

# Chapitre 1

## Généralités

Les complexes des métaux de transition sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Ti, Fe, Ni, etc.) lié(s) à un certain nombre de

Il existe deux façons d'effectuer cette répartition formelle des électrons (ou encore le décompte des électrons) dans un complexe. La première, qui repose sur un modèle « covalent » de la liaison métal-ligand, est principalement utilisée en chimie organométallique, c'est-à-dire dans les complexes qui possèdent une ou plusieurs liaisons métal-carbone. La seconde, basée sur un modèle « ionique » de la liaison métal-ligand dans lequel les deux électrons sont automatiquement attribués au ligand, est plus souvent employée pour les complexes inorganiques. En fait, les deux méthodes peuvent être utilisées indifféremment car elles conduisent, comme nous le verrons, à des conclusions identiques.

## 1 Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent

Considérons un complexe monométallique dans lequel le métal de transition  $M$  est lié à un certain nombre de ligands  $(\text{Lig})_i$ , ces derniers pouvant être des atomes ou des molécules. Il est important de noter que, *dans le modèle covalent, on considère toujours les ligands sous leur forme neutre* (H, Cl, O, CO, CN,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , etc.). Pour effectuer la répartition formelle des électrons dans ce complexe, il est nécessaire, dans un premier temps, de différencier les ligands selon la nature de leur structure électronique.

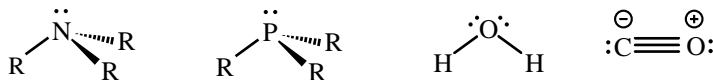
### 1.1 Classification des ligands ( $L, X$ )

La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type  $L$ , s'il apporte un seul électron, un ligand de type  $X$ . Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands  $L_\ell X_x$ .

#### 1.1.1 Ligands $L$

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes (**1-1**). Ces molécules sont des ligands  $L$ , la liaison métal-ligand étant assurée par les deux électrons apportés par le ligand. On peut citer par exemple les amines  $\text{NR}_3$  et les phosphines  $\text{PR}_3$  qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore, la molécule d'eau ou tout éther ( $\text{OR}_2$ ) qui peuvent se coordonner au métal grâce à l'une des deux paires

libres de l'atome d'oxygène. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type  $L$  par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone.<sup>1</sup>



1-1

Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent *une liaison* entre deux atomes du ligand  $L$ , et non plus une paire libre. Ce peut être une liaison  $\pi$ , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison  $\sigma$ , comme pour la molécule de dihydrogène (**1-2**).<sup>2</sup>



1-2

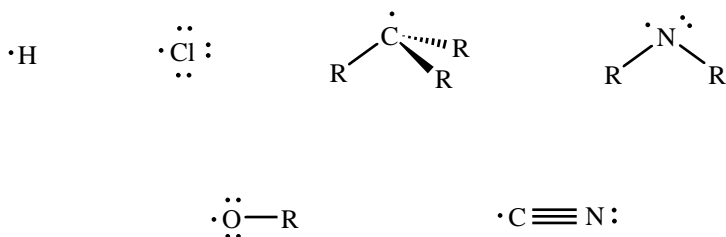
Dans ces exemples, deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique. On dit que l'*hapticité* du ligand est égale à 2. Ce type de liaison est noté par la lettre grecque  $\eta$ , la nomenclature utilisée étant respectivement  $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et  $\eta^2$ -H<sub>2</sub> (**1-2**).

### 1.1.2 Ligands $X$

Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands  $X$  sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal. L'hydrogène (H) est un ligand  $X$ , de même que les halogènes (F, Cl, Br, I), les radicaux alkyles (CR<sub>3</sub>), amido (NR<sub>2</sub>), alkoxy (OR), cyano (CN) (**1-3**), etc..

<sup>1</sup>Il y a aussi une paire libre sur l'atome d'oxygène. Nous verrons plus loin pourquoi la coordination se fait préférentiellement avec l'atome de carbone (§ 5.2.4 et chapitre 3, § 2.2).

<sup>2</sup>Les complexes dans lesquels une molécule de dihydrogène se coordonne à un métal de transition ont été caractérisés pour la première fois au milieu des années 1980 et, depuis, ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques (chapitre 4, § 1.4).



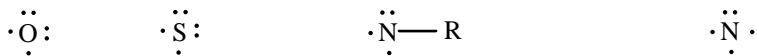
## 1-3

Il faut noter que dans certains des exemples mentionnés ci-dessus, le centre radicalaire possède également une ou plusieurs paires libres, si bien qu'on aurait pu considérer qu'il s'agissait d'un ligand de type  $L$ . L'utilisation d'une paire libre pour former la liaison métal-ligand conduirait toutefois à la formation d'un complexe possédant un électron célibataire sur le ligand ( $L : - - M$ ). Cette structure électronique est moins stable que celle dans laquelle l'électron célibataire et un électron du métal sont utilisés pour former la liaison métal-ligand. Dans ce cas en effet, tous les électrons sont appariés sur le ligand, soit en paire de liaison, soit en paire libre ( $:X - - : - - M$ ).

1.1.3 Ligands  $L_\ell X_x$ 

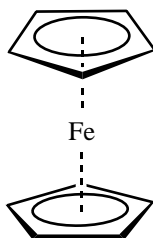
D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme  $L_\ell X_x$  lorsqu'ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal,  $\ell$  paires d'électrons et  $x$  électrons célibataires.

À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (1-4a).<sup>3</sup> Il s'agit donc d'un ligand de type  $X_2$ , qui pourra se lier à un métal de transition pour former un complexe « oxo ». Il en est de même pour les ligands sulfido (S) et imido (N-R) (1-4a). L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand  $X_3$  (1-4b) conduisant à la formation de complexes « nitrido ». Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.

1-4a ( $X_2$ )1-4b ( $X_3$ )

<sup>3</sup>La configuration électronique fondamentale de l'oxygène est  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Dans l'état électronique fondamental, deux électrons sont appariés dans une orbitale  $p$ , les deux autres orbitales  $p$  étant simplement occupées par des électrons avec des spins parallèles (état triplet, règle de Hund). Pour l'azote ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ), il y a trois électrons non appariés, un dans chacune des orbitales  $p$ .

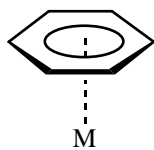
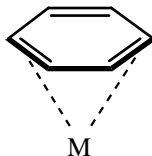
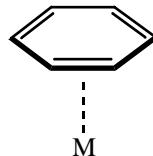
Une famille importante de molécules jouant le rôle de ligands  $L_x X_x$  est celle des polyènes conjugués qui forment avec le métal ce qu'on appelle des « complexes  $\pi$  », c'est-à-dire des complexes dans lesquels le système  $\pi$  du ligand interagit avec le centre métallique. Considérons par exemple le ligand cyclopentadiényle,  $C_5H_5$  (encore noté Cp) dont une structure de Lewis (**1-5**) montre que le système  $\pi$  cont



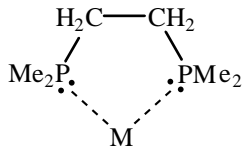
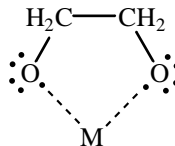
1-7

Deux autres modes de coordination peuvent être envisagés pour le ligand cyclopentadiényle et sont effectivement observés dans certains complexes. Si seulement trois électrons  $\pi$  (une double liaison et l'électron célibataire, **1-5**) sont apportés dans la sphère de coordination du métal,  $C_5H_5$  joue le rôle d'un ligand  $LX$ . Dans ce cas, seuls trois atomes de carbone sont liés au métal, le mode de coordination étant alors  $\eta^3-C_5H_5$  (**1-8**). Enfin, le métal

deux sont respectivement liés au métal), ce qui perturbe la conjugaison des électrons  $\pi$ . Cela se traduit notamment par une perte de la planéité du cycle.

1-12 ( $\eta^6, L_3$ )1-13 ( $\eta^4, L_2$ )1-14 ( $\eta^2, L$ )

Un cas un peu différent concerne des ligands qui peuvent se lier à un centre métallique par plusieurs sites sans que les électrons mis en jeu soient conjugués. On parle alors de ligands polydentates (bidentates, tridentates), par opposition aux ligands monodentates tels que  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CR}_3$ , etc.. Par exemple, le ligand 1,2-bis(diméthylephosphino)éthane est un ligand bidentate puisqu'il peut se coordonner par ses deux sites phosphino (1-15). Chacun d'entre eux portant une paire libre, il se comporte vis-à-vis du métal comme un ligand  $L_2$ . Le ligand 1,2-dioxyéthane ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) est aussi un ligand bidentate (1-16), mais chaque atome d'oxygène n'apporte qu'un électron au métal (ligand  $X_2$ ).

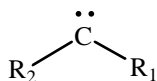
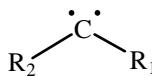
1-15 ( $L_2$ )1-16 ( $X_2$ )

Terminons ce paragraphe par quelques ligands pour lesquels la classification en ligands  $L$  ou  $X$  peut poser problème.

La structure de Lewis habituelle pour la molécule de dioxygène,  $\text{O}_2$ , fait apparaître une liaison double et deux paires libres sur chaque atome d'oxygène. On pourrait en conclure qu'il s'agit d'un ligand  $L$ , que le mode de coordination soit  $\eta^1$  (par une paire libre) ou  $\eta^2$  (par la liaison  $\pi$ ). Cependant, cette structure de Lewis, dans laquelle tous les électrons sont appariés, n'est pas satisfaisante car le moment magnétique mesuré expérimentalement démontre la présence de *deux électrons non appariés* avec des spins parallèles (état fondamental triplet).<sup>4</sup> C'est pour cela que  $\text{O}_2$  se comporte comme un ligand  $X_2$  et non comme un ligand  $L$ .

<sup>4</sup>Cette propriété s'explique simplement par la théorie des orbitales moléculaires : deux électrons doivent être placés dans deux orbitales dégénérées  $\pi_{\text{O}_2}^*$ . La situation la plus favorable consiste à placer un électron dans chaque orbitale avec des spins parallèles (état fondamental triplet).

