

# Degrés d'oxydation métalliques et ligands redox non innocents

## De Charybde en Scylla

Grégory Nocton

### Résumé

La notion du degré d'oxydation métallique dans les complexes de coordination est subtile et mérite que l'on s'y attarde en détail. Ainsi deux idées s'opposent : celle du degré d'oxydation formel, résultant du simple comptage des charges, et celle du degré d'oxydation spectroscopique, qui peut être mesuré par différentes mesures spectroscopiques. En fonction des ligands qui enserrant le centre métallique, l'un et l'autre peuvent être proches, voire identiques, ou au contraire, très différents. C'est ainsi qu'est apparu un concept aujourd'hui très populaire en chimie de coordination, celui des ligands redox non innocents, coupables d'empêcher de définir aisément le degré d'oxydation du centre métallique. Or il est très important de définir précisément la localisation de la densité électronique afin de relier les propriétés redox des complexes de coordination à leurs propriétés physiques et/ou à leur réactivité potentielle pour le développement d'éventuelles applications. Cet article propose plusieurs exemples de ces molécules à la structure électronique non usuelle avec des métaux de transition mais aussi des lanthanides.

### Mots-clés

**Lanthanides, complexes de coordination, ligands non innocents, degré d'oxydation.**

### Abstract

**Metallic oxidation states and redox non-innocent ligands: between Scylla and Charybdis**

The notion of the oxidation state in coordination complexes is subtle and deserves great attention. Thus, the ideas of formal oxidation state and spectroscopic oxidation state are opposed and depending upon the ligand of the coordination complex, they can be very similar or very different. This allows introducing a novel concept, very popular at the moment in coordination chemistry, the concept of redox non-innocent ligands. They are guilty as they do not easily allow defining the oxidation state of the metal center. However, for the development of potential applications, it is very important to precisely define the electronic density localization in order to draw a link between the redox properties of the coordination complexes and their physical properties and/or their potential reactivity. This article proposes several examples of these molecules with unusual electronic structure with transition metals but also with lanthanides.

### Keywords

**Lanthanides, coordination complexes, non-innocent ligands, oxidation states.**

Le degré d'oxydation d'un métal est une notion finement subtile. Rigoureusement, elle se réfère à la charge atomique du métal dans l'approximation de liaisons principalement ioniques, c'est-à-dire au nombre d'électrons de valence du métal au sein du complexe par rapport à celui de l'atome libre, ceci sans considérer la covalence [1]. Dans ce cas (complexe ionique, pas ou peu de recouvrement orbitalaire), le problème est simple et le degré d'oxydation formel a un sens. Or le ligand qui enserre le métal joue un rôle certain dans la définition de l'état d'oxydation. La définition des orbitales moléculaires, composées des contributions du métal et du ligand, ainsi que celle de l'effet néphélauxétique<sup>(1)</sup>, introduisent la notion de covalence en chimie de coordination. Comment intégrer alors celle-ci dans les complexes de coordination vis-à-vis de l'état d'oxydation métallique ?

Dès la fin des années 1960, de premières solutions à ces problèmes sont apparues. Le chimiste danois Christian Klibbüll Jørgensen, exerçant à l'Université de Genève en Suisse, proposa de différencier l'état d'oxydation formel de l'état d'oxydation spectroscopique [2]. Comme décrit plus haut, l'état d'oxydation formel correspond au nombre, sans sens physique, obtenu en faisant abstraction des ligands dans leur configuration en couche fermée et de manière

hétérolytique. Au contraire, dans la théorie de Jørgensen, il est possible de calculer le degré d'oxydation spectroscopique en prenant en compte l'influence des ligands et celui-ci est mesurable grâce à différentes techniques spectroscopiques. Il rend ainsi mieux compte de la charge électronique localisée sur le métal. La théorie du champ des ligands, mais aussi la notion de ligands redox non innocents (*vide infra*), provient de cette définition. Dans ce dernier cas, le degré d'oxydation formel n'a plus aucun sens car le ligand n'a pas nécessairement une couche électronique fermée. *De facto*, le comptage des charges et la mesure de l'état d'oxydation spectroscopique ne donnent pas lieu au même résultat. Cette dichotomie est à l'origine de débats nourris dans la communauté pour l'établissement d'états d'oxydation « réalistes » plutôt que formels.

Par exemple, la chimiste américaine Carol Creutz et son directeur de thèse Henri Teube, chimiste canadien naturalisé américain et prix Nobel de chimie en 1983, ont réalisé la synthèse et l'étude du complexe binucléaire {[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(pyrimidine)}<sup>5+</sup> et ont démontré que les deux centres métalliques sont équivalents : leur état d'oxydation formel est ainsi de 2,5 [3]. Les nombreux travaux qui ont suivi cet article ont notamment permis de classer les composés à valence mixte

selon plusieurs critères, que leurs électrons soient localisés ou qu'ils soient transférés aisément d'un métal à l'autre.

Si ces travaux sont fascinants du point de vue de la théorie, ces considérations sont également fondamentales dans la conception de nouvelles molécules, assemblages multi-métalliques ou matériaux. En effet, la localisation électronique – ou la délocalisation le cas échéant – renseigne sur leurs propriétés ou sur leur réactivité potentielle. Ainsi, parvenir à appréhender la structure électronique ambiguë de complexes organométalliques et/ou de coordination non usuels permet d'entrevoir la rationalisation de leurs propriétés physiques, qu'elles soient magnétiques, optiques ou électroniques ou encore de leur réactivité.

