

# Chimie inorganique et orbitales moléculaires

## Un mariage heureux !

Daniel Vivien

**Résumé** Les concepts d'orbitales moléculaires et d'interaction entre orbitales frontières sont mis en œuvre pour rationaliser la géométrie moléculaire, les mécanismes de réaction et les transferts électroniques dans diverses molécules ou complexes inorganiques. Quelques exemples sont discutés en détails comme la géométrie moléculaire et les propriétés de la molécule d'eau oxygénée, le mécanisme de la réaction de synthèse de l'acide iodhydrique, ou les transferts électroniques entre métal et ligands dans un complexe de coordination. Cet article montre le parti que l'on peut tirer de ces raisonnements pour l'enseignement de la chimie inorganique.

**Mots-clés** Chimie inorganique, orbitales frontières, géométrie moléculaire, liaison chimique.

**Abstract** **Inorganic chemistry and molecular orbitals: a fortunate alliance!** Molecular orbitals and frontier orbitals concepts are used to rationalize the molecular geometry, reaction mechanisms and electronic transfers for several inorganic molecules or complexes. Some examples are discussed in details like the molecular geometry and the properties of the hydrogen peroxide molecule, the reaction mechanism of the iodhydric acid synthesis, or the electronic transfer between metal and ligands within a coordination complex. This paper shows how such arguments can be used in the teaching of inorganic chemistry.

**Keywords** Inorganic chemistry, frontier orbitals, molecular geometry, chemical bonding.

La théorie des orbitales moléculaires est enseignée dans tous les cursus de chimie postbaccalauréat. L'objet de cet article est de montrer qu'elle permet une approche qualitative raisonnée de la structure moléculaire, la réactivité, la stabilité... des molécules inorganiques et des complexes de coordination. J'ai abondamment utilisé ces possibilités dans mes enseignements de chimie inorganique et cet article, qui se veut pédagogique, s'inspire de certains aspects du cours de niveau 1<sup>ère</sup> année de Master dispensé en deuxième année à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Je me suis limité ici au cas des molécules simples. Toutefois, les raisonnements exposés demeurent applicables aux molécules plus complexes.

L'approche présentée est analogue à celle que l'on trouve dans des livres tels que, par exemple, *Inorganic Chemistry* de Purcell et Kotz [1] et, d'un point de vue plus général en chimie, dans celui de Albright, Burdett et Whangbo [2]. On peut également citer l'ouvrage, en français, de Jean et Volatron [3].

Comme il s'agit d'une démarche d'enseignement, visant à présenter aux étudiants des voies de raisonnement qu'ils pourront ensuite appliquer dans d'autres cas, on est souvent contraint de simplifier les choses, de sorte que les arguments présentés ici ont un certain caractère qualitatif. Les méthodes modernes de la chimie théorique, basées notamment sur la théorie du champ autocohérent (Hartree-Fock) (voir par exemple le chapitre 12 de l'ouvrage de Rivail [4] et l'utilisation de la fonctionnelle de la densité [4-5]), peuvent ensuite être mises en œuvre. Elles permettent une

approche quantitative et un contrôle des prévisions effectuées selon les « règles du jeu » résumées dans l'*encadré*.

A partir de ces idées simples, et sur quelques exemples qui seront plus particulièrement détaillés, cet article mettra l'accent sur les interactions entre orbitales moléculaires frontières (voir *encadré* pour la définition simple adoptée ici) de fragments pour constituer des édifices moléculaires nouveaux, étudier des mécanismes réactionnels, ou discuter les effets de transferts électroniques dans des molécules ou complexes inorganiques. Dans un article ultérieur, nous discuterons de l'apport des diagrammes d'orbitales moléculaires et de la méthode de paramétrisation des énergies dite « du recouvrement angulaire » pour rationaliser la structure, la stabilité et la réactivité des complexes de coordination.

Sur les illustrations qui vont suivre, la forme des orbitales moléculaires est très schématique. Elle n'a pas d'autre signification que celle de montrer la symétrie de ces orbitales dans lesquelles les zones blanches et grisées distinguent le signe de la fonction d'onde.

### Structure moléculaire et réactivité de quelques molécules inorganiques

La chimie inorganique, c'est d'abord celle des molécules inorganiques simples. D'ailleurs, ces dernières peuvent, le plus souvent, jouer le rôle de ligands dans les complexes. On prendra ici deux exemples qui illustrent l'apport des orbitales

## Orbitales moléculaires : principe et conséquences

La liaison chimique qui peut s'établir entre deux atomes ou fragments moléculaires A et B est due au recouvrement entre deux orbitales de ces atomes ou fragments, de fonctions d'ondes respectives  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$ . Le diagramme des niveaux d'énergie correspondant à une liaison simple A-B est présenté ci-dessous.