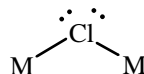
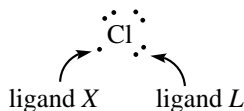
Un autre exemple est celui des ligands carbéniques  $CR_1R_2$ , dans lesquels il y a, sur l'atome de carbone, deux électrons non utilisés par la formation des liaisons C- $R_1$  et C- $R_2$ . Selon la nature des atomes ou des groupes  $R_1$  et  $R_2$ , l'état fondamental peut être *diamagnétique*, avec les deux électrons non liants appariés et formant une paire libre sur l'atome de carbone (**1-17a**), ou *paramagnétique* avec ces deux électrons découplés (état triplet, **1-17b**). Dans le premier cas, il est logique de considérer le carbène comme un ligand  $L$ , et dans le second comme un ligand  $X_2$ .

**1-17a** ( $L$ )**1-17b** ( $X_2$ )

Ces deux façons de décrire un ligand  $CR_1R_2$  sont effectivement utilisées et cette distinction recouvre deux familles de carbènes dans les complexes organométalliques : les carbènes de Fischer ( $L$ ) et les carbènes de Schrock ( $X_2$ ). Nous reviendrons plus loin sur cette distinction en lui donnant une interprétation orbitalaire (chapitre 4, § 3).

#### 1.1.4 Cas des ligands pontants

Dans les complexes bimétalliques, certains ligands peuvent être « en pont », c'est-à-dire liés simultanément aux deux centres métalliques. On utilise alors la nomenclature  $\mu$  pour les désigner. Si l'on considère un atome de chlore en pont ( $M_2(\mu\text{-Cl})$ , **1-18**), il se comporte comme un ligand  $X$  vis-à-vis du premier centre métallique grâce à son électron célibataire et comme un ligand  $L$  vis-à-vis du second centre grâce à l'une de ses paires libres (les rôles des deux centres métalliques pouvant bien sûr être inversés). Au total, le chlore est un ligand  $LX$  qui apporte trois électrons à l'ensemble des deux centres métalliques. Il en est de même pour les autres ligands dont un atome porte un électron célibataire et au moins une paire libre (OR, SR,  $NR_2$ ,  $PR_2$ , etc.). Un oxygène en pont ( $M_2(\mu\text{-O})$ ) est quant à lui un ligand  $X$  vis-à-vis de chacun des deux centres métalliques puisqu'il a deux électrons célibataires (**1-19**), et donc un ligand  $X_2$  pour l'ensemble du système.

**1-18**





## 1-19

## 1.2 Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons

La nature des ligands étant établie, la seconde étape de cette analyse de la structure électronique des complexes des métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands. Dans ce qui suit, nous considérerons les complexes  $[ML_\ell X_x]^q$ , dans lesquels le métal  $M$  est lié à  $\ell$  ligands  $L$  et  $x$  ligands  $X$  et dont la charge est égale à  $q$ .

### 1.2.1 Nombre total d'électrons, règle des dix-huit électrons

Chaque ligand  $L$  apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand  $X$  un électron. Le nombre total d'électrons apportés par les ligands est donc égal à  $2\ell + x$ . En ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte, l'hypothèse sous-jacente étant que les électrons de cœur jouent un rôle négligeable dans la formation des liaisons. C'est une approximation tout à fait identique à celle sur laquelle repose la théorie de Lewis. D'autre part, nous ne considérerons par la suite que les éléments de transition correspondant au remplissage progressif des sous-couches  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  (métaux de transition du bloc  $d$ , tableau 1.1).

1 <sup>e</sup> série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
2 <sup>e</sup> série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
3 <sup>e</sup> série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$
$m$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

TAB. 1.1: Configuration électronique et nombre d'électrons de valence,  $m$ , des métaux de transition du bloc  $d$ .

La configuration électronique de valence de ces éléments est du type  $nd^a(n+1)s^b$ ,  $n$  étant respectivement égal à 3, 4 et 5 pour les première, deuxième et troisième séries de transition.<sup>5</sup> Le nombre d'électrons apporté par le métal,  $m$ , est donc égal à  $a + b$ . Notons que certains auteurs ne considèrent pas le zinc comme un élément de transition car ses sous-couches sont complètes (configuration électronique de valence  $3d^{10} 4s^2$ ). Cette remarque s'applique aussi au cadmium (Cd,  $4d^{10} 5s^2$ ) et au mercure (Hg,  $5d^{10} 6s^2$ ).

Compte tenu de la charge globale  $q$  du complexe, le nombre total d'électrons,  $N_t$ , est égal à :

$$\boxed{N_t = m + 2\ell + x - q} \quad (1)$$

Quelques exemples d'application sont donnés ci-dessous :

<i>Complexe</i>	<i>m</i>	<i>2ℓ</i>	<i>x</i>	<i>q</i>	<i>N<sub>t</sub></i>
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	8	10	0	0	18
[Ir(CO)(Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	9	6	1	0	16
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	7	12	0	+1	18
[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	10	0	5	-3	18
[Zn(Cl) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	12	0	4	-2	18
[V(Cl) <sub>4</sub> ]	5	0	4	0	9
[Cr(CO) <sub>3</sub> (η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )]	6	12	0	0	18
[Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	8	8	2	0	18
[Cu(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(PMe <sub>3</sub> )]	11	6	1	0	18
[Zr(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	4	8	3	+1	14
[Ti(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]	4	4	4	0	12
[W(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -H <sub>2</sub> )]	6	12	0	0	18
[Ir(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)(H) <sub>2</sub> ]	9	4	3	0	16
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	10	12	0	+2	20

<sup>5</sup>Il y a deux autres séries de transition correspondant au remplissage des sous-couches 4f (lanthanides) et 5f (actinides).

Par analogie avec la règle de l'octet, il a été proposé qu'un métal de transition cherche à s'entourer d'un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare qui le suit (configuration électronique  $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^6$ ). On obtient ainsi la *règle des 18 électrons* dont nous donnerons une première justification théorique dans ce chapitre (§ 6.3). Au vu des exemples donnés ci-dessus on peut toutefois déjà constater que cette règle souffre d'assez nombreuses exceptions qui seront analysées plus en détail dans les chapitres suivants.

### 1.2.2 Nombre d'oxydation

Pour déterminer le nombre d'oxydation du métal dans le complexe, on effectue une dissociation fictive de tous les ligands en supposant que chacun d'entre eux,  $L$  ou  $X$ , emporte avec lui la paire d'électrons qui assurait la liaison métal-ligand. La charge restant sur le métal à l'issue de cette décomposition fictive est le *nombre d'oxydation* du métal dans le complexe. On peut justifier partiellement cette répartition des électrons qui « attribue » la paire de liaison au ligand en remarquant que ce dernier est le plus souvent une entité plus électronégative que le métal de transition (tableau 1.2, échelle d'électronégativité de Allred-Rochow). Les liaisons métal-ligand sont donc polarisées et la paire d'électrons est plus fortement localisée sur le ligand que sur le métal. Attribuer les deux électrons d'une liaison au seul ligand est toutefois une répartition *formelle* qui exagère la tendance liée à la différence d'électronégativité.

(a)

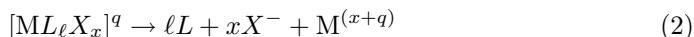
<b>Sc</b> 1,20	<b>Ti</b> 1,32	<b>V</b> 1,45	<b>Cr</b> 1,56	<b>Mn</b> 1,60	<b>Fe</b> 1,64	<b>Co</b> 1,70	<b>Ni</b> 1,75	<b>Cu</b> 1,75	<b>Zn</b> 1,66
<b>Y</b> 1,11	<b>Zr</b> 1,22	<b>Nb</b> 1,23	<b>Mo</b> 1,30	<b>Tc</b> 1,36	<b>Ru</b> 1,42	<b>Rh</b> 1,45	<b>Pd</b> 1,35	<b>Ag</b> 1,42	<b>Cd</b> 1,46
<b>Lu</b> 1,14	<b>Hf</b> 1,23	<b>Ta</b> 1,33	<b>W</b> 1,40	<b>Re</b> 1,46	<b>Os</b> 1,52	<b>Ir</b> 1,55	<b>Pt</b> 1,44	<b>Au</b> 1,41	<b>Hg</b> 1,44

(b)

<b>H</b> 2,2						
<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,1	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,1
<b>Na</b> 1,0	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,7	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,4	<b>Cl</b> 2,8

TAB. 1.2: Échelle d'électronégativité de Allred-Rochow (a) pour les métaux de transition ; (b) pour les éléments légers.

Dans la dissociation fictive envisagée, un ligand  $L$  part avec les deux électrons qu'il avait apportés, ce qui ne modifie en rien le nombre d'électrons sur le métal. En revanche, un ligand  $X$ , qui n'avait apporté qu'un électron pour former la liaison, se dissocie sous forme anionique  $X^-$  en emportant les deux électrons de cette liaison. Il « prend » donc un électron au métal, c'est-à-dire qu'il l'oxyde d'une unité. Le bilan de cette dissociation s'écrit donc :



Le nombre d'oxydation ( $n_\bullet$ ) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands  $X$  et de la charge du complexe :

$$\boxed{n_\bullet = x + q} \quad (3)$$

Une notation couramment utilisée pour caractériser l'état d'oxydation d'un métal dans un complexe consiste à faire suivre le symbole chimique du métal par le nombre d'oxydation écrit en chiffres romains (Mn(I), Fe(II), Cr(III), etc.).

