

Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants préparant l'agrégation de sciences physiques option physique à l'ENS de Lyon. Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (CAPES de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques, aussi bien à l'université qu'en classe préparatoire.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposé. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Je tiens à remercier Raymond Grüber qui m'a transmis ses propres notes suite à son départ.

Table des matières

1	Modèle quantique de l'atome	5
1.1	L'atome d'hydrogène	5
1.1.1	Représentation des orbitales	6
1.1.2	Densité radiale	6
1.1.3	Distribution angulaire et représentation simplifiée	7
1.2	Atomes poly-électroniques	7
1.2.1	Approximation orbitale	7
1.2.2	Notion d'écrantage et de champ moyen	8
1.2.3	Remplissage électronique	9
1.2.4	Lien avec la classification périodique	10
2	Orbitales moléculaires	11
2.1	Hypothèses	11
2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	11
2.1.2	Approximation monoélectronique/champ moyen	12
2.1.3	Méthode LCAO	12
2.1.4	Déterminant séculaire	13
2.1.5	Analyse du résultat	13
3	Méthode des fragments	15
3.1	Principe	15
3.2	Approche perturbative	15
3.2.1	Calcul général	16
3.2.2	Cas d'orbitales non dégénérées	16
3.2.3	Application à la méthode des fragments	18
3.3	Quelques fragments classique	22
3.3.1	Molécules diatomiques homonucléaires	22
3.3.2	Molécules diatomiques hétéronucléaires	24
3.3.3	AH ₂ linéaire	25
3.3.4	AH ₂ coudé	27
3.3.5	AH ₃ plan	28
3.3.6	AH ₃ pyramidal	29
3.3.7	AH ₄ tétraédrique	30
3.3.8	AH ₄ plan carré	31
4	Complexes des métaux de transition	33
4.1	Nomenclature et définitions	33
4.1.1	Définitions	33
4.2	Modèle du champ cristallin	33
4.2.1	Hypothèses du modèle	34

4.2.2	L'environnement octaédrique et son influence	34
4.2.3	Géométrie tétraédrique	35
4.2.4	Spin vs. Ligand : fort ou faible ?	36
4.2.5	Limites	37
4.3	Théorie du champ des ligands	37
4.4	Champ des ligands	38
4.4.1	Orbitales et symétrie	38
4.4.2	Orbitales des ligands	38
4.4.3	Au delà du champ cristallin	43
4.5	Catalyse et chimie organométallique	44
4.5.1	Le formalisme de Green	44
4.5.2	Analyse d'un cycle catalytique	45
4.6	Des ligands originaux	49
4.6.1	Ligands d'haptacité 2	49

Oraux en lien avec la chimie orbitale

- LC 1 Chimie et couleur
- LC 5 Synthèses inorganique
- LC 16 Classification périodique

Chapitre 1

Modèle quantique de l'atome

1.1 L'atome d'hydrogène

Pour l'atome d'hydrogène, l'hamiltonien est relativement simple car il est mono-électronique :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_A}\Delta_A - \frac{1}{2}\Delta - \sum_i \frac{Z_H}{r} \quad (1.1)$$

la premier terme correspondant à l'énergie cinétique du noyau, le deuxième à l'énergie cinétique de l'électron et le troisième terme à l'interaction coulombienne.

Pour simplifier, en se plaçant dans le référentiel du noyau, le terme d'énergie cinétique nucléaire est nul. Il est alors possible de résoudre l'équation différentielle sous forme d'une fonction d'onde. La résolution exacte est possible et les solutions sont de la forme :

$$\chi(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \quad (1.2)$$

où $R_{n,\ell}(r)$ est la partie radiale et décroît de manière exponentielle avec la distance, l'expression de $R(r)$ faisant intervenir deux nombres quantiques appelés :

- **nombre quantique principal**, noté n (ce nombre étant un entier non nul). Il est courant d'associer une lettre à la valeur de n : K correspond à $n = 1$, L à $n = 2$, M pour $n = 3$ et ainsi de suite pour les lettres suivantes de l'alphabet.
- ℓ **nombre quantique secondaire**. La valeur de ℓ étant telle que $\ell < n$ c'est un nombre quantique associé à l'**opérateur moment cinétique**.

Le terme $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ est un terme purement angulaire qui fait apparaître un nouveau nombre quantique :

- m_ℓ le **nombre quantique tertiaire** – ou magnétique. m_ℓ est un entier relatif tel que $|m_\ell| \leq \ell$. Il donne une information sur la projection du moment angulaire sur l'axe de quantification principal.

Pour caractériser ensuite complètement l'état quantique, il est nécessaire de spécifier le **nombre quantique de spin** m_s qui donne la projection du spin de l'électron. La **règle d'exclusion de Pauli** indique que *des électrons ne peuvent avoir tous leurs nombre quantique égaux*. De plus, les électrons étant des Fermions, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique pour l'échange de deux électrons.

Dans ce cas, la fonction d'onde $\chi(r, \theta, \phi)$ est appelée orbitale atomique et le sens physique associé est que la probabilité de présence au point r, θ, ϕ est donné par :

$$\rho(r, \theta, \phi) = \|\chi(r, \theta, \phi)\|^2 \quad (1.3)$$

1.1.1 Représentation des orbitales

Ces orbitales sont en général complexes car les fonctions $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$ sont proportionnelles à $\exp(-im_\ell\phi)$. Il est donc courant de se ramener à des expressions réelles en effectuant des combinaisons linéaires de $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$ et $Y_{\ell, -m_\ell}(\theta, \phi)$. Les orbitales atomiques sont ensuite notées sous une forme plus compacte pour indiquer les valeurs de n, l, m_ℓ (tableau 1.1).

ℓ	Nom
0	1s, 2s, 3s, ...
1	2 p _x , 2 p _y , 2 p _z
2	3 d _{xy} , 3 d _{yz} , d _{xz} , 3 d _{2z²-x²-y²}
3	4 f _{y³-3yx²} , 4 f _{5z³-3zr²} , 4 f _{5yz²-yr²} , 4 f _{5xz²-3xr²} , 4 f _{x³-3xy²} , 4 f _{zx²-zy²} , 4 f _{xyz}

Tableau 1.1 – Dénomination des différentes orbitales. $\ell = 0$: s, $\ell = 1$: p, $\ell = 2$: d, $\ell = 3$: f.

Comme $|m_\ell| \leq \ell$, il y a $2\ell + 1$ orbitales associées à une valeur de ℓ .

De plus, le calcul de l'énergie donne (en électron volt) :

$$E = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.4)$$

1.1.2 Densité radiale

La densité radiale correspond à la probabilité d'avoir un électron à la distance r du noyau. Cette grandeur est proportionnelle à :

$$D(r) = r^2 R_{n,\ell}^2(r) \quad (1.5)$$

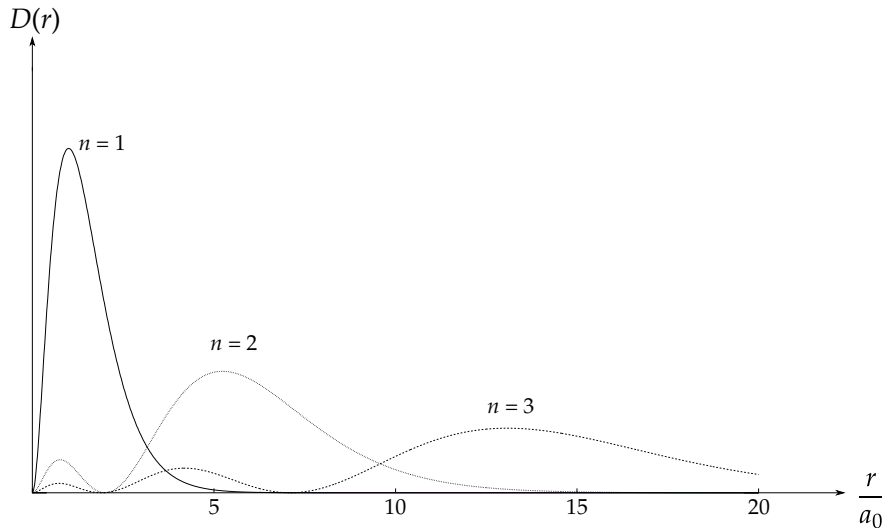


Figure 1.1 – Distribution radiale pour les orbitales s et différentes valeurs de n . L'abscisse est donnée en fonction de r/a_0 où a_0 est le rayon de Böhr.

La tracé de $D(r)$ pour plusieurs valeurs de n permet d'en tirer des tendances générales (figure 1.1) :

- Pour une orbitale s, il y a $n - 1$ annulations de la densité radiale ;
- Plus la valeur de n est grande, plus le maximum de la densité radiale est situé loin du noyau. Les orbitales sont donc de plus en plus **diffuses**.

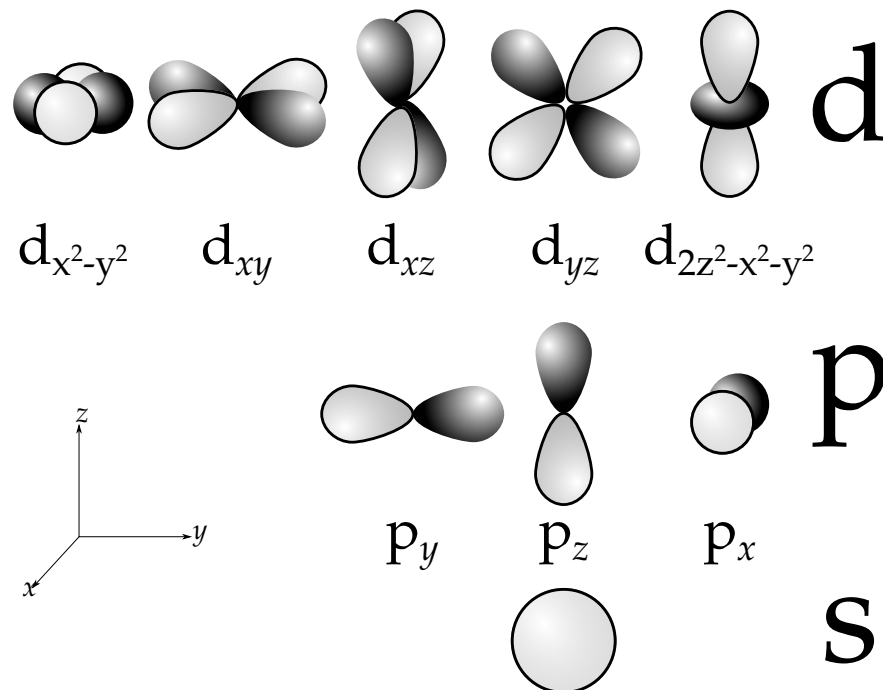
— Pour de grandes valeurs de r , la décroissance de l'orbitale est dominée par un terme exponentiel décroissant.

Pour les orbitales de ℓ supérieur, il y a $n - \ell - 1$ annulations de la densité radiale.

1.1.3 Distribution angulaire et représentation simplifiée

Plus que la densité radiale, c'est surtout la partie angulaire qui va profondément différencier les différentes orbitales. Il est donc courant de les représenter en ne donnant qu'une forme simplifiée de l'expression réelle de la distribution angulaire. Le signe de celle-ci pouvant être aussi bien positif que négatif, il est indiquée avec une couleur. Le signe n'ayant pas d'importance sur la probabilité de présence de l'électron, il peut être connue à un facteur près. Par contre, les signes relatifs sont importants.

Les représentations simplifiées des orbitales sont données figure 1.2. La distribution angulaire permet de voir que les orbitales ont également ℓ plans nodaux, ainsi, une orbitale s n'a pas de plan nodal, une orbitale p en a un et les orbitales d en ont deux.



1.2 Atomes poly-électroniques

La solution analytique de l'hamiltonien n'est pas connue à partir du moment où il y a plus d'un électron, il faut alors faire des approximations pour avoir une idée de la forme de la fonction d'onde.

1.2.1 Approximation orbitalaire

La première idée est de découpler l'équation de Schrödinger à n inconnues (les positions de chacun des électrons) en n équations à une inconnue. Il s'agit de l'**approximation mono-électronique** (ou approximation orbitalaire).

$$\hat{H}'_e = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(r_i) \quad (1.6)$$

L'hamiltonien peut alors se ré-écrire en séparant chacun des électrons. En faisant cet enchaînement, la corrélation électronique est négligée. Cette corrélation correspond au fait qu'à tout moment, les électrons vont se repousser localement.

Après avoir effectué ces approximations, il est alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien mono-électronique :

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.7)$$

où ϕ_i est une *orbitale atomique*.

La fonction d'onde électronique finale s'exprime alors de manière « très simple » à partir de l'expression des différentes orbitales atomiques. Si le choix le plus naturel est de prendre un produit de Hartree :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \phi_j(r_i) \quad (1.8)$$

Il faut tout de même respecter le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde par échange de deux électrons, il faut donc en fait utiliser un déterminant de Slater : ^a

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_n)| \quad (1.9)$$

L'énergie totale associée à la fonction d'onde est alors la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (1.10)$$

1.2.2 Notion d'écrantage et de champ moyen

En pratique, le découplage se fait à l'aide d'une méthode de **champ moyen**. En effet, les autres électrons sont pris en compte en considérant qu'ils écrantent la charge du noyau. Par exemple, un électron dans l'orbitale 2s est en général plus loin de l'atome qu'un électron dans une orbitale 1s, la charge apparente du noyau est alors réduite. Cette charge est appelée **charge effective** et est notée Z^* . La charge effective vaut :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (1.11)$$

où σ est la **constante d'écrantage**. Une paramétrisation courante de la valeur de l'écrantage est celle proposée par Slater (tableau 1.2). Dans ce modèle, chaque électron apporte une contribution à l'écrantage qui est paramétrée en fonction de n et ℓ . Il faut ensuite additionner tous les écrantages des autres électrons.

L'énergie de l'orbitale atomique (en électron volt) avec écrantage est alors égale à :

$$E_{n,\ell}^* = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ eV} \quad (1.12)$$

Cette énergie dépend maintenant des valeurs de n mais aussi de ℓ , ce qui n'était pas le cas pour l'atome d'hydrogène. De plus, la valeur de n est également remplacée par une valeur effective n^* qui diminue d'autant plus que n est grand (tableau 1.3).

a. Pour aller au-delà de l'approximation monoélectronique, il faudrait rajouter d'autres déterminants de Slater et minimiser l'énergie totale en fonction du développement de la fonction d'onde sur ces différents déterminants. Mais on sort alors *largement* du cadre de l'agrégation.

ℓ	$< n-1$	$n-1$	n				$> n$
			1s	s, p	d	f	
1s			0,3				
s, p	1	0,85		0,35	0	0	0
d	1	1		1	0,35	0	0
f	1	1		1	1	0,35	0

Tableau 1.2 – Paramètres d'écrantage dans le modèle de Slater.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

Tableau 1.3 – Nombre quantique effectif pour différentes valeur de n .

De même, le rayon de l'orbitale moléculaire est donné par :

$$r_{n,\ell} = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (1.13)$$

1.2.3 Remplissage électronique

La configuration électronique correspond au remplissage des orbitales atomiques. Il s'agit donc d'assigner la présence ou non d'un électron dans l'objet associé. Cependant, comme l'objet observé correspond au système complet dans lequel les électrons sont couplés (ce qui n'est pas le cas dans l'approximation orbitale) ce remplissage peut être sujet à caution. Il existe cependant quelques règles empiriques pour donner un ordre de remplissage :

- Le **principe de Pauli** impose de pouvoir placer au plus un électron par spin-orbitale soit deux électrons par orbitale atomique.
- La **règle de Klechkowski** indique que le remplissage se fait par $n + \ell$ croissant. De plus, le remplissage commence par la plus petite valeur de n .

⚠ Cette règle de remplissage ne donne pas d'indication sur la valeur de l'énergie de chacune des orbitales. Par exemple, les orbitales $n+1$ s sont occupées avant les orbitales n d alors que leur énergie est plus élevée, cette limite vient de l'approximation orbitale.

⚠ Lorsqu'il peut y avoir une couche remplie ou à demi-remplie, alors l'ordre de remplissage peut être différent de celui prévu par la règle de Klechkowski. C'est le cas pour le chrome et le molybdène (nd^5n+1s^1), le cuivre, l'argent et l'or ($3d^{10}4s^1$), le Niobum ($4d^45s^1$) ? LE ruthénium, le rhodium, et le platine (en $d^n s^1$), le palladium ($4d^{10}$) ainsi que de nombreux éléments f.

- La **règle de Hund**, lorsque plusieurs états de spin sont possible, l'état de plus basse énergie est celui correspondant au spin le plus élevé.

⚠ La règle de Hund n'est valable que pour l'état fondamental.

🔧 Pour le lithium la configuration électronique est $1s^2 2s^1$.