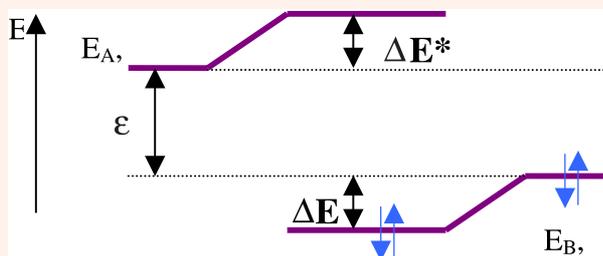


Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule A-B résultant de l'interaction entre deux fragments ou atomes dont les orbitales frontières sont  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$ .

Dans l'approximation du recouvrement angulaire [1] et pour  $A \neq B$ , la déstabilisation  $\Delta E^*$  de l'orbitale moléculaire antiliante est égale à la stabilisation  $\Delta E$  de l'orbitale liante et on a  $|\Delta E| \sim \frac{S^2}{\epsilon}$ , où  $S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$  est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales qui se combinent et  $\epsilon = E_A - E_B$ .

Pour qu'une liaison chimique aussi « forte » que possible s'établisse entre les fragments A et B, il faut que  $|\Delta E|$  soit aussi

élevé que possible. Ceci impose de respecter les conditions suivantes :

- L'intégrale de recouvrement  $S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$  doit être maximum. La liaison A-B aura donc un caractère directionnel marqué.
- Les orbitales qui se recouvrent doivent avoir une énergie voisine ( $\epsilon$  pas trop élevé). En pratique, ce sont les orbitales frontières des fragments A et B.
- Seul le niveau liant de la molécule A-B doit être occupé, et par deux électrons, comme indiqué sur la figure. Ces deux électrons peuvent provenir de A ou de B, l'orbitale de l'autre fragment étant vide, ou l'un de A et l'autre de B. On combinera donc :
  - soit l'orbitale « HOMO » (« highest occupied molecular orbital »), dernière orbitale moléculaire occupée, de l'un des fragments avec la « LUMO » (« lowest unoccupied molecular orbital »), plus basse orbitale moléculaire vide, de l'autre ;
  - soit deux orbitales moléculaires « SOMO » (« single occupied molecular orbital ») simplement occupées.

C'est la **méthode des orbitales frontières** qui est très largement utilisée en chimie organique, mais moins semble-t-il dans l'enseignement de la chimie inorganique.

En outre, la contribution majoritaire dans une orbitale moléculaire est celle du fragment dont l'énergie est la plus proche. Ainsi sur la figure, la contribution de  $\Psi_A$  est majoritaire dans l'orbitale antiliante et celle de  $\Psi_B$  est majoritaire dans l'orbitale liante. Il en résulte que la densité électronique de l'orbitale liante est plus grande au voisinage de B (ou entre les atomes qui constituent le fragment moléculaire B) que de A.

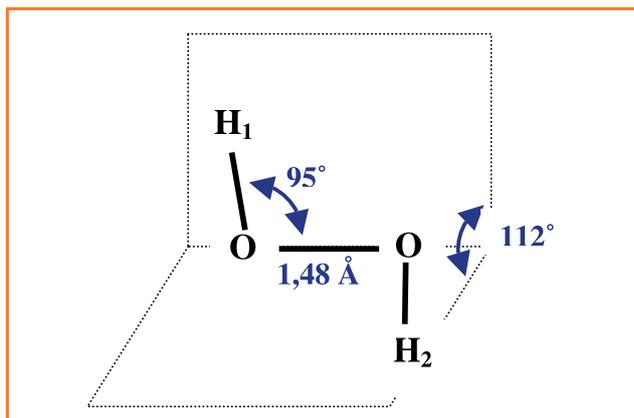


Figure 1 - Structure moléculaire de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) en phase gazeuse.

moléculaires pour comprendre la géométrie d'une molécule ou pour discuter un mécanisme réactionnel.

### Structure moléculaire et propriétés de l'eau oxygénée

La molécule  $H_2O_2$  ( $= O_2 + 2 H$ ), dont la structure moléculaire en phase gazeuse est donnée figure 1 [6], peut être décrite comme résultant du recouvrement des SOMO (voir encadré) de la molécule  $O_2$  ( $\pi_{gx}^*$  et  $\pi_{gy}^*$ ) avec chacune l'orbitale 1s (occupée elle aussi par un seul électron) d'un des deux atomes d'hydrogène, comme présenté sur la figure 2a.

On peut tirer un certain nombre de conséquences de ce modèle :

- Il justifie la forme dièdre de la molécule (figure 1)<sup>(1)</sup> avec un angle de 112°, proche des 90° que font entre eux des plans

de symétrie des orbitales  $\pi_{gx}^*$  et  $\pi_{gy}^*$ . On peut d'ailleurs suggérer que la légère ouverture de l'angle dièdre résulte des répulsions stériques entre les deux hydrogènes de la molécule.

On pourrait aussi envisager que les deux atomes d'hydrogène interagissent avec la même orbitale  $\pi_g^*$  de l'oxygène, conduisant à la forme plane *trans*- $H_2O_2$ . En fait, les structures plane et dièdres ont presque la même énergie, puisque la barrière de rotation entre les deux n'est que de 4,6 kJ [6].