## Les ligands redox non innocents : définition et exemples historiques

Popularisés cette dernière décennie par de nombreux groupes français et internationaux [4], les ligands redox non innocents ont une définition qui varie radicalement selon les rapports scientifiques. Parfois réservoirs électroniques, pour lesquels le ligand est formellement réduit, ou oxydé, parfois simplement décrits comme des ligands coopératifs – d'un point de vue redox –, en partageant de la densité de spin avec le métal, il est difficile de définir le concept selon un dogme simpliste. Revenons à la définition originale, celle que Jørgensen propose pour un ligand innocent en 1966 : « *Un ligand est innocent s'il permet que le degré d'oxydation du centre métallique soit défini.* » Autrement dit, sont considérés non innocents tous les ligands qui favorisent l'ambiguïté du centre métallique !

Du point de vue historique, les premiers ligands identifiés comme tels sont les ligands dithiolène [5] au début des années 1960. La réaction du phénylacétylène avec du soufre élémentaire en présence de nickel forme un complexe plan carré contenant deux ligands dithiolène [6]. Le caractère diamagnétique du complexe fait dire aux auteurs de ce travail que le nickel est plutôt au degré d'oxydation formel +II ( $d^8$ , plan carré). Ainsi, si le nickel n'est pas au degré d'oxydation formel 0 avec des ligands neutres, la présence d'un radical sur chacun des deux ligands est ainsi proposée (figure 1) : les ligands peuvent accueillir des transformations redox, ils sont redox non innocents.

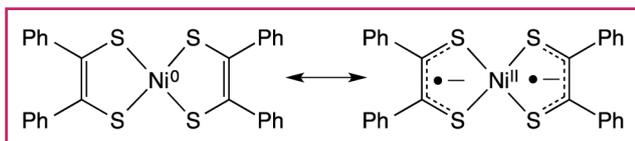


Figure 1 - Deux configurations limites du complexe dithiolène de nickel.

Depuis lors, de très nombreux ligands possédant les mêmes propriétés sont apparus dans la littérature et ont permis le rapide développement de cette thématique. Parmi eux, certains sont très simples, comme les ligands CO et NO [2], d'autres sont plus élaborés comme le ligand bis-iminopyridine dont l'étude a largement été développée par le chimiste américain Paul Chirik. En effet, dès le début des années 2000, Chirik et Karl Wieghardt, chimiste allemand, ont démontré que ce ligand possédait des propriétés proches de celles des ligands dithiolène, pouvant accommoder des événements redox, stocker des électrons et les relarguer au moment propice. Ainsi ceci favorise des réactions difficiles, telle l'hydro-silylation d'alcènes avec des complexes de fer, et permet

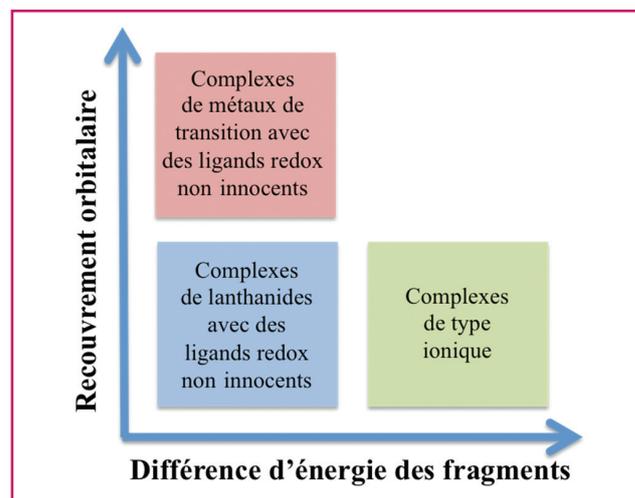


Figure 2 - Diagramme des interactions d'échange énergétique et spatial.

de s'affranchir de métaux nobles, chers et peu abondants, tels que le platine [7].

Si leur utilité en chimie organométallique n'est ainsi plus à démontrer, le problème de l'état d'oxydation spectroscopique de ces complexes est plutôt difficile à appréhender. En effet, si l'on souhaite représenter la liaison chimique dans un complexe de coordination, ou comment les orbitales des deux fragments interagissent, deux notions indépendantes sont à prendre en compte : l'échange dû au recouvrement spatial des orbitales des deux fragments, *i.e.* le recouvrement orbitalaire, et l'interaction ionique des deux fragments, *i.e.* leur différence en énergie. Ces deux contributions sont représentées dans un graphe à deux dimensions et insistent sur l'étendue des différentes situations possibles (figure 2)<sup>(2)</sup> :

- Pour un complexe ionique simple, l'écart énergétique des fragments est grand et le recouvrement orbitalaire varie. Les orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont alors fortement métalliques ou provenant fortement du ligand en fonction de leur énergie relative (figure 2, vert).
- Dans le cas de beaucoup de métaux de transition avec des ligands redox non innocents, l'écart énergétique des deux fragments est faible (transfert électronique possible) mais le recouvrement orbitalaire est grand. Ainsi les orbitales les plus hautes occupées et les plus basses non occupées sont tellement mélangées qu'il n'est pas possible de définir un degré d'oxydation formel (figure 2, rose). Ceci sera l'objet d'un paragraphe prochain.

- Un moyen de simplifier le problème serait donc de supprimer l'échange dû au recouvrement orbitalaire tout en conservant la proximité énergétique des deux fragments (figure 2, bleu), ce qui est le cas pour certains complexes organométalliques de lanthanides, objet du paragraphe suivant.