La charge effective pour les électrons vaut :

$$Z_{2s^1}^* = 3 - 2 \times 0,85 = 1,3 \quad (1.14)$$

$$Z_{1s^2}^* = 3 - 1 \times 0,30 = 2,7 \quad (1.15)$$

L'énergie totale est alors égale à :

$$E_{\text{Li}} = -13,6 \left(2 \times \frac{2,7^2}{1^2} + 1 \times \frac{1,3}{2^2} \right) = -204,0 \text{ eV} \quad (1.16)$$

Celle du cation est égale à :

$$E_{\text{Li}^+} = -13,6 \left(2 \times \frac{2,7^2}{1^2} \right) = -198,3 \text{ eV} \quad (1.17)$$

L'énergie de première ionisation calculée est alors égale à :

$$IE = 5,7 \text{ eV} \quad (1.18)$$

qui est proche de celle obtenue expérimentalement (5,39 eV).

△ Dans le cas le plus général, la charge effective de la couche de valence peut changer lors de l'ionisation si son remplissage est partiel. Il faut alors bien faire attention à tenir compte de cette évolution dans le calcul de l'énergie. Par exemple, l'écrantage pour l'énergie de deuxième ionisation vaut :

$$Z_{1s^1}^* = 3E_{\text{Li}^{2+}} = -13,6 \left(1 \times \frac{3^2}{1^2} \right) = -122,4 \text{ eV} \quad (1.19)$$

L'énergie de deuxième ionisation vaut donc 75,9 eV et celle de troisième ionisation 122,4 eV. (expérimentalement : 75,6 et 122,4 eV respectivement)

△ En pratique, plus l'atome est lourd, plus les nombreuses approximations du modèle de Slater engendrent un écart élevé avec les valeurs expérimentales.

1.2.4 Lien avec la classification périodique

Évolution de la charge effective

Lorsque Z augmente, pour un atome neutre, la charge effective augmente car la constante d'écrantage est toujours inférieure ou égale à 1 pour les électrons de valence. Ainsi, la charge effective augmente en se déplaçant de gauche à droite sur une ligne du tableau périodique ainsi que lorsque le déplacement se fait de haut en bas.

Énergie d'ionisation

Comme l'énergie d'une orbitale est d'autant plus petite que Z^* est grand, l'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche à droite sur le tableau périodique.

Lien avec l'électronégativité

L'énergie d'une orbitale est d'autant plus faible que l'atome est électronégatif. En effet, plus les électrons sont proches du noyau, moins ils ressentent l'écrantage par les autres électrons.

Lien avec le rayon atomique

Lorsque la charge effective augmente, le rayon de l'orbitale associée diminue également. C'est ce qui explique la diminution du rayon atomique lorsque la charge augmente sur une ligne (n^* étant constant). De même, le rayon diminue sur une colonne lorsqu'elle est parcourue de bas en haut (n^* diminue). Plus l'atome a un rayon élevé, plus il est **polarisable** car les électrons sont le nuage électronique étant plus éloigné de l'atome, il est plus facile de le déformer.

Pour un cation, la charge effective est plus grande, le rayon est donc plus petit que pour l'atome neutre. À l'inverse, un anion aura tendance à avoir un rayon plus grand.

Chapitre 2

Orbitales moléculaires

Au-delà de la résolution dans le cadre des atomes, la résolution de l'équation de Schrödinger se complexifie lorsqu'il s'agit de molécule, il faut alors traiter simultanément la répulsion électronique et la présence de plusieurs atomes.

2.1 Hypothèses

Comme d'habitude, la première étape est d'écrire l'équation de Schrödinger avant de faire des hypothèses pour en simplifier la résolution.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

avec :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n 1_{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} \quad (2.2)$$

où :

- $\hat{T}_N$ est l'énergie cinétique des noyaux ;
- $\hat{V}_{NN}$ est la répulsion noyau-noyau ;
- $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons ;
- $\hat{V}_{ee}$ est la répulsion électron-électron ;
- $\hat{V}_{Ne}$ est l'attraction électron-noyau.

En pratique, la chimie organique se concentre sur des atomes de faible numéro atomique. Le couplage spin-orbite peut alors être légitimement négligé – il est d'autant plus important que le numéro atomique est élevé.

2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'expression de la fonction d'onde en découplant la partie électronique et nucléaire :

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_n; R_1, \dots, R_N) \times \Psi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (2.3)$$

La position des différents noyaux est alors uniquement considérée comme un ensemble de paramètres.

Au lieu de résoudre l'hamiltonien complet, il est possible de se concentrer sur la résolution de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.4)$$

Le terme de répulsion électronique $\hat{V}_{ee}$ empêche la résolution analytique au delà de quelques électrons. Il faut alors faire des approximations supplémentaire pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger « électronique ».

2.1.2 Approximation monoélectronique/champ moyen

Pour cela, comme pour l'atome poly-électronique, l'approximation monoélectronique conjuguée à une approche de champ moyen permet de ne pas traiter directement la répulsion inter-électronique. Au lieu d'avoir une unique équation qui couple simultanément les n électrons, on résout n équations en estimant que chaque électron se comporte comme un électron naviguant dans un champ moyen généré par les noyaux ainsi que les autres électrons.

$$\hat{H}'_e = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(r_i) \quad (2.5)$$

Après avoir effectué ces approximations, il est alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien monoélectronique :

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.6)$$

où ϕ_i est maintenant une *orbitale moléculaire*. Objet tridimensionnel que l'on peut représenter et dont le carré donne la probabilité de présence de l'électron.

L'énergie totale associée à la fonction d'onde est alors la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (2.7)$$

2.1.3 Méthode LCAO

Pour l'expression des orbitales moléculaires, n'importe quelle base complète de fonctions peut servir de base. En pratique, les orbitales atomiques χ_j sont très souvent utilisées car elles présentent l'avantage de permettre d'avoir une lecture « chimique » de la fonction d'onde.^a En effet, la contribution d'un atome particulier à l'orbitale moléculaire est directement lisible via les coefficients de ses orbitales atomiques dans l'orbitale moléculaire.

Dans ces conditions, l'orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA en français ou *Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO en anglais) :

$$\phi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j \quad (2.8)$$

L'équation (2.6) projetée sur une orbitale atomique χ_k donne :

$$\langle \chi_k | \hat{h} | \sum_j c_{i,j} \chi_j \rangle = \epsilon_i \langle \chi_k | \sum_j c_{i,j} \chi_j \rangle \quad (2.9)$$

qui se ré-écrit :

$$\sum_j c_{i,j} \underbrace{\langle \chi_k | \hat{h} | \chi_j \rangle}_{h_{k,j}} = \sum_j c_{i,j} \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{k,j}} \quad (2.10)$$

Cette méthode est rigoureuse si la base utilisée est complète, ce qui est rarement le cas : on se limite en général à un sous-ensemble d'orbitales (ou d'ondes planes) que l'on espère suffisant pour reproduire les propriétés du système. C'est cette troncature qui transforme la méthode (exacte) en approximation (approchée).

a. Il est également possible d'utiliser des ondes planes, ce qui est souvent fait en physique du solide.

2.1.4 Déterminant séculaire

Comme seules les solutions autres que la solution nulle pour laquelle $\epsilon_i = 0$ nous intéressent, il est possible de reformuler ce problème sous la forme d'un déterminant lorsque l'équation de Schrödinger est projetée sur chaque orbitale atomique. Le déterminant ainsi obtenu est appelé déterminant séculaire :^b

$$|h_{k,j} - \epsilon_i S_{k,j}| = 0 \quad (2.11)$$

dont la résolution donne les énergies ϵ_i pour toutes les orbitales moléculaires du système. Dans ce système, la matrice de l'hamiltonien est donnée par $h_{k,j} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle$ et celle du recouvrement par $S_{k,j} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$

Une fois les énergies trouvées, les différents coefficients sont connus en résolvant l'équation dans laquelle l'énergie est maintenant numériquement connue. En pratique, les orbitales doivent également être normées ce qui mène à la relation :

$$\sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} S_{j,k} = 1 \quad (2.12)$$

Toutes ces étapes correspondent à la résolution du système linéaire :

$$HC = SCE \quad (2.13)$$

où H est la matrice du hamiltonien définie par $H_{j,k} = h_{j,k}$, S est la matrice de recouvrement $S_{j,k} = S_{j,k}$ et $E_{j,k} = \epsilon_j \delta_{j,k}$.

2.1.5 Analyse du résultat

Au-delà de la vision des orbitales et de la lecture des coefficients, il est possible de calculer différentes grandeurs qui caractérisent certaines propriétés de la molécule.

Indice de liaison

$$D_{i,j} = \sum_p n_p c_{p,i} c_{p,j} \quad (2.14)$$

La sommation est faite sur l'ensemble des orbitales occupées. n_p est le nombre d'occupation de l'orbitale moléculaire ϕ_p (égal à 2 si on a une molécule à couche fermée).

Cela permet de voir qualitativement le nombre de liaison entre les deux atomes.

Population de recouvrement De manière analogue, on définit :

$$P_{i,j} = \sum_p n_p c_{p,i} c_{p,j} S_{i,j} \quad (2.15)$$

Qui est une extension de l'indice de liaison.

Population nette d'une orbitale atomique

$$P_i = P_{i,i} = \sum_p n_p c_{p,i}^2 \quad (2.16)$$

Qui quantifie l'occupation d'une orbitale atomique.

Qui peut être généralisée sous la forme d'une population brute de l'orbitale :

$$P'_i = P_i + \sum_{j \neq i} P_{i,j} \quad (2.17)$$

b. En référence aux équations séculaires qui cherchaient à reproduire une perturbation du mouvement des planètes. (Lagrange et Laplace, 1774)

Charge nette d'un atome

$$Q_A = Z'_A - \sum_{\phi_p \in A} q_i \quad (2.18)$$

où Z'_A est le nombre d'électrons π impliqués dans le système π avant interaction (en général, $Z'_A = 1$ ou 2).

Chapitre 3

Méthode des fragments

Très souvent, il est nécessaire d'étudier des molécules de complexité croissante. Plutôt que de repartir de zéro à chaque fois, il peut être plus facile de connaître quelques orbitales de certains fragments qui vont être des briques élémentaires. Ces briques vont ensuite permettre de construire progressivement des édifices moléculaires beaucoup plus complexes. Sur le fond, cette méthode repose simultanément sur la théorie des perturbations et la théorie des groupes. L'avantage est de pouvoir construire de manière qualitative des orbitales d'édifices complexes sans aucun calculs, uniquement avec des règles de construction simples.

Il n'est pas forcément nécessaire de connaître par cœur tous les fragments, mais il faut être capable de les reconstruire de manière qualitative en 5 à 10 minutes *maximum*.

3.1 Principe

Dans tous les cas, on cherche à faire un découpage entre deux fragments qui respectent la symétrie de la molécule finale. On construit des orbitales de symétrie pour chacun des fragments, puis on met en place l'interaction. Le plus simple est d'utiliser au maximum la théorie des groupes et la décomposition en représentations irréductible pour savoir si l'interaction entre les différentes orbitales est nulle ou non. On espère ainsi se limiter au cas simple d'interaction entre 2 orbitales (dégénérées ou non) ou 3 orbitales en interaction. En effet, dans ces cas simples, les règles de construction permettent de s'en sortir de manière qualitative.

Vous devez garder à l'esprit que lors de la mise en place des interactions, il est possible de savoir qui interagit avec qui, mais vous ne pouvez pas être quantitatif avec une approche « avec les mains ». Il faut donc se laisser guider par l'énoncé si jamais le placement des orbitales est litigieux. De même, vous pouvez effectuer quelques inversions pour les énergies orbitales sans que ce soit dramatique. Vu que ce sont souvent uniquement la HO et/ou la BV qui sont intéressantes, l'essentiel est que ces deux orbitales soient bonnes.

3.2 Approche perturbative

Souvent, la méthode perturbative permet de prédire l'évolution qualitative des énergies orbitales ainsi que leur allure. Pour un résultat exact, il faudrait utiliser une approche variationnelle qui consiste à calculer l'hamiltonien et le diagonaliser pour trouver les énergies propres du système avec les orbitales associées. Comme le calcul exact est souvent hors de portée dans le cadre d'un écrit, la méthode perturbative présente l'avantage d'être plus facilement applicable.

3.2.1 Calcul général

Ce calcul est un peu technique. Ici, on va faire les choses de manière « approchée », vous pouvez aller lire le Messiah ou le Cohen-Tannoudji pour un développement rigoureux et détaillé.

Le point de départ est la résolution d'un hamiltonien de référence $\hat{H}^0$. Pour cet hamiltonien, on dispose d'un jeu de fonction d'onde et d'énergies propres associées $\{\psi_i^0, E_i^0\}$ qui vérifie l'équation de Schrödinger. Les Ψ_i^0 sont supposés orthonormés.

$$\hat{H}^0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0 \quad (3.1)$$

La nouvelle équation de Schrödinger fait apparaître un nouveau terme :

$$\hat{H}' = \hat{H}^0 + \hat{W} \quad (3.2)$$

Avec $\hat{W}$ l'hamiltonien de perturbation qui peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{W} = \lambda \hat{V} \quad (3.3)$$

Quand $\lambda = 1$, $\hat{W} = \hat{V}$. L'utilisation de λ permet de décomposer l'effet de la perturbation $\hat{V}$.

Pour résoudre la nouvelle équation de Schrödinger, la fonction d'onde est exprimée comme un développement polynomial de Ψ_i et E_i :

$$\Psi_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi_i^{(k)} \quad E_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (3.4)$$

Les termes $\Psi_i^{(k)}$ sont les corrections d'ordre k de la fonction d'onde et $E_i^{(k)}$ les corrections d'ordre k de l'énergie. Comme la base de Ψ_i^0 peut servir de décomposition des $\Psi_i^{(k)}$, ces termes se ré-écrivent sous la forme :

$$\Psi_i^{(k)} = \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \quad (3.5)$$

3.2.2 Cas d'orbitales non dégénérées

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, il faut procéder par identification des différents termes apparaissant dans le polynôme.

$$\hat{H}' \Psi = E_i \Psi \quad (3.6)$$

En utilisant les équations (3.3), (3.4) et (3.5), on obtient :

$$\underbrace{(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V})}_{\hat{H}'} \underbrace{\left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(\sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \right) \right]}_{\Psi_i} = \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} (\lambda^k E_i^{(k)})}_{E_i} \underbrace{\left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(\sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \right) \right]}_{\Psi_i} \quad (3.7)$$

Ces différents termes peuvent se réordonner selon les puissances successive de λ :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \hat{H}^0 \lambda^k \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^{k+1} \hat{V} \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 = \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \lambda^m E_i^{(m)} \lambda^l \sum_j c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (3.8)$$

$$= \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \lambda^k E_i^{(m)} \sum_j c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (3.9)$$

$$\hat{H}^0 \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_j \lambda^k \left(c_{i,j}^{(k)} \hat{H}^0 + c_{i,j}^{(k-1)} \hat{V} \right) \Psi_j^0 = \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \sum_j \lambda^k E_i^{(m)} c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (3.10)$$

Pour que cette équation soit vérifiée pour toutes les valeurs de λ , il faut que les deux polynômes soient égaux à gauche et à droite de l'équation.

Ordre 0

Pour les termes pour lesquels $k = 0$ dans l'équation (3.10) :

$$\hat{H}^0 \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 = E_i^{(0)} \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 \quad (3.11)$$

La projection de l'équation (3.11) sur les différents Ψ_j^0 donne :

$$c_{i,j}^{(0)} = \delta_{i,j} \iff \Psi_i^{(0)} = \Psi_i^0 \quad \text{et} \quad E_i^{(0)} = E_i^0 \quad (3.12)$$

Si la perturbation tend vers zéro, alors les fonctions d'ondes et les énergie initiales sont bien solution du problème.

Ordre 1

Pour les termes pour lesquels $k = 1$ dans l'équation (3.10) :

$$\sum_j c_{i,j}^{(1)} E_j^0 \Psi_j^0 + \hat{V} \Psi_i^0 = E_i^0 \sum_j c_{i,j}^{(1)} \Psi_j^0 + E_i^{(1)} \Psi_i^0 \quad (3.13)$$

La projection de l'équation (3.13) sur les différents Ψ_l^0 donne :

$$\begin{cases} c_{i,i}^{(1)} E_i^0 + \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 c_{i,i}^{(1)} + E_i^{(1)} & \text{si } l = i \\ c_{i,l}^{(1)} E_l^0 + \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 c_{i,l}^{(1)} & \text{si } l \neq i \end{cases} \iff \begin{cases} E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = V_{ii} \\ c_{i,l}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_l^0} = \frac{V_{i,l}}{E_i^0 - E_l^0} \end{cases} \quad (3.14)$$

Il manque la valeur de $c_{i,i}^{(1)}$ qui est nul à cause de la normalisation. En se limitant à l'ordre 1, l'énergie et la fonction d'onde ont les expressions suivantes :

$$E_i = E_i^0 + \lambda V_{i,i} + O(\lambda^2) \quad (3.15)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0} \Psi_j^0 + O(\lambda^2) \quad (3.16)$$

Il faut ici remarquer que l'énergie à l'ordre 1 s'exprime uniquement en fonction de la fonction d'onde à l'ordre 0. De même, la correction de la fonction d'onde fait intervenir le rapport $\frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0}$, elle n'est valable que si $V_{i,j}$ est petit devant toutes les différences $E_i^0 - E_j^0$.

