coordination (7, p. 19).
- Mattioda G.**, Réflexions à propos du 4e Forum mondial de l'industrie chimique, Paris, 25-26 avril 1996 (4, p. 31).
- Montel G.**, Enseignement. Industrie. Recherche (1, p. 3)/La valorisation : une volonté de la recherche publique (1, p. 9)/La

Société Française de Chimie : une société en mouvement (4, p. 3)/Recherche et stratégie d'entreprise dans l'industrie chimique. Compte rendu du 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique, Paris, 15 février 1996 (4, p. 27)/Recherche-industrie : vers un nouveau partenariat (5, p. 3)/1997, L'Actualité Chimique change de formule (6, p. 3).

Musso J.A., La réaction chimique aidée par l'algorithmique ou comment rappeler un concept élémentaire en chimie (6, p. 35).

Nicolaï G., voir Lefebvre F. (7, p. 47).

Ortega Th., voir Levet R. (1, p. 61).

Ourisson G., Une rencontre de chimistes au plus haut niveau (4, p. 24).

Parlant C., voir Garcia F. (2-3, p. 66).

Pézerat H., voir Baudot P. (4, p. 53).

Pezron I., voir Clausse D., (2-3, p. 29).

Picot A., voir Baudot P. (4, p. 53).

Prigent A., voir Cabrol-Bass D. (4, p. 43).

Puisieux F., (voir Clausse D., 2-3, p. 29).

Rabine J.-P., voir Cabrol-Bass D. (4, p. 43).

Ricard D., voir Cabrol-Bass D. (4, p. 43).

Righetti R., Agents de surface dans l'industrie du textile et du cuir (2-3, p. 72).

Rouanet J., Présentation des agents de surface (2-3, p. 15).

Rouillard M., voir Cabrol-Bass D. (4, p. 43).

Roux D., Les molécules amphiphiles : la recherche de pointe est-elle la clé du développement industriel ? (2-3, p. 3).

Salmain M., voir Jaouen G. (6, p. 9).

Samuel E., voir Simon A. (5, p. 11).

Sanchez V., Vingt ans du SPI (département des Sciences pour l'ingénieur du CNRS) et l'émergence du génie des procédés (1, p. 26).

Santini C., voir Lefebvre F. (7, p. 47).

Saudemont T., voir Spitz R. (4, p. 5).

Sautet P., Coordination moléculaire sur une surface métallique : structure électronique et image obtenue par microscopie à effet tunnel (résumé) (7, p. 41).

Scheidecker-Chevallier M., Une seule chimie : histoire d'une idée féconde au XIXe siècle (2-3, p. 109).

Scuiller A., voir Verdaguer M. (7, p. 99).

Segui Y., voir Sanchez V. (1, p. 26).

Seiller M., (voir Clausse D., 2-3, p. 29).

Simon A., Compte rendu de la conférence européenne sur la recherche en chimie des clusters métalliques (5, p. 11).

Solladié G., voir Ourisson G. (4, p. 24).

Spitz R., Les métallocènes, un triomphe de la chimie moderne et peut-être une révolution pour l'industrie 4, p. 5/Polymérisation catalytique (résumé) (7, p. 25).

Szwarc H., voir Dworkin A. (6, p. 5).

Thivolle-Cazat J., voir Lefebvre F. (7, p. 47).

Thouvenot R., Résonance magnétique multinucléaire : un outil d'analyse structurale en chimie de coordination (7, p. 102).

Top S., voir Jaouen G. (6, p. 9).

Trambouze P., voir Euzen J.-P. (1, p. 33).

Treiner C., Adsorption des tensioactifs et coadsorption des espèces chimiques moléculaires aux interfaces solide/liquide (2-3, p. 35).

Trémillon B., Chimie-Paris a cent ans (5, p. 43).

Trezain C., voir Rouanet J. (2-3, p. 15).

Union des Industries chimiques, Science et technologie pour l'industrie chimique, document (2-3, p. 5).

Védrine J.-C., voir Chauvin Y. (7, p. 58).

Verdaguer M., voir Braunstein P. (7, p. 3)/Rayonnement synchrotron et chimie de coordination (résumé) (7, p. 61)/Table ronde : Nouvelles architectures et matériaux. La molécule dans le solide : du complexe isolé à l'aimant (7, p. 99).

Verpeaux J.-N., Approche électrochimique de la réactivité des complexes organométalliques (résumé) (7, p. 57).

Verzaro F., voir Bourrel M. (2-3, p. 42).

