

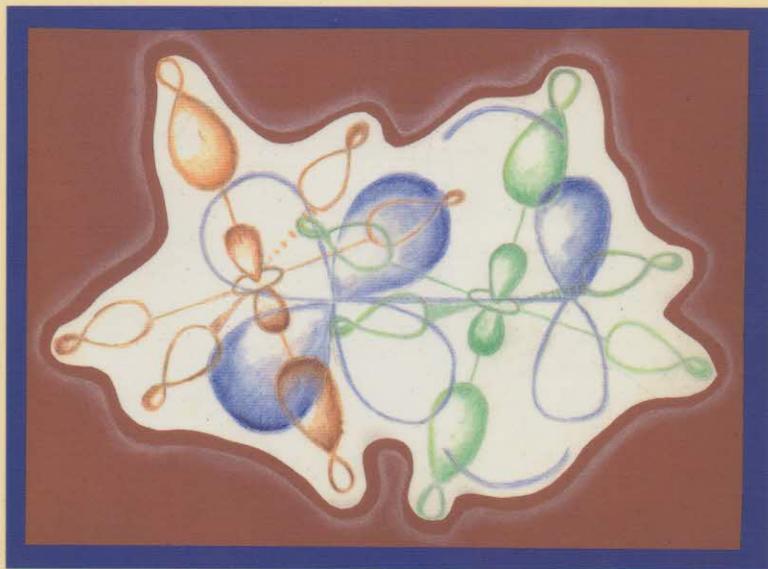
Yves Jean

---

Préface de Roald Hoffmann

# Les orbitales moléculaires dans les complexes

Cours et exercices corrigés



LES ÉDITIONS DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

# Table des matières

Préface	3
Remerciements	5
Introduction	13
<b>1 Généralités</b>	<b>15</b>
1 Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent . . . . .	16
1.1 Classification des ligands ( $L, X$ ) . . . . .	16
1.2 Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons . . . . .	23
2 Un modèle alternatif : le modèle ionique . . . . .	28
2.1 Des bases de Lewis comme ligands . . . . .	28
2.2 Équivalence des modèles covalent et ionique : exemples . . . . .	30
3 Rappels sur les interactions orbitales . . . . .	32
3.1 Interaction de deux orbitales de même énergie . . . . .	33
3.2 Interaction de deux orbitales d'énergies différentes . . . . .	34
3.3 Rôle de la symétrie . . . . .	36
3.4 Interactions $\sigma$ , interactions $\pi$ . . . . .	36
4 Orbitales du métal . . . . .	37
4.1 Description des orbitales de valence . . . . .	38
4.2 Énergie des orbitales . . . . .	42
5 Orbitales des ligands . . . . .	43
5.1 Une seule orbitale par ligand : interaction $\sigma$ . . . . .	43
5.2 Plusieurs orbitales : interactions $\sigma$ et $\pi$ . . . . .	46
6 Première approche orbitale des complexes $ML_\ell$ . . . . .	51
6.1 Diagramme d'interaction simplifié . . . . .	51
6.2 Complexes à champ fort, complexes à champ faible . . . . .	53
6.3 Configuration électronique et règle des dix-huit électrons . . . . .	53
6.4 Analogie avec la règle de l'octet . . . . .	54
<b>Exercices</b>	<b>55</b>

<b>2</b>	<b>Principaux champs de ligands : interactions <math>\sigma</math></b>	<b>59</b>
1	Complexe $ML_6$ octaédrique . . . . .	60
1.1	Première analyse des interactions orbitales métal-ligands . .	61
1.2	Diagramme d'interaction complet . . . . .	65
1.3	Structure électronique . . . . .	76
2	Complexe $ML_4$ plan carré . . . . .	78
2.1	Détermination du bloc d . . . . .	79
2.2	Structure électronique : des complexes $d^8$ à seize électrons . . .	80
3	Complexe $ML_5$ pyramide à base carrée (PBC) . . . . .	82
3.1	Détermination du bloc d (métal dans le plan de la base) . . . .	82
3.2	Détermination du bloc d (métal hors du plan de la base) . . . .	85
3.3	Structure électronique et géométrie . . . . .	89
4	Complexe $ML_4$ tétraédrique . . . . .	91
4.1	Détermination du bloc d . . . . .	92
4.2	Structure électronique . . . . .	95
4.3	Complexes $ML_4$ : plan carré ou tétraèdre ? . . . . .	96
5	Complexe $ML_5$ bipyramide trigonale (BPT) . . . . .	98
5.1	Détermination du bloc d . . . . .	99
5.2	Structure électronique . . . . .	103
6	Complexe $ML_3$ trigonal plan . . . . .	104
6.1	Détermination du bloc d . . . . .	104
6.2	Complexes $d^{10}$ à seize électrons . . . . .	105
7	Complexe $ML_2$ linéaire . . . . .	106
7.1	Détermination du bloc d . . . . .	106
7.2	Structure électronique . . . . .	108
8	Autres complexes ou fragments $ML_n$ . . . . .	109
8.1	Complexe $ML_3$ pyramidal . . . . .	110
8.2	Complexe $ML_3$ en « T » . . . . .	113
8.3	Complexe $ML_4$ « papillon » . . . . .	115
8.4	Complexe $ML_2$ coudé . . . . .	117
8.5	Complexe $ML$ . . . . .	119
	<b>Exercices</b>	<b>123</b>
	<b>Annexe A. Polarisation des orbitales <math>d</math></b>	<b>127</b>
	<b>Annexe B. Énergie des orbitales</b>	<b>135</b>
<b>3</b>	<b>Interactions <math>\pi</math></b>	<b>139</b>
1	Ligands donneurs $\pi$ : propriétés générales . . . . .	140
1.1	Nature de l'orbitale $\pi$ sur le ligand . . . . .	140
1.2	Donneurs $\pi$ « simple face », donneurs $\pi$ « double face » . . . .	141
1.3	Perturbation des orbitales $d$ : schéma d'interaction général . . .	143