Si les états étaient dégénérés, le terme $E_i^0 - E_j^0$ créerait une divergence dans l'expression des coefficients.

Ordre 2

Il faudrait écrire le terme pour lequel $k = 2$ dans l'équation (3.10), pour arriver aux résultats suivants :

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_j^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (3.17)$$

3.2.3 Application à la méthode des fragments

On va supposer que l'on a deux fragments A et B pour lesquels on connaît les hamiltoniens $\hat{H}_A$ et $\hat{H}_B$. À très grande distance les deux fragments sont sans interaction et l'hamiltonien $\hat{H}^0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$. Les fonctions d'ondes initiales ainsi que les énergies sont les orbitales moléculaires et les énergies des fragments A et B. L'hamiltonien d'interaction entre les fragments A et B sera le hamiltonien de perturbation.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + W_{A-B} \quad (3.18)$$

Cas de deux orbitales dégénérées en interaction (H_2)

Si les états ou les orbitales sont dégénérés, il faut alors diagonaliser le sous-espace dégénéré. Il faut alors diagonaliser $\hat{W}$ dans le sous-espace correspondant. La dimension de l'espace à diagonaliser est alors plus petite : au lieu de le faire sur l'ensemble des fonctions d'onde, seul le sous-espace des niveaux dégénérés est à diagonaliser. Pour le cas simple de deux orbitales centrées sur différents centres en interaction, lorsque le recouvrement est négligé :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

La diagonalisation exacte donne :

$$\epsilon^+ = \alpha + \beta \quad \epsilon^- = \alpha - \beta \quad (3.20)$$

$$\phi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_A + \chi_B) \quad \phi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_A - \chi_B) \quad (3.21)$$

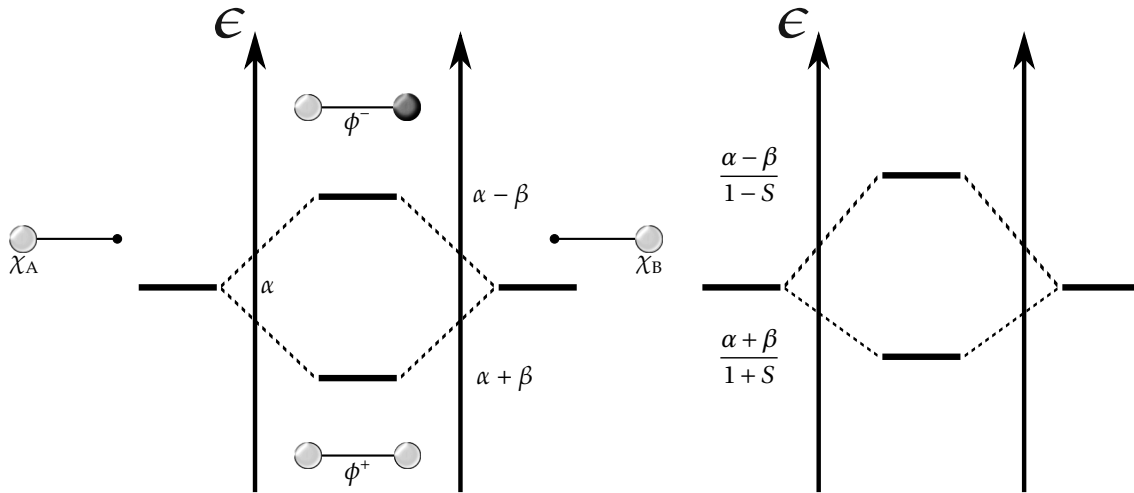


Figure 3.1 – Résultat d'une interaction entre orbitales dégénérées en négligeant le recouvrement à gauche et en tenant compte à droite.

L'orbitale la plus liante est stabilisée de β , ce qui correspond à la grandeur aussi notée P_{AB} : $P_{AB} = \langle \chi_A | \hat{V} | \chi_B \rangle = \beta$

L'expression de ϕ^+ et ϕ^- montre qu'il n'est pas possible d'utiliser une approche perturbative sur χ_A pour arriver à l'expression finale de l'orbitale moléculaire : le poids final est également réparti sur les deux orbitales atomiques.

Cas de deux orbitales non dégénérées en interaction (H-He)

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

avec $\beta_{AB} = P_{AB}$, on prend $\epsilon_A < \epsilon_B$ et pour être dans le cadre de la théorie des perturbations :

On va développer les fonctions d'onde jusqu'au premier ordre des perturbations et les énergies au deuxième ordre :

$$E_A = \underbrace{\epsilon_A^{(0)}}_{\text{Ordre 0}} + \underbrace{P_{AA}}_{\text{Ordre 1}} + \underbrace{\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}}_{\text{Ordre 2}} \quad (3.23)$$

$$E_B = \epsilon_B^{(0)} + P_{BB} + \frac{P_{AB}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A} \quad (3.24)$$

Dans le cas de la figure ??, le terme P_{AA} est non négligeable. Alors qu'il est nul dans le cas de la figure ??.

Le terme P_{AA} décrit la polarisation de l'orbitale sous l'influence de l'orbitale localisée sur B. Dans le cas le plus général, on peut négliger ce terme. Mais l'idée qui se cache derrière, c'est que l'approche du fragment B va modifier les propriétés du fragment A, en partie car la délocalisation électronique peut être plus importante. En général, P_{AA} (P_{BB}) est négligeable devant $\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}$ mais positif.

Les équations 3.23 et 3.24 montrent que la stabilisation de ϵ_A est de l'ordre de $\frac{P_{AB}^2}{\Delta\epsilon}$.

Cas à deux électrons La stabilisation est égale à

$$\Delta E = 2(E_A - \epsilon_A) = 2\left(\cancel{P_{AA}} + \frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}\right) < 0 \quad (3.25)$$

En utilisant la relation de Wolfsberg/Helmholz :

$$h_{AB} = P_{AB} = K S_{AB} \frac{h_{AA} + h_{BB}}{2} = K S_{AB} \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \quad (3.26)$$

On trouve :

$$\Delta E \propto \frac{S^2}{\Delta\epsilon} \quad (3.27)$$

Cas à quatre électrons Lorsque le recouvrement est négligé, la (dé)stabilisation vaut alors :

$$\Delta E = 2(E_A - \epsilon_A + E_B - \epsilon_B) = 2(\cancel{P_{AA}} + \cancel{P_{BB}}) = 0 \quad (3.28)$$

Si le recouvrement n'est plus négligé, alors :

$$\Delta E \propto S^2 > 0 \quad (3.29)$$

c'est pourquoi une interaction à 2 orbitales et 4 électrons sera toujours déstabilisante.

Discussion sur le recouvrement La démonstration des formules sur la théorie des perturbations s'appuie sur une base orthonormées de fonction d'onde. Ici, lorsque les fragments interagissent, les orbitales de départ ne sont plus orthonormées. Cependant, les résultats qualitatifs restent valables.

Discussion sur les orbitales L'application des formules à l'ordre 1 donne :

$$\phi_A = \chi_A + \frac{P_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} \chi_B \quad (3.30)$$

$$\phi_B = \chi_B + \frac{P_{AB}}{\epsilon_B - \epsilon_A} \chi_A \quad (3.31)$$

L'orbitale ϕ_A est développée majoritairement sur χ_A et ϕ_B développée majoritairement sur χ_B .

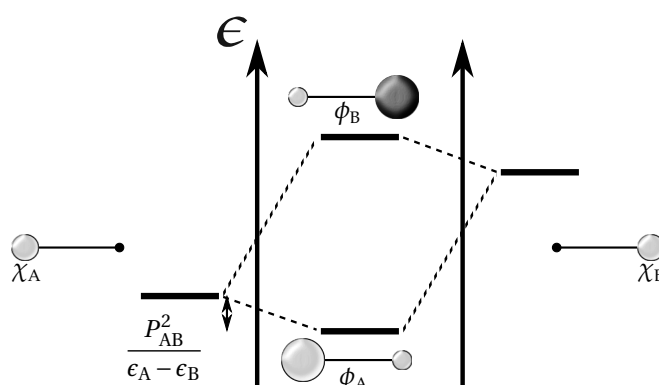


Figure 3.2 – Schéma d'interaction à deux orbitales non dégénérées en théorie des perturbations.

Cas de trois orbitales en interaction

On va encore une fois appliquer la perturbation à l'ordre deux sur les énergies et à l'ordre 1 sur les fonctions d'onde. On va étudier le cas où le centre A a deux orbitales de fragment χ_A^1 et χ_A^2 le centre B a une orbitale de fragment χ_B et on prend comme ordre énergétique $\epsilon_A^1 < \epsilon_B < \epsilon_A^2$.

Comme dans le cas précédent, les termes $P_{A^1A^1}$, et $P_{A^2A^2}$ et P_{BB} sont négligés. Pour finir, $P_{A^1A^2} = 0$ car les deux orbitales sont initialement orthogonales. On a alors :

$$E_{A^1} = \epsilon_A^1 + \frac{P_{A^1B}^2}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \quad (3.32)$$

$$E_B = \epsilon_B + \underbrace{\frac{P_{BA^1}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A^1}}_{>0} + \underbrace{\frac{P_{BA^2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A^2}}_{<0} \quad (3.33)$$

$$E_{A^2} = \epsilon_A^2 + \frac{P_{A^2B}^2}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \quad (3.34)$$

Ici, ce qui est le plus important à retenir, c'est que le dénominateur contrôle le fait de stabiliser ou déstabiliser l'édifice moléculaire.

Orbitales à l'ordre 1 Les équations développées précédemment donnent :

$$\phi_A^1 = \chi_A^1 + \frac{P_{A^1B}}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \chi_B \quad (3.35)$$

$$\phi_B = \chi_B + \frac{P_{BA^1}}{\epsilon_B - \epsilon_{A^1}} \chi_A^1 + \frac{P_{BA^2}}{\epsilon_B - \epsilon_{A^2}} \chi_A^2 \quad (3.36)$$

$$\phi_A^2 = \chi_A^2 + \frac{P_{A^2B}}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \chi_B \quad (3.37)$$

On retrouve :

- qu'il y a une interaction liante entre χ_A^1 et χ_B dans ϕ_A^1 ;
- qu'il y a une interaction antiliante entre χ_B et χ_A^1 et liante entre χ_B et χ_A^2 dans ϕ_A^1 ;
- qu'il y a une interaction antiliante entre χ_A^2 et χ_B dans ϕ_A^2 .

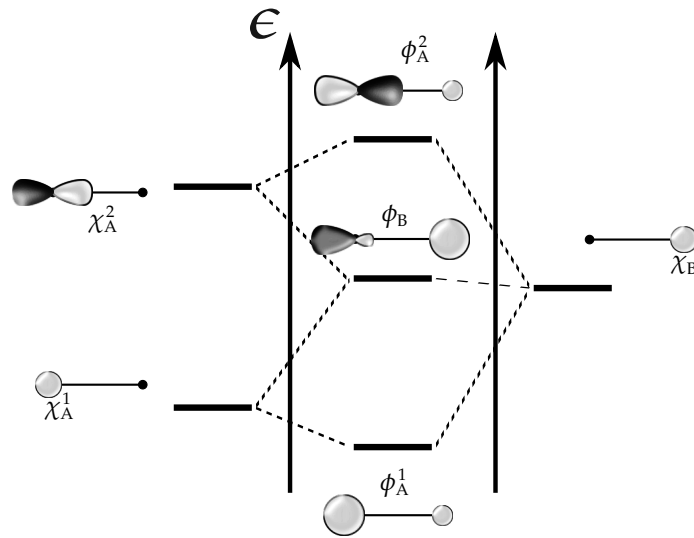


Figure 3.3 – Schéma d'interaction à trois orbitales à l'ordre 1.

À l'ordre 1, seule l'orbitale ϕ_B résulte d'un mélange de trois orbitales. Les orbitales centrées sur le fragment A n'interagissent pas à l'ordre 1.

Qualitativement, l'ajout de l'ordre 2 permet de voir que l'orbitale la plus basse en énergie χ_A^1 développe également une interaction liante avec l'orbitale χ_A^2 alors que l'orbitale la plus haute χ_A^2 développe une interaction antiliante avec χ_A^1 .

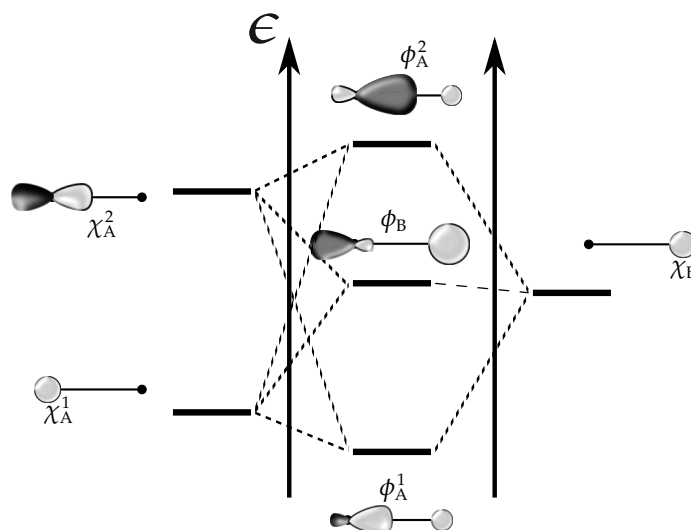


Figure 3.4 – Schéma d'interaction à trois orbitales à l'ordre 2.

3.3 Quelques fragments classique

3.3.1 Molécules diatomiques homonucléaires

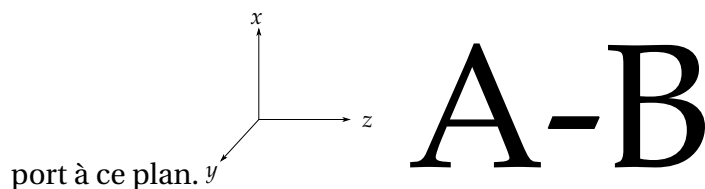
Le cas de H_2 a déjà été traité puisqu'il correspond au cas où il y a uniquement deux orbitales dégénérées en interaction.

À partir du moment où il y a plus de deux orbitales, le nombre d'interactions à considérer devient beaucoup plus grand, cependant, la symétrie et quelques règles qualitatives permettent de simplifier l'analyse pour prévoir quelles vont être les orbitales qui vont interagir entre elles.

1. Seules les orbitales de valence se recouvrent entre elles. Les orbitales de cœur étant plus contractées, l'interaction est négligeable.
2. Il faut construire autant d'orbitales moléculaires qu'il y a d'orbitales atomiques.
3. Il faut regarder les éléments de symétrie existants pour chacun des deux fragments et lister les propriétés de symétrie par rapport à cet élément. (et se donner un repère)
4. Seules les orbitales **de même symétrie** suffisamment proches en énergie interagissent entre elles.
5. Pour les interactions à deux orbitales, il se forme une combinaison liante, l'autre anti-liante. L'interaction déstabilisante est toujours plus importante que l'interaction stabilisante. L'interaction est proportionnelle à $S^2/\Delta E$ et la contribution majoritaire à l'orbitale moléculaire vient de l'orbitale atomique la plus proche en énergie.
6. Un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral.
7. Dans le cas des complexes, les orbitales occupées des ligands se placent en dessous du bloc d, les orbitales vacantes se placent au dessus.

Ainsi, pour la construction des diatomiques homonucléaires du bloc p :

1. Seules les orbitales ns et np sont à considérer ;
2. Il doit y avoir 8 orbitales moléculaires ;
3. Il y a une infinité de plan de symétrie (ceux contenant l'axe Oz), nous allons utiliser yOz et xOz. Le plan xOy n'est pas utile car chacun des atomes n'est pas symétrique par rap-



4. Il faut lister les symétries de chaque orbitale atomique par rapport à ces deux plans :

Élément de symétrie	2s	2p _x	2p _y	2p _z
yOz	S	A	S	S
xOz	S	S	A	S

Tableau 3.1 – Symétrie des orbitales atomiques par rapport à chaque élément de symétrie.

5. À ce stade, les orbitales p_x et p_y sont seules dans leur symétrie, il est donc possible de les faire interagir selon un schéma à 2 orbitales. (interactions 1 et 2 sur la figure 3.5) Les orbitales s et p_z ont les mêmes symétries, il faut donc les faire interagir selon un schéma à 4 orbitales. Il y a alors deux cas limites. Un cas non corrélé où il est possible de se ramener à deux interactions à 2 orbitales (interactions 3 et 3' sur la figure 3.5) car l'écart énergétique entre les orbitales s et p est trop grand. Lorsque l'écart énergétique est plus petit, il faut alors réellement prendre en compte l'interaction à 4 orbitales (interaction 4 sur la figure 3.5). On parle alors d'**hybridation** sp car il y a un mélange dans l'orbitale moléculaire de ces deux types d'orbitales.