• Afin de maximiser le recouvrement entre le lobe de l'orbitale  $\pi_{gx}^*$  de  $O_2$  et l'orbitale 1s de  $H_1$  (figure 2a), l'angle H-O-O doit être supérieur à 90°. C'est bien ce qui est observé, comme le montre figure 1.

• Les orbitales moléculaires dégénérées ainsi formées, occupées chacune par deux électrons (figure 2b), sont plus proches en énergie des niveaux  $\pi_{gx}^*$  et  $\pi_{gy}^*$  de l'oxygène que des niveaux 1s des hydrogènes. Il en résulte que les  $\pi_g^*$  ont une contribution dominante à ces orbitales. C'est donc entre les deux oxygènes que ces quatre électrons ont la probabilité de présence la plus grande. Comme le recouvrement entre eux est antiliant, la liaison O-O est fragilisée par rapport à celle de  $O_2$  gaz (1,21 Å), qui ne contient qu'un électron antiliant dans chacune des orbitales  $\pi_g^*$ . C'est pourquoi elle s'allonge

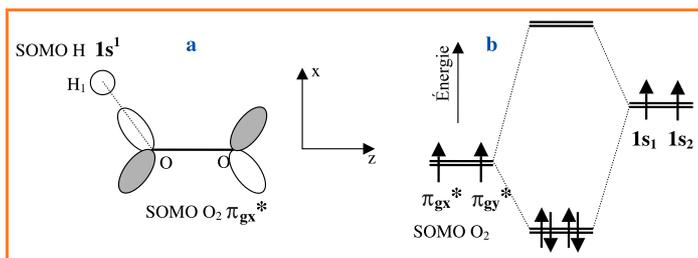


Figure 2 - Interactions orbitales et diagramme des niveaux d'énergie correspondants pour la molécule  $H_2O_2$ .

et atteint 1,48 Å. La molécule se casse facilement, d'où ses propriétés oxydantes.

• Puisque les électrons ont une forte probabilité de présence entre les deux oxygènes de la molécule  $H_2O_2$ , la densité électronique entre oxygène et hydrogène est faible. On comprend ainsi pourquoi la liaison O-H est faible, d'où le caractère légèrement acide de l'eau oxygénée ( $pK_a = 11,8$ , comparable à la troisième acidité de  $H_3PO_4$ ) [6], qui réagit par exemple avec BaO pour former le peroxyde de baryum  $BaO_2$ .

Dans la molécule  $O_2F_2$ , que l'on obtient en faisant passer une décharge électrique dans un tube contenant un mélange  $F_2/O_2$  sous basse pression, la géométrie moléculaire est très semblable à celle de  $H_2O_2$  [6]. Comme les orbitales 2p des fluoros sont beaucoup plus basses en énergie que les orbitales  $\pi_{gx}^*$  et  $\pi_{gy}^*$  de l'oxygène, le même raisonnement que pour  $H_2O_2$  conduit cette fois à une faible probabilité de présence des électrons de valence de  $O_2F_2$  entre les deux oxygènes. De fait, la distance O-O dans  $O_2F_2$  est de 1,22 Å, soit pratiquement la distance interatomique du dioxygène.

Par ailleurs, compte tenu de la grande différence d'énergie entre les orbitales qui se combinent, les niveaux liants sont peu stabilisés par rapport aux niveaux 2p des fluoros. On prévoit donc que la molécule doit être peu stable. Effectivement, elle se décompose rapidement (en radicaux F et OOF) au-dessus de - 100 °C [6].

Ce genre de raisonnement qualitatif, basé sur les recouvrements possibles des orbitales frontières de fragments, peut être appliqué avec succès pour rationaliser la géométrie et discuter des transferts électroniques de nombreuses autres molécules. En voici quelques exemples simples :  $N_2O_2$  ( $NO + NO$ ) ;  $(CN)_2$  ( $CN + CN$ ) ;  $I_3^+$  ( $I_2^+ + I$ ) ;  $I_3^-$  ( $I_2 + I^-$ ) ;  $I_5^-$  ( $2 I_2 + I^-$ ) ;  $F(CI)NO$  ( $NO + F(CI)$ ) ;  $N_2O_4$  ( $NO_2 + NO_2$ ) ;  $N_2H_4$  ( $NH_2 + NH_2$ ) ;  $NH_2OH$  ( $NH_2 + OH$ ) ;  $N_2O_3$  ( $NO + NO_2$ )...

On peut même envisager des cas plus complexes comme celui de l'« adduct » acide-base de Lewis  $F_3B-NH_3$  ( $BF_3 + NH_3$ ). Les structures de ces molécules peuvent être trouvées dans divers livres de chimie inorganique [1, 6-8].

