
Dynamique de complexes organométalliques greffés sur silice : une interprétation des mesures obtenues par RMN du solide.

Stéphanie Halbert^{*†}, Christophe Raynaud¹, and Odile Eisenstein¹

¹Institut Charles Gerhardt Montpellier, Chimie Théorique, Methodologies, Modélisation (ICGM - CTMM) – Université Montpellier 2 (FRANCE), CNRS : UMR5253 – Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

Résumé

L'anisotropie de déplacement chimique (CSA) du ¹³C, obtenue par spectroscopie RMN du solide, permet de sonder la dynamique de complexes organométalliques greffés sur nanoparticule de silice [1]. Il a ainsi été suggéré que certains complexes, tels que (\neq SiO)Ta(R)₂(=CHR) ou (\neq SiO)Re(R)(=CHR)(\neq CR), étaient mobiles sur le support, à l'inverse de complexes de molybdène (\neq SiO)Mo(R)(=CHR)(\neq NPh) ou de tungstène (\neq SiO)W(R)(=CHR)(\neq NPh), supposés moins mobiles. Ce comportement dynamique a été associé à des mouvements du complexe et non à un déplacement du fragment métallique greffé par une liaison covalente sur le support. De ces faits, nous avons mis en place une approche théorique pour déterminer la dynamique de ces complexes.

Des simulations de dynamique moléculaire ab initio QM/MM ont été réalisées couplant une description quantique du complexe organométallique à une description classique du support. Ces simulations ont conduit à des valeurs de CSA moyennées dans le temps en bon accord avec les données expérimentales, validant ainsi l'approche et la description dynamique de ces systèmes. De façon remarquable, les mouvements qui contribuent à moyenniser le CSA ne sont pas de même nature entre les différents complexes. En effet, des mouvements d'ensemble de ces systèmes par rapport à la surface de silice et des modifications de la sphère de coordination du métal diminuent la valeur du CSA. La mobilité de ces systèmes se révèle très fortement dépendante du métal et de sa sphère de coordination.

: F. Blanc, J-M. Basset, C. Copéret, A. Sinha, Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, X. Solans-Montfort, E. Clot, O. Eisenstein, A. Lesage and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5886.

Mots-Clés: Dynamique Moléculaire classique et ab initio, DFT, Anisotropie de déplacement chimique, silice amorphe, complexes alkyldènes supportés

*Intervenant

†Auteur correspondant: stephanie.halbert@univ-montp2.fr