1.4	Premier exemple : complexe octaédrique $[\text{ML}_5\text{Cl}]$ . . . . .	145
2	Ligands accepteurs $\pi$ : propriétés générales . . . . .	148
2.1	Nature de l'orbitale $\pi$ sur le ligand . . . . .	148
2.2	Accepteurs $\pi$ « simple face », accepteurs $\pi$ « double face » . . . . .	149
2.3	Perturbation des orbitales $d$ : schéma d'interaction général . . . . .	152
2.4	Premier exemple : complexe octaédrique $[\text{ML}_5\text{CO}]$ . . . . .	153
3	Complexes avec plusieurs ligands donneurs ou accepteurs $\pi$ . . . . .	157
3.1	Complexe octaédrique <i>trans</i> - $[\text{ML}_4\text{Cl}_2]$ . . . . .	157
3.2	Complexe octaédrique <i>trans</i> - $[\text{ML}_4(\text{CO})_2]$ . . . . .	163
3.3	Construction « à la main » des orbitales du bloc $d$ . . . . .	165
3.4	Complexes octaédriques $[\text{MCl}_6]$ et $[\text{M}(\text{CO})_6]$ . . . . .	171
4	Complexes $\pi$ : exemple des complexes éthyléniques . . . . .	173
4.1	Interactions orbitales : modèle de Dewar-Chatt-Duncanson . . . . .	173
4.2	Exemple : Structure électronique d'un complexe $d^6$ - $[\text{ML}_5(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ . . . . .	175
5	Interactions $\pi$ et décompte électronique . . . . .	179
<b>Exercices</b> . . . . .		<b>183</b>
<b>Annexe C. Le ligand carbonyle, un accepteur <math>\pi</math> double face</b> . . . . .		<b>187</b>
<b>4 Applications</b> . . . . .		<b>191</b>
1	Problèmes conformationnels . . . . .	191
1.1	Complexes $d^8$ - $[\text{ML}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ . . . . .	192
1.2	Complexes $d^6$ - $[\text{ML}_5(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ : conformation décalée ou éclipsée ? . . . . .	195
1.3	Complexes $d^6$ - $[\text{ML}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ : couplage de deux ligands accepteurs $\pi$ . . . . .	199
1.4	Orientation de $\text{H}_2$ dans le « complexe de Kubas » $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)]$ . . . . .	204
2	Des angles entre liaisons « anormaux » . . . . .	208
2.1	Interactions agostiques . . . . .	209
2.2	Complexes $d^6$ - $\text{ML}_5$ : géométrie en « T » ou en « Y » ? . . . . .	214
3	Complexes carbéniques . . . . .	220
3.1	Ambiguïté du décompte électronique dans les complexes carbéniques . . . . .	220
3.2	Deux cas limites : carbènes de Fischer, carbènes de Schrock . . . . .	222
4	Complexes bimétalliques : de la liaison simple à la liaison quadruple . . . . .	226
4.1	Interactions $\sigma$ , $\pi$ et $\delta$ . . . . .	226
4.2	Complexes $\text{M}_2\text{L}_{10}$ . . . . .	227
4.3	Complexe $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ : conformation éclipsée ou décalée ? . . . . .	230
5	Réaction d'élimination réductrice . . . . .	232
5.1	Définition . . . . .	233