### Mécanisme de la réaction $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer les données cinétiques [9] de la réaction de synthèse de l'acide iodhydrique :

$$\frac{d[HI]}{dt} = k_1[I_2][H_2]$$

où l'énergie d'activation associée à  $k_1$  est de 40,7 kcal<sup>(2)</sup>.

- Un mécanisme bimoléculaire associatif :  $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$ , dans lequel l'état de transition est trapézoïdal (*figure 3*) et qui donne effectivement l'équation cinétique observée.
- Un second mécanisme [9, 11-12], qui comporte tout d'abord la dissociation thermique de  $I_2$  en deux atomes

d'iode, puis l'attaque de la molécule  $H_2$  par un ou deux I, comme indiqué sur la *figure 4* dans le cas d'une attaque symétrique :  $I_2 \rightarrow 2 I$  et  $H_2 + 2 I \rightarrow 2 HI$ .

En introduisant la constante de dissociation  $K_D$  de  $I_2$ , on voit qu'il est également compatible avec la relation cinétique observée :

$$\frac{d[HI]}{dt} = k_2[I]^2[H_2] \text{ et } [I]^2 = K_D[I_2]$$

dont on déduit  $k_1 = k_2 \times K_D$ .

La molécule de diiode (en se limitant aux orbitales moléculaires issues principalement des recouvrements des orbitales 5p des iodes ( $I = [Kr], 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$ ) a la configuration électronique suivante :  $(\sigma_g)^2, (\pi_u)^4, (\pi_g^*)^4, (\sigma_u^*)^0$ .

La *figure 3* présente les deux types de recouvrements [11] susceptibles de conduire à l'état intermédiaire trapézoïdal du premier mécanisme : HOMO ( $H_2$ ) + LUMO ( $I_2$ ) (*figure 3a*) et LUMO ( $H_2$ ) + HOMO ( $I_2$ ) (*figure 3b*). Le processus (a) conduit à un recouvrement nul. En effet, les orbitales de  $I_2$  et  $H_2$  sont l'une symétrique et l'autre antisymétrique par rapport au plan médian dont la trace est figurée sur la *figure 3a*. L'interaction (b), en revanche, est permise de symétrie. Cependant, l'orbitale HOMO  $\pi_g^*$  de  $I_2$  est antiliante. La délocalisation partielle des deux électrons de  $\pi_g^*$  vers les hydrogènes renforcerait donc la liaison entre les deux atomes d'iode alors qu'il faut la couper pour obtenir HI. Il en résulte que l'intermédiaire tétracentrique proposé est impossible.

En revanche, les recouvrements orbitaux autorisent le second mécanisme. Le processus de la *figure 4a* délocalise partiellement la densité électronique de l'orbitale liante  $\sigma_g$  de  $H_2$  vers les liaisons H-I. Celui de la *figure 4b* transfère de la densité électronique venant des deux atomes d'iode dans l'orbitale antiliante  $\sigma_u^*$ , initialement vide. Les deux processus fragilisent la liaison H-H et créent les liaisons H-I.

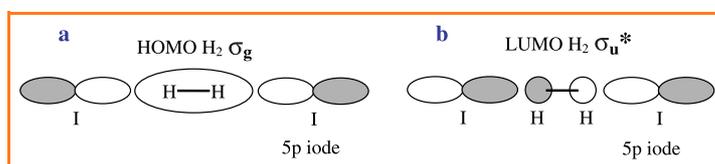


Figure 4 - Mécanisme réel de la réaction entre  $I_2$  et  $H_2$ , avec dissociation thermique préalable de  $I_2$ .

Le mécanisme dissociatif de la *figure 4*, autorisé par la théorie des orbitales moléculaires, fut prouvé de manière élégante par Sullivan [9], en combinant des données cinétiques issues d'expériences réalisées dans deux domaines de température :

- entre 350 et 470 °C : il mesura  $k_2$  et calcula  $k_1$  connaissant  $K_D$  ;
- entre 150 et 250 °C en présence d'éclairement à 578 nm, longueur d'onde permettant la dissociation photochimique de  $I_2$ . Ces expériences permirent une mesure directe de  $k_1$ .

Il s'avéra que les deux types de réaction conduisaient à une même constante d'Arrhenius pour la variation de  $k_1$  en fonction de la température, prouvant ainsi la nature et l'unicité du mécanisme. Pour être complet, signalons cependant que l'argumentaire de Sullivan concernant l'état de transition de la réaction a été critiqué par divers auteurs [13].

Le même type de raisonnement peut être appliqué à l'étude d'autres mécanismes de réaction [11-12], par exemple :

- La réaction d'échange hydrogène/deutérium  $H_2 + D_2 \rightarrow 2 HD$ , qui nécessite la dissociation préalable de  $D_2 \rightleftharpoons 2 D$ .

