

CARACTÉRISATION **DE**
L'AGOSTICITÉ PAR DES CALCULS AIM

Note : les résultats de ce chapitre font l'objet d'un article en préparation.

VII.1.Introduction

Ce chapitre présente les résultats d'une étude qui a été réalisée en collaboration avec l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris* et qui traite de l'agosticité.

La notion de liaison dite "agostique" a été introduite en 1983 par Brookhart et Green.¹ Depuis, ces liaisons ont reçu une attention particulière due à leur importance en chimie organométallique et en catalyse, notamment parce qu'elles sont souvent un prélude à l'élimination de produits cibles dans de nombreux procédés de polymérisation.² Elles ont aussi stimulé de nombreux débats au sujet de leur nature et de leur importance. Sur un plan théorique, plusieurs interprétations ont été données à partir de l'analyse des orbitales moléculaires, en insistant notamment sur le rôle des orbitales liantes métal-carbone³ et leur stabilisation soit par hyperconjugaison négative⁴, via le squelette du ligand, soit par délocalisation électronique, via les orbitales du métal.⁵ Cependant, et en dépit de ces travaux précurseurs, ces liaisons restent encore controversées d'un point de vue théorique autant qu'expérimental, comme l'attestent certains articles récents.⁶ Notamment, doit-on parler de "liaison" ou "d'interaction" agostique ? Le concept de liaison en chimie est fondamental et encore aujourd'hui de nombreux débats animent les efforts qui sont faits pour tenter de comprendre, de rationaliser et de mieux définir ce qu'est une "liaison chimique". Une étape importante a pu être franchie avec l'émergence et le développement des modèles issus de la théorie quantique qui ont permis la rationalisation de nombreux résultats. La méthode "quantum theory of atoms-in-molecules" (QTAIM) de Bader représente l'une d'entre-elles.⁷ Ainsi, des travaux de Popelier et Logothetis, fondés sur l'emploi de la méthode QTAIM, ont commencé la description et la rationalisation de cette étonnante "liaison" agostique.⁸ L'objet de notre étude est alors de continuer et d'étendre ces travaux. Pour mener à bien cette tâche, une large variété de métaux et de types de "liaisons" agostiques a été considérée. Il doit être précisé que plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle dans la formation d'une "liaison" de type agostique : le ligand, l'atome métallique, l'état d'oxydation du métal, l'état de spin du complexe, etc. Dans le but de simplifier les comparaisons entre différentes "liaisons" agostiques, nous avons décidé d'étudier un seul ligand et de faire varier la nature de l'atome

* Vincent Tognetti et Laurent Joubert.

métallique. Ce ligand tridentate appartient à la famille des bis(arylimino)pyridine Figure 1). Nous l'avons déjà rencontré dans les précédents chapitres de cette thèse.

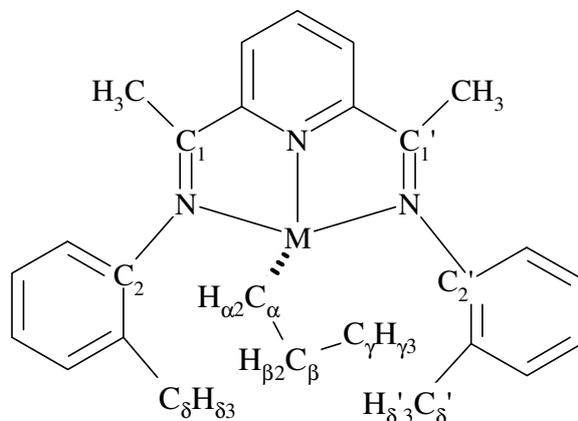


Figure 1 : Vue schématique générale du type de complexes étudiés (M = atome métallique).

En effet, il a été montré qu'un tel ligand est capable de stabiliser une large variété de métaux et peut être impliqué dans des procédés catalytiques puissants. Dans cette famille, les plus connus sont sans aucun doute les catalyseurs dits de "Brookhart-Gibson"⁹, qui présentent de hautes activités en oligo- ou polymérisation des oléfines, notamment pour ceux possédant un atome de fer ou de cobalt comme centre actif.¹⁰ D'autres ont été rapportés qui incorporent du vanadium¹¹, du chrome¹², du manganèse¹³, du nickel¹⁴ mais aussi des métaux qui ne sont pas de transition tels que du lithium ou du magnésium.¹⁵

Pour générer plusieurs types de "liaisons" agostiques, une chaîne propyle liée à l'atome métallique a été considérée : elle permet d'obtenir des "liaisons" agostiques α , β et γ (Figure 1). Il est important de rappeler que les performances en catalyse de telles espèces dépendent fortement des substituants présents sur les groupes aryles (comme nous avons pu le vérifier pour le cas du fer dans les chapitres précédents) et que, par l'ajustement, de leur nature il est possible de contrôler la distribution polymérique.¹⁶ Ici, seul un groupement Me sur une position *ortho* de chaque cycle aryle a été considéré (Figure 1). Ces groupements Me peuvent alors induire un quatrième type de "liaison" qualifiée de δ agostique (ou δ' selon le cycle considéré – les deux cycles ne sont pas équivalents à cause de la chaîne propyle qui est, par convention, orientée sous le plan N-N-N).¹⁷ Il peut être remarqué que les auteurs en référence 8 ont uniquement considéré les cas α et β .

En résumé, le label adopté est décrit par la Figure 1, où M est un métal de transition de la première période : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni.

VII.2.Méthode théorique

La théorie fonctionnelle de la densité¹⁸ a été utilisée pour optimiser 23 complexes avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE0.¹⁹ Comme il a été suggéré par Bühl et Kabrede,²⁰ la base Wachters+f²¹ a été utilisée pour décrire l'atome de métal, tandis que la base 6-31++G(d,p) a été choisie pour décrire tous les autres atomes. Ce niveau de théorie a révélé suffisamment d'efficacité pour nous fournir des fonctions d'onde de haute qualité. Pour chaque complexe, le plus bas état de spin a été retenu. Il doit être précisé que les molécules générées par cette méthode ne sont pas nécessairement représentatives des espèces actives impliquées dans le cycle catalytique de polymérisation. En effet, bien que le précurseur puisse être généralement parfaitement identifié, l'identité de l'espèce active qui est créée par le cocatalyseur²² reste souvent inconnue ou controversée.²³ Cependant, ce n'est pas l'objet de cette étude de déterminer si les complexes investigués sont des intermédiaires catalytiques réalistes ou non.

La nature des points stationnaires (minima) a été vérifiée en calculant de manière analytique la matrice Hessienne. L'ensemble des calculs a été réalisé en utilisant le logiciel Gaussian 03.²⁴ Les analyses topologiques ont été faites avec le programme Morphy98.²⁵

Nous présentons maintenant quelques descripteurs QTAIM qui sont utilisés dans cette étude. Ils sont tous liés aux points critiques de liaison (BCPs[†]). Un BCP a les caractéristiques suivantes (voir référence 26) : le gradient de la densité électronique est nul en ce point et il existe deux chemins de gradient particuliers (GP) (en n'importe quel point d'un GP, le vecteur du gradient de la densité électronique est tangent au GP considéré) l'un commençant et l'autre finissant aux deux noyaux voisins : ces deux chemins définissent alors une ligne d'interaction atomique (AIL). À l'équilibre géométrique d'une molécule, toutes les forces agissant sur les noyaux s'annulent et une AIL devient un chemin de liaison (BP[‡]). QTAIM détermine alors l'existence d'une liaison en suivant le critère simple suivant : 2 atomes sont liés si et seulement si il existe un BP entre eux.

Quelques propriétés caractéristiques d'un BCP sont particulièrement intéressantes : la densité électronique en un tel point ($\rho(\vec{r}_C)$), la valeur de son Laplacien (qui est égale à la trace de la matrice Hessienne de la densité de charge) ($\nabla^2\rho(\vec{r}_C)$) (ou de manière équivalente, son opposé (en unités atomiques) labellisé $L(\vec{r}_C)$) et la densité de l'énergie cinétique

[†] Bond Critical Point

[‡] Bond Path

$(K(\vec{r}_C) = -\frac{1}{2} \sum \theta_i(\vec{r}_C) \nabla^2 \theta_i(\vec{r}_C)$, où θ_i sont les orbitales Kohn-Sham²⁷). Une autre quantité importante, appelée l'ellipticité ($\varepsilon(\vec{r}_C)$), impliquant les trois valeurs propres ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$) de la matrice Hessienne de la densité de charge, peut être calculée : $\varepsilon(\vec{r}_C) = (\lambda_1 / \lambda_2) - 1$. Elle évalue l'anisotropie de l'accumulation de la densité (par exemple, elle augmente de l'éthane à l'éthylène).

Toutes les quantités introduites jusqu'ici sont purement locales. D'autres, qui caractérisent la position d'un BCP donné, peuvent être encore définies. Ainsi, quand un BCP existe entre un atome de métal (M) et un hydrogène agostique (H_{ago}), d_1 désignera le ratio des distances entre M et le BCP et entre M et H_{ago} . Par ailleurs, d_2 désignera quant à lui le ratio des distances entre H_{ago} et le BCP et entre M et H_{ago} .

À partir de ces définitions, deux nouveaux descripteurs sont introduits : $\% (MH_{ago}) = 100d_1$ et $\Delta\%_{MH_{ago}} = 100(d_1 + d_2 - 1)$. Ce dernier permet de mesurer l'éloignement du BCP par rapport à la ligne MH_{ago} : en effet, $\Delta\%_{MH_{ago}} = 0$ revient à affirmer que M, H_{ago} et le BCP sont alignés, tandis que de hautes valeurs $\Delta\%_{MH_{ago}}$ impliquent que le BCP est loin de la ligne MH_{ago} .

Finalement, un paramètre géométrique clé est utilisé, lequel mesure les distances relatives des liaisons C-H, avec C un atome de carbone donné :

$$\Delta_{C-H} = \underset{H_i \text{ lié à } C}{\text{Max}} d(C-H_i) - \underset{H_i \text{ lié à } C}{\text{Min}} d(C-H_i).$$

Les unités atomiques sont utilisées dans ce chapitre et seules les distances sont reportées en angströms.