### Exemples

<i>Complexe</i>	$x$	$q$	$n_0$	<i>État d'oxydation</i>
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	0	0	0	<b>Fe(0)</b>
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$	1	0	1	<b>Ir(I)</b>
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	0	+1	1	<b>Mn(I)</b>
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	5	-3	2	<b>Ni(II)</b>
$[\text{Zn}(\text{Cl})_4]^{2-}$	4	-2	2	<b>Zn(II)</b>
$[\text{V}(\text{Cl})_4]$	4	0	4	<b>V(IV)</b>
$[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$	0	0	0	<b>Cr(0)</b>
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$	2	0	2	<b>Fe(II)</b>
$[\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]$	1	0	1	<b>Cu(I)</b>
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]^+$	3	+1	4	<b>Zr(IV)</b>
$[\text{Ti}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})_3(\text{CH}_3)]$	4	0	4	<b>Ti(IV)</b>
$[\text{W}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$	0	0	0	<b>W(0)</b>
$[\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})_2]$	3	0	3	<b>Ir(III)</b>
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0	+2	2	<b>Ni(II)</b>

Dans les complexes bimétalliques, le calcul du nombre d'oxydation s'effectue en supposant une rupture homolytique de la ou des liaison(s) métal-métal, si elles existent. Cette hypothèse se justifie par le fait que les électronégativités des deux

centres métalliques sont égales s'ils sont identiques, ou voisines dans les complexes hétéronucléaires (tableau 1.2 (a)). La présence de liaison(s) entre les métaux ne modifie donc pas leur nombre d'oxydation. À titre d'exemple, un complexe  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2]_2$  peut dans un premier temps être décomposé par l'esprit en deux fragments monométalliques  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2]$  neutres (rupture homolytique) dans lesquels le nombre d'oxydation du molybdène est +2.

Notons enfin que le nombre d'oxydation ne doit pas être identifié à *la charge réelle* du métal dans le complexe puisqu'il est calculé en faisant une répartition formelle des électrons entre le métal et les ligands.

### 1.2.3 Configuration $d^n$ d'un métal

Le métal, qui apporte  $m$  électrons de valence, a un nombre d'oxydation égal à  $n_\bullet$  après formation du complexe. Le nombre formel d'électrons restant sur le métal,  $n$ , est donc donné par la relation :

$$\boxed{n = m - n_\bullet} \quad (4)$$

Il s'agit de  $n$  électrons qui ne sont pas impliqués dans la formation des liaisons métal-ligand, donc d'électrons « non liants ». La configuration électronique du métal dans le complexe est alors notée  $d^n$ .

Exemples

Complexe	$n_\bullet$	$m$	Configuration
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	0	8	$d^8$
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$	1	9	$d^8$
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	1	7	$d^6$
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	2	10	$d^8$
$[\text{Zn}(\text{Cl})_4]^{2-}$	2	12	$d^{10}$
$[\text{V}(\text{Cl})_4]$	4	5	$d^1$
$[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$	0	6	$d^6$
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$	2	8	$d^6$
$[\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]$	1	11	$d^{10}$
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]^+$	4	4	$d^0$
$[\text{Ti}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})_3(\text{CH}_3)]$	4	4	$d^0$
$[\text{W}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$	0	6	$d^6$
$[\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})_2]$	3	9	$d^6$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+2	10	$d^8$

Cette notation peut paraître surprenante à première vue car elle suppose que les électrons non liants sur le métal occupent des orbitales atomiques de type **d**. Or, dans l'état fondamental de l'atome isolé, l'orbitale **s** est (à l'exception du palladium) au moins partiellement occupée (tableau 1.1). C'est l'étude détaillée de la structure électronique des complexes (chapitre 2) qui permettra de montrer que les électrons non liants sur le métal occupent en effet des orbitales **d** pures ou des orbitales moléculaires dont la composante principale est une orbitale atomique **d**.

## 2 Un modèle alternatif : le modèle ionique

Il existe une seconde méthode pour dénombrer les électrons dans un complexe, calculer le nombre d'oxydation du métal et la configuration électronique qui en découle. Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et de ligands qui agissent *tous comme des bases de Lewis* en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons.

### 2.1 Des bases de Lewis comme ligands

Dans le modèle covalent, les ligands neutres **L** (ou  $L_n$ ) apportaient une (ou  $n$ ) paire(s) d'électrons au métal : par exemple, une pour les amines ( $NR_3$ ), les phosphines ( $PR_3$ ), le groupe carbonyle (CO), les composés éthyléniques ( $R_2C = CR_2$ ) et trois pour le benzène ( $C_6H_6$ ) coordonné selon le mode <sup>6</sup>. Ces ligands se comportant déjà comme des bases de Lewis dans le modèle covalent, on les considère toujours sous leur forme neutre **L** (ou  $L_n$ ) dans le modèle ionique.

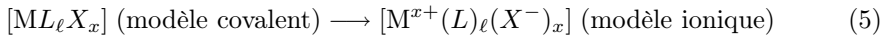
Par contre, un ligand **X** du modèle covalent est une espèce radicalaire qui n'apporte qu'un seul électron au métal. Pour le « transformer » en base de Lewis, il faut lui ajouter un électron et donc le considérer sous sa forme *anionique*  $X^-$ . Ainsi, les ligands radicalaires H (hydrogène), Cl (chlore) et  $CH_3$  (radical méthyle) du modèle covalent deviennent-ils des ligands  $H^-$  (hydruure),  $Cl^-$  (chlorure) et  $CH_3^-$  (anion méthyle) dans le modèle ionique. De la même façon, les ligands  $X_x$  du modèle covalent, qui ont  $x$  électrons célibataires, deviennent des ligands  $X^{x-}$  dans le modèle ionique. À titre d'exemple, O ( $X_2$ ) et N ( $X_3$ ) sont à présent décrits comme  $O^{2-}$  et  $N^{3-}$ . D'une façon générale, on complète la couche électronique du ligand de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée.

Cela se généralise aux ligands  $L_\ell X_x$  du modèle covalent qui deviennent tout naturellement des ligands  $L_\ell X_x^{x-}$  dans le modèle ionique. Ainsi, le radical cyclopentadiényle (Cp), espèce neutre avec cinq électrons (ligand  $L_2 X$ , 1-5), est considéré sous sa forme monoanionique ( $Cp^-$  avec six électrons). Le tableau 1.3 résume les

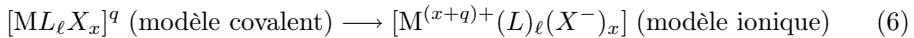
nombre d'électrons attribués aux principaux ligands considérés jusqu'à présent dans les modèles covalent et ionique.

Modèle covalent	Modèle ionique
Ligand (	

L'électron supplémentaire attribué à un ligand de type  $X$  pour le transformer en base de Lewis provient bien sûr du métal. L'ensemble métal-ligand se décrit alors comme un ligand  $X^-$  en interaction avec un cation métallique  $M^+$ , donnant ainsi une description purement ionique de la liaison métal-ligand. En conséquence, un complexe qui était noté  $ML_\ell X_x$  dans le modèle covalent s'écrit, dans le modèle ionique, sous la forme d'un cation métallique de charge  $(x)$  lié à  $(\ell + x)$  bases de Lewis (5).



Si le complexe porte une charge globale  $q$ , la charge du centre métallique dans le modèle ionique devient égale à  $(x + q)$  (6).



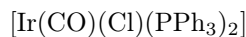
Cette « redistribution » des électrons à l'intérieur du complexe peut se justifier par la plus forte électronégativité des ligands comparée à celle des métaux (tableau 1.2) : un ligand  $X$  « attire » à lui les deux électrons de la liaison métal-ligand et devient  $X^-$ . Notons enfin que le nom donné à certains complexes est directement lié au modèle ionique. Ainsi, les complexes avec plusieurs ligands H ( $[\text{ReH}_9]^{2-}$  par exemple) sont appelés des « polyhydrures ».

## 2.2 Équivalence des modèles covalent et ionique : exemples

### 2.2.1 Nombre d'oxydation et configuration électronique $d^n$

Dans le modèle covalent, le nombre d'oxydation du métal,  $n_\bullet$ , est égal à la charge portée par le métal après avoir effectué une dissociation fictive du complexe au cours de laquelle tous les ligands emportent les deux électrons de la liaison (§ 1.2.2). Pour un complexe de formule générale  $[ML_\ell X_x]^q$ , on obtient donc  $n_\bullet = x + q$  (voir équations (2) et (3)). Dans l'écriture de ce même complexe sous forme ionique (voir équation (6)), la charge portée par le métal est précisément égale à  $x + q$  si bien que les modèles ionique et covalent conduisent au même nombre d'oxydation  $n_\bullet$  pour le métal. Par voie de conséquence, la même configuration électronique  $d^n$  est obtenue par les deux modèles puisque  $n$  est égal au nombre d'électrons de valence du métal ( $m$ ) diminué de son nombre d'oxydation  $n_\bullet$  (équation (4)).

Exemples



*Modèle covalent*

type  $[\text{Ir}(L)_3(X)]$

$x = 1 ; q = 0 \Rightarrow n_\bullet = +1$

$m = 9 \Rightarrow n = 9 - 1 \Rightarrow d^8$

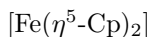
*Modèle ionique*

$[(\text{Ir}^+)(\text{CO})(\text{Cl}^-)(\text{PPh}_3)_2]$

$n_\bullet = +1$

$m = 9 \Rightarrow \text{Ir}^+ : d^8$





*Modèle covalent*

type  $[\text{Fe}(L_2X)_2]$

$x = 2 ; q = 0 \Rightarrow n_{\bullet} = +2$

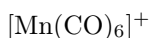
$m = 8 \Rightarrow n = 8 - 2 \Rightarrow d^6$

*Modèle ionique*

$[(\text{Fe}^{2+})(\text{Cp}^-)_2]$

$n_{\bullet} = +2$

$m = 8 \Rightarrow \text{Fe}^{2+} : d^6$



*Modèle covalent*

type  $[\text{Mn}(L)_6]^+$

$x = 0 ; q = +1 \Rightarrow n_{\bullet} = +1$

$m = 7 \Rightarrow n = 7 - 1 \Rightarrow d^6$

*Modèle ionique*

$[(\text{Mn}^+)(\text{CO})_6]$

$n_{\bullet} = +1$

$m = 7 \Rightarrow \text{Mn}^+ : d^6$



*Modèle covalent*

type  $[\text{Ni}(X)_5]^{3-}$

$x = 5 ; q = -3 \Rightarrow n_{\bullet} = +2$

$m = 10 \Rightarrow n = 10 - 2 \Rightarrow d^8$

*Modèle ionique*

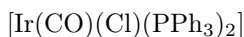
$[(\text{Ni}^{2+})(\text{CN}^-)_5]$

$n_{\bullet} = +2$

$m = 10 \Rightarrow \text{Ni}^{2+} : d^8$

### 2.2.2 Nombre total d'électrons

L'équivalence des deux modèles pour calculer le nombre total d'électrons ( $N_t$ ) d'un complexe est illustrée en reprenant les quatre exemples précédents.



