

Table des matières

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

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

1.4	Premier exemple : complexe octaédrique $[\text{ML}_5\text{Cl}]$	145
2	Ligands accepteurs π : propriétés générales	148
2.1	Nature de l'orbitale π sur le ligand	148
2.2	Accepteurs π « simple face », accepteurs π « double face »	149
2.3	Perturbation des orbitales d : schéma d'interaction général	152
2.4	Premier exemple : complexe octaédrique $[\text{ML}_5\text{CO}]$	153
3	Complexes avec plusieurs ligands donneurs ou accepteurs π	157
3.1	Complexe octaédrique <i>trans</i> - $[\text{ML}_4\text{Cl}_2]$	157
3.2	Complexe octaédrique <i>trans</i> - $[\text{ML}_4(\text{CO})_2]$	163
3.3	Construction « à la main » des orbitales du bloc d	165
3.4	Complexes octaédriques $[\text{MCl}_6]$ et $[\text{M}(\text{CO})_6]$	171
4	Complexes π	173
4.1	Interactions orbitales : modèle de Dewar-Chatt-Duncanson	173
4.2	Exemple : Structure électronique d'un complexe d^6 - $[\text{ML}_5(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	175
4.3	Métallocènes $[\text{Cp}_2\text{M}]$	179
4.4	Complexes $[\text{Cp}_2\text{ML}_n]$	181
5	Interactions π et décompte électronique	185
Exercices		189
Annexe C. Le ligand carbonyle, un accepteur π double face		193
4 Applications		197
1	Problèmes conformationnels	197
1.1	Complexes d^8 - $[\text{ML}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	198
1.2	Complexes d^6 - $[\text{ML}_5(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$: conformation décalée ou éclipsée ?	201
1.3	Complexes d^6 - $[\text{ML}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$: couplage de deux ligands accepteurs π	205
1.4	Orientation de H_2 dans le « complexe de Kubas » $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)]$	210
2	Des angles entre liaisons « anormaux »	214
2.1	Interactions agostiques	215
2.2	Complexes d^6 - ML_5 : géométrie en « T » ou en « Y » ?	220
3	Complexes carbéniques	226
3.1	Ambiguïté du décompte électronique dans les complexes carbéniques	226
3.2	Deux cas limites : carbènes de Fischer, carbènes de Schrock	228
4	Complexes bimétalliques : de la liaison simple à la liaison quadruple	232
4.1	Interactions σ , π et δ	232
4.2	Complexes M_2L_{10}	233
4.3	Complexe $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$: conformation éclipsée ou décalée ?	236

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

6.1	Complexe ML_4 plan carré	306
6.2	Complexe ML_4 tétraédrique	310
6.3	Complexe ML_3 trigonal plan	313
6.4	Complexe ML_5 bipyramide trigonale	315
6.5	Complexe ML_6 octaédrique	318
6.6	Complexe ML_3 trigonal plan avec un « système π » sur les ligands	320
Exercices		327
Corrigés des exercices		333
Bibliographie		357
Index		359