## Le cas des lanthanides : états fondamentaux multi-configurationnels

### Les complexes organométalliques de lanthanides, aspect historique

Les premiers composés organométalliques de lanthanides trivalents  $Cp_3Ln$  ont été décrits par Geoffrey Wilkinson

(prix Nobel 1973) en 1954 au début de l'ère des complexes organométalliques à base de ligands cyclopentadiényle [8]. Selon les auteurs, ces complexes sont essentiellement ioniques, en témoigne leur réaction rapide avec le chlorure de fer pour former le ferrocène et les chlorures de lanthanides. Cependant, quelques-uns de ces résultats intriguent, en particulier une valeur de susceptibilité magnétique légèrement basse pour le complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  par rapport à celle qui est attendue ( $\mu_{\text{eff}} = 4,0 \mu_{\text{B}}$  mesuré, pour un  $\mu_{\text{eff}} = 4,3-4,5 \mu_{\text{B}}$  usuellement observé)<sup>(3)</sup>. L'hypothèse de base de Wilkinson (qui veut que leur liaison soit purement ionique) est alors remise en question. Ce point est particulièrement important et central car il divise encore les chimistes de la communauté à l'heure actuelle : quelle est la part de covalence (aux deux sens : échanges dus au recouvrement orbitalaire et à l'écart énergétique, voir *figure 2*) dans ces complexes ?

Plusieurs décennies après la synthèse de ces premières molécules, les chimistes américains Richard Andersen et William Evans décrivent la synthèse de nouveaux complexes de lanthanides, divalents cette fois, qui feront les beaux jours de la thématique dans les années 1980 et 1990, les complexes  $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{OEt})_2$  [9] et  $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{thf})_2$  [10]. Ces deux molécules ont pour particularité d'être très réductrices et elles peuvent ainsi induire aisément un transfert mono-électronique. Au début des années 2000, de nouveaux lanthanides divalents font leur apparition, Tm, Dy et Nd, dont les propriétés physiques ne sont encore que très peu étudiées [11]. Certaines de ces molécules continuent, par ailleurs, de proposer des propriétés physiques ambiguës. Nous nous attarderons sur deux exemples représentatifs : le complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  et le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  (bipy = bipyridine) (*figure 3*).

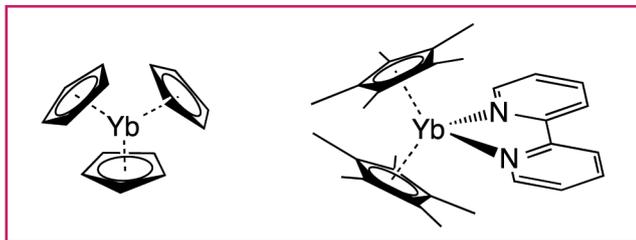


Figure 3 - Structure moléculaire des complexes  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  (gauche) et  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  (droite).

### Structure électronique singulière : états fondamentaux multi-configurationnels

Si l'on considère le degré d'oxydation formel des deux molécules, le métal est trivalent,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}$ , dans le complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$  avec trois ligands cyclopentadiényle,  $\text{Cp}^-$ , et le métal est divalent,  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}$ , dans le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  avec deux ligands cyclopentadiényle,  $\text{Cp}^-$ , et un ligand bipyridine neutre. Cependant, compte tenu du fort caractère réducteur

des lanthanides divalents et du caractère  $\pi$ -accepteur du ligand bipyridine, il est possible qu'un transfert électronique se produise au sein du complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$ . Si l'on considère cette seconde forme limite, le centre métallique Yb se retrouve alors avec un électron en moins, soit  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}$ , tandis que le ligand bipyridine accepte un électron et se retrouve sous forme radical anionique  $\text{bipy}^{\cdot-}$ . Les deux formes  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\cdot-}$  et  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$  représentent donc deux formes limites des séparations de charge (*figure 4*). Ces deux formes ont des propriétés de magnétisme différentes : pour  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$ , le complexe est diamagnétique, et pour l'autre forme, le complexe est paramagnétique avec une valeur théorique du moment effectif de l'ordre de  $4,8 \mu_{\text{B}}$ . Or le moment effectif de cette molécule à température ambiante est réduit de moitié à  $2,3 \mu_{\text{B}}$ , en désaccord avec l'une ou l'autre forme limite !

Or il est possible d'envisager pour cette molécule un état fondamental non magnétique pour lequel l'électron de la bipyridine est apparié de façon antiferromagnétique par rapport à celui de l'ytterbium, de sorte que l'état fondamental soit un *singulet couche ouverte*,  $f^{13}\text{-}\pi^{*1}$  (couplage antiferromagnétique). La présence de l'état *triplet* énergétiquement proche du *singulet couche ouverte* permet de rationaliser la valeur intermédiaire de la susceptibilité magnétique. Par ailleurs, la mesure de l'absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  (XANES) de l'ytterbium couplée à des calculs théoriques poussés a permis de lever le voile sur la structure électronique de  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$  [12] : la fonction d'onde de l'état fondamental comprend à la fois la configuration  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\cdot-}$  et la configuration  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$  avec des poids différents. L'état fondamental est *multi-configurationnel*, ni l'une ni l'autre mais les deux en même temps avec un poids relatif de 0,85 pour la configuration  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\cdot-}$  et 0,15 pour  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$ . Le ligand se comporte ainsi comme un ligand redox non innocent mais ne favorise pas de transfert électronique intégral.

Revenons au complexe  $\text{Cp}_3\text{Yb}$ , dont l'état d'oxydation formel est +III. De manière analogue à l'exemple précédent, si le ligand Cp peut se comporter comme un ligand redox non innocent, il est alors possible d'envisager des configurations multiples sous la forme  $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}$  et  $\text{Cp}^{(+*)}\text{Cp}_2\text{Yb}^{\text{II}}$  (cette fois, la charge est transférée du ligand Cp vers le métal). Il s'agit en effet de la conclusion apportée par des chimistes anglais en 2012 [13] grâce à des mesures spectroscopiques poussées : l'état fondamental de cette molécule est multi-configurationnel avec les deux configurations  $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}$  et  $\text{Cp}^{(+*)}\text{Cp}_2\text{Yb}^{\text{II}}$  ayant un poids relatif de 0,85 et 0,15. Notons que le ratio  $\text{Yb}^{\text{II}}/\text{Yb}^{\text{III}}$  est identique dans le complexe  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{bipy})$ , bien que le simple comptage des charges ne pouvait le prévoir.