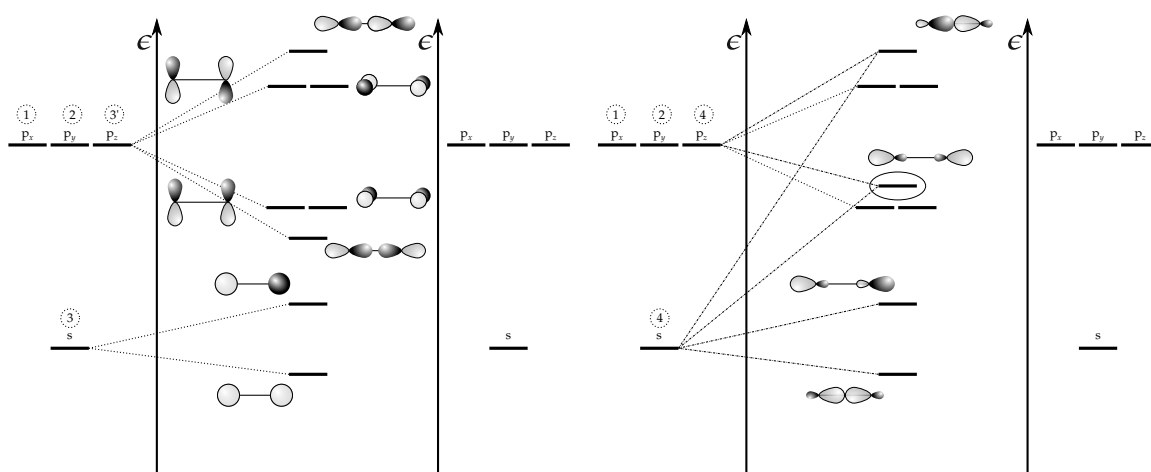


Figure 3.5 – Diagramme non corrélé (à gauche) et corrélé (à droite).

6. Comme un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral, la levée de dégénérescence est plus importante dans le cas des orbitales p_z que pour les orbitales p_x et p_y .

Évolution et analyse

Les orbitales ayant la **symétrie de révolution** autour de l'axe internucléaire sont appelées orbitales σ . Les orbitales ayant un **plan nodal** incluant l'axe internucléaire sont appelées orbitales π . (δ pour deux plans nodaux comprenant l'axe internucléaire.)

Le remplissage se fait avec les électrons de valence et il est possible de donner un indice de liaison qui est égal à la moitié des électrons placés dans une orbitale liante moins ceux placés dans une orbitale antiliante. (voir figure 3.6)

Dans le cas du diagramme corrélé, les lobes de l'orbitale corrélée correspondent à des électrons pointant en dehors de l'axe de la liaison internucléaire. Ces lobes correspondent à des paires libres dans le formalisme de Lewis.

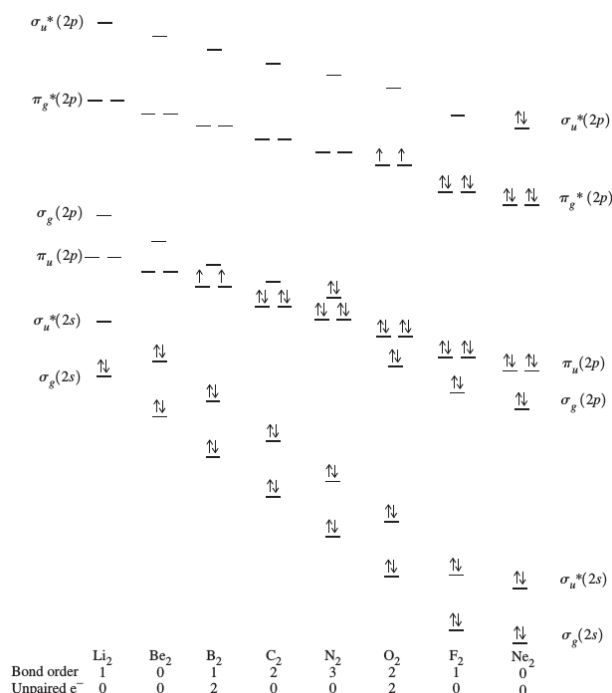


Figure 3.6 – Évolution du diagramme sur la deuxième période.

La transition entre diagramme corrélé et non corrélé se fait entre l'azote et l'oxygène (figure 3.6). En effet, plus l'élément est électronégatif, plus l'écart énergétique entre orbitales s et p est grand (figure 3.7).

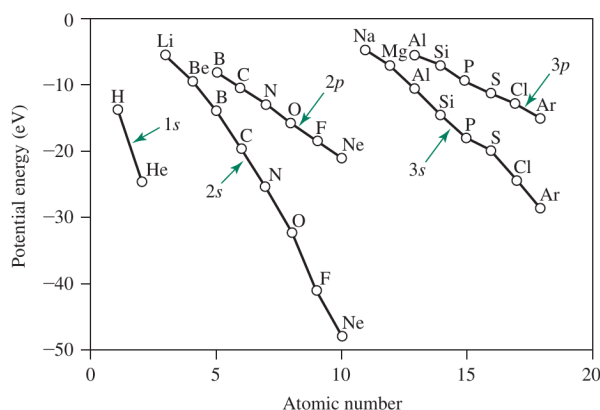


Figure 3.7 – Évolution de l'écart s/p dans le tableau périodique.

3.3.2 Molécules diatomiques hétéronucléaires

Le diagramme de HF peut être construit de manière similaire (figure 3.9). L'interaction s/p n'est pas présente car l'écart énergétique entre les orbitales 1s(F) et 1s(H) est trop élevé. De plus, les deux orbitales p n'interagissant pas sont des orbitales **non liantes** : elles ne participent pas à la liaison. La principale différence étant que les orbitales étant non dégénérées, elles ont un poids plus fort sur un des deux atomes.

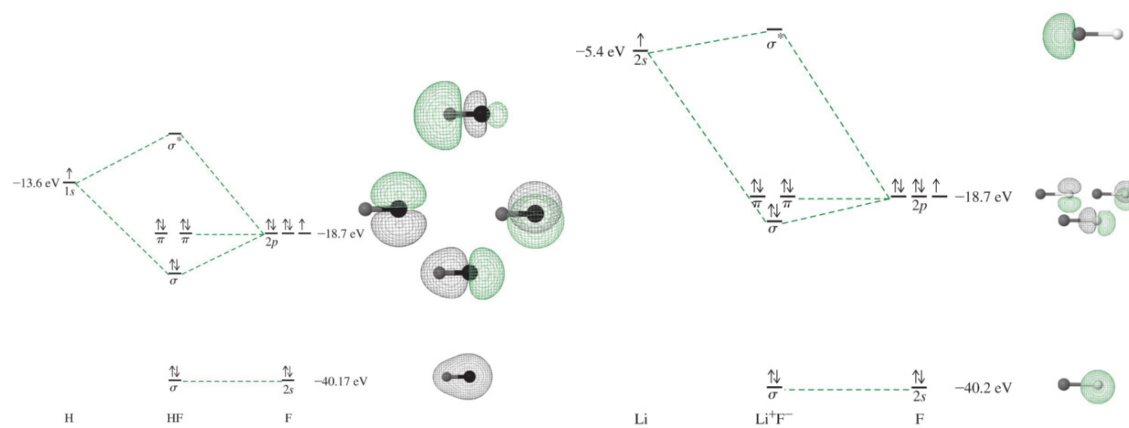


Figure 3.8 – Orbitales de HF et LiF, plus l'écart énergétique est grand, plus l'interaction est petite.

Dans le cas du monoxyde de carbone, il est délicat de savoir si le diagramme est corrélé ou non, en pratique, un calcul permet de savoir que le diagramme l'est (figure ??).

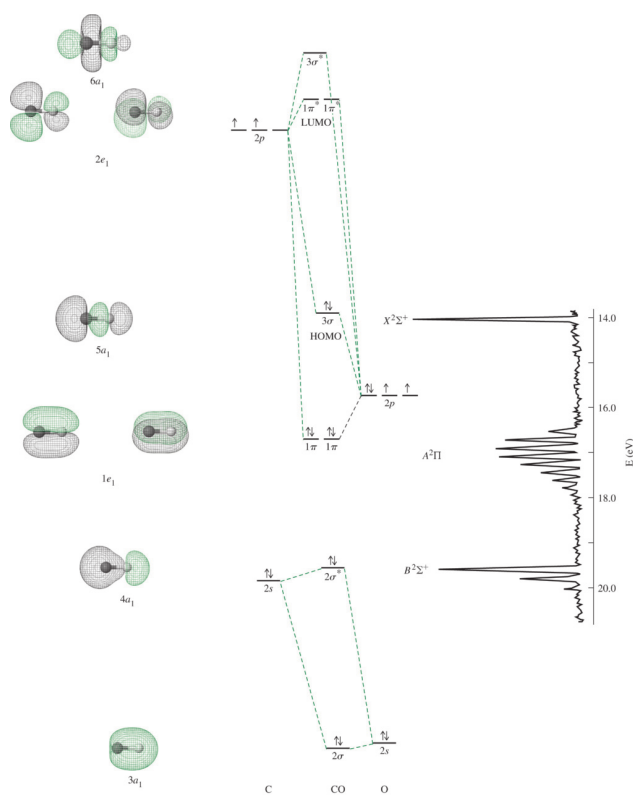


Figure 3.9 – Orbitales de CO.

3.3.3 AH₂ linéaire

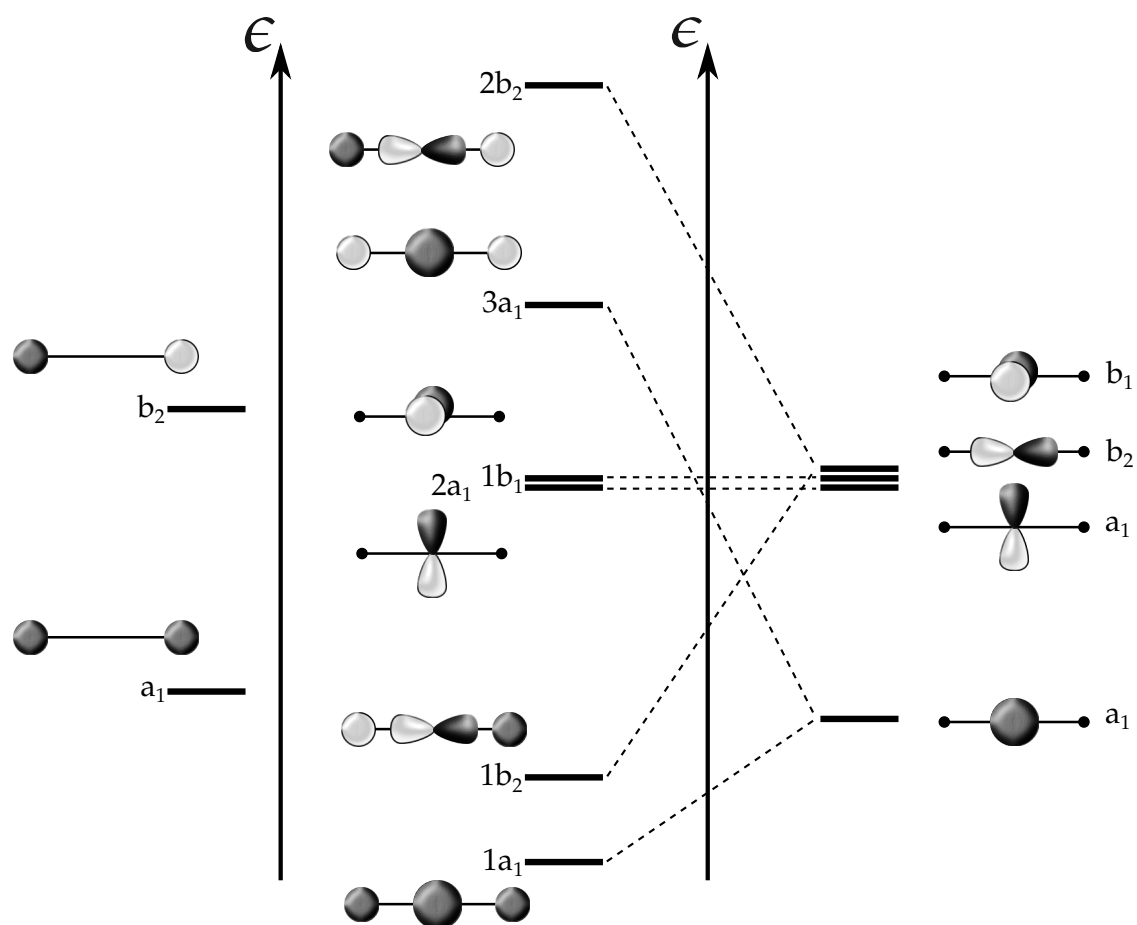


Figure 3.10 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_2 linéaire.

3.3.4 AH_2 coudé

Ici, on peut opérer par distorsion du fragment AH_2 linéaire.

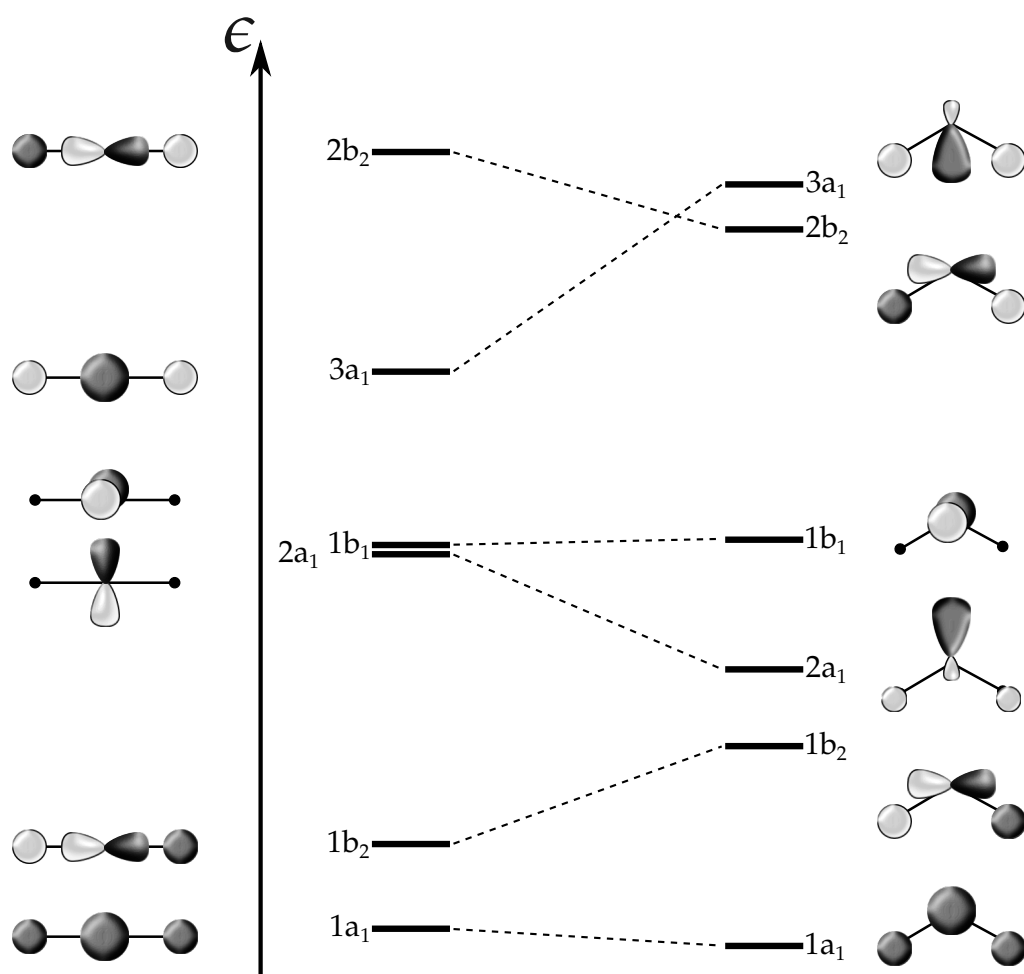
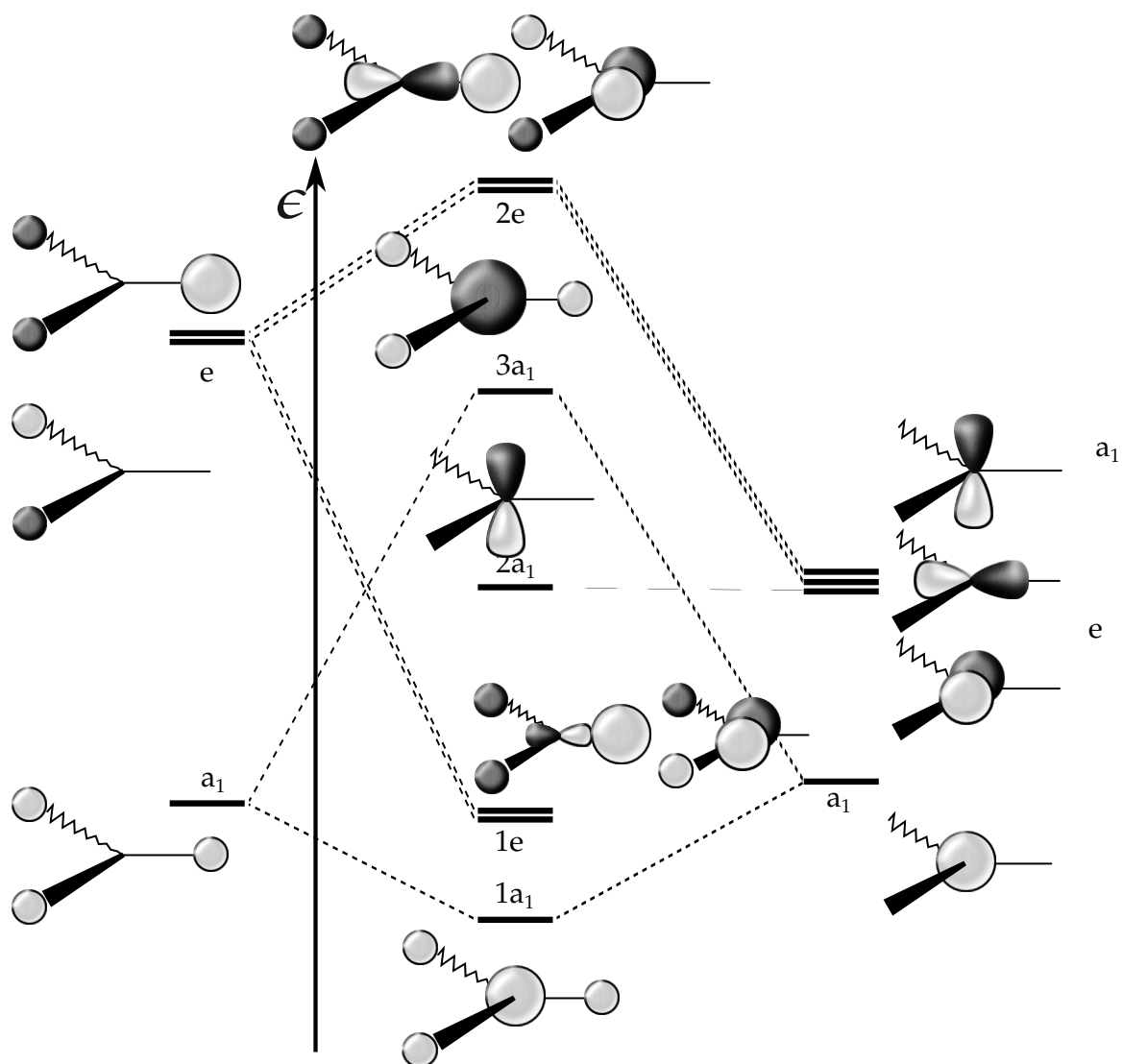