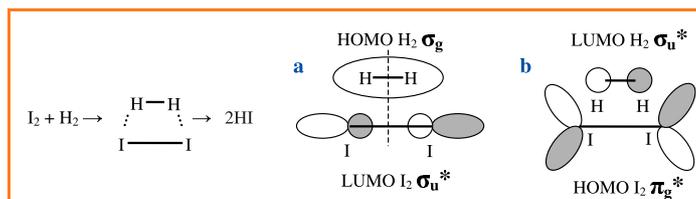


Figure 3 - Mécanisme bimoléculaire proposé pour la synthèse de l'acide iodhydrique et sa traduction en terme de recouvrements possibles entre les orbitales frontières de  $I_2$  et  $H_2$ .

- La synthèse de NO selon  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ . Cette réaction est interdite de symétrie, d'où sa forte barrière d'activation, y compris pour la dissociation (fortement exothermique) de NO qui est donc métastable à température ambiante.
- Les réactions d'oxydation, qui évoluent différemment selon qu'elles sont réalisées à partir d'oxygène « ordinaire » triplet (état spectroscopique  $^3\Sigma_g^-$ , configuration électronique  $(\pi_{gx}^*)^1(\pi_{gy}^*)^1$ ) ou d'oxygène sous la forme singulet ( $^1\Delta_g$ , configuration électronique  $(\pi_{gx}^*)^2(\pi_{gy}^*)^0$ ) que l'on obtient par exemple en faisant réagir  $H_2O_2$  sur  $ClO^+$ .
- L'addition oxydante d'un halogénure d'alkyle ou de dihydrogène sur un complexe plan carré d'un ion  $d^8$ .
- Des réactions plus complexes telles que la chimisorption de molécules sur le carbone graphite [14-15].

## Liaison métal-ligand dans un complexe de coordination

L'établissement d'une liaison de coordination entre un centre métallique et des ligands peut être décrite comme résultant d'une interaction HOMO-LUMO. Considérons en effet le chrome hexacarbonyle  $Cr(CO)_6$ , associant  $Cr(0)$ , de configuration électronique  $d^6$  bas spin (BS) et six ligands CO.

La théorie du champ cristallin en symétrie octaédrique nous indique que les orbitales d du chrome se séparent en deux groupes, comme indiqué sur la figure 5. Les orbitales dégénérées  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  pleines, groupe  $T_{2g}$ , constituent les HOMO du métal ; les orbitales dégénérées  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  vides, groupe  $E_g$ , sont les LUMO. Les orbitales frontières du ligand CO sont  $5\sigma$  (HOMO) et  $2\pi^*$  (LUMO).

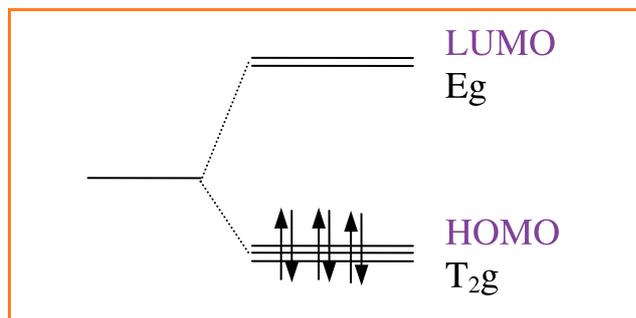


Figure 5 - Éclatement des orbitales d d'un ion de transition de configuration  $d^6$  en symétrie octaédrique champ fort (bas spin), selon la théorie du champ cristallin.

→ Si l'on individualise une liaison métal-ligand CO, sur l'axe  $ox$  par exemple, on peut mettre en évidence les deux contributions bien connues [8] à la liaison métal-ligand, comme indiqué sur la figure 6 :

- Transfert  $\sigma$  ligand  $\rightarrow$  métal, puisque l'orbitale  $5\sigma$  de CO est pleine, tandis que  $d_{x^2-y^2}$  du métal est vide (figure 6a).

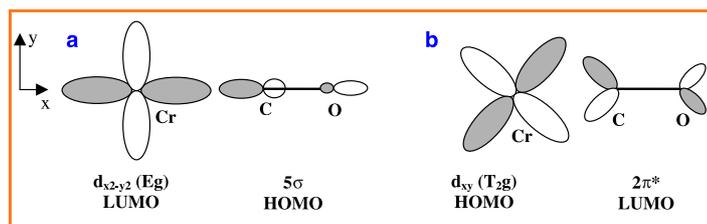


Figure 6 - Recouvrement des orbitales HOMO et LUMO d'un ligand CO avec les orbitales d convenables du métal dans le complexe  $Cr(CO)_6$ .

Comme l'orbitale  $5\sigma$  est pratiquement non liante<sup>(3)</sup> (en fait, légèrement antiliante), ce transfert crée la liaison métal-ligand, mais n'affecte que faiblement (en fait, il la renforce très légèrement) la liaison entre carbone et oxygène de CO.

- Transfert  $\pi$  métal  $\rightarrow$  ligand (transfert en retour, ou rétro-coordination), puisque cette fois c'est l'orbitale  $d_{xy}$  du métal qui est pleine, tandis que l'orbitale  $2\pi^*$  du ligand est vide (figure 6b)<sup>(4)</sup>. Ce transfert en retour contribue à la création de la liaison  $\pi$  métal-ligand, mais il affaiblit la liaison entre carbone et oxygène car le recouvrement entre ces deux atomes est antiliant.