Ces observations ont leur importance. Du point de vue fondamental, cela signifie que les lanthanides parviennent à mimer une forme de covalence. Ainsi, celle-ci ne se traduit pas par un fort recouvrement électronique entre les orbitales

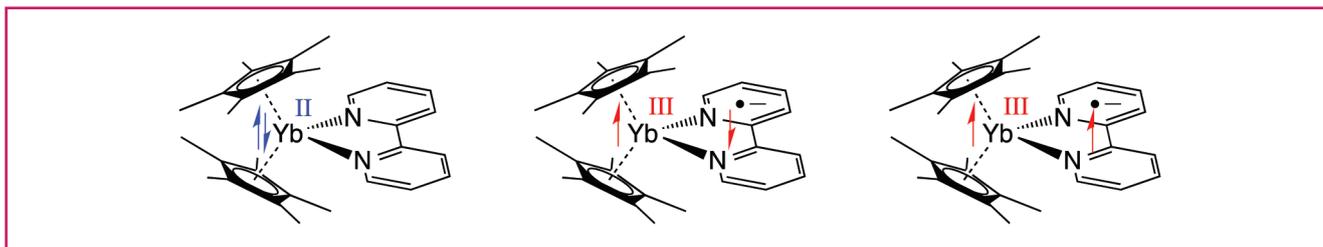


Figure 4 - Les différentes configurations discutées dans le texte, de gauche à droite :  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ,  $f^{14}\text{-bipy}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\cdot-}$ , singulet couche ouverte, et  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $f^{13}\text{-bipy}^{\cdot-}$ , triplet.

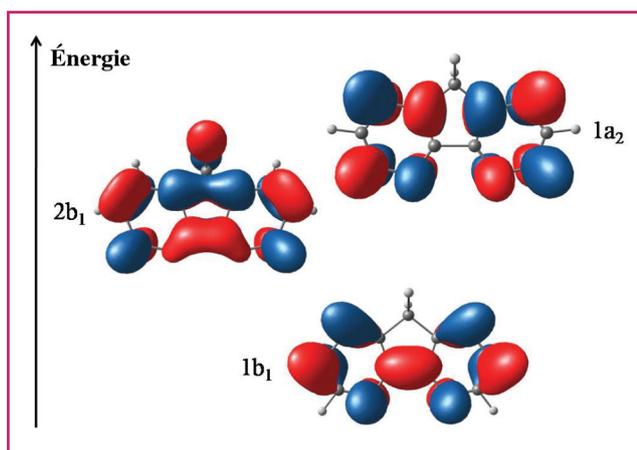


Figure 5 - Représentation des trois orbitales les plus basses non occupées pour le ligand 4,5-diazafluorène et leurs étiquettes de Mulliken en symétrie  $C_{2v}$ .

métalliques et celles du ligand, mais par une faible différence d'énergie entre ces deux orbitales : l'électron se retrouve alors partagé sur les deux en même temps, d'où la notion de covalence. Par ailleurs, puisque le ligand joue un rôle aussi crucial dans l'établissement de la structure électronique de ces composés, la modification de celui-ci permet d'entrevoir la possibilité d'obtenir différentes structures électroniques. Ceci est essentiel, car deux molécules qui possèdent une structure électronique différente ont nécessairement des propriétés physiques et des réactivités chimiques différentes.

### Structure électronique et réactivité

Nous nous sommes ainsi intéressés à la nature de l'orbitale qui peut recevoir l'électron. Dans la symétrie du complexe, et dans le cas de la bipyridine, un rapide calcul de Hückel étendu permet de connaître la symétrie de l'orbitale (dans le groupe de symétrie choisi) de basse valence et la différence d'énergie avec les suivantes. Dans le même schéma très simple, la modification des substituants sur les différentes positions de la bipyridine influe sur l'énergie relative de celles-ci si bien qu'il est possible que leurs énergies soient suffisamment proches. C'est notamment le cas de la diazafluorène, bipyridine à laquelle un pont méthylène est ajouté en position 3,3' reliant les deux groupements pyridine (figure 5).

Cette molécule est particulièrement intéressante car lorsque le complexe contenant le fragment  $Cp^*_2Yb$  est formé, une liaison C-H se casse au niveau de ce pont méthylène pour former un demi-équivalent de dihydrogène et le complexe  $Cp^*_2Yb(4,5\text{-diazafluorényl})$  (figure 6) [14]. Ce résultat indique que suffisamment de densité électronique se développe à cette position pour manipuler la liaison chimique qui se brise. Or seule l'orbitale  $2b_1$  ( $\pi^*_2$ ) possède de la densité sur la position du pont méthylène, ce qui précise la population de celle-ci à température ambiante.

L'étude du complexe neutre,  $Cp^*_2Yb(4,5\text{-diazafluorène})$ , par des mesures de magnétisme et de spectroscopie d'absorption au seuil  $L_{III}$  de l'ytterbium ont permis de démontrer que lorsque les orbitales de basse valence sont très proches en énergie, si l'état fondamental (issu du transfert électronique vers la basse valence) contient plusieurs configurations (du type  $Cp^*_2Yb^{II}(L)$  et  $Cp^*_2Yb^{III}(L^{\bullet-})$ ), les premiers états excités peuvent également avoir cette caractéristique et être ainsi suffisamment proches en énergie de manière à être peuplés substantiellement à température ambiante. Ainsi, pour ces systèmes multi-configurationnels, il convient de prendre en compte de nombreuses configurations (pas seulement l'état fondamental) pour rationaliser la réactivité et les propriétés physiques. La question du degré d'oxydation formel est encore plus iconoclaste car il dépend cette fois de la température.