VII.3. Résultats et discussion

VII.3.1. Définitions possibles de l'agosticité

23 complexes ont été optimisés. Les structures optimisées sont reportées en annexe C (p 247). Dans le but de les identifier, la nomenclature suivante est utilisée : ils sont tous labellisés par M_i^{xyz} où M désigne le métal, i son degré formel d'oxydation (par convention écrit en nombre romain) et x, y, z prennent les indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ou δ' et indiquent quel type

d'hydrogène agostique a été trouvé dans le complexe. Enfin le symbole \wedge informe que deux atomes H_{ago} ont été observés sur le même atome de carbone (celui qui est impliqué dans la plus courte distance de liaison C-H est alors qualifié de "secondaire"). Par exemple, le label $Ti_{II}^{\alpha\beta}$ fait référence à un complexe au titane où l'atome de métal a un degré d'oxydation égal à 2, supportant une "liaison" δ agostique et deux liaisons α agostiques. Cependant, une telle définition devient effective dans la mesure où l'on peut déterminer si un atome d'hydrogène est agostique ou non : une convention est donc requise. Le choix le plus intuitif revient à prendre un critère géométrique. Ainsi, *un atome d'hydrogène (sur un carbone) sera dit agostique si la distance de liaison C-H correspondante est supérieure à 1,100 Å.*

Un tel choix est bien sûr arbitraire, mais on montrera par la suite qu'il est cohérent, ou tout au moins non contradictoire. Il est fondamental d'observer qu'une telle convention fait intervenir uniquement des noyaux (via leurs positions) et n'a intrinsèquement aucune connection directe avec le concept de liaisons agostiques. On précise donc que l'objet de cette étude n'est pas d'investiguer les imbrications de tels concepts. Pour rendre les choses plus claires, et suivant le vocabulaire QTAIM, *une liaison agostique existera si et seulement s'il existe un BP entre le métal et un atome d'hydrogène donné.*

Il doit être précisé que dans cette définition, il n'est pas dit si l'atome H est agostique ou non (dans le sens de la définition géométrique précédente).

Ces définitions font naturellement émerger les problématiques suivantes :

- Est-ce que l'existence d'une *liaison* agostique implique l'existence d'un H agostique ?
- Est-ce que l'existence d'un H agostique induit l'existence d'une *liaison* agostique ?

Comme un corrolaire, la définition suivante est introduite : une *interaction* agostique est trouvée quand un atome H agostique existe sans *liaison* agostique. En utilisant cette terminologie, notre question peut être reformulée ainsi :

- Existe-t-il des *interactions* agostiques ?

VII.3.2. Géométries et BCPs

40 types d'atomes H agostiques ont été obtenus, avec 7 atomes de métal différents (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni), obéissant à la distribution suivante : 8 α , 9 β , 5 γ , 9 δ et 9 δ' . Un atome H α agostique a été trouvé pour tous les métaux excepté Ni, un β agostique a été

trouvé pour tous les métaux sans exception, un δ et δ' pour tous les métaux excepté Cr pour δ' et Ni pour δ .

Les configurations électroniques d pour le métal s'étendent sur un intervalle large, car d^0 , d^2 , d^3 , d^4 , d^5 et d^6 sont présentes dans notre liste. Il peut être conclu que notre base de complexes inclut une variété importante de situations qui sont, de notre point de vue, suffisamment représentatives même si la base de complexes n'est pas exhaustive.

Par ailleurs, le cas de 2 atomes H agostiques sur un même atome de carbone a seulement été rencontré pour $\hat{\alpha}$, $\hat{\delta}$ et $\hat{\delta}'$ et aucun pour β et γ . Le nombre maximal de types d'atomes H agostiques dans un complexe est 4 (pour $Cr_{II}^{\alpha\beta\delta}$). Il n'a pas été possible de localiser un minimum avec des atomes H agostiques simultanément α , β , γ et $\delta^{(i)}$. Enfin, aucun cas d'agosticité δ et δ' simultanés n'a été observé. Ce fait peut être expliqué par le raisonnement qualitatif suivant : si un atome H δ (ou H δ') est agostique, cela implique que le groupe aryle correspondant a nécessairement tourné pour approcher l'atome H en question vers le métal. La gêne stérique dans la sphère de coordination du métal générée par cette rotation d'un des cycles aryles empêche l'autre cycle de tourner et ainsi de créer l'autre H agostique de type δ .

Concernant les relations entre les agosticités géométriques et QTAIM, le premier point de divergence est qu'aucun BCP n'a été identifié pour les atomes H α agostiques. Une telle remarque a déjà été faite pour des complexes d^0 .^{8,28} Nous avons ici étendu son domaine d'application, en montrant qu'elle peut être généralisée à de nombreux complexes des métaux de transition.

Nous nous focalisons maintenant sur le type H β agostique : dans 67 % des cas, un BCP est obtenu. Dans le but d'acquérir davantage de précision descriptive sur les facteurs qui peuvent gouverner l'existence ou non d'un BCP, une fois qu'un H agostique a été identifié, nous introduisons les intervalles suivants : I_x^{noBCP} , où $x \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \delta'\}$, traduit l'ensemble des valeurs de longueurs de liaisons C_x-H_x pour les complexes où aucun BCP n'a été localisé pour l'atome H_x agostique. En revanche, I_x^{BCP} collecte les valeurs C_x-H_x pour les complexes possédant un BCP entre le métal et H_x . Deux autres intervalles, labellisés \tilde{I}_x^{noBCP} et \tilde{I}_x^{BCP} , dérivent de manière similaire des deux intervalles précédents en substituant la distance C_x-H_x par celle entre le métal et H_x agostique considéré. Pour H β agostique, on trouve (où l'unité Å est omise pour plus de lisibilité) : $I_\beta^{noBCP} = [1,139 ; 1,147]$ et $I_\beta^{BCP} = [1,147 ; 1,173]$. Une caractéristique intéressante est que ces intervalles sont séparés. En d'autres termes, si la

longueur de liaison $C_\beta-H_\beta$ est supérieure à 1,147 Å, un BCP existe, et la réciproque tient. On peut conclure que la longueur manifeste de la liaison $C_\beta-H_\beta$ est due au métal qui interagit fortement avec l'atome H agostique, et ainsi qu'une liaison peut exister entre eux.

Cependant, un tel argument qualitatif ne tient plus si l'on observe maintenant les intervalles correspondants pour $M-H_\beta$. En effet, $\tilde{I}_\beta^{noBCP} = [1,893 ; 2,036]$ et $\tilde{I}_\beta^{BCP} = [1,828 ; 2,077]$, l'intersection entre eux étant large. Notre précédent raisonnement impliquerait que, dans le cas des atomes H agostiques les plus éloignés du métal, un BCP n'existerait pas et qu'il y aurait alors une présence d'interactions agostiques. Mais, un BCP est trouvé pour $Ti-H_\beta = 2,077$ Å dans $Ti_{IV}^{\beta\delta}$ tandis qu'aucun n'est localisé pour Mn_{II}^β où $Mn-H_\beta = 1,893$ Å. Ainsi, on constate qu'il n'est pas possible de prédire l'existence ou l'absence d'un BCP impliquant un H_β agostique en raisonnant seulement sur la distance au métal. Bien sûr, une analyse plus subtile pourrait être faite en déterminant \tilde{I}_x^{BCP} et \tilde{I}_x^{noBCP} pour chaque métal de transition; mais une telle procédure nécessiterait une base de complexes considérablement plus importante.

Concernant le type H_γ agostique, 80 % ont un BCP entre le métal et l'atome d'hydrogène. Les intervalles sont : $I_\gamma^{noBCP} = [1,120]$, $I_\gamma^{BCP} = [1,127 ; 1,135]$, $\tilde{I}_\gamma^{noBCP} = [2,134]$, $\tilde{I}_\gamma^{BCP} = [1,794 ; 2,086]$. Dans ce cas, il y a une tendance claire : il existe un BCP si et seulement si $C_\gamma-H_\gamma > 1,120$ Å et $M-H_\gamma < 2,134$ Å. Cependant, l'échantillon de H_γ est sans doute trop réduit pour faire de ce constat une règle.

Néanmoins, il est instructif de noter que le critère pour la non-existence d'un BCP obtenu à partir des cas H_β (c'est-à-dire : si $C_\beta-H_\beta < 1,147$ Å alors il n'y a pas de BCP) n'est pas valide pour H_γ , puisque toutes les valeurs $C_\gamma-H_\gamma$ pour lesquelles un BCP a été trouvé sont inférieures à ce seuil. Immédiatement, il devient clair qu'il est définitivement illusoire de trouver un critère géométrique simple qui permettrait de prédire s'il y a ou non un BCP et ce *indépendamment* du type d'agostique.

Concernant les atomes H_δ et $H_{\delta'}$ agostiques, 33 % des cas ont un BCP (44 % pour δ et 22 % pour δ'). Les intervalles d'intérêt sont : $I_\delta^{BCP} = [1,121 ; 1,132]$, $I_\delta^{noBCP} = [1,101 ; 1,131]$, $I_{\delta'}^{BCP} = [1,101 ; 1,128]$, $I_{\delta'}^{noBCP} = [1,100 ; 1,126]$. On précise que nous ne discuterons pas des intervalles \tilde{I} correspondants puisque, dans le cas de β et γ , ils ne nous ont pas fourni davantage d'information. On relève l'intersection de chaque intervalle avec les autres. La plus

remarquable caractéristique est que I_{δ}^{BCP} et I_{δ}^{noBCP} sont presque équivalents (la même conclusion s'appliquant aussi au cas δ' avec encore plus d'équivalence entre les deux intervalles). Cela implique qu'aucun critère fondé sur la valeur de la longueur de liaison $C_{\delta(\prime)}-H_{\delta(\prime)}$ ne peut prédire l'existence ou l'absence d'un BCP. Il n'y a pas de BCP entre V et H_{δ} dans $V_{III}^{\beta\delta'}$, où $C_{\delta}-H_{\delta}=1,131\text{\AA}$, tandis qu'il y en a un dans Co_{III}^{δ} où la longueur de liaison a la même valeur (1,132 Å).