Cette description de la liaison de coordination<sup>(5)</sup> permet de rendre compte de l'alignement des atomes Cr, C et O, pour maximiser les recouvrements. Elle permet aussi de mettre en évidence l'effet des transferts électroniques entre l'ion métallique et les ligands.

A titre d'exemple, le tableau I [16] présente trois complexes carbonyle iso-électroniques  $d^6$  BS de la première série de transition. Pour apprécier la force de la liaison CO dans ces complexes, on peut considérer la valeur du nombre d'onde  $\bar{\nu}_{CO}$  de la vibration d'élongation C-O<sup>(6)</sup>, proportionnel à la racine carrée de la constante de force  $k$  de la liaison selon :

$$\bar{\nu}_{CO} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dans laquelle  $\mu$  désigne la masse réduite du vibreur ( $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O}$ ) et  $c$  la vitesse de la lumière. Pour CO libre, on a  $\bar{\nu}_{CO} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ . On voit que le  $\bar{\nu}_{CO}$  des complexes est toujours inférieur à celui de CO libre, ce qui traduit l'effet du retour  $\pi$ , puisque les électrons  $\sigma$  de CO mis en commun avec le métal sont considérés, en première approximation, comme non liants. Par ailleurs,  $\bar{\nu}_{CO}$  diminue lorsque la charge nucléaire effective du métal diminue, cette dernière reflétant l'évolution du numéro atomique de l'élément (tableau I), puisque les complexes sont iso-électroniques. Ainsi, quand les électrons du métal, moins retenus par celui-ci du fait de la diminution de la charge positive du noyau métallique, peuvent se délocaliser plus facilement entre C et O par rétrocoordination  $\pi$ , la liaison CO s'affaiblit.

Tableau I - Nombre d'onde des vibrations  $T_{1u}$  CO et métal-carbone de quelques complexes hexacarbonyles [13].

Complexe	Numéro atomique du métal	$\bar{\nu}_{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{MC}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[Mn(CO)_6]^+$	25	2 101	416
$[Cr(CO)_6]$	24	1 981	441
$[V(CO)_6]^-$	23	1 859	460

En revanche, le recouvrement  $\pi$  entre le métal et le carbone du CO (figure 6b) est liant et plus le transfert en retour est important, plus la liaison métal-carbone se renforce et  $\bar{\nu}_{MC}$ <sup>(7)</sup> augmente. Les forces des liaisons M-C et C-O varient donc en sens inverse.

Dans le second exemple, présenté dans le tableau II [17-18], les forces de liaison sont appréciées par des mesures de longueur de liaison issues de résolutions structurales. Il s'agit de comparer les pouvoirs  $\pi$  accepteurs de deux ligands phosphorés substitués successivement à un ligand CO du complexe  $Cr(CO)_6$ . Pour un exposé pédagogique, ces ligands peuvent être considérés comme  $\pi$  accepteurs grâce aux orbitales d vides du phosphore<sup>(8)</sup>.

Le tableau II montre que la liaison Cr-P est plus courte pour le ligand  $PCl_3$  que pour  $PMe_3$ . Toute densité

Tableau II - Longueurs de liaison Cr-P, Cr-C<sub>trans</sub> et C-O<sub>trans</sub> dans deux complexes chrome(0) penta carbonyle PR<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>, Cl) [11-12].

Complexe	d <sub>MP</sub> (Å)	d <sub>MC</sub> (Å)	d <sub>CO</sub> (Å)
Cr(CO) <sub>5</sub> (PCl <sub>3</sub> )	2,245	1,90	1,141
Cr(CO) <sub>5</sub> (PMe <sub>3</sub> )	2,366	1,85	1,153

électronique rétrocedée par le métal au ligand phosphine renforce la liaison chrome-phosphore. Le ligand trichloro-phosphine (ou trichlorure de phosphore) est donc meilleur  $\pi$ -accepteur que la triméthylphosphine. Ceci se comprend aisément, compte tenu du caractère inducteur accepteur du chlore et au contraire donneur des groupes méthyle.

Examinons maintenant les longueurs de liaison CO. Afin de rendre les effets plus visibles, on choisit le ligand CO en position *trans* de la phosphine qui, comme elle, interagit par ses orbitales  $\pi$ -acceptrices à la fois avec les orbitales d<sub>xz</sub> et d<sub>yz</sub> du métal. Il y a concurrence entre les deux ligands pour le transfert  $\pi$  en retour et la liaison CO la plus longue est associée à la phosphine la moins  $\pi$ -acceptrice. De plus, comme dans le cas des complexes d<sup>6</sup> BS vus précédemment, la liaison Cr-C (tableau II) se renforce quand la liaison C-O s'affaiblit.