Afin de pousser le raisonnement, il est apparu judicieux de choisir un ligand pour lequel les orbitales de basse valence sont suffisamment proches en énergie mais de symétrie très différentes. Peut-on influencer la nature de la réactivité en peuplant l'une ou l'autre sélectivement ? Dans ce cas de figure, la phénanthroline est particulièrement intéressante ; elle possède deux orbitales proches en énergie dont les symétries sont radicalement différentes. L'orbitale de symétrie  $b_1$  (figure 7) possède de forts coefficients sur les atomes d'azote et peut favoriser un couplage anti-ferromagnétique et la formation de singulets multi-configurationnels (comme pour la bipyridine). En revanche, l'orbitale  $a_2$  de la phénanthroline possède de faibles coefficients sur les atomes d'azote tandis que la densité se retrouve éloignée vers l'arrière du cycle. Ces observations permettent de postuler que si l'orbitale  $a_2$  est peuplée de manière substantielle, la densité s'éloignera du centre métallique et ne favorisera pas le couplage antiferromagnétique.

La synthèse de l'adduit du fragment  $Cp^*_2Yb$  avec la phénanthroline montre la formation d'un dimère,  $[Cp^*_2Yb(\text{phen})]_2$ , dans lequel les deux groupements phénanthroline ont formé une nouvelle liaison carbone-carbone, réversible en solution [15]. Les calculs théoriques et la cristallisation après sublimation du monomère,  $Cp^*_2Yb(\text{phen})$ , ont confirmé que la structure électronique est différente de la bipyridine, à savoir l'état fondamental est un triplet où l'ytterbium est ainsi formellement +III (figure 8). Ces résultats confirment avantageusement les hypothèses proposées en amont et insistent également sur la nécessité de prendre en compte la symétrie des orbitales moléculaires qui acceptent l'électron pour parvenir à décrypter la structure électronique et la réactivité chimique de ces objets.

Ces exemples démontrent à quel point le système peut être complexe car la présence de l'ion lanthanide associé à des ligands non innocents permet de jouer avec les configurations multiples et leurs ratios respectifs. La notion d'état d'oxydation formel est alors entièrement remise en question. Elle trouve certes son sens dans chaque configuration unique, mais au vu de leur multiplicité et des écarts

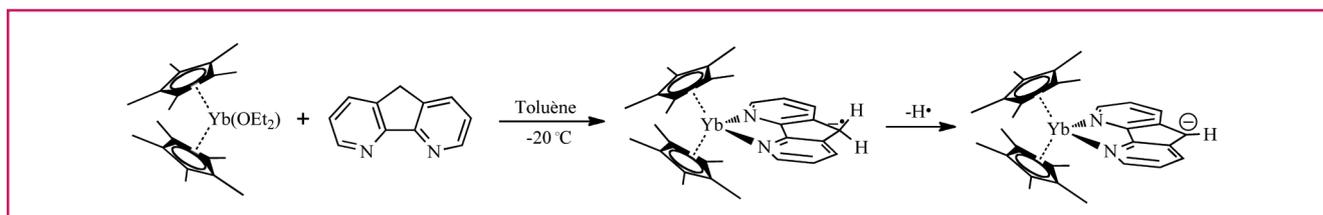


Figure 6 - Exemple de réactivité du complexe  $Cp^*_2Yb(4,5\text{-diazafluorène})$ .

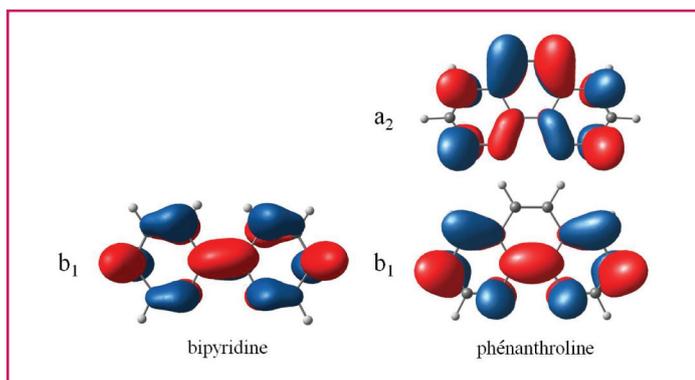


Figure 7 - Forme des orbitales de symétrie pour les ligands bipyridine et phénanthroline et leurs étiquettes de Mulliken en symétrie  $C_{2v}$ .

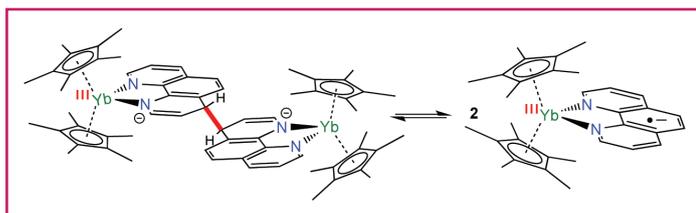


Figure 8 - Dimère  $[Cp^*_2Yb(phen)]_2$  en équilibre thermique avec le monomère  $Cp^*_2Yb(phen)$ .

énergétiques proches des états fondamentaux et excités, il est bien délicat de définir une carte de la densité de spin à température ambiante, température à laquelle les molécules réagissent.

Ainsi, en pensant simplifier la conceptualisation des problèmes d'états d'oxydation dus à la covalence, au sens du recouvrement orbitalaire, avec des complexes de coordination simples de lanthanides, les molécules nous ont attirés vers une autre problématique : la mise en place d'une structure électronique avec des configurations, *i.e.* des états d'oxydation, multiples afin de mimer le partage des orbitales du ligand et celles du métal.