Vessières A., voir Jaouen G. (6, p. 9).

Articles

Éditorial

- Enseignement. Industrie. Recherche, par G. Montel (1, p. 3).
- Les molécules amphiphiles : la recherche de pointe est-elle la clé du développement industriel ?, par D. Roux (2-3, p. 3).
- La Société Française de Chimie : une société en mouvement, par G. Montel (4, p. 3).
- Recherche-industrie : vers un nouveau partenariat, par G. Montel (5, p. 3).
- 1997, L'Actualité Chimique change de formule, par G. Montel (6, p. 3).
- voir École d'été (7, p. 3).

Recherche

- La recherche française doit être au rendez-vous du troisième millénaire, par J. Jousot-Dubien (1, p. 5).
- La recherche publique : sa rentabilité
- La valorisation : une volonté de la recherche publique, par G. Montel (1, p. 9).
- Comment améliorer la rentabilité de la recherche publique. Réunion du club des Directeurs scientifiques de la SCI. Paris, 20 novembre 1995, Compte rendu de M. Helou (1, p. 13).
- Sur une expérience de transfert industriel dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique, par G. Bonel (1, p. 16).
- Au carrefour de la recherche, de l'innovation et de la production. Sitef 95, le 8e Salon international des technologies du futur, Toulouse, 24-28 octobre 1995 (1, p. 23).
- Vingt ans du SPI (département des Sciences pour l'ingénieur du CNRS) et l'émergence du

génie des procédés, par V. Sanchez, H. Brunet, Y. Segui (1, p. 26).

- Science et technologie pour l'industrie chimique, document de l'Union des Industries chimiques (2-3, p. 5).
- Émulsions : concepts de base et applications, par J. Bibette (2-3, p. 23).
- Les émulsions multiples E/H/E. Systèmes modèles pour la prédiction de la formation de glace intracellulaire dans des tissus biologiques ?, par D. Clausse, I. Pezron, J.-L. Gros-siord, M. Seiller, F. Puisieux (2-3, p. 29).
- Adsorption des tensioactifs et coadsorption des espèces chimiques moléculaires aux interfaces solide/liquide, par C. Treiner (2-3, p. 35).
- Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier, par M. Bourrel, F. Verzaro (2-3, p. 42).
- La biodégradabilité des agents de surface, par R. Cabridenc (2-3, p. 49).
- Les métallocènes, un triomphe de la chimie moderne et peut-être une révolution pour l'industrie, par R. Spitz, T. Saudemont (4, p. 5).
- Arbres moléculaires (dendrimères) phosphorés : une future forêt d'applications, par J.-P. Majoral, A.-M. Caminade (4, p. 13).
- L'activité scientifique et la langue française, par P. Deslongchamps (4, p. 19).
- Une rencontre de chimistes au plus haut niveau, par G. Ourisson, G. Solladié (4, p. 24).
- Réalisation et observation de tranches minces de neige humide par trempe, par J.-B. Brzoska, C. Coléou, B. Lesaffre (5, p. 5).
- Conférence européenne sur la recherche en chimie des clusters métalliques, compte rendu établi par A. Simon, E. Samuel (5, p. 11).
- Prix Nobel de chimie 1996 : une récompense attendue, par A. Dworkin, H. Szwarc (6, p. 5).
- La chimie et l'origine de la vie, par A. Brack (6, p. 7).
- La chimie bioorganométallique en réceptologie et analyse. I - Étude du récepteur des œstrogènes, par G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, M. Salmain (6, p. 9).
- Des statistiques à méditer sur le devenir des docteurs et le recrutement des enseignants du supérieur, par J. Joffrin (6, p. 16).
- Passé et avenir de la chimie dans une université originale : l'université catholique de Louvain, par E. de Hoffmann (6, p. 20).

Industrie

- Les grandes installations chimiques. Évolution progressive ou sauts technologiques ?, par J.-P. Euzen, P. Trambouze (1, p. 33).
- Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques, par Y. Bomal, P. Cochet, B. Dejean, P. Fourré, D. Labarre (1, p. 42).
- Les agents de surface anioniques, par X. Domingo (2-3, p. 54).
- Les tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF, par BASF France (2-3, p. 58).