Ainsi, l'établissement d'une liaison de coordination avec un métal affaiblit la liaison entre C et O. La molécule de monoxyde de carbone devient donc plus réactive. Cette « activation » de la molécule CO joue un grand rôle en catalyse homogène [19], par exemple dans les réactions d'hydroformylation ou de carbonylation catalysées par des complexes de coordination [20].

Il existe beaucoup d'autres exemples utilisant des raisonnements analogues aux précédents, qui peuvent illustrer les conséquences des transferts électroniques entre métal et ligands dans les complexes de coordination. Je me bornerai à signaler l'intérêt de la comparaison entre les ligands iso-électroniques NO<sup>+</sup>, CO et CN<sup>-</sup> :

- CN<sup>-</sup>, avec sa charge négative, est un meilleur donneur  $\sigma$  que CO, mais un moins bon accepteur  $\pi$ . Comme l'orbitale moléculaire 5 $\sigma$  (figure 6a) de CN<sup>-</sup> est nettement antiliante, sa coordination à un métal peut renforcer la liaison entre C et N par rapport à l'ion cyanure libre. C'est notamment le cas dans les complexes d'ions métalliques à des degrés d'oxydation élevés<sup>(9)</sup>.

- NO<sup>+</sup>, qui porte une charge positive, est au contraire un faible donneur  $\sigma$  et un excellent accepteur  $\pi$ , meilleur même que CO. De ce fait, l'abaissement des fréquences de vibration d'extension N-O par rapport à celle de NO<sup>+</sup> libre (dans le tétrafluoroborate de nitrosonium (NO)<sup>+</sup>(BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup> par exemple) peut être très important, notamment dans les complexes à bas degré d'oxydation.

## Conclusion

La théorie des orbitales moléculaires et ses conséquences apparaissent comme des moyens de rationaliser certaines propriétés des molécules inorganiques simples et des complexes de coordination. Cet article a détaillé les raisonnements que l'on peut faire sur quelques exemples particuliers, mais ceux-ci peuvent être aisément transposés à d'autres cas. Il est alors possible de discuter de la structure moléculaire de nombreux édifices chimiques résultant de l'interaction entre orbitales moléculaires de fragments, de tester des mécanismes de réaction, permis ou pas par les

règles de symétrie, de discuter l'effet des transferts électroniques dans les molécules.

Ce genre d'approche, qu'il s'agisse de cas traités en cours ou de sujets de type « travaux dirigés », me semble riche d'informations pour les étudiants en chimie inorganique.

## Remerciements

Cet article doit beaucoup aux idées très originales de Jacques Livage, mises en avant il y a une trentaine d'années déjà, sur l'exploitation du concept d'orbitales moléculaires pour décrire les propriétés des molécules inorganiques. Je le remercie pour avoir suscité mon intérêt pour une telle approche.

## Notes

- (1) On arrive à la même structure moléculaire pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en combinant les deux SOMO de deux groupes OH, qui sont des orbitales 2p de l'oxygène. L'angle dièdre peut être justifié par le choix des orbitales 2p pleines (non liantes) restantes sur les deux oxygènes d'être orthogonales pour minimiser les répulsions électrostatiques entre elles.
- (2) Dans un article ultérieur du même auteur [10], k<sub>1</sub> est remplacé par 2 k<sub>1</sub> dans l'équation cinétique. Si l'on adopte cette expression, il convient de remplacer également k<sub>2</sub> par 2 k<sub>2</sub>. Ceci ne modifie en rien les conclusions auxquelles on aboutit.
- (3) La longueur de la liaison C-O est de 1,128 Å dans CO et de 1,115 Å dans CO<sup>+</sup>. Cette faible variation, de l'ordre de 1 %, prouve que l'électron 5 $\sigma$  arraché pour passer à CO<sup>+</sup> n'avait qu'une très faible contribution à la liaison C-O.
- (4) Il faut noter qu'un recouvrement analogue à celui présenté figure 6b existe dans un plan perpendiculaire, mettant en jeu l'orbitale d<sub>xz</sub> du métal et l'autre orbitale 2 $\pi^*$  de CO.
- (5) Cette description de la liaison métal-ligand n'est pas limitée au cas des éléments d<sup>6</sup> BS. En effet, la théorie des groupes appliquée au complexe octaédrique montre que les orbitales  $\sigma$  pleines des ligands n'interagissent qu'avec les orbitales de symétrie E<sub>g</sub> du métal, tandis que les orbitales  $\pi^*$  vides (antiliantes) des ligands n'interagissent qu'avec les orbitales T<sub>2g</sub> du métal.
- (6) On suppose que, compte tenu de la différence de masse entre les atomes du complexe, on peut isoler les vibrations C-O de celles mettant en jeu le métal.
- (7) La racine carrée de la masse réduite des vibreurs M-C varie de moins de 1 % d'un complexe à l'autre, de sorte que la variation de  $\nu_{MC}$  reflète bien une variation de la constante de force de la liaison M-C.
- (8) En réalité, les orbitales  $\pi$ -acceptrices de ces phosphines sont plutôt des orbitales antiliantes associées aux liaisons entre le phosphore et ses substituants [17].
- (9) Dans KCN par exemple, on a  $\bar{\nu}_{CN^-}$  libre = 2 080 cm<sup>-1</sup>, tandis que les différentes vibrations d'extension CN des complexes (M(CN)<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>, M = Cr, Mn, Fe, Co, ont toutes des nombres d'onde supérieurs à 2 118 cm<sup>-1</sup> [21-22].