Par ailleurs, quelque soit le type d'agostique secondaire considéré, aucun BCP n'a été localisé, même s'il n'apparaît pas possible de rationaliser géométriquement ce fait. Pour l'intérêt de la comparaison, l'agostique secondaire δ' dans $V_{III}^{\alpha\delta'}$ est caractérisé par $C_{\delta'}-H_{\delta'}=1,111\text{\AA}$. Mais, cet $H_{\delta'}$ n'est pas impliqué dans un BP avec le métal, tandis qu'il existe un BCP relatif à un H_{δ} dans $Fe_{III}^{\beta\delta'}$, même si la liaison C-H correspondante n'est que faiblement allongée par rapport aux liaisons C-H non agostiques : 1,101 Å. C'est pourquoi il n'apparaît pas nécessaire de modifier (en fait d'augmenter) le seuil géométrique choisi dans le but de supprimer ces atomes agostiques secondaires. En effet, de notre point de vue, une telle modification serait préjudiciable parce qu'elle ferait disparaître des cas d'agosticité qui traduisent l'existence d'une liaison agostique, comme dans $Fe_{III}^{\beta\delta'}$, ou une forte distorsion géométrique. Pour l'instant, $C_{\alpha}-H_{\alpha}=1,101\text{\AA}$ dans $Mn_{II}^{\alpha\delta'}$ avec un angle $MnC_{\alpha}H_{\alpha}$ égal à $97,7^{\circ}$ suggère ainsi une interaction non négligeable entre H_{α} et Mn . Nous précisons que le terme "agostique" employé par la suite fera référence à l'atome agostique principal (c'est-à-dire celui qui possède la plus forte élévation de la liaison C-H).

En conclusion, dans 40 % des cas d'atomes H agostiques, un BCP a été trouvé. Pour H_{α} agostique, seules des *interactions* (et non des liaisons) agostiques ont été identifiées. L'existence d'un BCP peut être clairement prédit sur la base des longueurs de liaison C-H seulement pour le cas H_{β} agostique. Pour tous les autres cas, aucun critère suffisamment robuste peut être obtenu, même en utilisant la distance au centre métallique. Par ailleurs, pour un groupement CH_2 ou CH_3 donné, portant un (ou plus) H agostique, le nombre maximal de BCP impliquant des atomes agostiques et le centre métallique est égal à 1. En définitive, il doit être précisé qu'il n'y a aucun exemple de liaison agostique sans H agostique. Ce résultat constitue, selon nous, un point de satisfaction quant à la cohérence de notre définition géométrique (et de la valeur seuil qu'elle implique) pour un atome d'hydrogène agostique.

VII.3.3. Une relation entre des paramètres géométriques et les propriétés locales de BCPs ?

L'objectif de cette section est de vérifier s'il existe une correspondance entre l'information donnée par des paramètres géométriques et celle issue de l'analyse QTAIM. Pour ce faire, toutes les caractéristiques des BCPs pour les liaisons M-H sont reportées en Tableau 1 (β) Tableau 2 (γ) et Tableau 3 (δ et δ').

Plus spécifiquement, trois distances ont été retenues impliquant un H_x agostique donné : C_x-H_x , $M-H_x$ et $\Delta_{C_x-H_x}$.

Dans le même temps, nous avons considéré six descripteurs QTAIM : $\%(MH_x)$, $\Delta\%_{MH_x}$, $\rho(\vec{r}_c)$, $L(\vec{r}_c)$, $\varepsilon(\vec{r}_c)$ et $K(\vec{r}_c)$.

M	d ⁿ	C _{β} -H _{β}	$\Delta_{C_{\beta}H_{\beta}}$	M-H _{β}	MC _{α} C _{β}	$\%(MH_{\beta})$	$\Delta\%_{MH_{\beta}}$	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	$\varepsilon(\vec{r}_c)$	$K(\vec{r}_c)$
$Ti_{IV}^{\beta\delta'}$	0	1,147	0,052	2,077	88,4	56,0	1,0	0,0399	0,1407	3,258	0,0014
$V_{III}^{\beta\delta}$	2	1,149	0,055	1,918	84,6	57,4	1,1	0,0470	0,2017	0,487	0,0031
V_{II}^{β}	3	1,144	0,050	2,031	86,6	-	-	-	-	-	-
$Cr_{II}^{\beta\delta}$	4	1,139	0,044	2,036	87,1	-	-	-	-	-	-
$Cr_{II}^{\alpha\beta\delta}$	4	1,159	0,062	1,828	81,8	69,2	0,1	0,0882	0,1306	1,283	0,0113
Mn_{II}^{β}	5	1,147	0,054	1,893	83,6	-	-	-	-	-	-
$Fe_{III}^{\beta\delta'}$	5	1,173	0,079	1,794	79,9	58,1	5,9	0,0623	0,2449	21,820	0,0077
$Co_{III}^{\beta\delta'}$	6	1,169	0,076	1,756	80,8	65,9	3,2	0,1218	0,1332	0,412	0,0196
$Ni_{IV}^{\beta\delta'}$	6	1,170	0,075	1,770	80,9	62,9	1,4	0,1117	0,1385	0,216	0,0192

Tableau 1 : Paramètres géométriques et descripteurs locaux QTAIM pour les 9 complexes β -agostiques ; toutes les distances sont en Å et les angles en degrés.

Chapitre VII : Caractérisation de l'agosticité par des calculs AIM

M	d ⁿ	C _γ H _γ	Δ _{C_γH_γ}	M-H _γ	C _α C _β C _γ	%(MH _γ)	Δ% _{MH_γ}	ρ(\vec{r}_c)	∇ ² ρ(\vec{r}_c)	ε(\vec{r}_c)	K(\vec{r}_c)
Ti ^{γδ'} _{IV}	0	1,128	0,034	2,086	119,8	62,8	2,9	0,1033	0,0992	0,745	0,0056
V ^{γδ'} _{III}	2	1,120	0,026	2,134	110,2	-	-	-	-	-	-
Mn ^{γδ'} _{II}	5	1,127	0,031	1,928	108,3	67,4	2,8	0,0407	0,0871	1,265	0,0060
Fe ^γ _{II}	6	1,135	0,044	1,794	107,3	63,5	3,0	0,0777	0,1029	0,762	0,0153
Co ^γ _{III}	6	1,130	0,045	1,824	110,9	64,6	1,5	0,0869	0,1037	0,2901	0,0150

Tableau 2 : Paramètres géométriques et descripteurs locaux QTAIM pour les 5 complexes γ-agostiques ; toutes les distances sont en Å et les angles en degrés.

M	d ⁿ	C _{δ(C)} -H _{δ(C)}	Δ _{C_{δ(C)}H_{δ(C)}}	M-H _{δ(C)}	C _{1(C)} NC _{2(C)}	%(MH _{δ(C)})	Δ% _{MH_{δ(C)}}	ρ(\vec{r}_c)	∇ ² ρ(\vec{r}_c)	ε(\vec{r}_c)	K(\vec{r}_c)
Ti ^{βδ'} _{IV}	0	1,128	0,033	2,153	131,9	55,9	2,1	0,0304	0,1139	0,580	-0,0010
Ti ^{γδ'} _{IV}	0	1,101	0,008	2,773	129,8	-	-	-	-	-	-
Ti ^{αδ} _{II}	2	1,122	0,029	2,153	131,9	55,8	1,4	0,0303	0,1197	0,741	-0,0015
V ^{αδ'} _{III}	2	1,126	0,031	2,011	126,6	-	-	-	-	-	-
V ^{βδ} _{III}	2	1,131	0,036	1,986	127,1	-	-	-	-	-	-
V ^{γδ'} _{III}	2	1,110	0,018	2,421	123,6	-	-	-	-	-	-
Cr ^{αδ} _{II}	4	1,114	0,021	2,107	126,8	-	-	-	-	-	-
Cr ^{βδ} _{II}	4	1,121	0,028	2,039	125,4	57,5	0,1	0,0299	0,1198	2,242	0,0016
Cr ^{αβδ} _{II}	4	1,118	0,025	2,012	124,6	-	-	-	-	-	-
Mn ^{αδ'} _{II}	5	1,120	0,027	1,976	126,9	-	-	-	-	-	-
Mn ^{αδ} _{II}	5	1,121	0,027	1,969	127,5	-	-	-	-	-	-
Mn ^{γδ'} _{II}	5	1,100	0,008	2,833	120,4	-	-	-	-	-	-
Fe ^{αδ} _{III}	5	1,101	0,009	2,642	121,2	-	-	-	-	-	-
Fe ^{βδ'} _{III}	5	1,101	0,009	2,556	122,4	60,0	0,6	0,0127	0,0355	0,927	0,0000
Fe ^δ _{III}	5	1,130	0,036	1,857	128,1	62,8	3,9	0,0992	0,1369	2,165	0,0133
Co ^{βδ'} _{III}	6	1,101	0,009	2,548	121,5	-	-	-	-	-	-
Co ^δ _{III}	6	1,132	0,038	1,800	127,9	62,5	4,8	0,1072	0,1437	1,759	0,0161
Ni ^{βδ'} _{IV}	6	1,112	0,020	2,253	124,8	-	-	-	-	-	-

Tableau 3 : Paramètres géométriques et descripteurs locaux QTAIM pour les 18 complexes δ-agostiques ; toutes les distances sont en Å et les angles en degrés ; seulement les H_δ agostiques les plus allongés sont considérés.

La première étape consiste à chercher si toutes ces quantités sont indépendantes. La Figure 2 montre les variations de $\Delta_{C_xH_x}$ et M-H_x par rapport à C_x-H_x. Immédiatement, il apparaît qu'il n'y a pas de corrélation linéaire entre ces deux dernières distances. Ces graphiques mettent aussi en évidence la particularité du type H_β agostique : en effet, toutes les longueurs de liaison C_β-H_β données sont supérieures à 1,139 Å, tandis que toutes les autres longueurs C_x-H_x (pour x = α, γ et δ^(*)) sont plus courtes que cette valeur. Cependant, une telle dichotomie ne tient pas pour M-H_x. En effet, les intervalles sont les suivants : [1,952 ; 2,509] pour α, [1,756 ; 2,077] pour β, [1,794 ; 2,134] pour γ et [1,800 ; 2,773] pour δ et δ'. Il y a d'importants domaines d'intersection entre eux, et donc il n'y a pas de valeur spécifique M-H_x pour un type d'agostique donné.

