

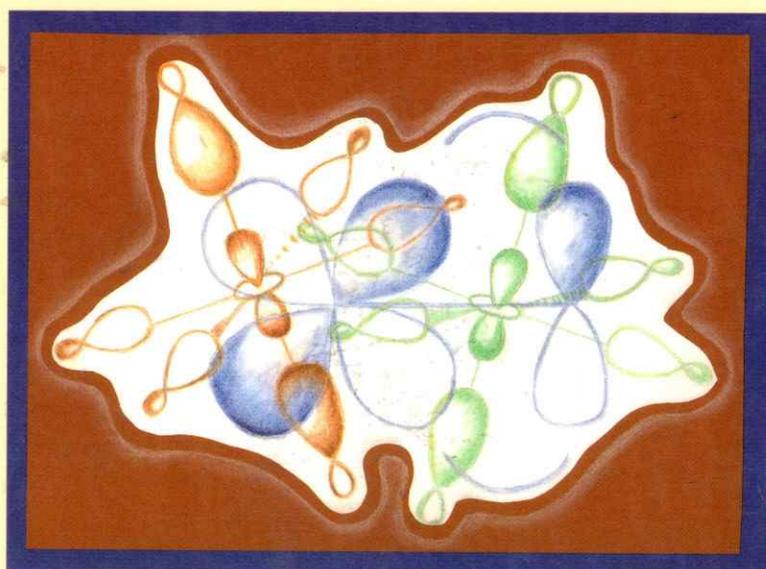
Yves Jean

---

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
Exercices	55

<b>2 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 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 $\pi$ . . . . .	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
4.3	Métallocènes $[\text{Cp}_2\text{M}]$ . . . . .	179
4.4	Complexes $[\text{Cp}_2\text{ML}_n]$ . . . . .	181
5	Interactions $\pi$ et décompte électronique . . . . .	185
<b>Exercices</b>		<b>189</b>
<b>Annexe C. Le ligand carbonyle, un accepteur <math>\pi</math> double face</b>		<b>193</b>
<b>4 Applications</b>		<b>197</b>
1	Problèmes conformationnels . . . . .	197
1.1	Complexes $d^8$ - $[\text{ML}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ . . . . .	198
1.2	Complexes $d^6$ - $[\text{ML}_5(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ : conformation décalée ou éclipsée ? . . . . .	201
1.3	Complexes $d^6$ - $[\text{ML}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ : couplage de deux ligands accepteurs $\pi$ . . . . .	205
1.4	Orientation de $\text{H}_2$ dans le « complexe de Kubas » $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)]$ . . . . .	210
2	Des angles entre liaisons « anormaux » . . . . .	214
2.1	Interactions agostiques . . . . .	215
2.2	Complexes $d^6$ - $\text{ML}_5$ : géométrie en « T » ou en « Y » ? . . . . .	220
3	Complexes carbéniques . . . . .	226
3.1	Ambiguïté du décompte électronique dans les complexes carbéniques . . . . .	226
3.2	Deux cas limites : carbènes de Fischer, carbènes de Schrock . . . . .	228
4	Complexes bimétalliques : de la liaison simple à la liaison quadruple . . . . .	232
4.1	Interactions $\sigma$ , $\pi$ et $\delta$ . . . . .	232
4.2	Complexes $\text{M}_2\text{L}_{10}$ . . . . .	233
4.3	Complexe $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ : conformation éclipsée ou décalée ? . . . . .	236