*Modèle covalent*

type  $[\text{Ir}(L)_3(X)]$

Ir : 9 e

1 CO : 2 e

2 PPh<sub>3</sub> : 4 e

1 Cl : 1 e

**$N_t$  16 e**

*Modèle ionique*

$[(\text{Ir}^+)(\text{CO})(\text{Cl}^-)(\text{PPh}_3)_2]$

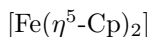
Ir<sup>+</sup> : 8 e

1 CO : 2 e

2 PPh<sub>3</sub> : 4 e

1 Cl<sup>-</sup> : 2 e

**$N_t$  16 e**



*Modèle covalent*

type  $[\text{Fe}(L_2X)_2]$

Fe : 8 e

2 Cp : 10 e

**$N_t$  18 e**

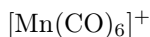
*Modèle ionique*

$[(\text{Fe}^{2+})(\text{Cp}^-)_2]$

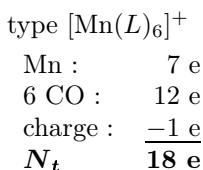
Fe<sup>2+</sup> : 6 e

2 Cp<sup>-</sup> : 12 e

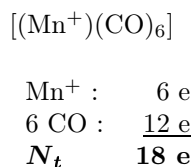
**$N_t$  18 e**



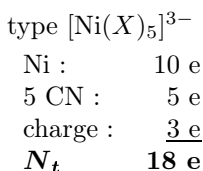
*Modèle covalent*



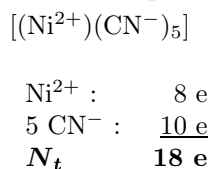
*Modèle ionique*



*Modèle covalent*



*Modèle ionique*



### 3 Rappels sur les interactions orbitales

Dans le cadre de la théorie des Orbitales Moléculaires (OM), donner la « structure orbitale » d'un complexe, ou d'une molécule quelconque, consiste à donner la « forme » et l'ordre énergétique des OM. Le plus souvent, elles sont exprimées comme des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques (CLOA) des différents atomes constitutifs du système étudié. Ce sont les valeurs relatives et les signes des différents coefficients qui caractérisent la forme d'une OM. La structure électronique est ensuite obtenue en plaçant les électrons dans ces orbitales, en commençant par remplir celles qui sont les plus basses en énergie.

Une méthode fréquemment utilisée pour construire les OM consiste à décomposer le système moléculaire étudié en deux sous-systèmes plus simples dont les orbitales (atomiques ou moléculaires) sont connues. Les OM du système dans son ensemble sont alors obtenues en faisant interagir les orbitales des deux fragments. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement les principales règles qui régissent l'interaction de deux orbitales sur deux fragments. Pour simplifier, nous supposons qu'il s'agit d'orbitales atomiques, mais cela n'enlève rien à la généralité des conclusions.

### 3.1 Interaction de deux orbitales de même énergie

Considérons par exemple l'interaction de deux orbitales identiques de type  $s$ ,  $\chi_1$  et  $\chi_2$  (figure 1.1).

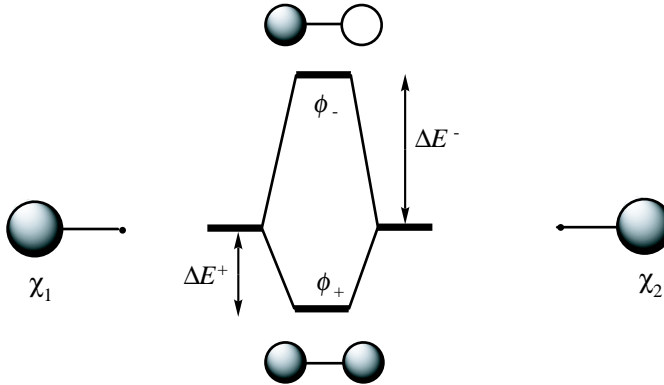


FIG. 1.1 : Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie.

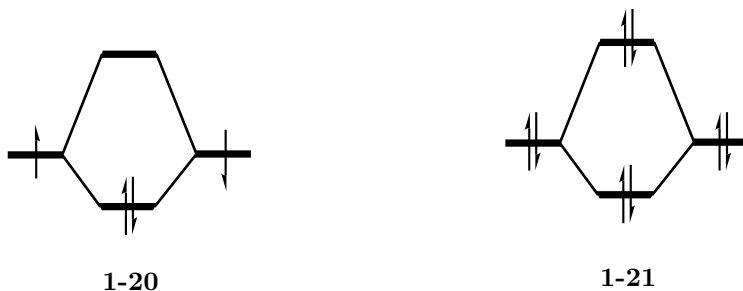
Leur interaction conduit à la formation d'une OM liante ( $\phi_+$ ) et d'une OM antiliante ( $\phi_-$ ). La première est la combinaison en phase (coefficients de même signe) des deux orbitales  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , la seconde la combinaison en opposition de phase (coefficients de signes opposés) de ces mêmes orbitales. Dans chacune des deux OM, les coefficients de  $\chi_1$  et de  $\chi_2$  sont égaux en valeur absolue puisque les orbitales qui interagissent sont identiques.

Du point de vue énergétique, l'OM liante est plus basse en énergie que les orbitales de départ et l'OM antiliante plus haute. Il est important de noter que la déstabilisation du niveau antiliant ( $\Delta E^-$ ) est supérieure à la stabilisation du niveau liant ( $\Delta E^+$ ). On peut montrer d'autre part que ces deux quantités sont proportionnelles au recouvrement  $S$  entre les orbitales qui interagissent.<sup>6</sup> La stabilisation de l'OM liante et la déstabilisation de l'OM antiliante sont donc d'autant plus importantes que ce recouvrement est grand.

Nous serons fréquemment amenés par la suite à considérer des interactions qui mettent en jeu deux ou quatre électrons. Dans le premier cas (**1-20**), les deux électrons occupent après interaction l'OM liante, ce qui entraîne une stabilisation de

<sup>6</sup>Le recouvrement  $S_{ij}$  entre deux orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$  est égal à l'intégrale calculée sur tout l'espace du produit des fonctions  $\phi_i^*$  (fonction complexe conjuguée de  $\phi_i$ ) et  $S$

l'énergie électronique égale à  $2\Delta E^+$ .<sup>7</sup> En conséquence, *la stabilisation associée à une interaction à deux électrons entre orbitales de même énergie est proportionnelle à leur recouvrement  $S$ .*



Dans le cas d'une interaction à quatre électrons (**1-21**), les orbitales liante et antiliante sont doublement occupées. Étant donné que  $\Delta E^-$  est supérieur à  $\Delta E^+$ , *l'interaction à quatre électrons est déstabilisante et on peut montrer que la déstabilisation est proportionnelle au carré du recouvrement,  $S^2$ .*

## 3.2 Interaction de deux orbitales d'énergies différentes

Considérons à présent le cas plus général où les deux orbitales,  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , sont d'énergies différentes ( $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , figure 1.2). Leur interaction conduit à la formation d'une orbitale liante ( $\phi_+$ ), d'énergie plus basse que la plus basse des orbitales de départ ( $\chi_1$ ), et d'une orbitale antiliante ( $\phi_-$ ) plus haute en énergie que la plus haute des orbitales de départ ( $\chi_2$ ). Comme dans le cas précédent, la stabilisation de l'orbitale liante ( $\Delta E^+$ ) par rapport au niveau de  $\chi_1$  est plus faible que la déstabilisation de l'orbitale antiliante ( $\Delta E^-$ ) par rapport au niveau de  $\chi_2$  (figure 1.2). On peut montrer que ces deux quantités sont proportionnelles au carré du recouvrement entre les orbitales et inversement proportionnelles à leur différence d'énergie ( $\Delta\varepsilon$ ), c'est-à-dire proportionnelles à  $S^2/\Delta\varepsilon$ . L'interaction est donc d'autant plus forte que le recouvrement entre les orbitales est grand et leur différence d'énergie faible.

### Remarque

Cette formule est approchée et ne peut être appliquée lorsque les niveaux d'énergie des deux orbitales sont trop proches. On remarque en effet que l'expression tend

<sup>7</sup>Nous admettons ici que l'énergie électronique totale est égale à la somme des énergies des électrons. Cette relation, qui a le mérite de la simplicité, est obtenue lorsque le hamiltonien électronique est écrit comme une somme de hamiltoniens monoélectroniques (méthodes de calcul Hückel et Hückel étendue). Cette formule approximative a bien sûr ses limites d'application, mais elle est acceptable pour une analyse qualitative des interactions orbitales. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage « **Structure électronique des molécules** », par Y. Jean et F. Volatron, tome 2, chapitre 14, Dunod, Paris (2003).