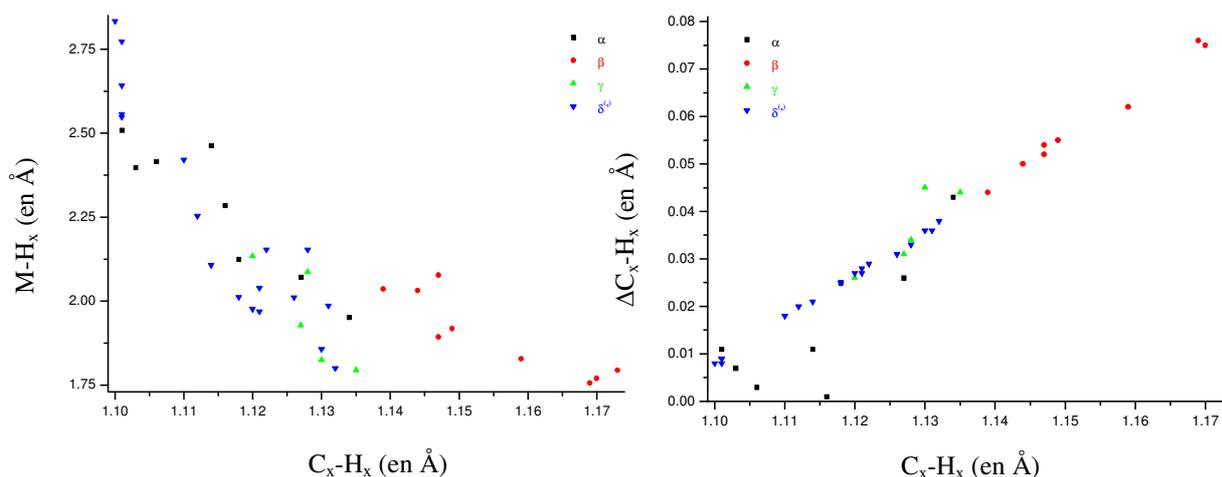


Figure 2 : Variations de M-H_x (x=α,β,γ,δ^(*)) (gauche) et de $\Delta_{C_xH_x}$ (x=α,β,γ,δ^(*)) (droite) par rapport à C_x-H_x pour tous les complexes. Seules les distances C-H agostiques les plus longues pour chaque type de complexes sont considérées.

En revanche, il existe une forte corrélation entre $\Delta_{C_xH_x}$ et C_x-H_x. Mais, quelques points sortent de cette tendance ; ils correspondent aux cas $\hat{\alpha}$: en effet, pour ce type secondaire, il n'y a pas de H *non-agostique* sur l'atome C_α, ce qui implique que l'élongation $\Delta_{C_xH_x}$ est nécessairement plus petite. Une telle situation ne peut pas être rencontrée pour les autres types d'agostiques, parce que, même pour $\hat{\delta}$, il y a toujours un H non-agostique sur le même atome de carbone.

Par conséquent, $\Delta_{C_xH_x}$ est défini de manière non ambiguë pour β , γ et $\delta^{(i)}$. Comme cette section est consacrée aux relations entre paramètres géométriques et BCPs, et qu'il n'y a pas de BCP pour α , il est raisonnable d'exclure les agostiques H_α de cette étude particulière. Dans ces conditions, une droite peut être tracée (Figure 3) et on obtient :

$$\Delta_{C_x-H_x} = -1,0545 + 0,9656 * (C_x - H_x). \quad (7.1)$$

Le coefficient de régression linéaire R^2 est égal à 0,992, ce qui prouve un haut degré de corrélation. Il est important d'insister sur le fait que cette relation est valide quelque soit le type d'agostique considéré. Il semble donc que l'élongation relative dépend directement de la longueur de liaison maximale, selon une loi qui est indépendante de la distance à l'atome de métal, de la nature du métal et de l'atome de carbone qu'elle implique.

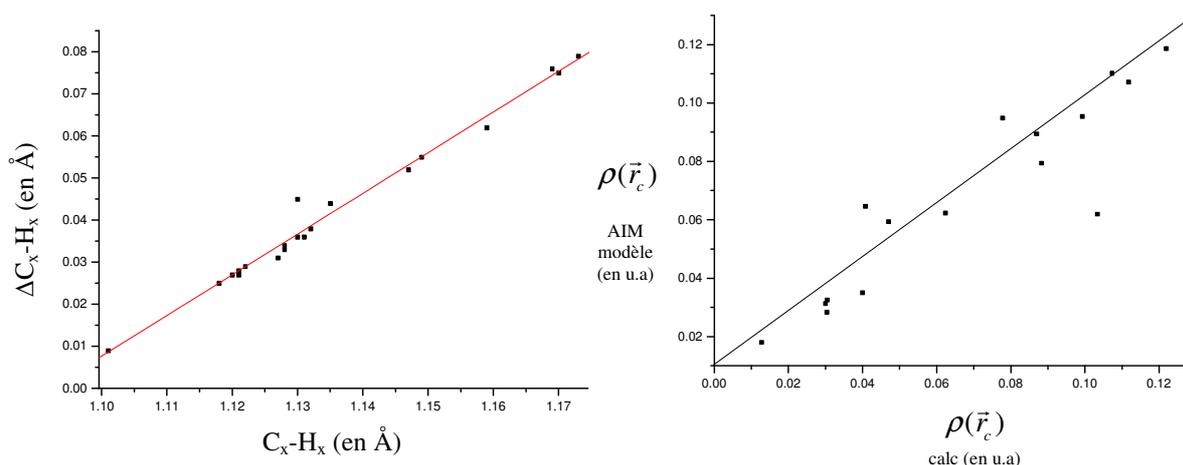


Figure 3 : Variations de $\Delta_{C_xH_x}$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(i)}$) par rapport à C_x-H_x et régression linéaire correspondante en rouge pour tous les complexes (gauche) (seules les distances C-H agostiques les plus longues pour chaque type de complexes sont considérées) ; et vue de la meilleure régression linéaire avec des descripteurs QTAIM locaux pour $\rho(\vec{r}_c)$ (droite).

En conclusion, seules deux quantités géométriques sont indépendantes. Ainsi, nous retiendrons par la suite seulement C_x-H_x et $M-H_x$.

La même étude peut maintenant être menée pour les 6 descripteurs QTAIM avec l'objectif de vérifier que chaque descripteur est bien indépendant des cinq autres. Ainsi, on recherche si l'un d'entre eux peut être écrit comme une combinaison (multilinéaire) des cinq autres,

obtenant ainsi six relations différentes. La meilleure d'entre-elles (c'est-à-dire avec le plus haut coefficient R^2) est représentée en Figure 3 et correspond à l'équation suivante :

$$\rho(\bar{r}_c) = -0,0566 + 0,0011\%(MH_x) + 0,0045\Delta\%_{MH_x} - 0,1876L(\bar{r}_c) - 0,0020\varepsilon(\bar{r}_c) + 3,2017K(\bar{r}_c). \quad (7.2)$$

Le coefficient de régression linéaire est égal à 0,844. Cette valeur indique qu'il n'y a pas de réelle corrélation entre les descripteurs QTAIM considérées. Donc, nous pouvons les considérer indépendants les uns des autres. Cela indique que chacun des six descripteurs peut être corrélé aux deux paramètres géométriques retenus (C_x-H_x et $M-H_x$). C'est-à-dire, nous pouvons maintenant nous intéresser à la recherche de possibles régressions monolinéaires entre ces six quantités QTAIM et chacun des paramètres géométriques indépendants.

Les premiers exemples de cette procédure sont notés en Figure 4 et Figure 5. Il est obtenu que $\%(MH_x)$ se trouve toujours dans l'intervalle $[55 ; 63]$ et $\Delta\%_{C_x-H_x}$ dans l'intervalle $[0 ; 6]$. Ce dernier implique que le BCP reste toujours plutôt proche de la ligne M-H. De la corrélation des deux séries de données, il suit aussi que le BCP est toujours plus proche de l'atome agostique que de l'atome du métal, sans aucune exception. Néanmoins, ces quantités ne peuvent pas discriminer le type d'agostique : les intervalles de variation pour chaque type ne sont pas séparés les uns des autres. Par ailleurs, aucune corrélation significative n'a pu être obtenue avec les paramètres géométriques. Aucune tendance n'est même possible puisqu'aucun comportement monotone n'a pu être identifié.