Figure 3.11 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule AH_2 (page 91 du tome 2 du Jean et Volatron)

3.3.5 AH_3 planFigure 3.12 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_2 linéaire.

3.3.6 AH_3 pyramidal

Ici, on peut opérer par distorsion du fragment AH_3 plan.

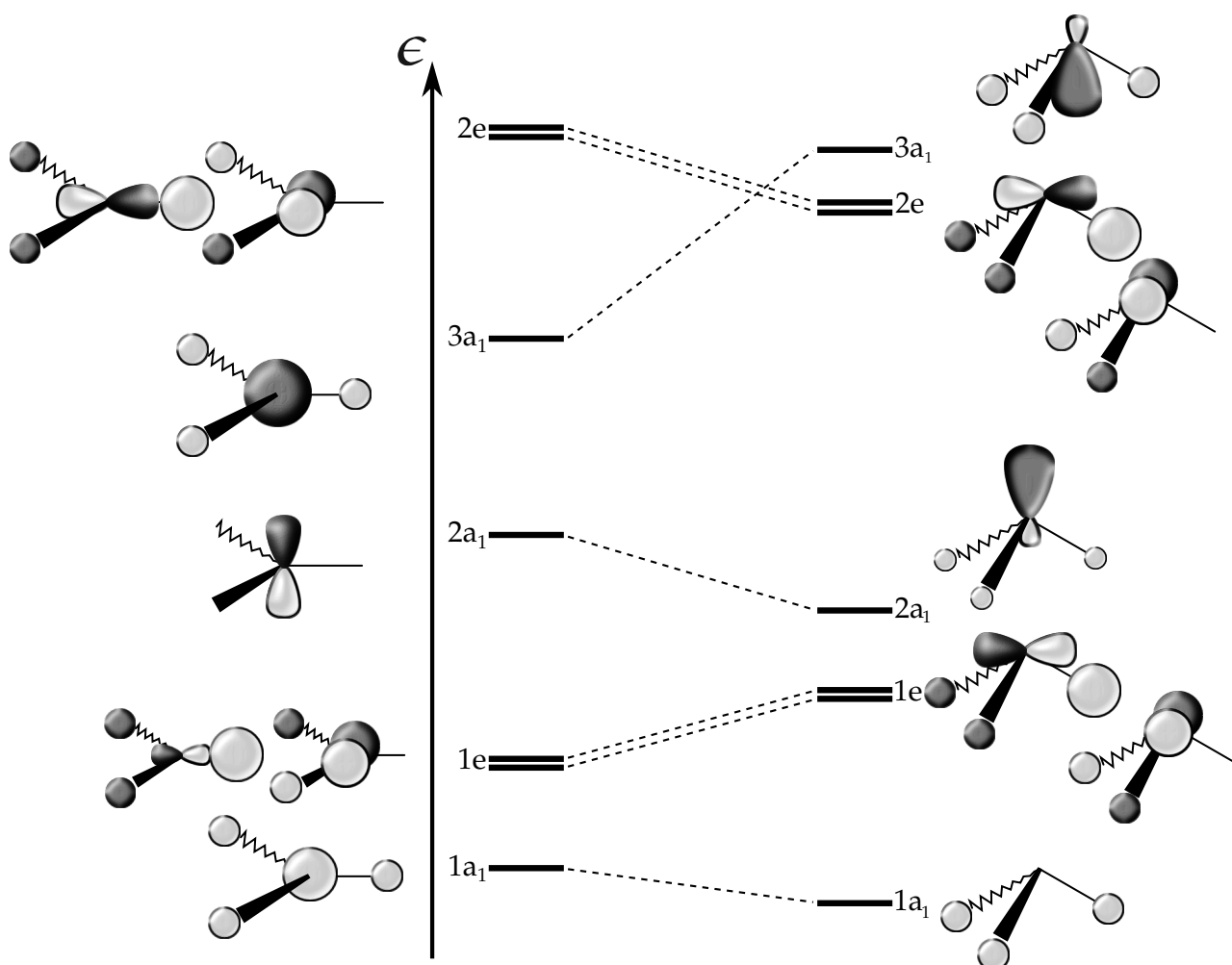


Figure 3.13 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule AH_3 . (page 98 du tome 2 du Jean et Volatron)

3.3.7 AH_4 tétraédrique

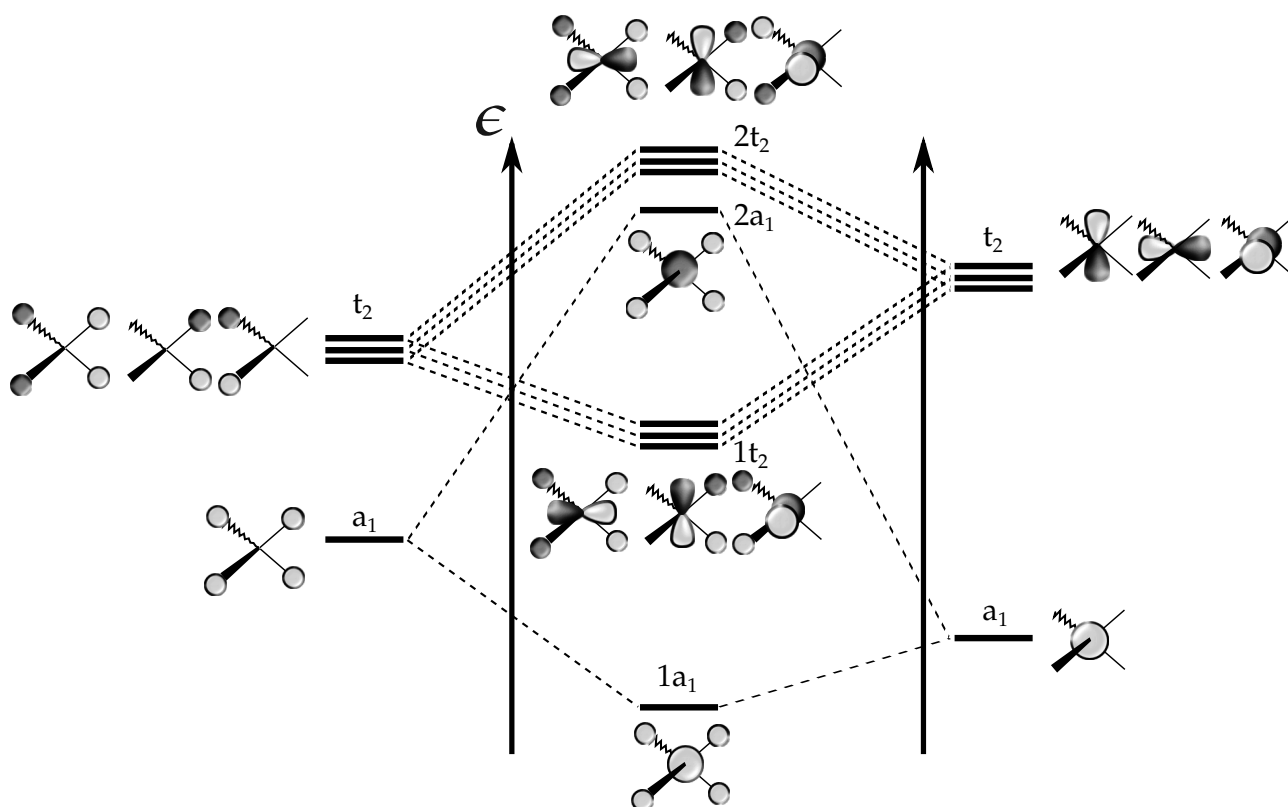


Figure 3.14 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_4 tétraédrique. (page 41 du tome 2 du Jean et Volatron)

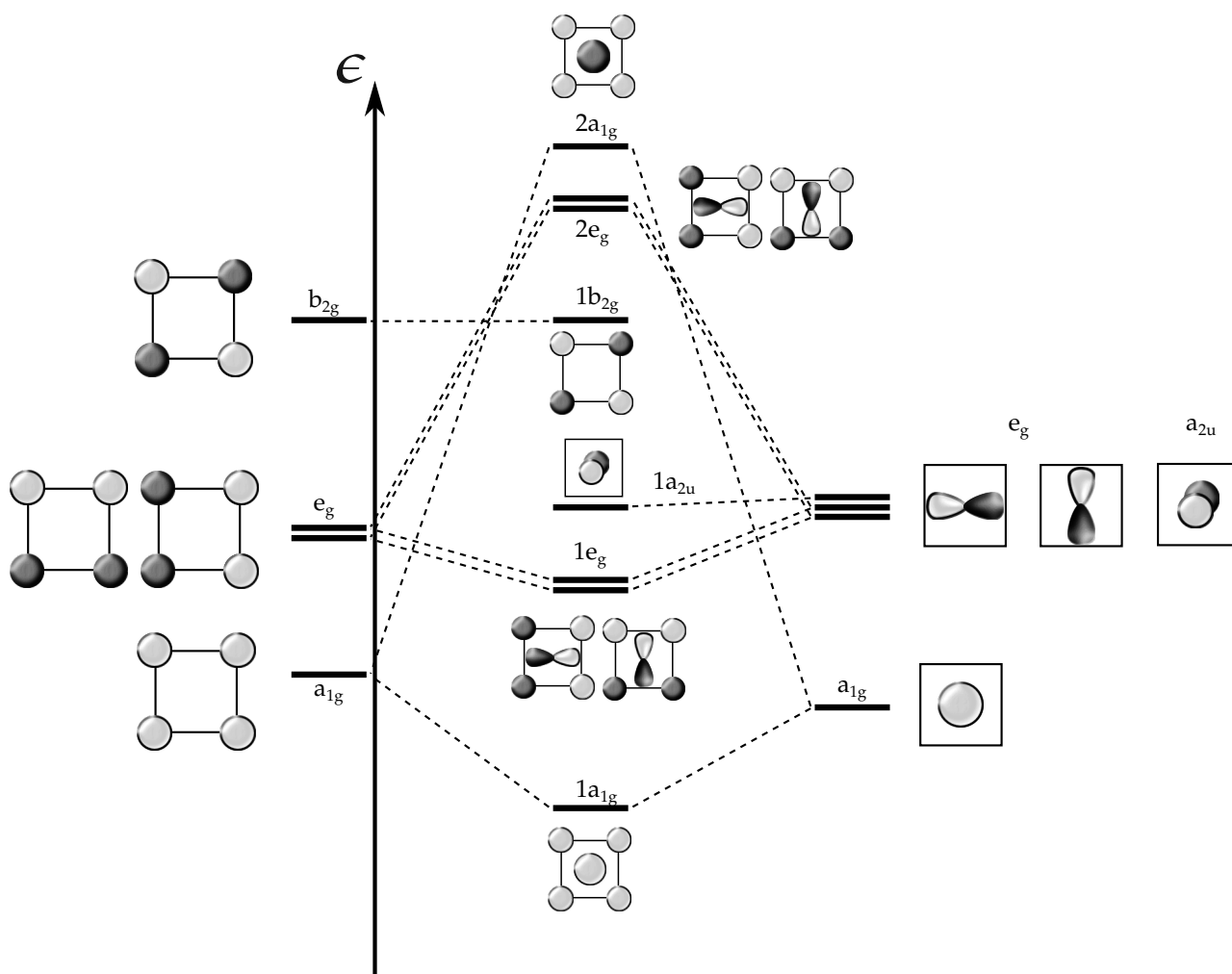
3.3.8 AH_4 plan carré

Figure 3.15 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_4 plan carré. (page 214 du tome 2 du Jean et Volatron)

Chapitre 4

Complexes des métaux de transition

4.1 Nomenclature et définitions

4.1.1 Définitions

Complexe : Combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux.

On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis. Dans le cours, on se restreint à l'association d'un ion métallique avec ses ligands.

L'énergie d'association est en général de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} , c'est entre la liaison hydrogène (10 kJ.mol^{-1}) et la liaison covalente (500 kJ.mol^{-1}).

Chélation – vient du grec «pince» : Si on distingue clairement différents atomes *non contigus* d'un même ligand formant une liaison avec le métal on parle de chélation. On parle alors de ligand mono, bi, tri, hexa, poly-dentate.

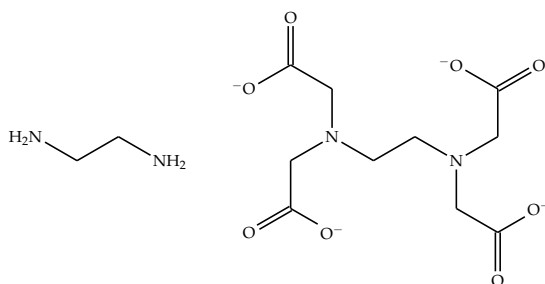


Figure 4.1 – À gauche, l'éthylènediamine (*en*), un ligand bidentate et à droite l'ion éthylènediaminetétraacétate (EDTA), un ligand hexadentate.

Hapticité : Lorsque plusieurs atomes *contigus* forment une liaison avec un métal, on parle d'hapticité multiple. C'est possible en général lorsque le ligand a un système π .

Pour les ligands polyhapto, on précise l'hapticité avec la notation η^n où n est l'hapticité.

4.2 Modèle du champ cristallin

HANS BETHE ET JOHN HASBROUCK VAN VLECK ont mis au point la théorie du champ cristallin dans les années 1930. Elle a d'abord été utilisée en chimie du solide avant d'être appli-

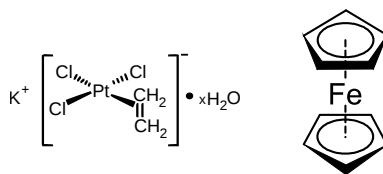


Figure 4.2 – À gauche, le sel de Zeise synthétisé en 1820, à droite le ferrocène.

quée en chimie de coordination une vingtaine d'année plus tard. Ce premier modèle explique déjà un certain nombre de propriétés physico-chimiques des complexes.

4.2.1 Hypothèses du modèle

Dans la théorie du champ cristallin, les complexes résultent d'une interaction purement électrostatique entre le métal et les ligands. Les ligands sont considérés comme des charges électrostatiques ponctuelles qui vont perturber la structure électronique de l'ion libre et plus particulièrement ses orbitales d de valence.

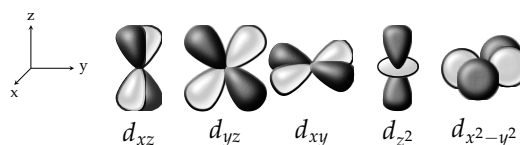


Figure 4.3 – Orbitales d métalliques.

De ces hypothèses découlent plusieurs conséquences :

- La structure électronique du complexe dépend de sa géométrie car la position des charges est importante.
- La liaison est purement ionique car il n'y a aucun partage entre les électrons du ligand et ceux du métal.
- Les phénomènes dus principalement au métal sont plus facilement explicables que ceux liés aux ligands. En effet, les ligands sont moins bien décrits que le métal car ils sont traités avec un niveau de théorie inférieur.