### Les métaux de transition : un problème plus épineux

Après cette longue parenthèse avec des complexes de lanthanides, revenons au problème plus épineux des métaux de transition. Comme explicité précédemment, ceux-ci peuvent plus aisément favoriser la formation d'orbitales moléculaires issues du recouvrement liant d'orbitales provenant des fragments du ligand et du métal. Ainsi, les métaux riches en électrons peuvent délocaliser leur excès de densité électronique ; les métaux pauvres en électrons peuvent s'accommoder de la densité électronique issue du ligand. Les ligands CO et NO ont largement contribué à la description de ces effets [2].

Afin de montrer l'étendue de la problématique, nous prendrons ici l'exemple de complexes métalliques arène dont le cycle aromatique est enserré entre deux fragments métalliques, appelés complexes sandwich inversés (figure 9). Ces complexes sont assez présents dans la littérature depuis leur découverte en 1983 [16] et en fonction de la nature du métal, le fragment aromatique est dit réduit ou non (à deux, voire quatre électrons). Nous nous sommes intéressés à l'étude détaillée de ce type de complexe avec des fragments de niobium de basse valence en collaboration avec John Arnold

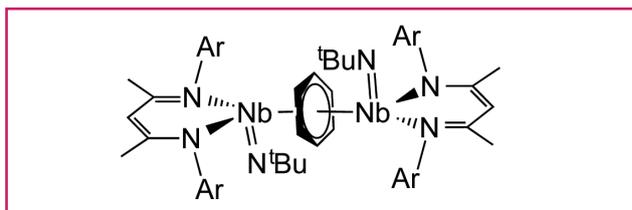


Figure 9 - Complexe sandwich inversé de niobium (Ar : diisopropylbenzène,  $tBu$  : groupement tertbutyle).

et Robert Bergman, professeurs à l'Université de Californie Berkeley, et Thomas Gianetti, aujourd'hui professeur à l'Université d'Arizona [17]. Lorsqu'un métal riche en électrons est coordonné à un accepteur d'électron, dans ce cas  $\pi$ -accepteur, il y a toujours la question d'un éventuel transfert de charge vers le ligand accepteur. Ces questions – souvent traitées par des calculs théoriques – souffrent d'un manque de données expérimentales pour les conforter.

Dans le cas proposé ici, l'allongement important des distances C-C de la molécule de benzène ferait volontiers pencher vers une réduction formelle de celle-ci. Il s'agit par ailleurs de la conclusion de nombreux auteurs ayant travaillé sur cette thématique. Cependant, l'étude des spectres RMN de la molécule ainsi que l'utilisation de nombreuses autres spectroscopies ont permis de démontrer que si un afflux de densité électronique était bien présent sur les carbones du benzène (expliquant l'allongement des distances C-C), le centre métallique conservait un état d'oxydation spectroscopique de basse valence. Il n'y a pas de réduction formelle mais les orbitales sont délocalisées sur le métal et sur le benzène, ce qui peut largement induire en erreur si l'on s'en tient aux degrés d'oxydation formels.

Afin de mieux visualiser et quantifier l'étendue de cette délocalisation, le complexe sandwich inversé de niobium a été oxydé avec l'idée de retirer un électron de l'orbitale la plus haute occupée (celle dont on souhaite étudier la délocalisation) et de créer une valence mixte (un trou dans la couche de valence du complexe) [18]. Dans le cas d'une délocalisation totale, le degré d'oxydation spectroscopique de chaque niobium se doit d'être identique, sinon il sera différencié. Ceci rappelle le complexe de Creutz-Taube décrit en introduction et est très utile pour déterminer la délocalisation d'une orbitale (figure 10).

Le complexe résultant a été synthétisé et les études structurales, spectroscopiques et théoriques réalisées ont permis de montrer que seule une délocalisation partielle de l'électron célibataire est observée. Ceci signifie que l'orbitale dans laquelle il se trouve n'est pas entièrement délocalisée sur les deux atomes de niobium. Dans ce cas, c'est la résonance paramagnétique électronique (RPE) ainsi que la spectroscopie optique qui donnent les informations les plus précises et démontrent que les deux atomes de niobium possèdent des degrés d'oxydation spectroscopiques différents. Ainsi, bien que certaines données structurales indiquent une réduction formelle, d'autres techniques nous donnent des informations différentes. Cette information est particulièrement intéressante car la réactivité chimique sera différenciée selon un cas ou un autre : un radical centré sur le métal ne propose pas la même réactivité qu'un radical principalement centré sur le benzène. C'est ainsi que toutes ces études spectroscopiques prennent leur sens. Dans ce cas, et de façon plus générale pour de nombreux métaux de transition, il s'agit de l'étendue du recouvrement orbitalaire qui empêche de déterminer de manière simple le degré d'oxydation formel.