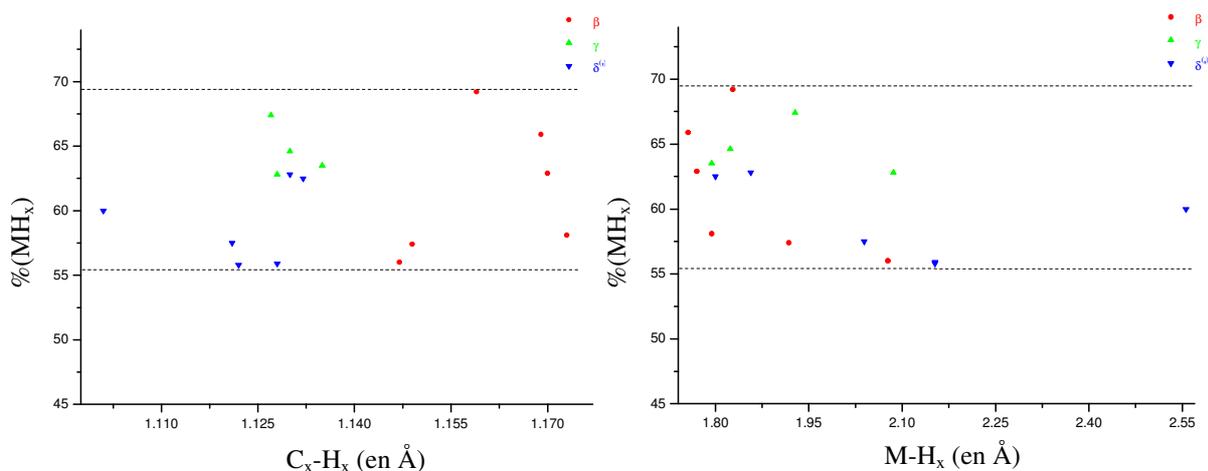


Figure 4 : Variations de $\%(MH_x)$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(s)}$) par rapport à C_x-H_x (gauche) et à $M-H_x$ (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

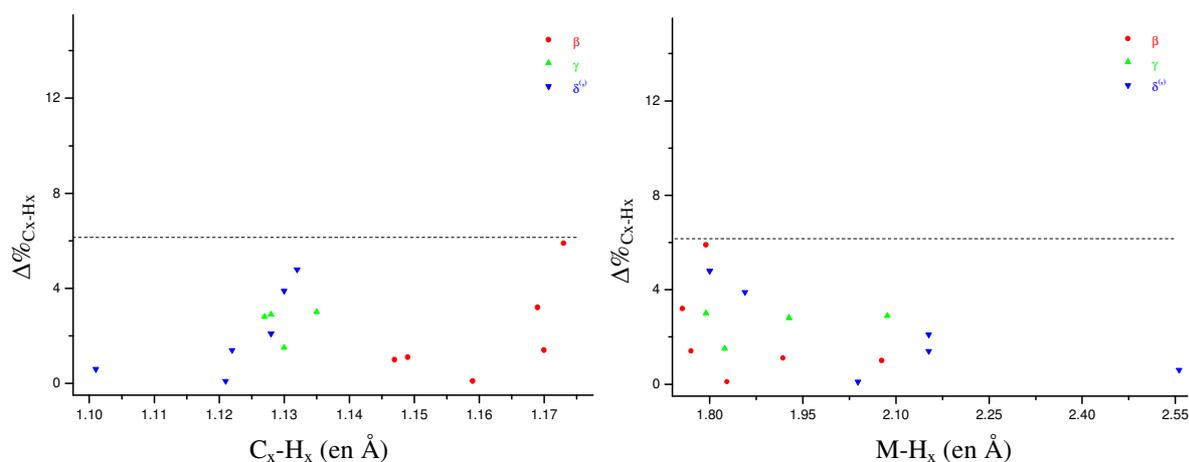


Figure 5 : Variations de $\Delta\%_{C_x-H_x}$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(s)}$) par rapport à C_x-H_x (gauche) et à $M-H_x$ (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

La Figure 6 traite des densités électroniques aux BCPs. En effet, il a été montré que leurs valeurs mesurent les forces des liaisons correspondantes.²⁹ En référence 8, Popelier a proposé le domaine $[0,04 ; 0,05]$ pour les liaisons métal-H agostiques et montré que l'intervalle des densités électroniques aux BCPs pour des liaisons hydrogènes est alors différent : $[0,002 ; 0,035]$.³⁰ Dans les deux cas, ils sont inférieurs aux densités typiques des liaisons covalentes (environ 0,25 pour une liaison C-C ou C-H).

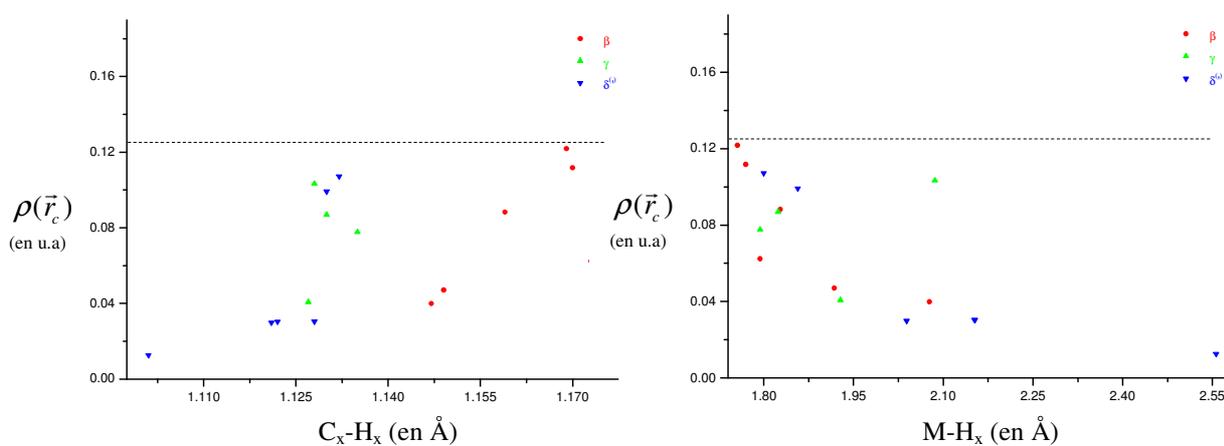


Figure 6 : Variations de $\rho(\vec{r}_c)$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(s)}$) par rapport à C_x-H_x (gauche) et à $M-H_x$ (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

Dans notre étude, l'intervalle restreint proposé par Popelier a été étendu vers des valeurs plus faibles et plus élevées, puisque nous avons obtenu que $\rho(\vec{r}_C) \in [0,01 ; 0,13]$. L'intersection avec l'intervalle des liaisons hydrogènes est donc non évitée, mais demeure tenue ($[0,01 ; 0,035]$). Par ailleurs, la densité peut être du même ordre de magnitude (la moitié) que celles de quelques liaisons covalentes : pour l'instant, 0,12 pour la liaison $Co-H_\beta$ dans $Co_{III}^{\beta\delta'}$. Mais, une telle observation ne peut pas être généralisable, puisque, pour l'instant, la densité au BCP pour $Ti-H_\beta$ dans $Ti_{IV}^{\beta\delta'}$ est égale à 0,04, ce qui est cohérent avec la valeur que Popelier et Logothetis ont proposé pour leur complexe au titane étudié. Une telle remarque suggérerait que plus le nombre d'électrons d est important dans le métal, plus la densité au BCP est haute. Mais, l'exemple du BCP pour $Fe-H_\delta$ dans $Fe_{III}^{\beta\delta'}$ (d^5) vient infirmer une telle suggestion, puisque la densité relative est égale à 0,013. Un autre fait montre qu'une tendance générale ne peut pas être obtenue : pour δ et δ' , il existe autant de cas de BCPs pour lesquels la densité s'étend au-dessous ou au-dessus de l'intervalle proposé en référence 8. Comme il est possible de le voir sur les graphiques, pour chaque type d'agostique, l'intervalle est large, et ainsi aucune rationalisation utilisant la nature du métal ou le type d'agostique n'est possible.

La même conclusion tient aussi pour $L(\vec{r}_C)$, comme le prouve la Figure 7 : aucune corrélation n'est trouvée entre cette quantité QTAIM et nos deux paramètres géométriques. Rappelons que $L(\vec{r}_C)$ traduit l'accumulation (ou la disparition) locale moyenne de la densité de charge au BCP. Une valeur négative de $L(\vec{r}_C)$ indique une perte locale de densité de charge (cas des liaisons ioniques, des liaisons hydrogènes ou encore de type Van der Waals), tandis qu'une valeur positive de $L(\vec{r}_C)$ indique une accumulation (cas des liaisons covalentes). Toutes nos valeurs sont négatives. Cela confirme un caractère ionique de la liaison agostique. Popelier et Logothetis ont proposé l'intervalle suivant pour $L(\vec{r}_C)$: $[-0,25 ; -0,15]$. Notre base de complexes nous a permis d'étendre cet intervalle vers des valeurs plus faibles (en valeur absolue) : $[-0,25 ; -0,03]$. De plus, la distribution des valeurs est moins aléatoire que dans le cas de la densité : en effet, toutes les valeurs de Laplacien pour les cas γ , δ et δ' sont inférieures à 0,144, tandis que toutes les valeurs pour le cas β sont supérieures à 0,130. Ce n'est pas une divergence nette mais, une fois de plus, le cas β se démarque des autres cas par une perte de charge plus forte au niveau des BCPs agostiques.

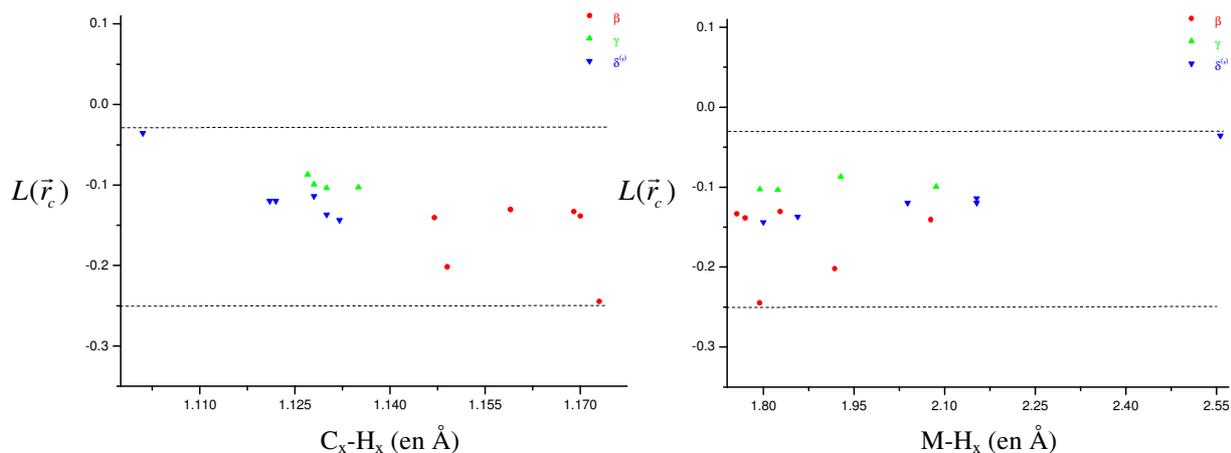


Figure 7 : Variations de $L(\vec{r}_c)$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(s)}$) par rapport à C_x-H_x (gauche) et à $M-H_x$ (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

En référence 8, il a été avancé que l'intervalle $L(\vec{r}_c)$ des liaisons hydrogènes³⁰, $[-0,14 ; -0,024]$, n'a pas d'intersection avec l'intervalle $L(\vec{r}_c)$ des liaisons agostiques. Au contraire, nous avons trouvé que cet intervalle $[-0,14 ; -0,024]$ est presque en totalité inclus dans celui des liaisons agostiques ($[-0,25 ; -0,03]$). De tels constats appellent une question de plus : les intervalles proposés pour les liaisons hydrogènes peuvent-ils être étendus en direction des intervalles des liaisons agostiques, c'est-à-dire vers des valeurs de densité et de laplacien plus hautes aux BCPs ?