5.2	Modèle simplifié pour la réaction $[L_nMR_2] \rightarrow [L_nM] + R-R$ . . .	233
5.3	Exemple : $d^8-[L_2MR_2] \rightarrow d^{10}-[L_2M] + R-R$ . . . . .	235
<b>Exercices</b>		<b>241</b>
<b>5 Analogie isolobale</b>		<b>245</b>
1	Analogie entre fragments d'octaèdre $ML_6$ et de tétraèdre $CH_4$ . . . . .	246
1.1	Orbitales des fragments par la méthode de la liaison de valence	247
1.2	Orbitales moléculaires des fragments . . . . .	252
2	Autres fragments analogues . . . . .	256
3	Applications . . . . .	257
3.1	Liaison(s) métal-métal . . . . .	257
3.2	Problèmes conformationnels . . . . .	261
4	Limitations . . . . .	262
<b>Exercices</b>		<b>265</b>
<b>6 Éléments de théorie des groupes et applications</b>		<b>269</b>
1	Éléments de symétrie, opérations de symétrie . . . . .	269
1.1	Plans de réflexion . . . . .	269
1.2	Centre d'inversion . . . . .	271
1.3	Axes de rotation . . . . .	271
1.4	Axes de rotation impropres . . . . .	274
2	Groupes de symétrie . . . . .	276
2.1	Définitions . . . . .	276
2.2	Détermination du groupe de symétrie . . . . .	276
2.3	Base d'une représentation irréductible . . . . .	277
2.4	Caractères . . . . .	280
2.5	Tables de caractères . . . . .	283
3	Formule de réduction . . . . .	286
3.1	Formule de réduction . . . . .	286
3.2	Caractères d'une représentation réductible . . . . .	287
3.3	Applications . . . . .	289
3.4	Produits directs . . . . .	290
4	Orbitales adaptées à la symétrie . . . . .	292
4.1	Opérateur de projection . . . . .	292
4.2	Applications . . . . .	292
5	Construction des OM : exemple de $H_2O$ . . . . .	297
5.1	Symétrie et recouvrement . . . . .	297
5.2	Orbitales moléculaires de $H_2O$ . . . . .	298
6	Orbitales adaptées à la symétrie dans quelques complexes $ML_n$ . . . . .	300
6.1	Complexe $ML_4$ plan carré . . . . .	300
6.2	Complexe $ML_4$ tétraédrique . . . . .	304

6.3	Complexe $ML_3$ trigonal plan . . . . .	307
6.4	Complexe $ML_5$ bipyramide trigonale . . . . .	309
6.5	Complexe $ML_6$ octaédrique . . . . .	312
6.6	Complexe $ML_3$ trigonal plan avec un « système $\pi$ » sur les ligands . . . . .	314
<b>Exercices</b>		<b>321</b>
<b>Corrigés des exercices</b>		<b>327</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>351</b>
<b>Index</b>		<b>353</b>

Il s'agit d'un livre qui, à travers les idées les plus récentes, rend le lecteur des notions Moléculaires, conduit progressivement le lecteur à une compréhension de la structure électronique, de la géométrie et dans certains cas de la réactivité des complexes des métaux de transition.

L'objectif de cet ouvrage est de développer une méthode d'analyse qualitative de la structure électronique des complexes et des propriétés qui en découlent (géométrie, réactivité). Cette œuvre au premier chef, peut servir de complément de compréhension des notions de chimie de coordination, octaédrique, tétraédrique, plan, etc. Elle peut aussi servir de base pour l'étude de la différence d'énergie entre les deux géométries octaédrique. Le travail demandé peut être effectué par l'étudiant à l'aide d'un ordinateur dans une laboratoire – par des méthodes plus précises (ab initio, méthodes de la chimie). Mais surtout l'interprétation des résultats obtenus par ces méthodes, ainsi que l'analyse qualitative, l'analyse des liaisons, de réactivité des complexes, de réactivité, de réactivité et de réactivité.

La méthode qualitative dont il est question est principalement basée sur l'analyse des orbitales moléculaires (atomiques ou moléculaires). Après une série complétée de notions de transition, elle a pris un essor considérable à partir de 1975 environ, sous l'impulsion surtout de Rudi Hoffmann, lauréat du prix Nobel de chimie en 1981 (prix Nobel de la chimie). De fait, un grand nombre de résultats expérimentaux ont pu être expliqués, et l'on comprend, sur la base d'analyses et dans un langage accessible à tous les chimistes. Un collègue, Marc Bernard, parlait dans l'un des chapitres de ses conférences de la décennie précédente (1975-85), et ce n'est pas le cas de notre livre, mais s'applique à la chimie organique, inorganique et organométallique, des solides. Ce livre sera donc les références indispensables à tous ceux qui s'intéressent à ce domaine de la chimie des spécialités. Mais pour Rudi Hoffmann dans la préface, c'est une théorie fondamentale qui