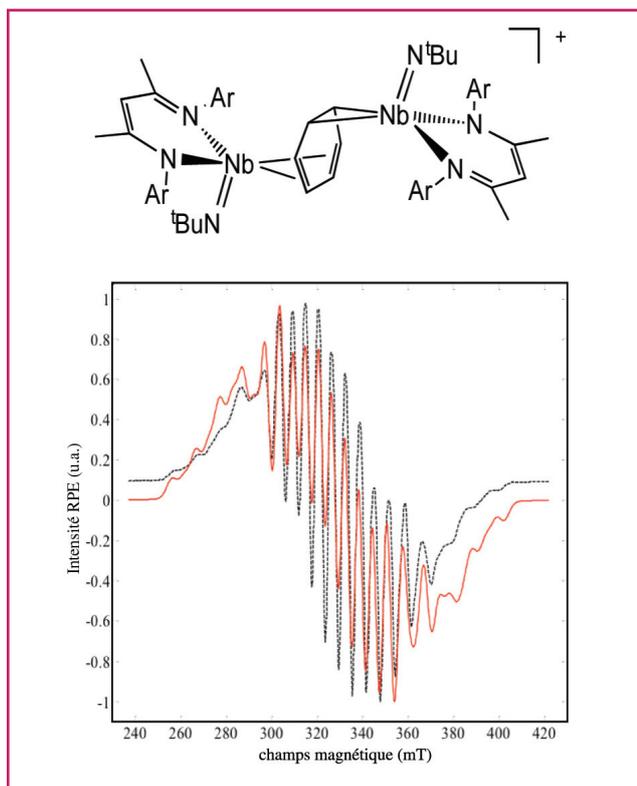


Figure 10 - En haut : complexe sandwich inversé de niobium oxydé (cation) (le contre-ion n'est pas indiqué par souci de clarté). En bas : RPE expérimentale du complexe oxydé (ligne rouge) et meilleure simulation (ligne discontinue noire).

## Conclusion

L'objectif de cet article est d'informer – et de mettre en garde – sur les degrés d'oxydation formels dans les complexes de coordination. Il se peut en effet qu'une donnée soit incohérente avec d'autres et seules des études fouillées garantissent l'établissement d'un faisceau de preuves vers un degré d'oxydation spectroscopique (observé). Ceci est essentiel et peut éviter des interprétations erronées quant à la réactivité chimique des objets.

Si nous avons démontré que les lanthanides peuvent former des configurations multiples et ainsi avoir des degrés d'oxydation multiples, ceci pour chaque état énergétique différent (état fondamental et états excités), qu'en est-il des métaux de transition ? Bien que dans certains cas, ceux-ci puissent favoriser un recouvrement orbitalaire, dans d'autres, les orbitales sont orthogonales entre elles et le recouvrement est nul. C'est notamment ce qui explique l'état fondamental singulet couche ouverte de la *galactose oxydase*, une enzyme à cuivre comportant un radical tyrosine [19]. Dans ce cas, la mise en lumière de configurations multiples pour des métaux de transition est également possible [20]. Nous travaillons aujourd'hui à comprendre ce qu'il se passe lorsque les fragments sont suffisamment proches en énergie mais avec un faible recouvrement orbitalaire (situation intermédiaire, voir figure 2).

En tout état de cause, les molécules cherchent ainsi à respecter scrupuleusement l'électronéutralité de Pauling et forment de nombreuses structures électroniques variées dont l'établissement doit être effectué prudemment. En effet, la notion de degré d'oxydation dans les complexes de coordination n'est pas chose aisée et le ligand le plus commun,

## La Vieille et les deux Servantes



Gustave Doré, 1868.

Il était une vieille ayant deux  
Chambrières.  
Elles filaient si bien que les  
sœurs filandières  
Ne faisaient que brouiller au prix  
de celles-ci.  
La Vieille n'avait point de plus  
pressant souci  
Que de distribuer aux Servantes  
leur tâche.  
Dès que Téthys chassait Phébus  
aux crins dorés,  
Tourets entraient en jeu, fuseaux  
étaient tirés ;  
Deçà, delà, vous en aurez ;  
Point de cesse, point de relâche.  
Dès que l'Aurore, dis-je, en son  
char remontait,

Un misérable Coq à point nommé chantait.  
 Aussitôt notre Vieille encor plus misérable  
 S'affublait d'un jupon crasseux et détestable,  
 Allumait une lampe, et courait droit au lit  
 Où de tout leur pouvoir, de tout leur appétit,  
 Dormaient les deux pauvres Servantes.  
 L'une entr'ouvrait un œil, l'autre étendait un bras ;  
 Et toutes deux, très malcontentes,  
 Disaient entre leurs dents : Maudit Coq, tu mourras.  
 Comme elles l'avaient dit, la bête fut grippée.  
 Le réveille-matin eut la gorge coupée.  
 Ce meurtre n'amenda nullement leur marché.  
 Notre couple au contraire à peine était couché  
 Que la Vieille, craignant de laisser passer l'heure,  
 Courait comme un Lutin par toute sa demeure.  
 C'est ainsi que le plus souvent,  
 Quand on pense sortir d'une mauvaise affaire,  
 On s'enfonce encor plus avant :  
 Témoin ce Couple et son salaire.  
 La Vieille, au lieu du Coq, les fit tomber par là  
 De Charybde en Scylla.

Jean de La Fontaine, 1668.

et au premier abord le moins suspect, peut devenir non innocent (coupable !). Ainsi, ne le sont-ils pas tous ?

Ces difficultés nous rappellent le message que confie Circé à Ulysse, qui devra soit passer devant le Scylla, le monstre du pic rocheux de Scylla au bord du détroit de Messine, ou risquer de se faire engloutir par Charybde, changée par Zeus en un gouffre marin. Éviter un écueil pour mieux tomber dans un autre ; image réutilisée par Jean de La Fontaine dans sa fable de la vieille et des deux servantes (voir encadré). Aussi, convient-il de se garder de résoudre ces difficultés selon un dogme unilatéral sous peine de tomber de Charybde en Scylla...

## Notes et références

- (1) L'effet néphélauxétique s'explique par l'augmentation du volume des orbitales métalliques (d ou f) lors de la formation d'une liaison de coordination avec un ligand. En fonction de la nature du ligand, l'effet est plus ou moins grand.
- (2) Pour plus d'information sur la théorie des fragments dans la théorie du champ cristallin, l'auteur conseille la lecture de l'article de François Volatron et Patrick Chaquin paru dans cette revue en mai 2015 : Introduction à la chimie inorganique : théorie du champ cristallin ou théorie des orbitales moléculaires ?, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 40.
- (3) L'yttrium possède treize électrons f donc un seul non apparié,  $f^{13}$ . Cependant, dans le modèle de Russell-Saunders (couplage L-S), cela correspond à un état fondamental  $^2F_{7/2}$  avec J, bon nombre quantique. La valeur théorique du moment effectif atteint ainsi  $4,5 \mu_B$ .