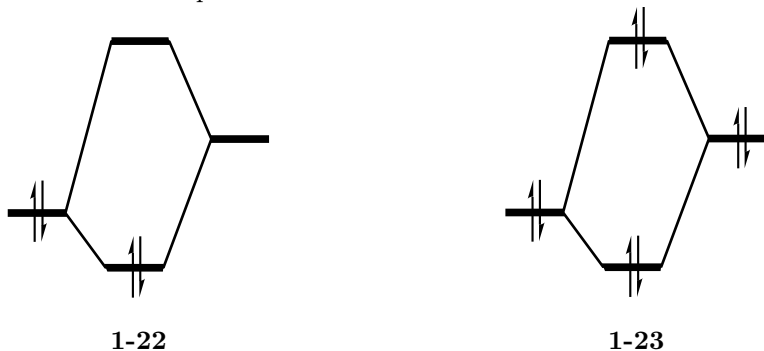
+

vers l'infini quand  $\Delta\varepsilon$  tend vers zéro (orbitales de même énergie). Pour des orbitales d'énergies **peu différentes**, il est plus légitime d'utiliser le résultat du paragraphe précédent (proportionnalité à  $S$ ). Un exemple sera donné dans le chapitre 4, paragraphe 1.3.

En ce qui concerne les coefficients, l'orbitale liante ( $\phi_+$ ) est principalement développée sur l'orbitale d'énergie la plus basse. L'orbitale déliante ( $\phi_-$ ) est principalement développée sur l'orbitale d'énergie la plus élevée.

différentes est donc proportionnelle au carré du recouvrement et inversement proportionnelle à la différence d'énergie.

mis en jeu, l'OM antiliante est doublement occupée et aucune liaison chimique ne se développe entre les deux atomes. C'est ce qui est observé par exemple pour  $\text{He}_2$  (orbitales identiques, **1-21**) et  $\text{HeH}^-$  (orbitales différentes, **1-23**), espèces dans lesquelles les deux atomes restent séparés.



### 3.3 Rôle de la symétrie

L'interaction de deux orbitales  $\chi_1$  et  $\chi_2$  se traduit par une stabilisation (déstabilisation) de l'OM liante (antiliante), proportionnelle au recouvrement  $S$  si les orbitales sont de même énergie, à  $S^2/\Delta\varepsilon$  si elles sont d'énergies différentes. Dans les deux cas, il n'y a pas d'interaction si le recouvrement est égal à zéro. Or celui-ci est égal à l'intégrale sur tout l'espace du produit des fonctions  $\chi_1^*$  et  $\chi_2$ . Pour que cette intégrale soit différente de zéro, il faut que ces deux fonctions soient bases de la même représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule, ou, en termes plus simples, soient de même symétrie (chapitre 6, § 5.1). Si elles sont de symétries différentes, l'intégrale est rigoureusement égale à zéro et on dit que le recouvrement est nul par symétrie.

Dans le cas général de l'interaction de deux fragments portant chacun plusieurs orbitales, cette remarque permet de simplifier considérablement les diagrammes d'interaction : *on ne fait interagir que les orbitales de même symétrie.*

### 3.4 Interactions $\sigma$ , interactions $\pi$

Deux types d'interaction sont souvent distingués : les interactions  $\sigma$  qui mettent en jeu un recouvrement *axial* entre les orbitales et les interactions  $\pi$  qui mettent en jeu un recouvrement *latéral*. Ces deux types de recouvrement sont illustrés respectivement en **1-24** et **1-25** pour deux orbitales  $p$  dont les axes de révolution sont soit confondus (recouvrement axial) soit parallèles (recouvrement latéral). Notons qu'une autre façon

de caractériser les interactions  $\pi$  est de remarquer que les orbitales mises en jeu ont un plan nodal commun (*P*, **1-25**).



avec celles des ligands. Nous allons donc examiner à présent quelles sont les orbitales que l'on doit retenir sur le métal (§ 4) et sur les ligands (§ 5) pour obtenir, après interaction, une description satisfaisante de la structure orbitale du complexe.

Pour le centre métallique, les orbitales atomiques (OA) décrivant les électrons de cœur ne seront pas prises en compte pour la construction des OM du complexe. Cette approximation peut être justifiée en considérant que ces orbitales n'ont une amplitude importante que dans la région de l'espace proche du noyau et qu'elles jouent donc un rôle négligeable dans la formation des liaisons. On retiendra par contre les OA de valence occupées dans l'état fondamental de l'atome isolé ( $nd$  et  $(n+1)s$ ) (tableau 1.1) ainsi que les orbitales  $3d$  et  $4s$  pour les métaux de transition.



Notons que la représentation de l'orbitale dont l'axe de révolution est perpendiculaire au plan de la feuille ( $p_x$ , **1-26**) pose un problème particulier. En effet, cette fonction est identiquement nulle dans ce plan (plan nodal  $yOz$ ), le lobe positif étant dirigé vers l'avant, le lobe négatif vers l'arrière. Compte tenu de la symétrie de révolution autour de l'axe  $Ox$ , les intersections de ces lobes avec des plans parallèles au plan nodal, situés vers l'avant ou vers l'arrière, sont des cercles. La représentation conventionnelle de cette orbitale est constituée de deux cercles décalés qui représentent chaque lobe vu en perspective.

La présence de cinq orbitales de valence de type  $d$  est bien sûr la caractéristique principale des métaux des trois premières séries de transition. Pour les atomes hydrogénéoïdes (atomes à un électron avec une charge nucléaire égale à  $+Z$ ), des solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger peuvent être obtenues (ce qui n'est pas le cas pour les atomes polyélectroniques). Les expressions des orbitales  $3d$  sont données ci-dessous (formules (7) à (12)), les parties radiales ( $R_{3,2}(r)$ ) et angulaires étant toutes deux normalisées.<sup>9</sup> Des expressions analogues sont obtenues pour les orbitales  $4d$  et  $5d$  des atomes hydrogénéoïdes, seule la partie radiale de la fonction ( $R_{4,2}$  et  $R_{5,2}$ ) étant modifiée.

$$3d_{xy} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{xy}{r^2} \quad (7)$$

$$3d_{xz} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{xz}{r^2} \quad (8)$$

$$3d_{yz} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{yz}{r^2} \quad (9)$$

$$3d_{x^2-y^2} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (10)$$

$$3d_{z^2} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \quad (11)$$

avec :

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \quad (12)$$

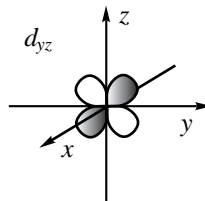
Dans cette dernière expression (12),  $a_0$  est le rayon de Bohr, égal à 0,529 Å, et  $Z$  la charge du noyau. Dans quelle mesure ces orbitales hydrogénéoïdes sont-elles adaptées pour décrire les orbitales  $d$  des métaux de transition? Dans les atomes

<sup>9</sup>Dans ces expressions, la partie angulaire n'est pas exprimée en fonction des coordonnées sphériques ( $r$ ,  $\theta$  et  $\phi$ ), mais des rapports  $\frac{x}{r}$ ,  $\frac{y}{r}$  et  $\frac{z}{r}$ . Cette transformation permet de faire le lien entre l'expression analytique de l'orbitale et le nom qui lui est attribué.

polyélectroniques, les orbitales ne diffèrent des orbitales hydrogénoïdes que par la partie radiale qui est adaptée de façon à tenir compte de la charge du noyau et de l'effet d'écran exercé par les autres électrons. La partie angulaire des orbitales étant conservée, les expressions obtenues pour les orbitales  $3d$  des atomes hydrogénoïdes permettent en fait d'analyser les propriétés de symétrie des orbitales  $d$  de *tous* les métaux de transition.

Notons tout d'abord que les noms attribués à ces orbitales ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) sont directement reliés à l'expression de la partie angulaire de l'orbitale considérée. À une distance  $r$  donnée du noyau, l'orbitale  $d_{xz}$  a une amplitude proportionnelle au produit des coordonnées  $x$  et  $z$  du point considéré (formule (8)). Il en est de même pour les orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Seule l'orbitale  $d_{z^2}$  échappe partiellement à cette règle. Son nom suggère qu'elle se développe uniquement le long de l'axe  $z$ . En fait, cette orbitale présente également une amplitude plus faible et de signe opposé dans le plan  $xy$  et, selon la formule (11), il serait plus logique de l'appeler  $d_{2z^2-(x^2+y^2)}$ .

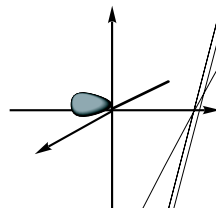
Il est important de préciser les représentations graphiques de ces orbitales que l'on utilisera dans la suite de cet ouvrage. Elles mettent en évidence les propriétés de symétrie des orbitales, les régions de l'espace où l'amplitude est maximale, celles où elle est nulle (surfaces nodales), autant d'éléments importants pour analyser ultérieurement les interactions entre les orbitales  $d$  et les orbitales portées par les ligands. Considérons par exemple l'orbitale  $d_{yz}$ . Son expression analytique (formule (9)) montre qu'elle s'annule pour  $y = 0$  (c'est-à-dire en tout point du plan  $xz$ ) et pour  $z = 0$  (plan  $xy$ ) :  $xz$  et  $xy$  sont donc *deux plans nodaux* pour l'orbitale  $d_{yz}$ . D'autre part, l'amplitude est maximale le long des bissectrices des axes  $y$  et  $z$ . Enfin, elle est positive lorsque  $y$  et  $z$  sont de même signe et négative dans le cas contraire. L'ensemble de ces propriétés est bien traduit par la représentation graphique donnée en **1-27**.

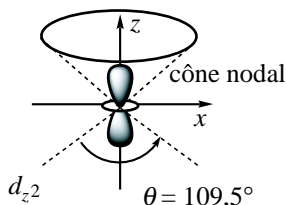


**1-27**

Les orbitales  $d_{xy}$  (formule (7)) et  $d_{xz}$  (formule (8)) se déduisent de l'orbitale  $d_{yz}$  par une rotation de  $90^\circ$  respectivement autour des axes  $y$  et  $z$ . Elles présentent des propriétés de symétrie analogues avec deux plans nodaux ( $xz$  et  $yz$  pour  $d_{xy}$ ,  $xy$  et  $yz$  pour  $d_{xz}$ ), un maximum d'amplitude le long des bissectrices des axes  $(x, y)$  ou  $(x, z)$  et une alternance des signes. Leur représentation graphique pose le même problème que

celui rencontré pour l'orbitale  $p_x$  (1-26) dans la mesure où le plan de la feuille ( $yz$ ) est l'un des plans nodaux. De la même façon, on représente l'intersection des lobes avec des plans parallèles au plan de la feuille, situés vers l'avant ou vers l'arrière, la partie arrière de l'orbitale étant en partie masquée par la partie avant (1-28 et 1-29).