4.2.2 L'environnement octaédrique et son influence

Pour prendre en compte l'interaction acide-base de Lewis, on modélise le doublet du ligand avec une charge négative. L'approche des charges négatives est prise en compte en découpant l'approche en plusieurs étapes. Dans une première étape, étant donné que l'ensemble des orbitales d a la symétrie sphérique, la charge des ligands est répartie uniformément sur une sphère. Les orbitales d sont alors déstabilisées car on cherche à rapprocher des charges négatives des orbitales du métal également destinées à recevoir des électrons. Dans une deuxième étape, on corrige l'arrangement spatial en localisant les charges pour passer de la géométrie sphérique à la géométrie octaédrique. C'est la géométrie des orbitales qui va influencer la répulsion électronique. L'énergie des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} diminue car ces orbitales pointent entre les ligands – ce qui diminue la répulsion électronique. À l'inverse, l'énergie des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ augmente car ces orbitales pointent en direction des ligands – ce qui augmente la répulsion électronique.

Suite à la mise en place de la perturbation en géométrie octaédrique on peut déjà faire quelques constatations :

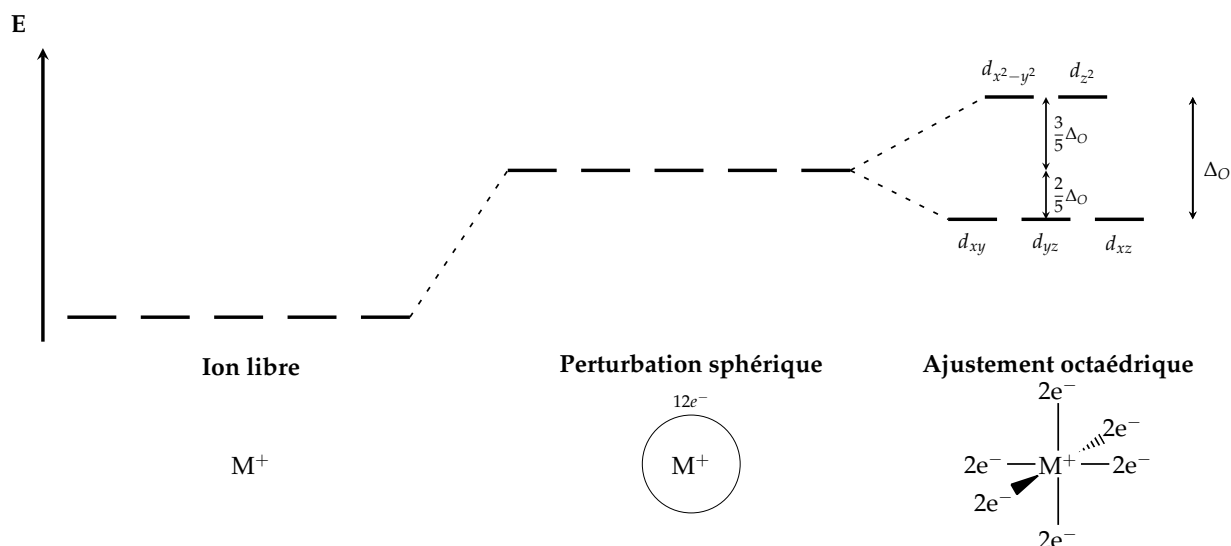


Figure 4.4 – Levée de dégénérescence en symétrie octaédrique.

- Bien que la levée de dégénérescence ne soit pas complète, il y a deux groupes d'orbitales qu'on nomme selon leur étiquette de symétrie dans le groupe $\mathcal{O}_h$. Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} appartiennent à la représentation irréductible t_{2g} et les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont de symétrie e_g .
- La différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g est notée Δ_O , c'est l'éclatement du champ cristallin.
- Étant donné que l'ensemble des orbitales d a une symétrie sphérique, l'énergie totale est conservée lors de la correction octaédrique.

Ce diagramme permet d'introduire une nouvelle grandeur : l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) qui est la différence d'énergie entre la symétrie octaédrique et la symétrie sphérique.

$$E_{SCC} = E_{\text{octaédrique}} - E_{\text{sphérique}}$$

⚠ Attention ⚠

La figure 4.4 laisse penser que le complexe est moins stable que l'ion libre et donc qu'il ne se forme pas. Cependant, il y a interaction stabilisante entre un acide et une base de Lewis. Le chapitre suivant explique l'origine de cette stabilisation. Il ne faut pas oublier qu'un complexe est un édifice complet : métal plus ligands et pas seulement les orbitales d du métal. Le jury *adore* poser cette question piège si vous avez commis l'irréparable en oubliant de préciser ce point au cours de la LG n° 12 ou 13.

4.2.3 Géométrie tétraédrique

En géométrie tétraédrique, la situation entre les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} et les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ est inversée car ce sont maintenant les orbitales t_2 qui pointent vers les ligands. Les charges étant moins proches des lobes des orbitales, le champ cristallin est plus faible en géométrie tétraédrique et on prend $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_O$. De plus, il n'y a plus d'étiquette «g» pour les deux groupes d'orbitales car le complexe n'est plus centrosymétrique.

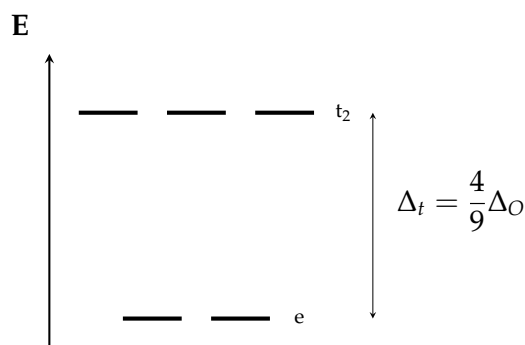


Figure 4.5 – Levée de dégénérescence en géométrie tétraédrique – groupe T_d .

4.2.4 Spin vs. Ligand : fort ou faible ?

Maintenant que la théorie a permis d'établir le diagramme énergétique, il reste à placer les électrons dans les orbitales. Pour les configurations d^1 - d^3 et d^8 - d^{10} , il n'y a qu'une manière de placer les électrons donc pas d'ambiguïté.

Cependant, pour les configurations d^4 à d^7 , différentes configurations sont possibles.

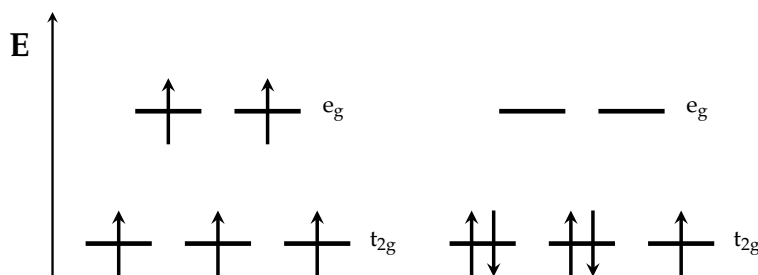


Figure 4.6 – Configurations possibles pour un métal d^5 , à gauche la configuration haut spin, à droite la configuration bas spin.

Deux effets vont permettre de trancher entre les deux situations :

- Soit le coût à payer pour aller peupler les orbitales e_g est compensé par une interaction d'échange plus élevée – qui est liée à la règle de Hund. C'est la situation **spin fort** ou **champ faible**.
- Soit le coût énergétique pour appairer des électrons dans une orbitale t_{2g} est plus faible que celui nécessaire pour aller peupler une orbitale e_g . C'est la situation **spin faible** ou **champ fort**.

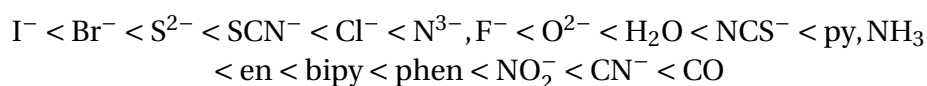
Les deux paramètres qui permettent de faire la balance entre ces configurations sont P , l'énergie d'appariement ($P > 0$) et Δ_O .

- Si $P > \Delta_O$ on est en champ faible, spin fort.
- Si $\Delta_O > P$ on est en champ fort, spin faible.

La théorie du champ cristallin ne permet pas de calculer ces paramètres qui permettent pourtant de prédire la valeur du spin pour le métal. Cette incapacité est une des faiblesses du modèle, cependant, certains arguments chimiques permettent de rationaliser les tendances observées.

Facteurs influençant Δ_O

- **Nature du ligand** : Il existe une série empirique qui permet de classer les ligands par valeurs de Δ_O croissantes. C'est la série spectrochimique.



- **Degré d'oxydation du métal** : Plus le métal est chargé positivement, plus les ligands seront proches. Δ_O sera donc plus grand car les orbitales e_g seront encore plus déstabilisées.

Complexe	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 500

- **Nature de l'ion central** : Δ_O diminue quand on monte dans une colonne et diminue sur une ligne. Les métaux 4 d et 5 d sont donc en général bas spin.

Complexe	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	20 500
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 000

- **La géométrie** : Le champ des ligands est plus faible en géométrie tétraédrique qu'en géométrie octaédrique. Le comportement haut spin est donc généralement observé en géométrie tétraédrique.

Facteurs influençant P

L'énergie d'appariement diminue en descendant une colonne. En effet, les orbitales d sont de plus en plus diffuses ce qui diminue la répulsion électrostatique. Cela favorise également le fait que les métaux d^4 et d^5 soient bas spin.

4.2.5 Limites

Malgré de nombreuses avancées dans la description des complexes grâce à la théorie du champ cristallin, le déséquilibre entre la description du métal et des ligands ne permet que de décrire les propriétés essentiellement dues au métal – le magnétisme, la couleur. À l'inverse le modèle ne permet pas encore d'expliquer la série spectrochimique qui est liée à la nature des ligands. De plus le fait que le complexe soit un édifice stable ne ressort pas encore distinctement, d'où vient la stabilisation ?

La couleur des complexes est en partie expliquée puisqu'elle vient de l'excitation d'un électron d'une orbitale t_{2g} vers une orbitale e_g , cependant, pour MnO_4^- , le manganèse est au degré VII, il n'y a donc ... pas d'électrons dans les orbitales d . On ne peut pas pour l'instant expliquer la couleur violette intense de ce complexe.

C'est la théorie du champ des ligands qui va pouvoir expliquer ces différents phénomènes.

4.3 Théorie du champ des ligands

DANS LA THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDS, on élargit la description quantique aux ligands de manière à rétablir l'équilibre entre la description des ligands et celle du métal. On considère donc l'interaction entre les orbitales des ligands et les orbitales du métal afin de former le diagramme orbitalaire complet. Tout au long du chapitre, on verra que comme en chimie

organique, seules les orbitales de même symétrie vont interagir entre elles. On va donc largement utiliser la théorie des groupes pour pouvoir simplifier l'étude du système complet.

4.4 Champ des ligands

4.4.1 Orbitales et symétrie

Orbitales du métal

On ne considère que les orbitales pertinentes pour le complexe. Pour le métal, on se limite aux orbitales de valence : les orbitales nd , $(n+1)p$ et $(n+1)s$. Les orbitales de cœur du métal sont trop basses en énergie pour avoir un recouvrement suffisant avec les ligands.

4.4.2 Orbitales des ligands

En toute rigueur, on devrait prendre toutes les orbitales pour les ligands. Cependant, on se limite aux orbitales frontières suffisamment proches en énergie du métal. En pratique, on se limite donc à quelques orbitales frontières (HOMO-1, HOMO, BV, BV+1). Il y a généralement trois grands types de ligands en fonction des orbitales frontières à considérer.

Ligands σ -donneurs

Dans (presque) tous les cas, il y a une orbitale de type σ responsable de la liaison. Les orbitales σ sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant.^a La construction du diagramme d'interaction est simple et se fait en étudiant les orbitales du ligand ayant un recouvrement non nul avec le métal.



Figure 4.7 – Orbitales ayant un recouvrement de type σ pour l'eau et l'ammoniac.

On voit dans la figure 4.8 que l'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale antiliante est développée sur le métal. On parle de ligand σ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison σ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal.

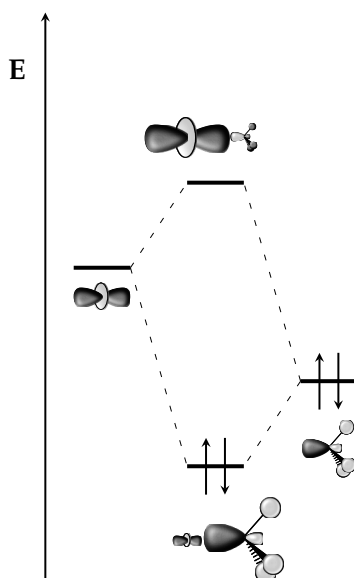


Figure 4.8 – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand σ -donneur. Tous les ligands d'haptacité 1 (η^1) sont σ -donneurs.

Pour construire le diagramme complet, il faut faire interagir les orbitales du fragment métallique avec le fragment des ligands. Ces orbitales peuvent être obtenues en construisant le fragment H_6 , par exemple en fragmentant le fragment H_4 plan carré dans le plan xOy puis en ajoutant les deux ligands sur l'axe z .

En étudiant le diagramme 4.9, on voit qu'on retrouve les résultats de la théorie du champ cristallin pour les orbitales d du métal. C'est logique puisque la théorie du champ des ligands est le prolongement de la théorie du champ cristallin. Dans le cas des ligands σ -donneurs, les orbitales t_{2g} sont purement métalliques alors que les orbitales e_g sont légèrement délocalisées sur les ligands.

On voit également que plus les orbitales des ligands sont hautes en énergie, plus les orbitales e_g sont déstabilisées. On en déduit que plus le ligand est σ -donneur, plus le champ sera fort.

a. Il faut tout de même vérifier que ces orbitales sont développées sur l'atome coordonnant.

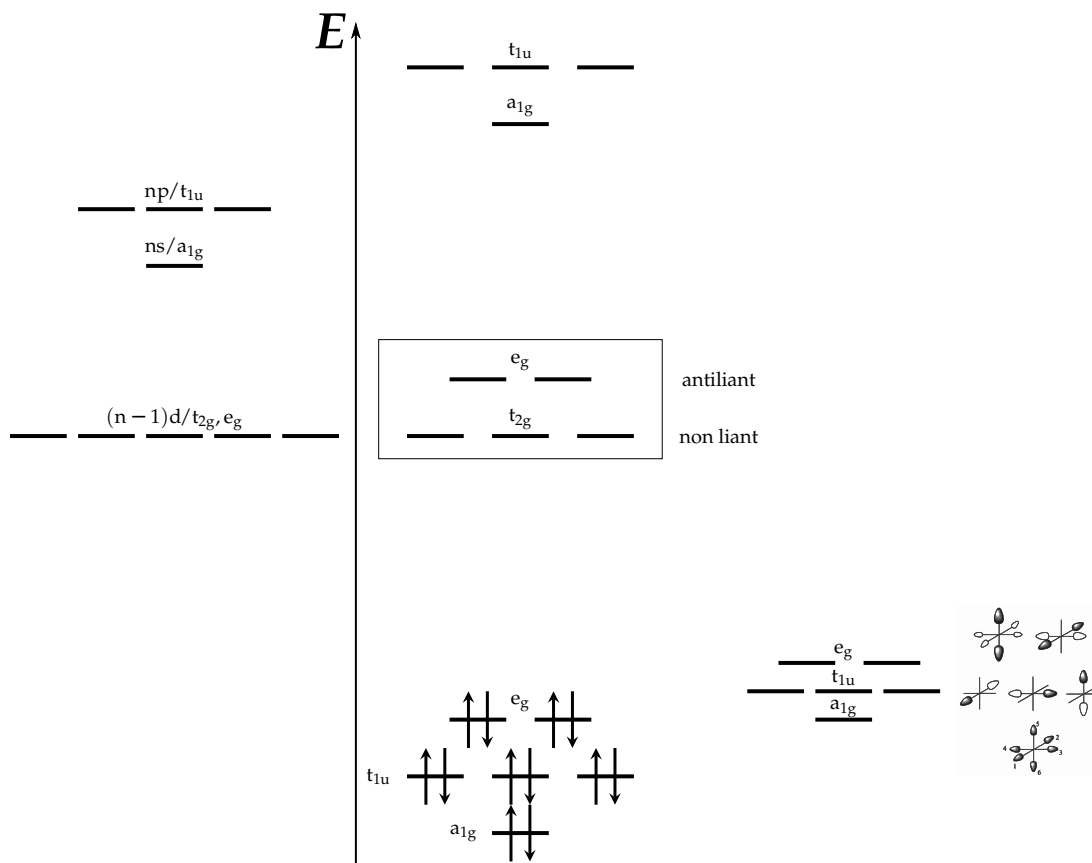


Figure 4.9 – Diagramme complet pour des ligands σ -donneurs.