Pour répondre à cette question, deux systèmes dimériques (I et II), représentés en Figure 8, ont été étudiés au même niveau de théorie. Les densités obtenues sont : 0,053 (composé I) et 0,062 (II), et les valeurs $L(\vec{r}_c)$: -0,146 (I) et -0,157 (II). Ces valeurs sont typiques des liaisons agostiques.

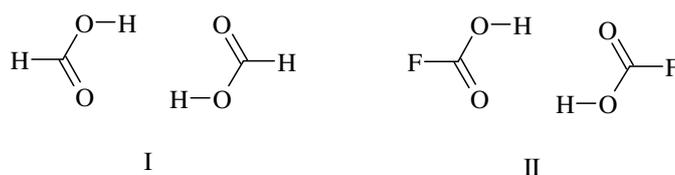


Figure 8 : Les deux systèmes étudiés comportant des liaisons hydrogènes.

La Figure 9 traite de l'ellipticité au BCP ($\mathcal{E}(\vec{r}_c)$) : sa valeur est toujours plutôt importante, même si le cas "pathologique" $Fe_{III}^{\beta\delta'}$ est exclu. Comme il a été suggéré en référence 8, cela est probablement lié à la possible instabilité structurale des complexes. Un cas intéressant est constitué par les liaisons agostiques M-H $_{\beta}$, parce qu'une BHE sur ces complexes générerait du propène. Le fait que la valeur moyenne de l'ellipticité pour ce groupe est conséquente (1,13 quand $Fe_{III}^{\beta\delta'}$ est exclu) pourrait être un indice pour une barrière d'activation BHE faible.

Enfin, comme il peut être vu sur les graphiques, la distribution des valeurs forme un nuage diffus, donc l'ellipticité ne peut pas être retenue comme un critère pour l'agosticité et ne peut pas être utilisée pour des corrélations avec des paramètres géométriques.

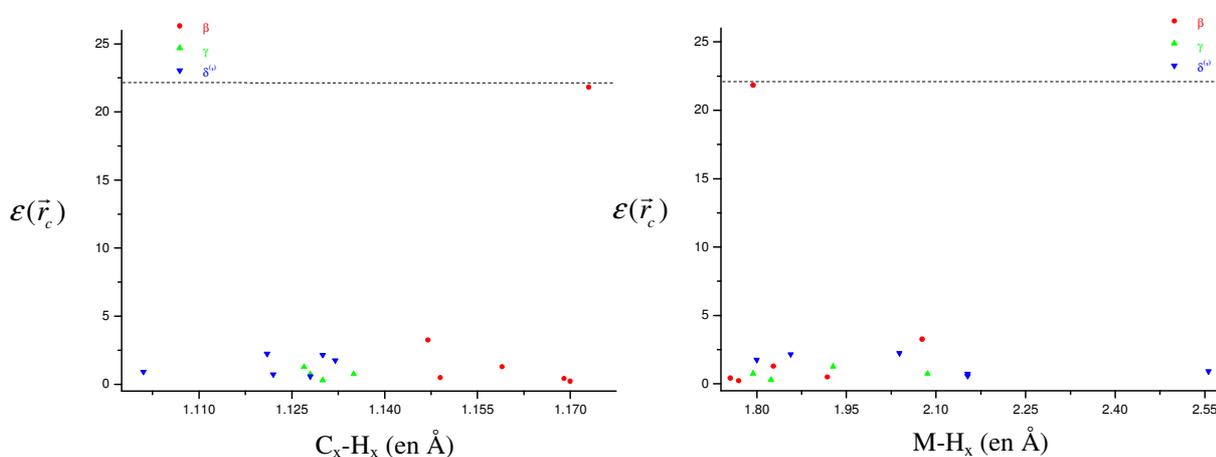


Figure 9 : Variations de $\mathcal{E}(\vec{r}_c)$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(\prime)}$) par rapport à C_x-H_x (gauche) et à $M-H_x$ (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

La Figure 10 concerne maintenant la densité d'énergie cinétique ($K(\vec{r}_c)$). Cette quantité n'a pas été rapportée en référence 8. L'intervalle des variations est $[-0,002 ; 0,020]$. Pour les composés I et II (Figure 8), nous avons trouvé respectivement 0,0026 et 0,0070, donc $K(\vec{r}_c)$ ne peut pas être un facteur discriminant entre les liaisons agostiques et les liaisons hydrogènes. Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues pour des liaisons covalentes comme C-C et C-H : 0,20 et plus. En conclusion, il existe une grande différence (un ou deux ordres de magnitude) entre liaisons covalentes d'un côté et liaisons hydrogènes et agostiques de l'autre, ces dernières semblant caractérisées par des valeurs faibles de la densité

de l'énergie cinétique aux BCPs impliqués. Ainsi, il apparaît que cette quantité est peut-être la plus intéressante pour la topologie des liaisons chimiques.

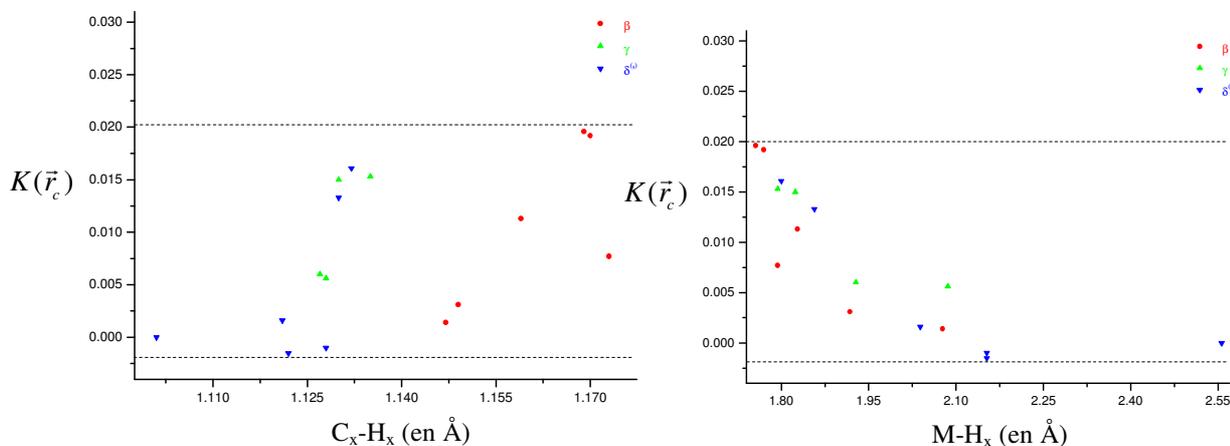


Figure 10 : Variations de $K(\vec{r}_c)$ ($x=\beta,\gamma,\delta^{(\omega)}$) par rapport à C_x-H_x (gauche) et à $M-H_x$ (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

En définitive, comme aucune régression monolinéaire n'est convaincante, la possibilité d'une régression multilinéaire a été explorée (en considérant la totalité de la base des 23 complexes et de tous les types d'agostiques), obtenant (cf Figure 11) :

$$C_x-H_x = 1,1465 - 0,0007 \% (MH_x) + 0,0018\Delta\%_{MH_x} - 0,0522\rho(\vec{r}_c) - 0,14529L(\vec{r}_c) - 0,0004\varepsilon(\vec{r}_c) + 1,7130K(\vec{r}_c) \quad (7.3)$$

$$M-H_x = 2,8618 - 0,0119\% (MH_x) + 0,0884\Delta\%_{MH_x} + 1,5119\rho(\vec{r}_c) + 0,3063L(\vec{r}_c) + 0,0096\varepsilon(\vec{r}_c) + 7,0871K(\vec{r}_c) . \quad (7.4)$$

Les coefficients de régression linéaire R^2 sont respectivement égaux à 0,576 et 0,482. Il apparaît donc qu'il n'existe pas de relations linéaires entre des quantités QTAIM (aux BCPs) et les principales distances géométriques.

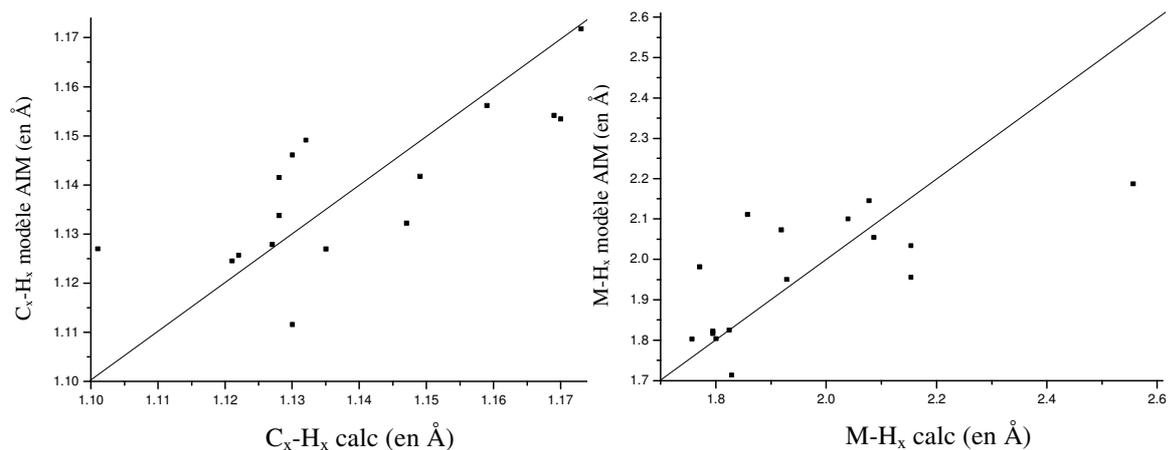


Figure 11 : Vues des régressions multilinéaires réalisées à partir des seuls descripteurs QTAIM locaux pour C_x-H_x (gauche) et $M-H_x$ (droite).