- Développement et avenir des tensioactifs dérivés du sucre, par B. Brancq (2-3, p. 63).
- Tendances récentes dans le domaine des composés oléochimiques azotés, par F. Garcia, C. Parlant (2-3, p. 66).
- Agents de surface dans l'industrie du textile et du cuir, par R. Righetti (2-3, p. 72).
- Agents de surface et formulations phytosanitaires, par L. Fiquet (2-3, p. 75).
- Tendances dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle, par C. Le Hen Ferrenbach, B. Brackmann, P. Hövelmann (2-3, p. 82).
- Aspa, l'organisation professionnelle des producteurs d'agents de surface en France, par J.-P. Charnay, A. Colin (2-3, p. 91).
- Recherche et stratégie d'entreprise dans l'industrie chimique : 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique, Paris, 15 février 1996, Compte rendu établi, par G. Montel (4, p. 27).
- Réflexions à propos du 4e Forum mondial de l'industrie chimique, Paris, 25-26 avril 1996, par G. Mattioda (4, p. 31).
- Vers un renforcement de la synergie entre recherche publique et industrie chimique. Appel à propositions « Reactif ». Appel à projets « Technologies-clés » (6, p. 23).

Hygiène-sécurité

- La toxicochimie inorganique, par P. Baudot, M. Boisset, H. Pézerat, A. Picot (4, p. 53).
- Chronique chimiophile : La chimie par référendum et la mort des forêts, par G.O. (4, p. 62).
- Les sorbonnes de laboratoire, par J.-C. Cornu, M. Gaillardin : Considérations générales (5, p. 13), Essais et contrôles (6, p. 29).

Enseignement

- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie :
 - Chapitre 3 : Environnement : l'eau, l'air et leurs constituants (1, p. 49).
 - Chapitre 4 : Chimie agricole (2-3, p. 97).
 - Chapitre 5 : Additifs alimentaires (4, p. 33).
 - Chapitre 6 : Médicaments (A - Questionnaire) (5, p. 27), Médicaments (B - Aspect expérimental) (6, p. 38).
- La sécurité dans les laboratoires : adéquation des personnels aux risques. Demi-Journée d'étude organisée par L'Actualité Chimique dans le cadre du Salon Pollutec, compte rendu par M. David et R. Hamelin (1, p. 58).
- Les agents de surface :
 - Un nouveau DESS à l'UTC : Physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites, par W. Kunz (2-3, p. 93).
 - Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge, par D. Cabrol-Bass, J.-P. Rabine, D. Ricard, M. Rouillard, C. Genty, B. Arnaud, A. Prigent (4, p. 43).
 - De la leçon de choses à la physique théo-

rique, par R. Balian (5, p. 21).

- Les classes préparatoires, filière physique et chimie : programme de chimie de la 2e année (5, p. 23).
- Documentation pédagogique n° 9 : Chlorure de vinyle (5, p. 40).
- La réaction chimique aidée par l'algorithmique ou comment rappeler un concept élémentaire en chimie, par J.-A. Musso (6, p. 35).

Fiche catalyse

- N° 38 : Oxydation du butane en anhydride maléique (4, p. 51).

Histoire de la chimie

- Il y a cent ans (1, p. 65/4, p. 65/6, p. 55).
- Une seule chimie : histoire d'une idée féconde au XIXe siècle, par M. Scheidecker-Chevallier (2-3, p. 109).
- Chimie-Paris a cent ans, par B. Trémillon (5, p. 43).
- Léon Hulin (1861-1939) : un pionnier de l'industrie électrolytique française, par G. Delaunay (5, p. 54).
- Le Doyen Raymond Calas, 1914-1996 (6, p. 53).

La SFC et Internet

- Internet. Pratiques d'accès, par R. Levet, Th. Ortega (1, p. 61).

Dossier sur les agents de surface

- Présentation, par J. Rouanet, C. Trezain (2-3, p. 15).
- Voir recherche, industrie, enseignement.

École d'été (Gujan-Mestras, 8-4 septembre 1996)

Éditorial

- Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie, par P. Braunstein, J.-J. Girerd, O. Kahn, M. Verdagner, R. Guillard (7, p. 3).

Approche quantique

- La méthode Hückel étendue. Comment s'en servir à bon escient, par O. Eisenstein (7, p. 5).
- Résumé : Méthodes ab initio appliquées à la chimie de coordination, par J.-P. Daudey (7, p. 9).
- La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination, par H. Chermette (7, p. 10).
- Table ronde : Approches théoriques, modélisation : intérêt, limites, par A. Dedieu (7, p. 16).

Réactivité

- Nouvelles synergies entre chimie du phosphore et chimie de coordination, par F. Mathey (7, p. 19).
- Résumé : Polymérisation catalytique, par R. Spitz (7, p. 25).
- Hydrures, hydrogène et coordination de

liaisons σ , par B. Chaudret (7, p. 26).