1-31

Notons pour conclure que les expressions analytiques des orbitales sont définies au signe près. Il en est donc de même pour les représentations graphiques qui en sont données. Concrètement, cela signifie qu'on peut inverser *tous* les signes dans la représentation d'une orbitale, par exemple représenter l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  par des lobes négatifs (blancs) le long de l'axe  $x$  et des lobes positifs (grisés) le long de l'axe  $y$ . Toutes les propriétés de l'orbitale (zones d'amplitude maximale, alternance des signes, surfaces nodales) sont conservées par cette nouvelle représentation.

**Notations** : dans un souci de simplification, les cinq orbitales  $d$  sont souvent notées  $xy, xz, yz, x^2 - y^2$  et  $z^2$ . C'est la notation que nous adopterons par la suite.

## 4.2 Énergie des orbitales

Il est possible de déterminer à partir de données spectroscopiques l'énergie des orbitales  $nd$  et  $(n+1)s$  des métaux de transition de configuration électronique fondamentale  $nd^a(n+1)s^b$ .<sup>10</sup> Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 1.4. Elles appellent quelques remarques qui seront utiles lors de la construction des diagrammes d'interaction entre les orbitales du métal et celles des ligands. Lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une série donnée, l'énergie des orbitales  $s$  et  $d$  diminue (elle devient plus négative). Cet abaissement de l'énergie des orbitales est relié à l'augmentation de la charge nucléaire  $Z$  qui renforce l'interaction entre le noyau et l'électron. L'évolution est toutefois nettement moins marquée pour les orbitales  $s$  que pour les orbitales  $d$ . Cela tient au fait que les électrons  $(n+1)s$  sont fortement écrantés par les électrons  $nd$ . En conséquence, la charge effective  $Z_{(n+1)s}^*$  (charge nucléaire  $Z$  diminuée de la constante d'écran  $\sigma_{(n+1)s}$ ) ressentie par les électrons  $s$  varie peu d'un élément au suivant : l'augmentation d'une unité de la charge nucléaire est en grande partie compensée par la présence d'un électron  $d$  supplémentaire qui fait écran. Au contraire,

<sup>10</sup>J.B. Mann, T.L. Meek, E.T. Knight, J.F. Capitani, L.C. Allen *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5132 (2000). Les calculs font appel au potentiel d'ionisation de l'atome et à l'énergie de l'atome dans son état fondamental ainsi qu'à l'énergie du cation formé par le départ d'un électron de l'orbitale  $s$  ou d'une orbitale  $d$ .

1 <sup>e</sup> série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\varepsilon_{3d}$	-7,92	-9,22	-10,11	-10,74	-11,14	-11,65	-12,12	-12,92	-13,46	-17,29
$\varepsilon_{4s}$	-6,60	-7,11	-7,32	-7,45	-7,83	-7,90	-8,09	-8,22	-8,42	-9,39
2 <sup>e</sup> série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$\varepsilon_{4d}$	-6,48	-8,30	-8,85	-9,14	-9,25	-9,31	-9,45	-9,58	-12,77	-17,85
$\varepsilon_{5s}$	-6,70	-7,31	-7,22	-7,24	-7,21	-7,12	-7,28	-7,43	-7,57	-8,99
3 <sup>e</sup> série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$\varepsilon_{5d}$	-5,28	-6,13	-7,58	-8,76	-9,70	-10,00	-10,21	-10,37	-11,85	-15,58
$\varepsilon_{6s}$	-7,04	-7,52	-8,45	-8,51	-8,76	-8,81	-8,83	-8,75	-9,22	-10,43

TAB. 1.4: Énergies (en eV) des orbitales  $s$  et  $d$  des éléments de transition du bloc  $d$  obtenues à partir de données spectroscopiques.

les électrons  $d$  sont faiblement écrantés par les électrons  $s$  si bien que la charge effective  $Z_{nd}^*$  augmente de près d'une unité quand on passe d'un élément à l'autre, ce qui entraîne une forte stabilisation de l'énergie des orbitales  $d$ . Si l'on considère à présent l'évolution par colonnes, l'ordre énergétique des orbitales  $d$  dans les quatre premières colonnes est  $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4d} < \varepsilon_{5d}$  alors qu'il y a inversion des niveaux  $4d$  et  $5d$  dans les quatre suivantes ( $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4d} > \varepsilon_{5d}$ ). Enfin, à l'exception de quatre éléments (Y, Lu, Hf et Ta), l'énergie des orbitales  $nd$  est inférieure à celle de l'orbitale  $(n+1)s$ . En ce qui concerne l'énergie des orbitales  $(n+1)p$ , elle est, comme pour tous les atomes, supérieure à celle de l'orbitale  $(n+1)s$ . L'ordre énergétique des orbitales est donc :  $\varepsilon_{nd} < \varepsilon_{(n+1)s} < \varepsilon_{(n+1)p}$  pour la grande majorité des métaux de transition du bloc  $d$ .

## 5 Orbitales des ligands

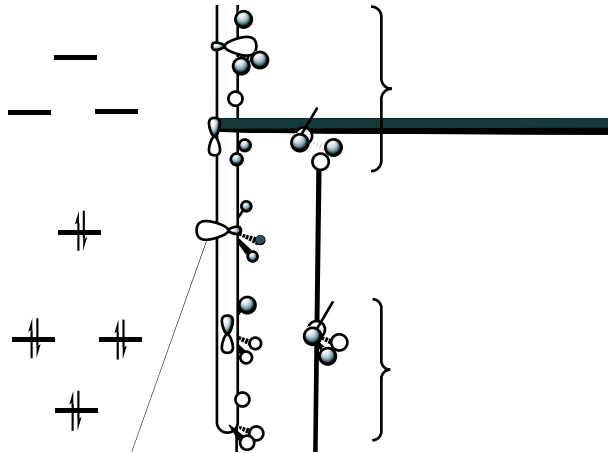
En ce qui concerne les ligands, il n'est pas possible de définir un jeu d'orbitales qui, quelle que soit la nature du ligand, puisse être utilisé pour décrire les interactions avec le métal. En effet, les orbitales à considérer sont, d'une façon générale, celles dont l'énergie est assez proche de celles des orbitales du métal et qui développent un recouvrement important avec ces dernières (§ 3.2). Selon la nature du ligand, une ou plusieurs orbitales peuvent répondre à ces critères.

### 5.1 Une seule orbitale par ligand : interaction $\sigma$

Le cas pour lequel il est le plus légitime de ne retenir qu'une seule orbitale est celui du ligand H puisqu'il ne possède qu'une orbitale de valence, l'orbitale  $1s_H$ . Cette



faibles devant l'interaction  $\sigma$  décrite précédemment. Cette hypothèse peut se justifier en considérant la structure orbitale des molécules de type  $AH_3$  pyramidales (figure 1.4) qui fait apparaître trois orbitales moléculaires liantes ( $\sigma_{A-H}$ ), caractérisant les liaisons A-H, l'orbitale non liante, principalement développée sur l'atome central, et trois orbitales antiliantes ( $\sigma_{A-H}^*$ ). Les orbitales liantes du ligand peuvent aussi interagir avec les orbitales du métal. Toutefois, elles sont beaucoup plus basses en énergie, car ce sont des orbitales caractérisant les liaisons  $\sigma_{A-H}$ . D'autre part, elles sont développées en partie sur les atomes d'hydrogène, c'est-à-dire dans la direction opposée au métal.

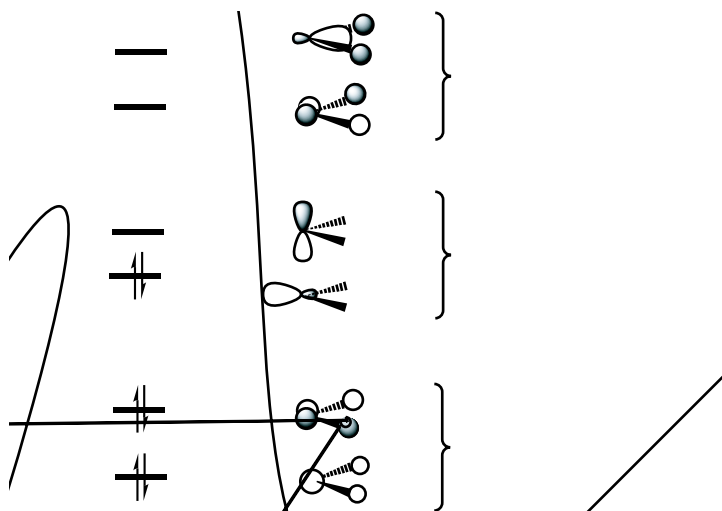


## 5.2 Plusieurs orbitales : interactions $\sigma$ et $\pi$

Pour d'autres ligands la situation est plus complexe car il est nécessaire de prendre en compte plusieurs orbitales pour obtenir une description satisfaisante de la liaison avec le métal. Considérons comme premier exemple les molécules  $AH_2$  coudées.