Face à cet "écueil", une autre stratégie a été explorée, qui peut être appliquée pour des liaisons agostiques et des interactions agostiques. Elle consiste à exploiter les BCPs des liaisons C-H.

Pour Q une quantité QTAIM donnée, on définit la déviation ΔQ suivante :

$\Delta Q = Q(\text{BCP pour } C-H_{\text{Ago}}) - Q(\text{BCP pour } C-H_{\text{nonAgo}})$, où *nonAgo* fait référence à la plus courte distance de liaison C-H. Six nouveaux descripteurs sont définis : $\Delta\%(CH_x)$, $\Delta\Delta\%_{CH_x}$, $\Delta\rho$, $\Delta\nabla^2\rho$, $\Delta\varepsilon$ et ΔK . Ces valeurs ΔQ ne sont plus locales puisque chacune exprime une différence entre deux valeurs obtenues à deux BCPs différents. L'idée sous-jacente est que les différences topologiques entre les liaisons C-H agostiques et non-agostiques peuvent conduire aux différences géométriques. La Figure 12 présente la régression multilinéaire obtenue pour $\Delta_{C_x-H_x}$. Le modèle correspondant (incluant tous les agostiques β , γ , δ et δ' , qu'il y ait ou non un BCP avec le métal) est donné par l'équation suivante :

$$\Delta_{C_x-H_x} = 0,0097 - 0,0039\Delta\%(CH_x) - 0,0682\Delta\Delta\%_{CH_x} - 0,4038\Delta\rho - 0,0170\Delta L - 0,0204\Delta\varepsilon - 0,2187\Delta K. \quad (7.5)$$

La valeur du coefficient de régression linéaire ($R^2 = 0,748$) montre que cette autre stratégie d'approche pour caractériser la liaison agostique, fondée sur des valeurs relatives (et non absolues comme précédemment), n'est pas concluante.

En conclusion, l'élongation relative C-H a été corrélée avec succès à la longueur maximale de la liaison C-H, mais aucune autre corrélation de ce type n'a pu être établie entre des quantités QTAIM, ou entre des paramètres géométriques et des quantités QTAIM, en utilisant des valeurs absolues ou relatives.

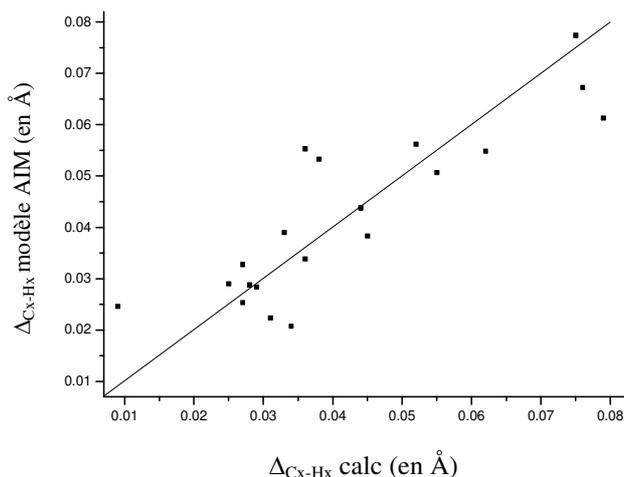


Figure 12 : Vue de la régression multilinéaire obtenue à partir des seules quantités QTAIM ΔQ (voir texte pour les détails) pour $\Delta_{C_x-H_x}$.

Par ailleurs, le statut particulier des atomes d'hydrogène β agostiques a été mis en exergue. De plus, nous avons montré qu'il n'est pas possible de différencier des liaisons hydrogènes et des liaisons agostiques, en utilisant seulement des descripteurs QTAIM locaux, les intervalles proposés en référence 8 ayant été considérablement étendus pour les deux types de liaisons. Enfin, la faiblesse particulière des valeurs de densité d'énergie cinétique aux BCPs, pour des liaisons hydrogènes ou agostiques par rapport à des liaisons covalentes, a été soulignée.

VII.3.4. Les BCPs métal-méthyl agostiques

La quantité de BCPs métal-hydrogène trouvée précédemment, en présence d'un H agostique, n'est pas élevée. Dans cette section, nous exposons un élément d'explication à cela. Dans quelques cas où il n'y a pas de BCP entre le métal et l'hydrogène agostique, un BCP entre le métal et le carbone qui porte cet hydrogène a été identifié. Cela est corroboré par deux exemples de liaisons agostiques ($Cr-C_\delta$ dans $Cr_{II}^{\alpha\delta}$ et $V-C_\delta$ dans $V_{III}^{\beta\delta}$) représentés sous la forme de graphiques, dits graphiques moléculaires, en Figure 13. Un tel cas a aussi été rencontré pour les complexes suivants : $Mn-C_\delta$ dans $Mn_{II}^{\alpha\delta}$, $Mn-C_\delta$ dans $Mn_{II}^{\alpha\delta}$ et $V-C_\gamma$ dans $V_{III}^{\gamma\delta}$. Les BPs correspondants sont parfois particulièrement non rectilignes (spécialement pour $V-C_\gamma$ dans $V_{III}^{\gamma\delta}$).

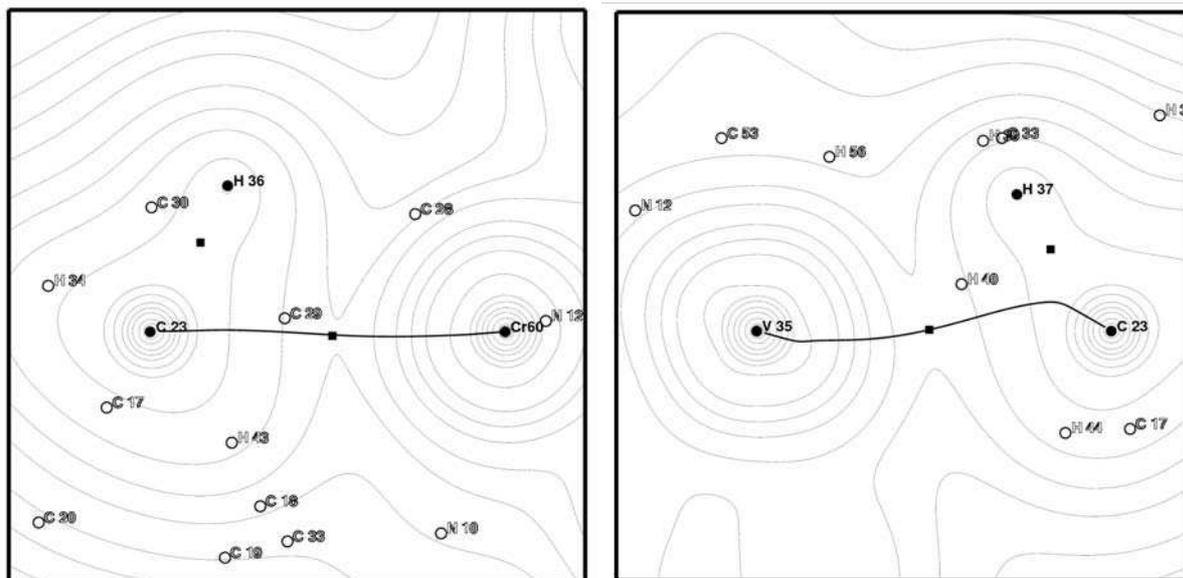


Figure 13 : Graphiques moléculaires pour $Cr_{II}^{\alpha\delta}$ (gauche) et $V_{III}^{\beta\delta}$ (droite). Le BCP entre le métal et l'atome C_{δ} est noté par un carré noir et le BP est représenté par une ligne épaisse noire et continue. Il y a aussi un BCP entre C et H (carré noir). Les noyaux qui se trouvent dans le plan de la projection sont représentés par des cercles noirs pleins, ceux qui sortent de ce plan sont représentés par des cercles noirs vides ; dans les deux cas, tous les points qui sont à une distance du plan inférieure à 0,3 bohr ont été considérés comme appartenant au plan.

Plus intéressant, les principales propriétés QTAIM locales trouvées à ces BCPs sont proches de celles obtenues aux BCPs des liaisons métal-hydrogène : pour l'instant, les densités pour $Cr-C_{\delta}$ dans $Cr_{II}^{\alpha\delta}$ et $V-C_{\delta}$ dans $V_{III}^{\beta\delta}$ sont respectivement égales à 0,053 et 0,041, tandis que les valeurs $L(\vec{r}_C)$ sont -0,022 et -0,148. Plus généralement, pour tous les BCPs métal-carbone reportés dans cette section, les valeurs de densités et de $L(\vec{r}_C)$ s'étendent dans les intervalles définis en section VII.3.3. La principale caractéristique qui les distingue des BCPs métal-hydrogène est que leur position est particulièrement éloignée de la ligne métal-hydrogène (leur valeur $\Delta\%_{MH_x}$ est supérieure à 5,9).

Ainsi, une autre catégorie apparaît : des *interactions* agostiques (puisque'il n'y a pas de BCP entre le métal et l'hydrogène agostique) avec un BCP entre le métal et le carbone. Il existe aussi des interactions agostiques sans BCP : une telle situation est caractéristique des cas α agostiques.³¹ Comme il peut exister un BCP entre le métal et l'hydrogène ou entre le métal et le carbone, nous sommes tentés d'introduire ces deux cas dans un seul et même groupe : celui des *liaisons agostiques métal-méthyl*. Il doit être ajouté qu'aucune situation n'a été trouvée pour laquelle il existe *simultanément* un BCP entre le métal et l'hydrogène et un BCP entre le

métal et le carbone correspondant. Il doit aussi être précisé que nous n'avons pas observé de cas où un BCP *agostique* existe entre le métal et le carbone sans hydrogène agostique.³² (Rappelons aussi qu'il n'y a pas de BCP entre un hydrogène et un métal sans atome H agostique).