5	Réaction d'élimination réductrice . . . . .	238
5.1	Définition . . . . .	239
5.2	Modèle simplifié pour la réaction $[L_nMR_2] \rightarrow [L_nM] + R-R$ . . . . .	239
5.3	Exemple : $d^8-[L_2MR_2] \rightarrow d^{10}-[L_2M] + R-R$ . . . . .	241
<b>Exercices</b>		<b>247</b>
<b>5</b>	<b>Analogie isolobale</b>	<b>251</b>
1	Analogie entre fragments d'octaèdre $ML_6$ et de tétraèdre $CH_4$ . . . . .	252
1.1	Orbitales des fragments par la méthode de la liaison de valence . . . . .	253
1.2	Orbitales moléculaires des fragments . . . . .	258
2	Autres fragments analogues . . . . .	262
3	Applications . . . . .	263
3.1	Liaison(s) métal-métal . . . . .	263
3.2	Problèmes conformationnels . . . . .	267
4	Limitations . . . . .	268
<b>Exercices</b>		<b>271</b>
<b>6</b>	<b>Éléments de théorie des groupes et applications</b>	<b>275</b>
1	Éléments de symétrie, opérations de symétrie . . . . .	275
1.1	Plans de réflexion . . . . .	275
1.2	Centre d'inversion . . . . .	277
1.3	Axes de rotation . . . . .	277
1.4	Axes de rotation impropres . . . . .	280
2	Groupes de symétrie . . . . .	282
2.1	Définitions . . . . .	282
2.2	Détermination du groupe de symétrie . . . . .	282
2.3	Base d'une représentation irréductible . . . . .	283
2.4	Caractères . . . . .	286
2.5	Tables de caractères . . . . .	289
3	Formule de réduction . . . . .	292
3.1	Formule de réduction . . . . .	292
3.2	Caractères d'une représentation réductible . . . . .	293
3.3	Applications . . . . .	295
3.4	Produits directs . . . . .	296
4	Orbitales adaptées à la symétrie . . . . .	298
4.1	Opérateur de projection . . . . .	298
4.2	Applications . . . . .	298
5	Construction des OM : exemple de $H_2O$ . . . . .	303
5.1	Symétrie et recouvrement . . . . .	303
5.2	Orbitales moléculaires de $H_2O$ . . . . .	304
6	Orbitales adaptées à la symétrie dans quelques complexes $ML_n$ . . . . .	306

38	6.1	Complexe $ML_4$ plan carré . . . . .	306
39	6.2	Complexe $ML_4$ tétraédrique . . . . .	310
39	6.3	Complexe $ML_3$ trigonal plan . . . . .	313
41	6.4	Complexe $ML_5$ bipyramide trigonale . . . . .	315
47	6.5	Complexe $ML_6$ octaédrique . . . . .	318
51	6.6	Complexe $ML_3$ trigonal plan avec un « système $\pi$ » sur les ligands . . . . .	320
52		<b>Exercices</b>	<b>327</b>
53			
58		<b>Corrigés des exercices</b>	<b>333</b>
2			
3		<b>Bibliographie</b>	<b>357</b>
3			
7		<b>Index</b>	<b>359</b>
8			



Yves Jean

Yves Jean est professeur à l'Université Paris Sud (centre d'Orsay). Il a effectué ses travaux de recherche au sein du laboratoire de chimie théorique puis du laboratoire de chimie-physique d'Orsay et a rejoint récemment le laboratoire hétéroéléments et coordination à l'École polytechnique de Palaiseau.

---

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de deuxième cycle en chimie, chimie-physique et sciences physiques ainsi qu'aux élèves des grandes écoles. Par certains de ses aspects, il peut également intéresser les étudiants de troisième cycle (DEA).

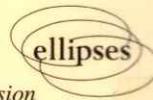
---

Il s'agit d'un livre qui, utilisant les idées les plus élémentaires de la théorie des orbitales moléculaires - notamment le rôle du recouvrement - conduit progressivement le lecteur à une compréhension de la structure électronique, de la géométrie et de la réactivité des complexes des métaux de transition.

Après un rappel sur le décompte des électrons, les différents modes de coordination des ligands et les propriétés des orbitales du métal et des ligands (chapitre 1), les principaux champs de ligands sont étudiés en supposant que seules des interactions  $\sigma$  se développent (chapitre 2). Les perturbations dues aux interactions  $\pi$  (ligands donateurs  $\pi$  ou accepteurs  $\pi$ ) sont étudiées dans le chapitre 3, tous ces éléments étant ensuite utilisés dans une série d'exemples illustrant comment, à partir de la connaissance de la structure orbitale des complexes, on peut comprendre leur structure et parfois leur réactivité (chapitre 4). Enfin, l'étude de « l'analogie isolobale », qui établit des correspondances entre la structure électronique des complexes et celle des molécules organiques, permet de jeter un pont entre ces deux domaines de la chimie (chapitre 5). Le dernier chapitre du livre consiste en un rappel des bases de la théorie des groupes, le lecteur pouvant s'y reporter, si cela lui est nécessaire, lorsqu'il y est fait référence en cours d'ouvrage.

L'ensemble est illustré de nombreux schémas et figures, environ 400, ce qui en facilite la compréhension. Enfin, une série d'exercices corrigés termine chaque chapitre, permettant au lecteur de vérifier pas à pas l'acquisition de ses connaissances.

*Illustration de couverture :  
« Orbitales 2003 » de Françoise Jean.*



Diffusion

ISBN 2-7302-1024-5



9 782730 210249