Ligands σ -donneurs, π -donneurs

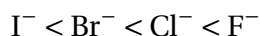
Dans certains cas, l'approche est trop restrictive si on se limite à la HOMO de type σ pour le ligand. Le recouvrement de type π de la HOMO-1 avec les orbitales du métal est également non négligeable et doit être pris en compte.

Si uniquement les orbitales π doublement occupées entrent en compte, on parle alors de ligands π -donneurs. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement σ et deux recouvrement π avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux.

Comme précédemment, on construit le diagramme complet en faisant interagir les orbitales de même symétrie. (Figure 4.11)

Maintenant, les orbitales t_{2g} sont antiliantes, le champ cristallin Δ_O est donc plus faible que pour les ligands σ -donneurs. Il faut faire attention au placement relatif des orbitales : les orbitales occupées des ligands sont en dessous du métal. Si ce n'était pas le cas, le ligand serait immédiatement oxydé.

On a alors une explication de l'ordre des halogénures dans la série spectrochimique : plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales p sont basses en énergie. Δ_O est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif. L'ordre relatif des halogénures est retrouvé :



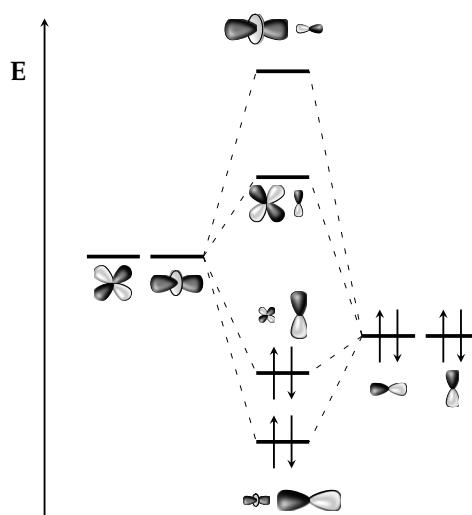


Figure 4.10 – Diagramme simplifié pour un ligand σ, π -donneur.

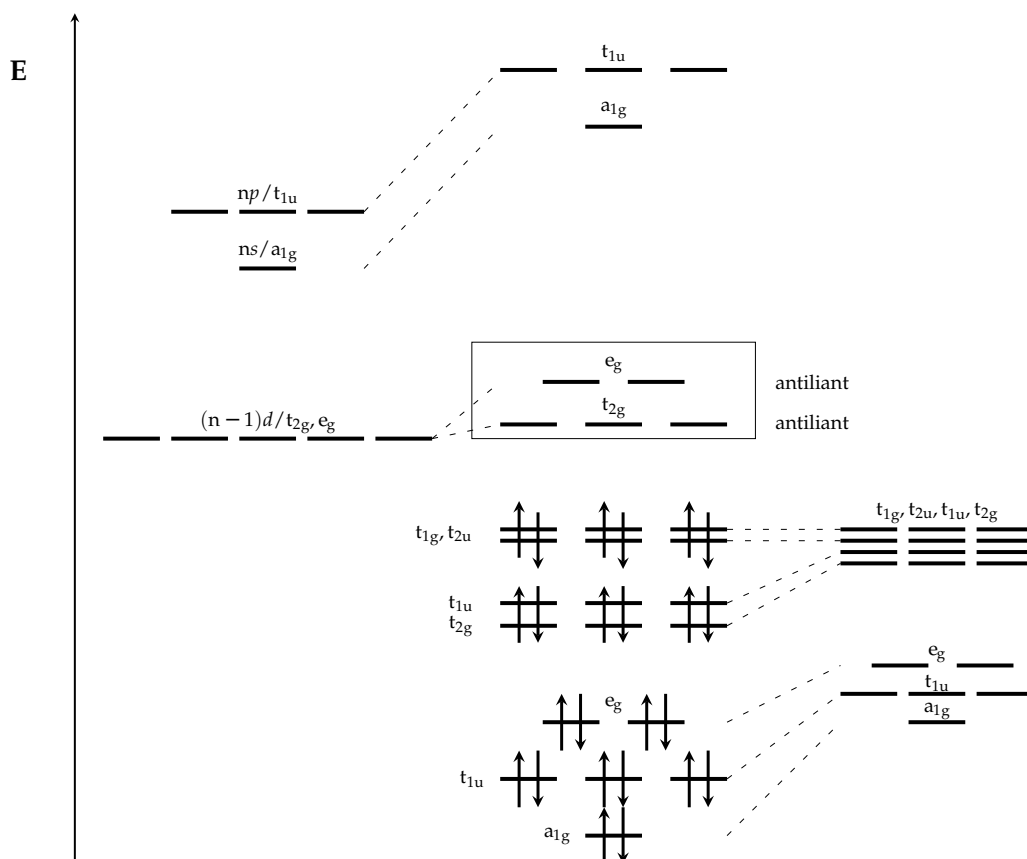


Figure 4.11 – Diagramme complet pour des ligands σ, π -donneurs.

Ligands σ -donneurs, π -accepteurs

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Cette fois, les orbitales du ligand ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales π vacantes – comme pour CO et CN^- .

Le schéma d'interaction simplifié est le suivant, la principale différence est le placement relatif des orbitales du métal et du ligand :

On voit un nouveau type d'interaction : le ligand donne des électrons au métal via son orbi-

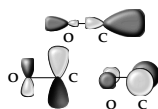


Figure 4.12 – Les orbitales intervenant pour CO

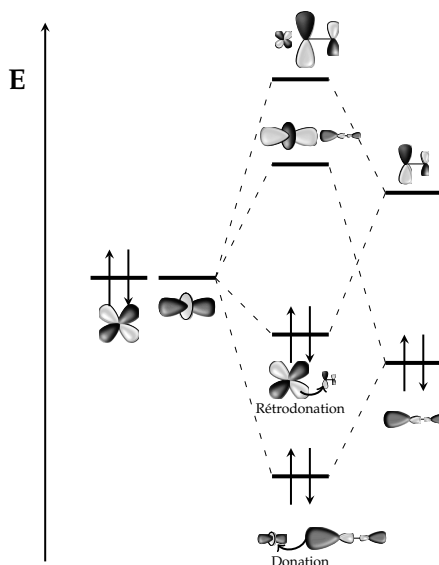


Figure 4.13 – Schéma d'interaction simplifié pour un ligand π -accepteur comme CO.

talement σ , mais il récupère de la densité électronique via l'orbitale π_{CO}^* . Expérimentalement on voit le peuplement de l'orbitale antiliante en spectroscopie infrarouge : on note un affaiblissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation de CO.

Il faut faire attention au placement relatif des orbitales entre elles. Les orbitales occupées du ligand sont en dessous du métal, celles vacantes au dessus. Si ce n'était pas le cas, on aurait immédiatement une réaction d'oxydo-réduction.

Maintenant les orbitales π sont vacantes et placées au dessus des orbitales du métal.

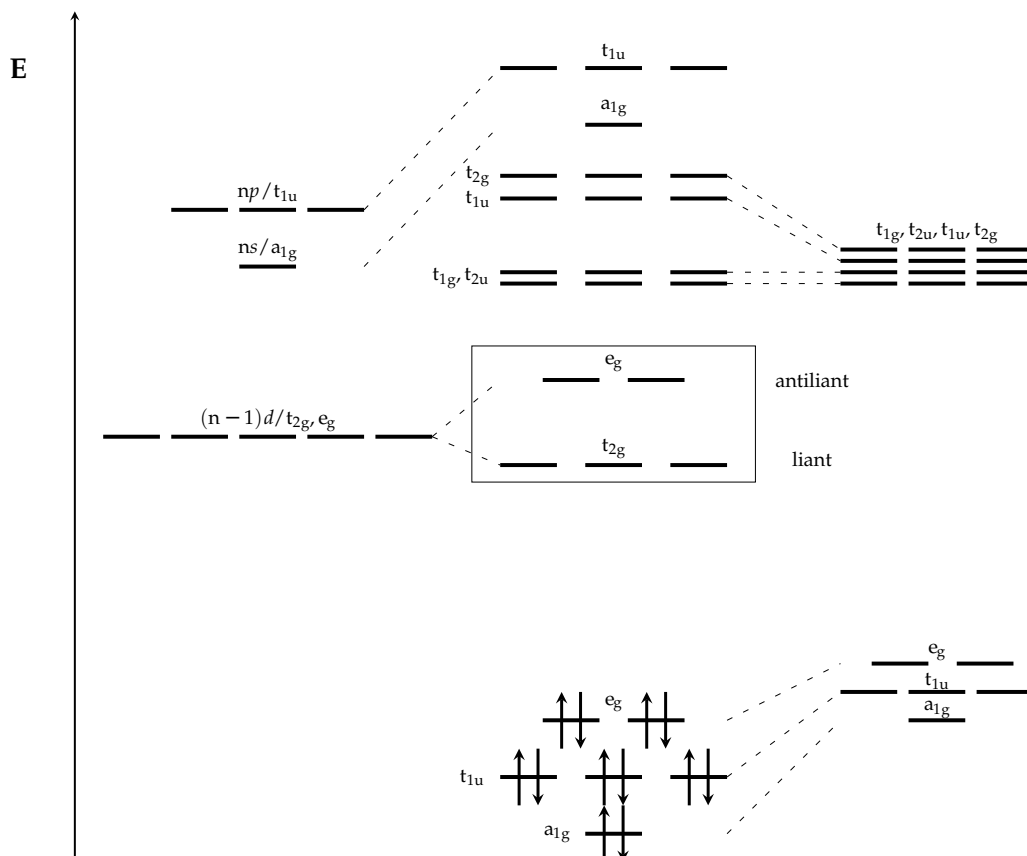


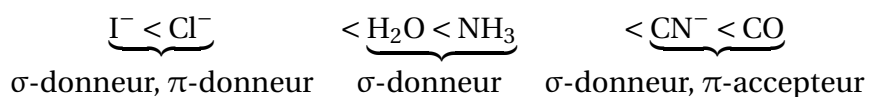
Figure 4.14 – Diagramme d'interaction complet pour un ligand π -accepteur.

Contrairement aux ligands π -donneurs, les orbitales t_{2g} sont liantes ce qui va augmenter la valeur du champ cristallin Δ_O . Expérimentalement, on trouve bien que les ligands π -accepteurs favorisent donc les champs forts.

4.4.3 Au delà du champ cristallin

Au cours de ce chapitre, on a pu voir que la formation des complexes est rendue possible par la stabilisation des orbitales des ligands. En améliorant la description des ligands, on a montré que la formation du complexe est favorisée grâce à la stabilisation des orbitales des ligands – résultat que la théorie du champ cristallin ne pouvait pas expliquer.

La théorie du champ des ligands explique aussi la série spectrochimique : les ligands σ, π -donneurs favorisent les champs faibles, les ligands σ -donneurs sont intermédiaires et les ligands σ -donneurs, π -accepteurs favorisent les champs forts.



Pour finir, on voit qu'il peut y avoir des transitions métal-ligand ou ligand-métal. Ce sont ces excitations qui sont responsables de la couleur de MnO_4^- pour lequel il n'y a pas d'électron d .

4.5 Catalyse et chimie organométallique

LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE est l'étude des transformations de composés organique à l'aide de composés possédant un centre métallique. Dans notre cas, les complexes peuvent intervenir en tant que réactif aussi bien qu'en tant que catalyseur. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle. Les complexes sont couramment utilisés en phase homogène à l'échelle industrielle.

4.5.1 Le formalisme de Green

Il faut garder à l'esprit que tout ce qui suit est étroitement lié au comportement électronique des complexes. La chimie théorique est actuellement utilisée pour comprendre les mécanismes réactionnels et accéder à des intermédiaires de réaction difficilement isolables expérimentalement. On va ici longuement développer le formalisme de Green, c'est un outil qui permet d'instaurer un dialogue entre la vision du chimiste quanticien et celle de l'expérimentateur. Ce formalisme permet de donner des informations sur le nombre d'électrons de valence du complexe et/ou le degré d'oxydation du métal. La simple donnée de ces grandeurs permet généralement de décrire qualitativement quelques étapes élémentaires de cycles catalytiques complexes.

Décompte du nombre d'électrons

Le formalisme sépare distinctement le métal et les ligands. Chacune des entités apporte un nombre d'électrons à l'édifice qui va influencer directement sur l'état d'oxydation du métal et son environnement électronique.

- **Le métal** : On considère que le métal apporte tous ses électrons de valence en phase gaz (sous forme atomique).
- **Les ligands** : Dans le formalisme de Green, les ligands ne sont pas chargés, cependant, on les différencie en fonction du nombre d'électrons qu'ils apportent à la liaison, on a ainsi :
 - **Les ligands radicalaires** : Ils n'apportent qu'un électron à la liaison. Le deuxième électron étant apporté par le métal. La liaison est donc considérée comme covalente. On parle de ligand X . $\text{Cl}^\bullet$ est un ligand X .
 - **Les ligands anioniques** : Ils apportent les deux électrons de la liaison. La liaison est dite dative. On parle alors de ligand L . H_2O est un ligand L .
 - **Les ligands «cationiques»** : Ils n'apportent aucun électron à la liaison. On parle de ligands Z . Ils sont plus rares.

Le formalisme soulève une certaine confusion sur la nature des ligands X . Dans la théorie du champ des ligands, on considère le ligand Cl^- et non $\text{Cl}^\bullet$. On prend le ligand tel qu'il est dans le complexe, sans regarder d'où viennent les électrons. On a donc une liaison $\text{M} - \text{Cl}$ qui est en fait $\text{M}^+ - \text{Cl}^-$. Dans le formalisme de Green, c'est le fait de former le complexe qui oxyde le métal en M^+ et réduit $\text{Cl}^\bullet$ en Cl^- (il est plus électronégatif).

Grandeurs pertinentes

Le formalisme de Green permet ensuite de caractériser facilement l'évolution de certains paramètres au cours d'un cycle catalytique.

- **Nombre d'électrons de valence (NEV)** : nombre d'électrons responsables de la formation du complexe (et de sa chimie). On additionne les électrons apportés par le métal à

Tableau 4.1 – Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green.

Notation de Green	Ligands correspondant
X	$H^\bullet, F^\bullet, Cl^\bullet, Br^\bullet, I^\bullet, OH^\bullet$, NO coudé
X_2	carbène de Schrock, oxo
L	H_2O, NH_3 , alcools, $\eta^2-C_2H_4$, η^2-H_2 , CO
LX	NO linéaire, η^3 -allyles
L_2X	η^5 -cyclopentadiényl

ceux apportés par les ligands en corrigeant de la charge.

$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

- n_M est le nombre d'électrons apporté par le métal atomique,
- n_L est le nombre de ligands L ,
- n_X est le nombre de ligands X ,
- q est la charge totale du complexe.

Quand on effectue ce décompte, on remarque en général que $NEV = 18$. C'est ce que l'on appelle la **règle des 18 électrons**. Cette règle empirique s'explique simplement avec la théorie du champ des ligands : dans le cas de ligands σ -donneurs, π -accepteurs, les orbitales t_{2g} du métal sont liantes, les orbitales du ligands sont liantes également.

En peuplant toutes les orbitales liantes – ce qui correspond à 18 électrons – on a alors une stabilité maximale. En théorie, ce n'est valable que lorsque les orbitales t_{2g} sont liantes. En pratique, ça marche souvent. (Mais pas tout le temps : voir $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ qui a 17 électrons alors que $[Cu(NH_3)_4]^+$ en a 18.)

- **Nombre d'électrons non liants** (NENL) : nombre d'électrons qui ne sont pas impliqués dans une liaison métal-ligand. C'est donc le nombre d'électrons d dans la théorie du champ cristallin ou la théorie du champ des ligands.

$$NENL = n_M - n_X - q$$

- **Nombre d'oxydation** (NO) :

$$NO = n_X + q$$

- **Coordinnence** (C) : nombre de ligands autour du métal. $C = n_X + n_L$

4.5.2 Analyse d'un cycle catalytique

Un nombre limité de réaction connues permet de décrire un très grand nombre de cycles catalytiques faisant intervenir un complexe. La connaissance de ces étapes simples permet de décrire la plupart des cycles à l'aide d'un vocabulaire commun. Le cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson permet d'illustrer un grand nombre de ces étapes élémentaires.

L'échange de ligand

Sur le cycle de Wilkinson, la première étape est l'échange d'un ligand triphénylphosphine avec une molécule de solvant (comme l'étape 3). Pour cette substitution, on peut envisager trois grands types de mécanisme :

- **Le mécanisme associatif** : $X - M + Y \rightarrow X - M - Y \rightarrow X + M - Y$;

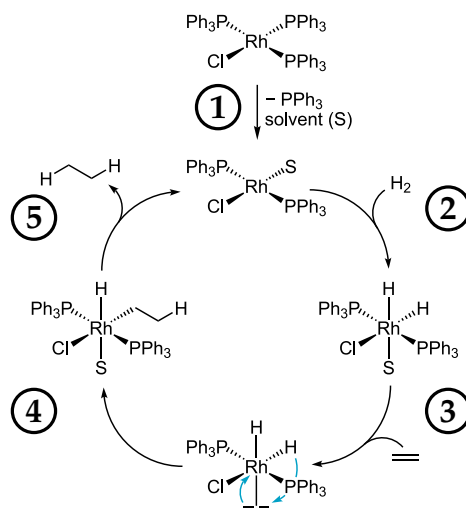


Figure 4.15 – Cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson.