Ces définitions établies, une topologie complète de l'agosticité peut être obtenue, qui est représentée en Figure 14.

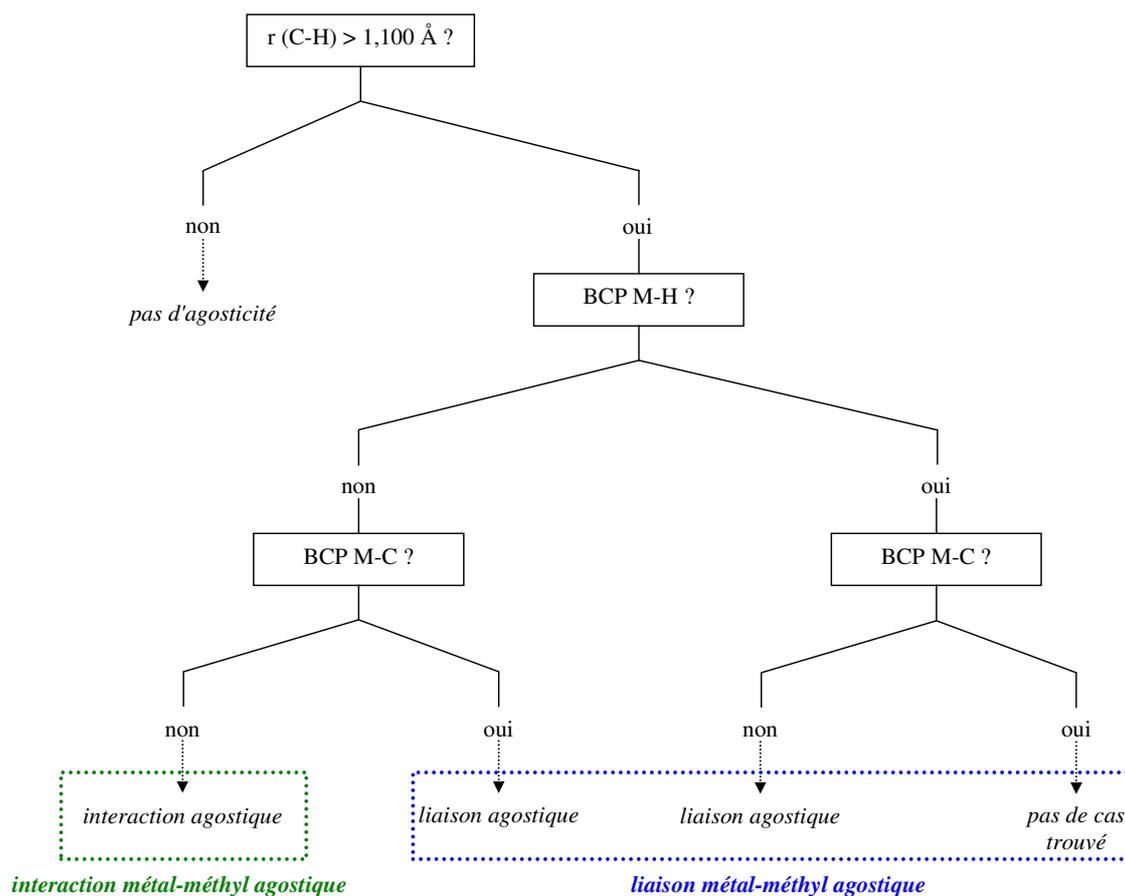


Figure 14 : Schéma qui décrit notre proposition de classification des agosticités possibles.

Finalement, il est intéressant de remarquer que *pour des cas H_β agostiques, seulement le cas M-H peut exister*. Pour γ , δ et δ' les deux modalités de liaisons agostiques métal-méthyl peuvent se produire. Cette dernière catégorie permet de rassembler un nombre plus important de complexes que ceux appartenant à la sous-classe des liaisons M-H agostiques. Pour l'instant, 100 % des H_γ agostiques ont une liaison métal-méthyl ; ce pourcentage égale 66 % pour les cas H_δ et $H_{\delta'}$ agostiques ; en d'autres termes, une majorité est obtenue (58 %) quand on considère tous les types d'agostiques.

VII.4. Conclusions

Par cette étude, nous avons étendu le travail de Popelier et Logothetis⁸ sur la caractérisation de l'agosticité par des calculs QTAIM, en élargissant le choix des métaux, incluant les métaux de transition tardifs, et des types multiples d'agosticités possibles. Nous avons trouvé qu'aucun critère simple ne peut être proposé pour prédire l'existence ou l'absence de BCPs, ou pour différencier, de manière non équivoque, les types d'agostiques.

Par ailleurs, les critères locaux proposés en référence 8 ont été élargis. Ils ont révélé leur inefficacité à pouvoir créer un pont entre des quantités géométriques et topologiques. Cependant, une nouvelle classification a été élaborée, faisant émerger le concept de liaisons métal-méthyl agostiques.

Néanmoins, les quantités locales étudiées dans ce chapitre constituent seulement un aspect d'une analyse QTAIM complète. Récemment, des travaux réalisés à l'ENSCP par Vincent Tognetti *et al.*[§] ont permis de désigner de nouveaux descripteurs QTAIM qui pourraient être utiles à une meilleure description de l'agosticité et à la résolution des problèmes qu'elle soulève. De plus, comme il est établi en référence 8, des propriétés intégrées sont probablement plus adaptées pour la description d'un tel problème chimique. Popelier et Logothetis ont notamment montré le rôle de la population électronique et de la stabilisation de l'énergie atomique. Ces deux caractéristiques pourraient permettre de différencier liaisons hydrogènes et liaisons agostiques.

Enfin, l'influence du protocole computationnel (qui inclut le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation) doit aussi être considérée.³³

[§] Vincent Tognetti, Laurent Joubert et Carlo Adamo, *article en préparation*.

Références bibliographiques

- ¹ Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- ² Vogt, D. in *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, Vol 1; B. Cornils and W.A. Hermann, Eds.; Wiley: Weinheim, **1996**; pp 245-.258.
- ³ Pantazis, D. A.; McGrady, J. E.; Besora, M.; Maseras, F.; Etienne, M. *Organometallics* **2008**, 27, 1128.
- ⁴ (a) Haaland, A.; Scherer, W.; Ruud, K.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Swang, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3762.
(b) Scherer, W.; Sirsch, P.; Shorokhov, D.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Gullo, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057.
- ⁵ Eisenstein, O; Jean, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1177.
- ⁶ (a) Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1782.
(b) Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bonding* (Berlin) **2004**, 113, 1.
- ⁷ (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1990**.
(b) Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules An Introduction*; Pearson Education: Harlow, **2000**.
- ⁸ Popelier, P. L. A; Logothetis, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 101.
- ⁹ (a) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1745.
(b) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
(c) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- ¹⁰ Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1391.

¹¹ Reardon, D.; Conan, F.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318.

¹² Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 395.

¹³ Reardon, D.; Aharonian, G.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 786.

¹⁴ Huang, Y.; Chen, J.; Chi, L.; Wei, C.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, A.; Zhang, L. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 1486.

¹⁵ Blackmore, I. J.; Gibson, V. C.; Hitchcock, P. B.; Rees, C. W.; Williams, D. J.; White, A. J. *P. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6012.

¹⁶ Ma, Z.; Sun, W.-H.; Li, Z.-L.; Shao, C.-X.; Hu, Y.-L.; Li, X.-H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 994.

¹⁷ Raucoules, R.; de Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 3368.

¹⁸ (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, New York, **1989**.

(b) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH, 2000.

¹⁹ Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

²⁰ Bühl, M.; Kabrede, H. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1282.

²¹ (a) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.

(b) Bauschlicher Jr., C. W.; Langhoff, S. R.; Barnes, L. A. *ibid.* **1989**, *91*, 2399.

²² Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

²³ (a) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479.

(b) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13019.

²⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

²⁵ (a) MORPHY98, a topological analysis program written by Popelier, P. L. A. with a contribution from Bone, R. G. A. (UMIST, Engl., EU).

(b) Popelier, P. L. A. *Comp. Phys. Comm.* **1996**, *93*, 212.

²⁶ Presselt, M.; Schnedermann, C.; Schmitt, M.; Popp, J. *J. Phys. Chem. A*, ASAP article.

²⁷ Il peut être noté que cette densité d'énergie cinétique est extraite du déterminant Kohn-Sham, ce qui implique qu'elle n'est pas exacte puisqu'il manque la contribution de l'énergie cinétique de corrélation. Cependant, comme cette contribution est généralement négligeable par rapport à la première, la densité d'énergie cinétique que l'on utilise peut être considérée comme relativement précise.

²⁸ Comme notre protocole diffère de celui utilisé par Popelier et Logothetis (nos fonctions de base sont plus larges et on utilise une fonctionnelle hybride de la densité), nous avons vérifié

que l'absence d'un BCP α , mentionnée en référence 8, n'est pas un artéfact de leur méthode puisque nos calculs le confirment.

²⁹ Wiberg, K. B.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1001.

³⁰ Koch, U.; Popelier, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.

³¹ Manifestement, il y a souvent un BCP qui lie le métal au C_α : ce n'est pas un BCP agostique mais une simple liaison métal-ligand.

³² Il doit être mentionné que la référence 8 a rapporté un cas de BCP métal-carbone pour le complexe $C_3H_7TiCl_2^+$ (isomère 3a). Nous avons réoptimisé cette structure en utilisant notre niveau de théorie et nous avons trouvé que ce BCP était toujours présent et que deux autres H_γ agostiques apparaissaient (avec $C_\gamma-H_\gamma = 1,116 \text{ \AA}$). Donc, cette molécule ne constitue pas un contre-exemple à nos conclusions.

³³ Pantazis, D. A.; McGrady, J. E.; Maseras, F.; Etienne, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1329.