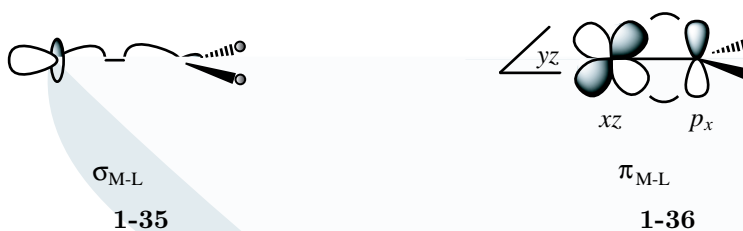
### 5.2.1 Ligands de type $AH_2$

La structure orbitale des molécules  $AH_2$  (ou plus généralement  $AR_2$ ) coudées (figure 1.5) fait apparaître deux orbitales liantes, caractérisant les liaisons  $\sigma_{A-H}$ , les deux orbitales antiliantes correspondantes  $\sigma_{A-H}^*$  et, à un niveau d'énergie intermédiaire, deux orbitales moléculaires non liantes : l'orbitale  $2a_1$ , orbitale hybride pointant en direction opposée des atomes d'hydrogène et l'orbitale  $1b_1$ , orbitale  $p$  pure, perpendiculaire au plan moléculaire (voir chapitre 6, § 5.2). Selon la nature de l'atome A, ces deux orbitales peuvent contenir un ( $BH_2$ ,  $AlH_2$ ), deux ( $CH_2$ ,  $SiH_2$ ), trois ( $NH_2$ ,  $PH_2$ ) ou quatre électrons ( $OH_2$ ,  $SH_2$ ).





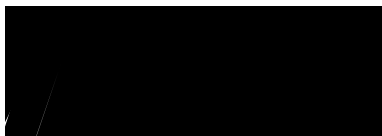
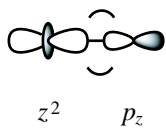
ligand. Par contre, il est nécessaire de prendre en compte les *deux orbitales non liantes* qui sont d'énergies voisines et qui toutes deux peuvent développer des interactions avec les orbitales du centre métallique. L'orbitale  $2a_1$  joue le même rôle que l'orbitale  $2a_1$  des molécules  $AH_3$  et son interaction avec une orbitale du métal (par exemple  $z^2$ ) conduit à la formation d'une OM caractérisant une liaison  $\sigma$  (**1-35**).



L'orbitale  $1b_1(p_x)$  a quant à elle la symétrie adéquate pour interagir avec l'orbitale  $xz$  : en effet, les recouvrements au-dessus et au-dessous du plan  $yz$  sont de même signe si bien que le recouvrement total (somme des deux recouvrements partiels) est différent de zéro (**1-36**). On qualifie cette nouvelle interaction métal-ligand d'*interaction de type  $\pi$*  car les orbitales mises en jeu possèdent *un plan nodal commun* ( $yz$ ). Elle conduit à la formation de deux OM, une liante,  $\pi_{M-L}$ , représentée schématiquement en **1-36** et une antiliante,  $\pi_{M-L}^*$ . L'importance de cette interaction pour la description de la liaison métal-ligand est particulièrement manifeste lorsque deux électrons sont mis en jeu : l'orbitale moléculaire liante (**1-36**) est alors doublement occupée et l'orbitale antiliante vacante. En conséquence, une interaction liante de type  $\pi$  s'ajoute à l'interaction  $\sigma$  (**1-35**), ce qui confère à la liaison métal-ligand un caractère de liaison double. Notons enfin qu'une différence importante entre les interactions  $\sigma$  (**1-35**) et  $\pi$  (**1-36**) concerne l'évolution du recouvrement lorsqu'on effectue une rotation autour de la liaison M-L : le recouvrement associé à l'interaction  $\sigma$  ne change pas (symétrie cylindrique par rapport à la liaison) alors qu'une rotation de  $90^\circ$  annule le recouvrement  $\pi$ .

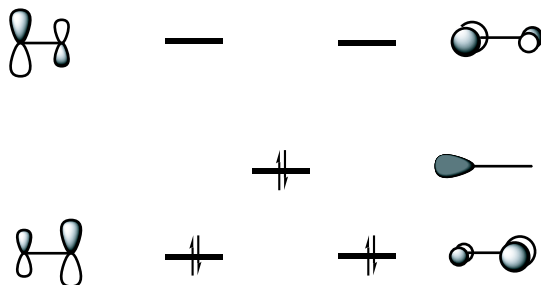
### Remarque





l'interaction métal-ligand.

Un exemple illustrant ce point est celui du monoxyde de carbone CO (encore appelé ligand carbonyle) dont les éléments les plus importants de la structure électronique sont donnés dans la figure 1.7. La plus haute orbitale occupée est une orbitale non liante  $\sigma$ , principalement développée sur l'atome de carbone et polarisée en direction opposée à l'atome d'oxygène. Cette orbitale, qui caractérise la paire libre portée par l'atome de carbone, est celle qui permet la formation d'une liaison  $\sigma_{\text{M-CO}}$  (ligand  $L$ ). Plus bas en énergie se trouvent les deux orbitales liantes  $\pi_{\text{CO}}$  associées aux liaisons  $\pi$  de  $\text{C}\equiv\text{O}$ . Elles sont principalement développées sur l'oxygène, plus électronégatif que le carbone. Enfin, les plus basses orbitales vacantes sont les orbitales antiliantes  $\pi_{\text{CO}}^*$ , avec un coefficient plus important sur le carbone. Ces quatre orbitales peuvent développer des interactions de type  $\pi$  avec les orbitales de symétrie adéquate sur le métal, comme pouvaient le faire les orbitales  $p$  non liantes des molécules  $\text{AH}_2$  et  $\text{AH}$  étudiées ci-dessus.



pour les complexes  $\pi$  (§ 1.1.3) dans lesquels le système  $\pi$  du ligand pointe en direction du métal. L'ensemble des orbitales  $\pi$  du ligand (occupées et vacantes) doit alors être considéré pour décrire les liaisons métal-ligand. Un exemple sera traité en détail dans le chapitre 3 (§ 4), celui d'un complexe  $\eta^2$ -éthylénique.

## 6 Première approche orbitale des complexes $ML_\ell$

La forme et l'énergie des orbitales moléculaires d'un complexe dépendent du nombre de ligands et de leur disposition géométrique autour du métal. Il est toutefois possible d'obtenir un certain nombre d'informations importantes sur ces OM sans pour cela définir de façon précise le complexe étudié. L'objet de ce paragraphe est précisément de dégager les caractéristiques générales de la structure orbitale qui ne dépendent pas (ou peu) de la nature du complexe considéré.

### 6.1 Diagramme d'interaction simplifié

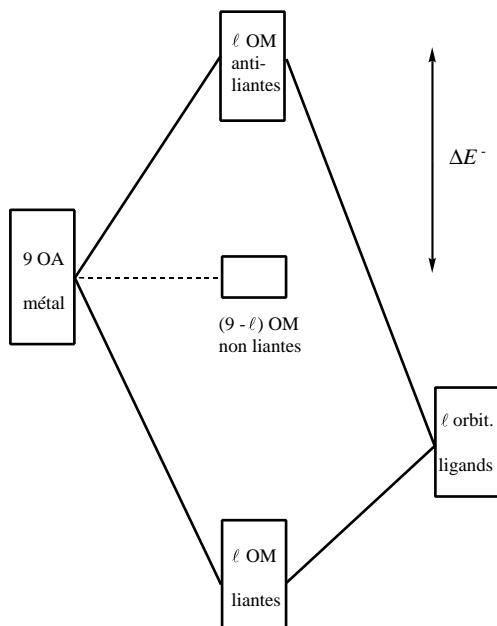


FIG. 1.8: Diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales atomiques d'un centre métallique et les orbitales des  $\ell$  ligands qui l'entourent (interactions  $\sigma$  seulement).

Considérons, pour simplifier, un complexe dans lequel le métal est entouré de  $\ell$  ligands identiques qui ne portent chacun qu'une orbitale susceptible de participer à l'interaction métal-ligand (interaction  $\sigma$ , § 5.1).

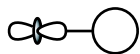
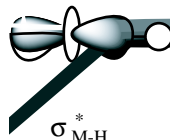
Un diagramme d'interaction simplifié entre les  $\ell$  orbitales des ligands et les neuf orbitales atomiques du métal (cinq orbitales  $d$ , une orbitale  $s$  et trois orbitales  $p$  non différenciées) est donné dans la figure 1.8. Dans ce diagramme, les orbitales du métal sont placées plus haut en énergie que les orbitales des ligands en raison de la plus forte électronégativité de ces derniers. Les  $\ell$  orbitales de ligands interagissent avec  $\ell$  orbitales du métal pour former  $\ell$  OM liantes et les  $\ell$  OM antiliantes associées. Il reste donc  $(9 - \ell)$  orbitales non liantes sur le métal.

Compte tenu de l'énergie relative des orbitales de départ (§ 3.2), on peut préciser les points suivants :

*i)* Les OM liantes, qui caractérisent les liaisons  $\sigma_{\text{M-Lig}}$ , sont principalement développées sur les orbitales des ligands. Un exemple est donné pour une liaison M-H impliquant l'orbitale  $z^2$  sur le métal (**1-39**).

*ii)* Les OM antiliantes correspondantes sont principalement développées sur les orbitales du métal (**1-40**).

*iii)* Les OM non liantes sont des orbitales localisées sur le centre métallique. Une analyse plus détaillée de la structure orbitalaire des complexes (chapitre 2) montrera qu'il s'agit le plus souvent, mais pas toujours, d'orbitales  $d$  pures ou d'orbitales dans lesquelles la composante principale est de type  $d$ .

 $\sigma_{\text{M-H}}$ **1-39** $\sigma_{\text{M-H}}^*$ **1-40**

## 6.2 Complexes à champ fort, complexes à champ faible

L'éclatement des niveaux d'énergie ( $\Delta E^-$ , figure 1.8) entre les OM non liantes et antiliantes ( $\sigma_{M-Lig}^*$ ) est directement lié à la force de l'interaction qui se développe entre les orbitales des ligands et celles du métal. En effet, plus l'interaction est forte, plus le niveau des OM antiliantes est élevé et l'écart d'énergie  $\Delta E^-$  important. Pour une interaction métal-ligand forte,  $\Delta E^-$  est grand et l'on parle de *complexes à champ fort*, et, dans le cas contraire ( $\Delta E^-$  petit), de *complexes à champ faible*.