- Sélectivité en synthèse organique à l'aide des métaux de transition, par J.-P. Genêt (7, p. 36).
- Résumé : Coordination moléculaire sur une surface métallique : structure électronique et image obtenue par microscopie à effet tunnel, par P. Sautet (7, p. 41).
- Chimie bioinorganique, par J.-C. Chottard (7, p. 42).
- La catalyse en milieu biphasique : utilisation des milieux ioniques non aqueux, par Y. Chauvin (7, p. 44).
- Résumé : Chimie de coordination interfaciale, par C. Lepetit, M. Che (7, p. 46).
- La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse, par F. Lefebvre, J.-P. Candy, A. de Mallmann, V. Dufaud, G. Niccolai, C. Santini, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset (7, p. 47).
- Table ronde : Chimie bioinorganique et réactivité. Chimie bioinorganique, par J.-C. Chottard, J.-J. Girerd, Électrochimie, transfert d'électron et réactivité, par A. Jutand (7, p. 55).
- Résumé : Approche électrochimique de la réactivité des complexes organométalliques, par J.-N. Verpeau (7, p. 57).
- Table ronde : Catalyses hétérogène et homogène. Les enjeux industriels, par Y. Chauvin, J.-C. Védrine (7, p. 58).
- Résumé : Rayonnement synchrotron et chimie de coordination, par M. Verdagner (7, p. 61).
- Architecture et matériaux*
- Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités, par O. Kahn (7, p. 62).
- Transferts d'électrons à l'aide de molécules réservoirs : matériaux, activation et catalyse, par D. Astruc (7, p. 69).
- Les clusters en chimie, par P. Braunstein (7, p. 75).
- Analogies entre chimie des solides et chimie moléculaire. Exemple en chimie de coordination, par J.-F. Halet (7, p. 86).
- Résumé : Solides organo-minéraux par sol-gel et applications en optique, par J.-P. Boilot (7, p. 91).
- Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et les nanotechnologies, par J.-P. Launay (7, p. 92).
- Table ronde : Nouvelles architectures et matériaux. La molécule dans le solide : du complexe isolé à l'aimant, par M. Verdagner, C. Hélyary, S. Ferlay, A. Scuiller (7, p. 99).
- Résumé : Topologie moléculaire caténanes et rotaxanes, par J.-C. Chambron
- Méthodes d'étude*
- Résonance magnétique multinucléaire : un outil d'analyse structurale en chimie de coordination, par R. Thouvenot (7, p. 102).
- La résonance paramagnétique électronique, par G. Blondin, Y.-M. Frapart (7, p. 112).

Adhésion

Demande d'adhésion à la SFC

Formulaire à renvoyer à

Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,

Tél. 01 40.46.71.60.

Fax. 01 40.46.71.61.

e.mail sfc@idf.ext.jussieu.fr

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société Française de Chimie.

À _____ le _____

Signature

Bulletin d'abonnement

L'Actualité Chimique

Tarifs 1996 7 numéros par an

L'Actualité Chimique

	France	Export	
Particuliers	1050 FF	1260 FF	
Étudiants*	420 FF	630 FF	* Joindre une photocopie de la carte étudiant
Membres de la SFC**	Tarif préférentiel		** Contacter directement la SFC

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____ Pays _____

- Je désire m'abonner pour 1996
- Je désire recevoir une facture pro-forma
- Paiement joint
- Veuillez débiter la somme sur ma carte de crédit (Visa, Eurocard, Mastercard)