- **Le mécanisme dissociatif** : $X - M + Y \rightarrow X + M + Y \rightarrow X + M - Y$;
- **Le mécanisme concerté** : $X - M + Y \rightarrow [X - \cdots M - \cdots Y]^{\ddagger} \rightarrow X + M - Y$.

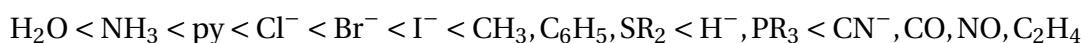
Une étude cinétique permet de différencier chacun de ces mécanismes grâce aux ordres partiels. S'il y a un ordre 1 par rapport Y et 0 par rapport au complexe, le mécanisme est de type dissociatif comme pour une S_N1 . Par contre, si on a un ordre 1 par rapport au complexe et à Y , on peut avoir un mécanisme concerté ou associatif – comme pour une S_N2 .

La plupart du temps, l'échange de ligand se fait avec une molécule de solvant, la dégénérescence ne permet plus d'attribuer le bon mécanisme. La mesure du volume d'activation va alors permettre de trancher.

- Si $\Delta^{\ddagger}V > 0$, l'état de transition a un volume plus élevé que les réactifs, on a donc un mécanisme de type dissociatif.
- Si $\Delta^{\ddagger}V < 0$, l'état de transition est plus compact que les réactifs, on a donc un mécanisme de type associatif.
- Si $\Delta^{\ddagger}V \simeq 0$, l'état de transition a un volume proche de celui des réactifs, on a donc un mécanisme de type concerté.

Les complexes à haute coordinence suivent généralement un mécanisme dissociatif : ajouter un ligand sur un complexe octaédrique est plus difficile que de libérer de la place. Pour les ligands à basse coordinence le mécanisme est généralement associatif : la perte d'un ligand ferait perdre en stabilisation alors qu'il y a de la place pour ajouter des ligands.

S'il y a plusieurs ligands, il n'est pas évident de savoir qui va subir le premier la substitution de ligand. Le ligand en *trans* a un effet crucial sur la capacité d'un ligand à quitter la sphère de coordination. **L'effet *trans*** est la labilisation des ligands en *trans* par rapport à d'autres ligands. C'est un effet cinétique car lié à la labilité. Il existe une série qui classe les ligands en fonction de l'effet *trans* :



Si on part du tétrachloroplatinate en milieu ammoniacal, on aboutit uniquement au *cis*-platine. On voit que Cl^- ayant un effet *trans* plus important que l'ammoniac, on prédit bien la formation du *cis*-platine.

L'influence *trans* est liée à la capacité du ligand à déstabiliser le complexe initial – donc la liaison métal ligand – et stabiliser l'état de transition. On parle alors d'**influence *trans***. L'influence *trans* est thermodynamique alors que l'effet *trans* est cinétique.

On voit que les ligands σ -donneurs sont classés dans l'ordre inverse de la série spectrochimique : moins le ligand est σ -donneur plus il déstabilise la liaison métal ligand. À l'inverse, les ligands σ -donneurs, π -accepteurs – comme CO et CN^- – ont un effet *trans* élevé car la rétrodonation stabilise fortement l'état de transition en acceptant de la densité électronique.

⚠ La labilité est un effet cinétique alors que la stabilité est thermodynamique. Mais les deux sont dissociés, on peut avoir un complexe très stable avec des ligands très labiles.

Addition oxydante et élimination réductrice

Sur le cycle de Wilkinson, l'étape 2 est une addition oxydante et l'étape 5 une élimination réductrice. Chaque étape étant formellement l'opposé l'une de l'autre. Au cours de ces deux étapes, le degré d'oxydation du métal varie de deux, la coordinence évolue également de deux unités. Formellement, on a :

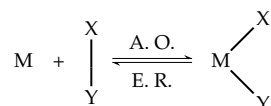


Figure 4.16 – Réaction d'addition oxydante (A. O.) et d'élimination réductrice (E. R.).

Lors de l'addition oxydante on ajoute deux ligands *X* qui vont chacun prendre un électron au métal pour former la liaison. Les conditions favorables pour avoir une addition oxydante sont les suivantes :

- le complexe doit avoir au plus 16 électrons afin de ne pas dépasser 18 électrons ;
- le complexe doit avoir au moins deux électrons *d* non liants pour former les deux liaisons avec les ligands *X* ;
- le complexe doit avoir une faible coordinence pour accepter deux ligands supplémentaires ;
- le métal doit avoir un faible D.O. pour que l'oxydation soit facile.

Il y a plusieurs mécanismes pour l'addition oxydante :

- **Un mécanisme concerté à trois centres** (comme pour C_2H_4) Si on considère le fragment ML_2 en géométrie C_{2v} , on a quatre électrons dans les quatre orbitales suivantes : la σ_{CC} et la σ_{CC}^* du ligand, les orbitales d_{xz} et $5p$ du métal. L'addition oxydante stabilise fortement la σ_{CC}^* et les orbitales du métal alors qu'elle déstabilise la σ_{CC} .

Les orbitales $1a_1$ et $1b_2$ sont responsables de la création de la liaison au cours de l'addition oxydante. Lors de la coordination, l'orbitale *d* du métal va peupler l'orbitale anti-liante jusqu'à ce que la liaison soit rompue.

Lors de l'élimination réductrice, on retrouve bien les orbitales des deux fragments. Cependant, il y a un mélange entre les orbitales *p* et *d* du métal pour éviter les croisements. On voit que l'addition oxydante a lieu avec une faible barrière d'activation alors que pour l'élimination réductrice la barrière énergétique est plus élevée car il faut briser les interactions liantes dans l'orbitale $1b_2$.

- **Un mécanisme ionique analogue à une $\text{S}_{\text{N}}1$** :

Les deux mécanismes sont possibles pour l'addition oxydante. Cependant c'est généralement le mécanisme concerté qui a lieu pour l'élimination réductrice.

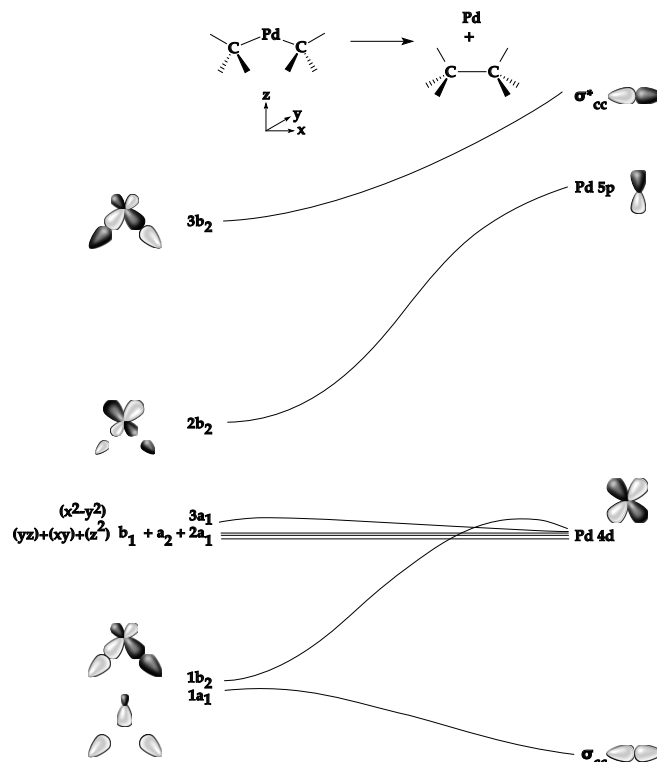


Figure 4.17 – Diagramme de corrélation de l'addition oxydante/l'élimination réductrice.

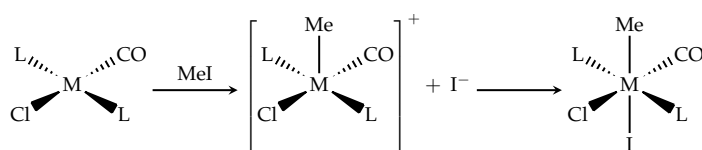


Figure 4.18 – Addition oxydante ionique.

L'insertion

L'insertion correspond à la migration d'un petit groupement – comme CO ou C₂H₄ – entre un ligand et le métal. Le groupement et le ligand doivent être en *cis* pour que la réaction ait lieu. Formellement, NEV diminue de 2, C diminue de 1, NENL et le D.O. restent inchangés. Les insertions sont favorisées par des ligands qui peuvent combler la vacance de coordination.

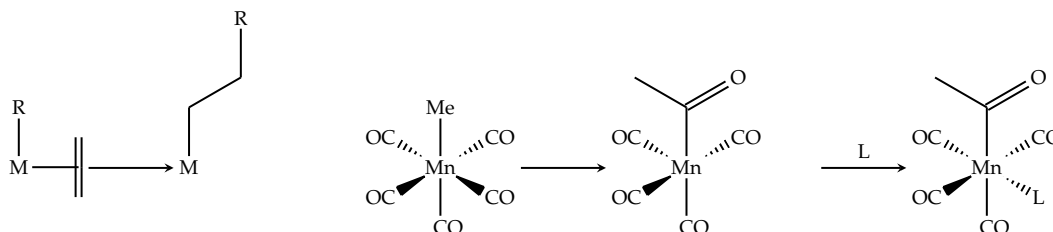


Figure 4.19 – Insertion de l'éthylène et de CO.

Dans le cas de l'éthylène, on effectue une insertion (1,2) pour laquelle on passe par un métallacycle intermédiaire. Une liaison particulière se forme entre le métal et le ligand qu'on appelle **interaction agostique**.

Le ligand apporte les deux électrons de la liaison CH pour former une liaison faible métal-ligand. Ce type de liaison joue un rôle important lors de la polymérisation car elle rigidifie le

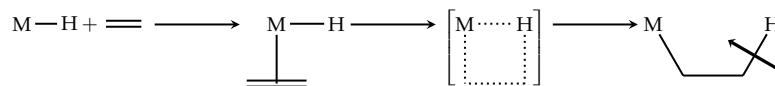


Figure 4.20 – Formation d'une liaison agostique.

complexe.

La réaction inverse de l'insertion (1,2) est la β -élimination.

4.6 Des ligands originaux

On s'est pour l'instant concentrés sur les ligands d'haptacité 1. Cependant, les modes de coordinations des ligands sont également nombreux. C'est non seulement la richesse des orbitales d mais aussi celle des ligands qui permet d'avoir une foule d'interactions possibles au sein des complexes.

4.6.1 Ligands d'haptacité 2

Le sel de Zeise découvert au début du XIX^e siècle a longtemps intrigué les chimistes organiciens. En plus d'être un des premier complexes organo-métallique synthétisé, il a fallu attendre sa structure aux rayons X et l'avènement de la théorie des orbitales moléculaires au cours de la seconde moitié du XX^e siècle pour comprendre l'origine la liaison métal-éthylène. L'éthylène, au lieu d'être coordonné par un unique carbone est en fait lié au métal par ses deux carbones. On va expliquer ce mode de coordination original à l'aide du modèle de **Chatt-Dewar-Duncanson**.

Dans ce modèle, on fait interagir les orbitales d du métal avec les orbitales π et π^* de l'éthylène.

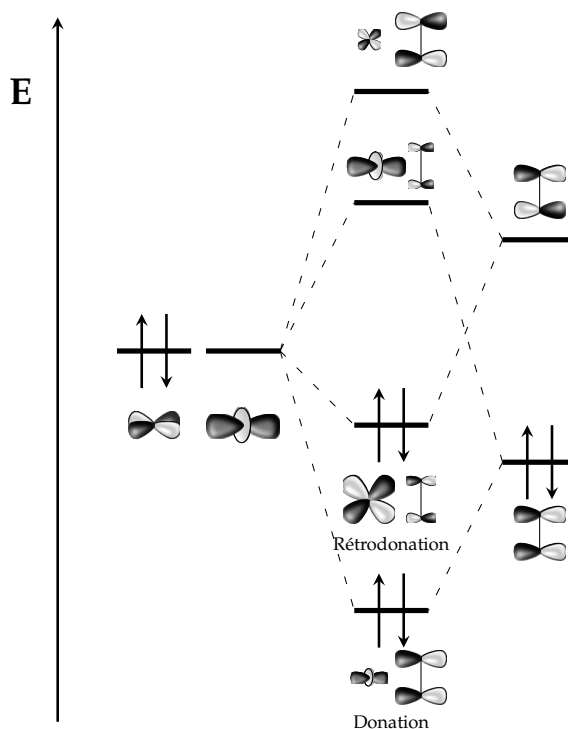


Figure 4.21 – Modèle de Chatt-Dewar-Duncanson pour expliquer la coordination de l'éthylène.

La situation est très proche de celle d'un ligand σ -donneur, π -accepteur. On a donation via la liaison σ et rétro-donation via la liaison π . Le fait de peupler l'orbitale antiliante de l'éthylène se traduit par un allongement de la liaison de 1 à 10 pm.

Maintenant que l'on a vu la liaison carbone éthylène, on va chercher à voir la conformation la plus stable pour un complexe $ML_5(\eta^2-C_2H_4)$. Bien que le problème semble trivial, il est crucial lors d'une polymérisation Ziegler-Natta pour obtenir du polyéthylène de tacticité contrôlée. On cherche donc à voir le mode de coordination de l'éthylène en partant du fragment ML_5 en géométrie C_{4v} et du fragment éthylène.

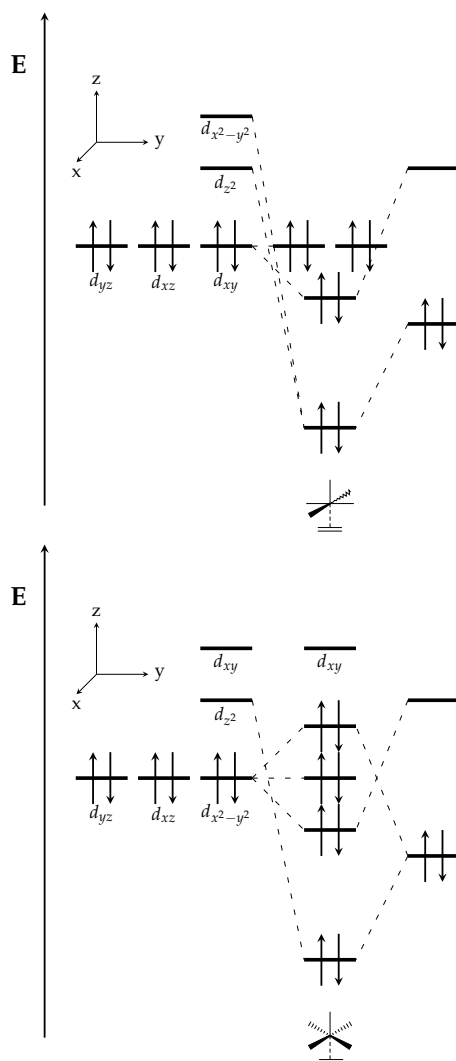


Figure 4.22 – Diagramme simplifié de l'interaction en conformation éclipsée à gauche et décalée à droite.

En conformation éclipsée, le schéma d'interaction principal est le même que celui donné précédemment. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} ont un recouvrement nul avec les orbitales de l'éthylène. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a un faible recouvrement liant.

Pour la conformation décalée, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a un recouvrement fort avec l'orbitale de l'éthylène alors que les orbitales d_{xz} et d_{xy} ont un recouvrement nul.

Remarque : On a fait tourner le fragment métallique pour que les orbitales soient directement adaptées de symétrie. On aurait pu faire tourner le ligand éthylène pour éviter d'avoir à

étudier l'influence du changement d'axe, mais il aurait alors fallu construire des orbitales adaptées de symétrie pour construire le diagramme.

Grâce au diagramme simplifié, on voit que pour un métal de configuration d^6 la conformation éclipsée est plus stable.

Come-back de H_2 : le cycle de Wilkinson

On a vu dans le chapitre précédent que le complexe de Wilkinson permet d'hydrogéner une liaison en passant par un hydruire obtenu au cours d'une addition oxydante. Comme au paragraphe précédent H_2 intervient par ses orbitales σ et σ^* . De même, la rétrodonation dans la σ^* est suffisamment forte pour casser la liaison H_2 .

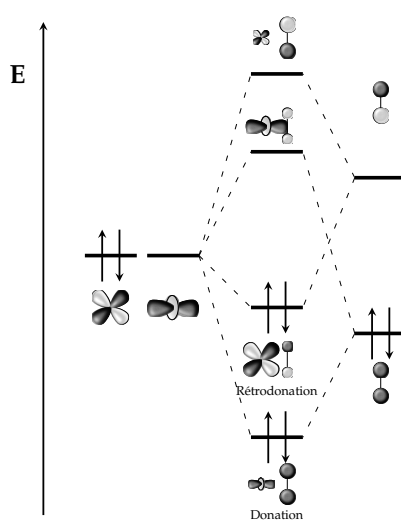


Figure 4.23 – Diagramme d'interaction entre le métal et H_2 au cours d'une addition oxydante.