## 6.3 Configuration électronique et règle des dix-huit électrons

En ce qui concerne l'occupation électronique des orbitales moléculaires, la stabilité d'un complexe  $ML_\ell$  est en général maximale lorsque les OM liantes, au nombre de  $\ell$ , et non liantes, au nombre de  $(9 - \ell)$ , sont doublement occupées, les  $\ell$  OM antiliantes restant vacantes (figure 1.8). Les OM liantes caractérisent alors les liaisons M-Lig et les OM non liantes des paires libres sur le métal. Dans cette hypothèse, on obtient un nombre total d'électrons égal à :

$$\boxed{N_t = (2 \times \ell) + 2 \times (9 - \ell) = 18} \quad (13)$$

On retrouve ainsi la règle des dix-huit électrons énoncée précédemment par référence à la structure électronique de valence du gaz rare le plus proche (§ 1.2.1).

Les électrons occupant les OM non liantes ne sont pas utilisés pour former les liaisons métal-ligand. Ils correspondent donc aux  $n$  électrons qui « restent » sur le métal dans le décompte classique (§ 1.2.3). La notation  $d^n$  pour la configuration électronique du complexe suppose toutefois que les orbitales non liantes occupées sur le métal sont des orbitales de type  $d$  (voir chapitre 2).

Si la règle des dix-huit électrons est souvent vérifiée, elle souffre toutefois de nombreuses exceptions. Il existe des complexes qui ont *moins de dix-huit électrons*. Par exemple, les complexes  $[M(Lig)_4]$  adoptant une géométrie « plan carré » (quatre ligands aux sommets d'un carré dont le centre est occupé par le métal) ont une configuration électronique  $d^8$  (ex. :  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ , § 1.2.1) et sont donc des complexes à seize électrons. Étant donné que les OM liantes qui caractérisent les liaisons sont doublement occupées, ce décompte montre qu'une des orbitales non liantes de la figure 1.8 est vacante et une étude plus détaillée de la structure électronique est nécessaire pour comprendre ce résultat (chapitre 2, § 2). Ces complexes à seize électrons sont stables mais souvent réactifs vis-à-vis d'autres molécules car ils tendent à former des complexes à dix-huit électrons, par exemple en fixant d'autres ligands. Ainsi, le catalyseur de Wilkinson  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  est utilisé industriellement pour l'hydrogénation catalytique des oléfines (voir exercice 1.3).

Il existe aussi des complexes à *plus de dix-huit électrons*, comme  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  qui possède vingt électrons (§ 1.2.1). Des OM antiliantes doivent alors être occupées, ce qui ne peut se produire que si elles sont suffisamment basses en énergie, comme c'est le cas dans les complexes à champ faible. Les complexes *organométalliques* quant à eux, caractérisés par la présence d'une ou de plusieurs liaisons métal-carbone, sont des complexes à champ fort. Il est donc rare qu'ils possèdent plus de dix-huit électrons.

## 6.4 Analogie avec la règle de l'octet

On peut de la même façon construire un diagramme d'interaction simplifié pour les molécules de type  $\text{AH}_n$  (ou  $\text{AR}_n$ ) dans lesquelles A est un élément de la deuxième ou de la troisième ligne de la classification périodique (C, Si, N, P, O, S, etc.). Les orbitales de valence de l'atome central sont alors au nombre de quatre, une OA  $s$  et trois OA  $p$ . Les interactions  $\sigma$  avec les orbitales des atomes liés à A conduisent à la formation de  $n$  OM liantes,  $n$  OM antiliantes et  $(4 - n)$  OM non liantes. Si les OM liantes et non liantes sont doublement occupées, le nombre d'électrons  $N_t$  est égal à :

$$N_t = (2 \times n) + 2 \times (4 - n) = 8 \quad (14)$$

On retrouve bien ainsi la règle de l'octet. À titre d'exemple, on peut donner :

$\text{CH}_4$ :	$n = 4$	4 OM liantes, 4 OM antiliantes, 0 OM non liante
$\text{NH}_3$ :	$n = 3$	3 OM liantes, 3 OM antiliantes, 1 OM non liante
$\text{OH}_2$ :	$n = 2$	2 OM liantes, 2 OM antiliantes, 2 OM non liantes
$\text{FH}$ :	$n = 1$	1 OM liante, 1 OM antiliante, 3 OM non liantes

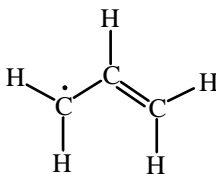
On peut vérifier que les nombres d'OM liantes, non liantes et antiliantes prévues par ce modèle simplifié sont bien en accord avec les structures orbitales détaillées des molécules  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$  et  $\text{HF}$  (figures 1.4, 1.5 et 1.6).



## Exercices

### 1.1

Quels sont les deux modes de coordination du ligand allyle  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$  dont une structure de Lewis est donnée ci-dessous ? Qualifier dans chaque cas ce ligand sous la forme  $L_\ell X_x$ .



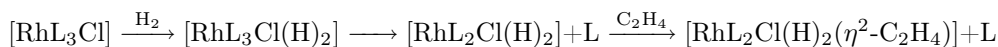
### 1.2

Écrire chacun des complexes suivants sous la forme  $[\text{ML}_\ell \text{X}_x]^q$ , donner le nombre d'oxydation du métal  $n_\bullet$ , la configuration électronique  $d^n$  et le nombre total d'électrons  $N_t$ .

- 1)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ; 2)  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ ; 3)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ ; 4)  $[\text{TiCl}_4]$ ; 5)  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{Et})]$ ;
- 6)  $[\text{Re}(\text{PR}_3)(\text{CO})_4\text{Cl}]$ ; 7)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})_2]$ ; 8)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2-\text{H}_2)]$ ; 9)  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ ;
- 10)  $[\text{ReH}_5(\text{PR}_3)_2(\text{SiR}_3)_2]$ ; 11)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ; 12)  $[\text{Cu}(\text{SR})_3]^{2-}$ ; 13)  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ;
- 14)  $[\text{RhI}_3(\text{CO})_2(\text{Me})]^-$ ; 15)  $[\text{RhI}_3(\text{CO})(\text{COMe})]^-$ ; 16)  $[\text{MoF}_4(\text{O})_2]^{2-}$ ;
- 17)  $[\text{Re}(\text{NR}_3)_4(\text{O})_2]^+$ ; 18)  $[\text{Mn}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]^+$ ; 19)  $[\text{Zr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})(\text{Cl})]$ ;
- 20)  $[\text{Nb}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Me})_3]$ ; 21)  $[\text{Os}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ; 22)  $[\text{WCl}_6]$ ;
- 23)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$ ; 24)  $[\text{Zn}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me})]$ .

### 1.3

Le catalyseur de Wilkinson  $[\text{RhL}_3\text{Cl}]$  avec  $\text{L} = \text{PPh}_3$  est utilisé pour effectuer l'hydrogénation des alcènes. La réaction se fait selon les étapes suivantes :



Donner pour chaque étape le nombre d'oxydation du métal ( $n_\bullet$ ), la configuration électronique du complexe ( $d^n$ ) et le nombre total d'électrons ( $N_t$ ).

## 1.4

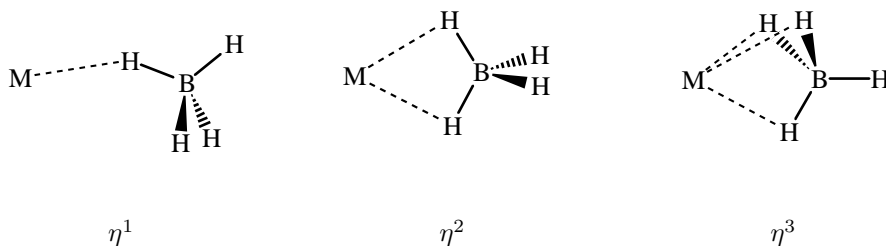
1. Donner la charge des ligands CO, Cl, Et, PR<sub>3</sub>, H, H<sub>2</sub>, SiR<sub>3</sub>, SR, CN, I, Me, COMe, F, O, NR<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> dans le modèle ionique (§ 2).
2. Formuler les complexes donnés paragraphe 1.2.2 dans le cadre de ce modèle et en déduire le nombre d'oxydation du métal.

## 1.5

1. Donner le nombre d'oxydation du métal  $n_{\bullet}$ , la configuration électronique  $d^n$  et le nombre total d'électrons  $N_t$  pour les complexes [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] et [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)].
2. Comment expliquer le changement de coordination  $\eta^6 \rightarrow \eta^4$  d'un des ligands lorsqu'on passe du complexe du chrome à celui du ruthénium ?
3. En utilisant le même argument, prévoir l'hapticité  $x$  d'un ligand cyclopentadiényle dans les complexes suivants : a) [Mn(CO)<sub>3</sub>( $\eta^x$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]; b) [W(CO)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^x$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]; c) [Fe(CO)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^x$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)].

## 1.6

Le ligand borohydure (BH<sub>4</sub><sup>-</sup> dans le modèle ionique) peut se coordonner selon le mode  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  ou  $\eta^3$  selon que une, deux ou trois liaisons B-H interagissent avec le centre métallique.



Justifier le mode de coordination dans les complexes suivants : [Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\eta^1$ -BH<sub>4</sub>)], [Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -BH<sub>4</sub>)] et [Ti(CO)<sub>4</sub>( $\eta^3$ -BH<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>.

## 1.7

Quel est le degré d'oxydation des centres métalliques dans les complexes binucléaires suivants : 1) [Re(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>; 2) [ReCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub><sup>2-</sup>; 3) [MoCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; 4) [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>; 5) [Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>( $\mu$ -SR)]<sub>2</sub>.

## 1.8

Considérons un ligand portant une orbitale de type  $s$  en interaction avec un atome de métal.

1. Montrer qu'il y a toujours une interaction qui peut se développer entre l'orbitale du ligand et l'orbitale  $s$  du métal. Donner de façon approximative la forme des OM liante et antiliante qui résultent de cette interaction.
2. Quelle doit être la position du ligand pour que le recouvrement avec l'orbitale  $p_x$  du métal soit *i*) maximal? *ii*) minimal? Quelle est sa valeur dans ce dernier cas?
3. Mêmes questions pour les orbitales  $xy$  et  $z^2$ .