## Références

- [1] Purcell K.F., Kotz J.C., *Inorganic Chemistry*, Saunders Company, 1977.
- [2] Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, J. Wiley and Sons, 1985.
- [3] Jean Y., Volatron F., *La structure électronique des molécules, Tome 2 : Géométrie, réactivité, méthode de Hückel*, Dunod, 2003.
- [4] Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, InterÉditions/Éditions du CNRS, Paris, 1989.
- [5] Levine Ira N., *Quantum Chemistry* (5<sup>e</sup> ed), Prentice Hall, 1999.
- [6] Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1984.
- [7] Powell P., Timms P.L., *The Chemistry of the Non-Metals*, Chapman and Hall, Londres, 1974.
- [8] Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., *Chimie Inorganique* (traduction française), De Boeck Université, 1996.
- [9] Sullivan J.H., Mechanism of the bimolecular hydrogen-iodine reaction, *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, p. 73.
- [10] Sullivan J.H., Photochemical reaction of bromine with hydrogen at room temperature, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, p. 1155.
- [11] Pearson R.G., Symmetry rules for chemical reactions, *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, p. 152.
- [12] a) Pearson R.G., Orbital topology and reaction mechanisms, *J. Chem. Educ.*, 1981, 58, p. 753 ; b) Pearson R.G., Molecular orbital symmetry rules, *Chem. & Engineer. News*, 1970, 28, p. 66.
- [13] a) Noyes R.M., Ambiguities in mechanistic interpretations of the hydrogen-iodine reaction, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, p. 3097 ; b) Sullivan J.H., Comment on mechanistic interpretation of hydrogen-iodine reaction,

- J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, p. 3098; c) Cusachs L.C., Krieger M., McCurdy C.W., Mechanism of the hydrogen-iodine reaction at low temperature, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, p. 3740; d) Anderson J.B., Mechanism of the bimolecular (?) hydrogen-iodine reaction, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *61*, p. 3390.
- [14] Messmer R.P., Bennet A.J., Orbital symmetry rules for chemisorption and catalysis, *Phys. Rev. B*, **1972**, *6*, p. 633.
- [15] Kleinman L., Orbital-symmetry rules for chemisorption, *Phys. Rev. B*, **1974**, *9*, p. 1989.
- [16] Caulton K.G., Fenske R.F., Electronic structure and bonding in  $(V(CO)_6)^+$ ,  $Cr(CO)_6$  and  $(Mn(CO)_6)^+$ , *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, p. 1273.
- [17] Davies M.S., Aroney M.J., Buys I.E., Hambley T.W., Calvert J.L., X-ray crystallographic study of the complexes  $Cr(PCl_3)(CO)_5$ ,  $W(PCl_3)(CO)_5$ ,  $Cr(PBr_3)(CO)_5$ ,  $W(PBr_3)(CO)_5$  and  $Mo(PMe_3)(CO)_5$ : insight into  $\pi$ -acceptance by phosphorus, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 330.
- [18] Frenking G., Wichmann K., Frölich N., Grobe J., Golla W., Le Van D., Krebs B., Läge M., Nature of the metal-ligand bond in  $M(CO)_5PX_3$  complexes ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $X = H, Me, F, Cl$ ): synthesis, molecular structure and quantum chemical calculation, *Organometallics*, **2002**, *21*, p. 2921.
- [19] Astruc D., *Chimie organométallique*, EDP Sciences, Paris, **2001**.
- [20] Cotton F.A., Wilkinson G., Mutillo C.A., Bochmann M., *Advanced Inorganic Chemistry* (6<sup>e</sup> ed), John Wiley & Sons, **1999**, chap. 22, p. 1229.
- [21] Jones L.H., Nature of bonding in metal cyanide complexes as related to intensity and frequency of infrared absorption spectra, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, p. 777.
- [22] Swanson B.I., Jones L.H., Single-crystal polarized Raman scattering and vibrational assignment for cesium lithium metal hexacyanides  $Cs_2LiM(CN)_6$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir$ ), *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, p. 313.



### Daniel Vivien

est professeur émérite à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris\*.

\* Laboratoire de chimie de la matière condensée, UMR CNRS 7574, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

Courriel : daniel-vivien@enscp.fr



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,  
la différence

102, avenue Georges Clemenceau  
94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00  
e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif  
de la revue *Actualité Chimique*

Web : [www.edif.fr](http://www.edif.fr)