N°

À retourner

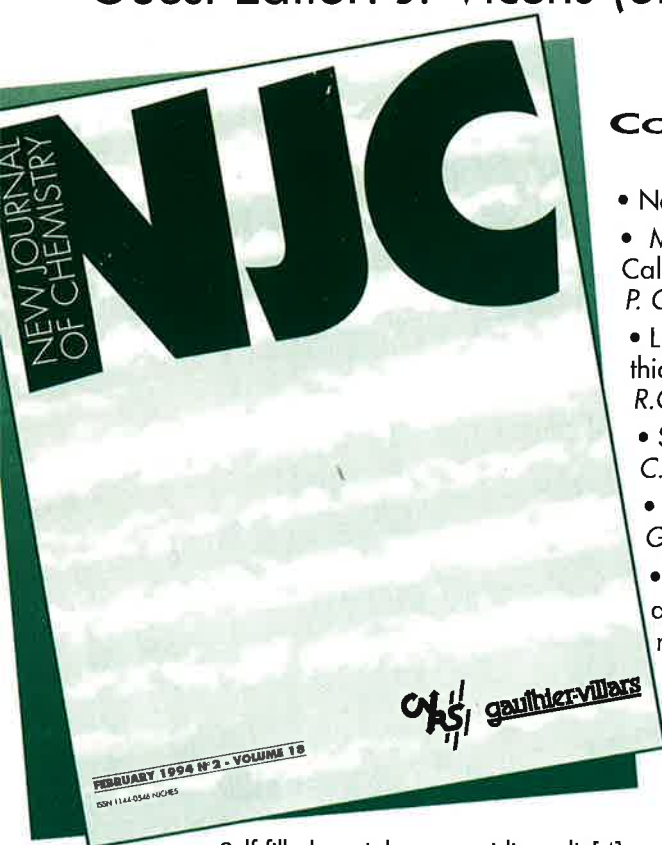
à votre librairie spécialisée
ou à Dunod Gauthier-Villars,
SPES - Service des Périodiques
5 rue Laromiguière
75005 Paris
France

Just published

A special issue of *New Journal of Chemistry*

NEW TRENDS IN CALIXARENES CHEMISTRY

Guest Editor: J. Vicens (Strasbourg, France) - Volume 20 - N°4/1996



CONTENTS

- New trends in calixarenes chemistry - J. Vicens, Z. Asfari.
- MD simulations on ionophores at a water-chloroform interface. Part I. Calix[4]arenes uncomplexed and the 222 cryptand - G. Wipff, E. Engler, P. Guilbaud, M. Lauterbach, L. Troxler, A. Varnek.
- Lead versus cadmium selectivity of ion selective electrodes based on thiophosphorylated calix[6]arene ionophores - W. Wróblewski, Z. Brzózka, R.G. Janssen, W. Verboom, D.N. Reinhoudt.
- Synthesis and X-ray structure of a tris(trimethylsilyl)oxacalix[3]arene - P.D. Hampton, C.E. Daitch, E.N. Duesler.
- Selective functionalization and preorganization of calix[8]arenes - P. Neri, G.M.L. Consoli, F. Cunsolo, C. Geraci, M. Piattelli.
- Chemically modified calix[4]arenes as selective complexants for heavy metal ions: comparison with crowns and thiacrowns - A.T. Yordanov, D.M. Roundhill.
- Binding properties of calix[4]-bis-crowns towards alkali cations - F. Arnaud-Neu, Z. Asfari, B. Souley, J. Vicens.

- Self-filled partial cone pyridinocalix[4]arenes - S. Pappalardo.
- Spirodienone calixarene derivatives - O. Aleksyuk, F. Grynszpan, A.M. Litwak, S.E. Biali.
- Adamantylcalix[4]arenes: design and synthesis - V. Kovalev, E. Shokova, A. Khomich, Y. Luzikov.
- Long-chain alkyl ethers of *p*-nitro and *p*-aminocalixarenes - R.A. Jakobi, V. Böhmer, C. Grüttner, D. Kraft, W. Vogt.

Editor-in-Chief

O. Eisenstein
(Montpellier, France)

Associate Editor for Europe

P. Braunstein
(Strasbourg, France)

Associate Editor for North America

C.L. Hill (Atlanta, USA)

Editorial Secretary

C. Lehman (Orsay, France)

ORDER FORM

Return this form to your usual supplier or to Gauthier-Villars Publisher - Nathalie Debièvre - 5, rue Laromiguière - 75005 Paris - France
Tel. 01 40 46 62 00 - Fax 01 40 46 62 31 - E-mail: gauthier.villars.publisher@mail.sgip.fr

Please send me copy(ies) of *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*, Vol. 20, n°4/96 «*New Trends in Calixarenes Chemistry*» at the price of 330 FF each (France only 270 FF each).

Please enter my subscription to *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY* for 1996 at the rate of Institutions 3 030 FF (France only 2 500 FF) - Individuals 1 300 FF (France only 980 FF).

Payment enclosed by cheque

Please charge my credit card (VISA/EUROCARD/MASTERCARD)

N° | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Expiration date | | | | | Signature

Zip code Town
Country

Please send me a *pro-forma* invoice

You are Researcher Professor Librarian
 Other

Field of activity

Affiliation University Industry
 Other

Name
Address

INFORMATION ON INTERNET
<http://www.gauthier-villars.fr>

Gauthier-Villars abides to French law 78.17.