- [1] Karen P., McArdle P., Takats J., Comprehensive definition of oxidation state, *Pure App. Chem.*, **2016**, *88*, p. 831.
- [2] Jørgensen C.K., *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, **1969**.
- [3] Creutz C., Taube H., Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 3988.
- [4] Chirik P.J., Modern alchemy: replacing precious metals with iron in catalytic alkene and carbonyl hydrogenation reactions, in *Catalysis without Precious Metals*, Wiley-VCH, **2010**, p. 83.
- [5] Domercq B., Fourmigué M., Un ligand « non-innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes, *L'Act. Chim.*, **1998**, *219*, p. 9.
- [6] Schrauzer G.N., Mayweg V., Reaction of diphenylacetylene with nickel sulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, p. 3221.
- [7] Chirik P.J., Wieghardt K., Radical ligands confer nobility on base-metal catalysts, *Science*, **2010**, *327*, p. 794.
- [8] Wilkinson G., Birmingham J.M., Cyclopentadienyl compounds of Sc, Y, La, Ce and some lanthanide elements, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, p. 6210.
- [9] Tilley T.D. et al., Divalent lanthanide chemistry. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)europium(II) and bis(pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium(II) derivatives: crystal structure of bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)ytterbium(II)-hemitoluene at 176 K, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, p. 2999.
- [10] Evans W.J., Perspectives in reductive lanthanide chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *206*, p. 263.
- [11] Xémard M., Jaoul A., Cordier M., Molton F., Cador O., Le Guennic B., Duboc C., Maury O., Clavaguéra C., Nocton G., Divalent thulium triflate: a structural and spectroscopic study, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 4266.
- [12] Booth C.H. et al., Decamethylterbocene complexes of bipyridines and diazabutadienes: multiconfigurational ground states and open-shell singlet formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 6480.
- [13] Denning R.G., Harmer J., Green J.C., Irwin M., Covalency in the 4f shell of tris-cyclopentadienyl ytterbium (YbCp<sub>3</sub>): a spectroscopic evaluation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 20644.
- [14] Nocton G., Booth C.H., Maron L., Andersen R.A., Thermal dihydrogen elimination from Cp\*<sub>2</sub>Yb(4,5-diazafluorene), *Organometallics*, **2013**, *32*, p. 1150.
- [15] Nocton G., Lukens W.L., Booth C.H., Rozenel S.S., Melding S.A., Maron L., Andersen R.A., Reversible sigma C-C bond formation between phenanthroline ligands activated by (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 8626.
- [16] Duff A.W., Jonas K., Goddard R., Kraus H.J., Kruger C., The first triple-decker sandwich with a bridging benzene-ring, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 5479.
- [17] Gianetti T.L., Nocton G., Minasian S.G., Tomson N.C., Kilcoyne A.L.D., Kozimor S.A., Shuh D.K., Tyliczszak T., Bergman R.G., Arnold J., Diniobium inverted sandwich complexes with μ-η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-arene ligands: synthesis, kinetics of formation, and electronic structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 3224.
- [18] Gianetti T.L., Nocton G., Minasian S.G., Kaltsoyannis N., Kilcoyne A.L.D., Kozimor S.A., Shuh D.K., Tyliczszak T., Bergman R.G., Arnold J., Electron localization in a mixed-valence diniobium benzene complex, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, p. 993.
- [19] Müller J. et al., Why does the active form of galactose oxidase possess a diamagnetic ground state?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 616.
- [20] Tomson N.C. et al., A step beyond the Feltham-Enemark notation: spectroscopic and correlated ab initio computational support for an antiferromagnetically coupled M(II)-(NO)-description of Tp\*M(NO) (M = Co, Ni), *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 18785.



### Grégory Nocton

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'École polytechnique et professeur chargé de cours à l'École polytechnique\*.

**Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2016 et a été lauréat d'une bourse ERC Starting Grant la même année.**

\* LCM, CNRS, École Polytechnique, Université Paris-Saclay, Route de Saclay, F-91128 Palaiseau Cedex.  
Courriel : greg.nocton@polytechnique.edu

## Formez-vous à l'ENSIC !

### Stages en génie des procédés

#### NOS DOMAINES D'EXPERTISE

**PROCÉDÉS** - Modélisation réacteurs, Cinétique chimique, Conception de bancs d'essai, Intensification, Bio-technologies

**SÉPARATION** - Séparation membranaire, Distillation, Chromatographie préparative, Séparations mécaniques

**ÉNERGIE** - Choix des modèles thermodynamiques, Analyse énergétique, Valorisation thermochimique de la biomasse

**ENVIRONNEMENT** - Traitement des effluents aqueux, Bio-raffinerie, Analyse du cycle de vie

**PRODUITS** - Cristallisation, Rhéologie, Gels, Atelier polyvalent, émulsion

**POLYMÈRES** - Polymérisation, Extrusion réactive, Caractérisation des polymères et des matériaux

**NOUVEAU**

**Du 2 au 6 juillet 2018**

**ENSIC  
TRAINING  
CAMP**

Participez  
à l'école d'été  
de l'ENSIC

Découvrez l'ensemble de l'offre  
sur notre site internet,  
rubrique Formations.

[www.ensic.univ-lorraine.fr](http://www.ensic.univ-lorraine.fr)  
[ensic-partenariats@univ-lorraine.fr](mailto:ensic-partenariats@univ-lorraine.fr)

