



**HAL**  
open science

# Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition(1)

François Volatron, Patrick Chaquin

► **To cite this version:**

François Volatron, Patrick Chaquin. Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition(1). Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2018. hal-02356552

**HAL Id: hal-02356552**

**<https://hal.science/hal-02356552>**

Submitted on 15 Nov 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition<sup>(1)</sup>

par François VOLATRON et Patrick CHAQUIN

Sorbonne Université - CNRS

Laboratoire de chimie théorique (LCT) - 75005 Paris

[volatron@lct.jussieu.fr](mailto:volatron@lct.jussieu.fr)

[chaquin@lct.jussieu.fr](mailto:chaquin@lct.jussieu.fr)

**C**ET ARTICLE présente le calcul des décomptes d'électrons dans les complexes des métaux de transition. Après la définition de diverses grandeurs (nombre total d'électrons, nombre d'oxydation, configuration  $d^n$ ) et la façon de les calculer, des justifications théoriques de certaines simplifications sont présentées. Pour quelles raisons attribue-t-on la paire de liaisons au ligand ? Comment justifie-t-on le calcul de  $n$  dans la configuration  $d^n$  ? Dans quelles conditions peut-on simplifier un ligand  $L^x$  en un ligand  $L$  ? Cet article se conclut sur l'établissement de la règle des dix-huit électrons et certaines de ses exceptions sont discutées.

Dans les complexes des métaux de transition, le métal  $M$  est entouré d'entités que, traditionnellement, on appelle « ligands » :  $M(\text{lig})_n$ . La liaison entre le métal et les ligands peut être de deux types, selon le schéma de liaison proposé par Gilbert N. Lewis : soit le ligand apporte les deux électrons de la liaison (liaison « dative »), soit chaque partenaire apporte un électron à la liaison (liaison « covalente »). L'objet de cet article est d'analyser comment les électrons se répartissent dans le complexe en fonction de la nature du métal et des ligands.

## 1. NOTION DE LIGAND

On appelle ligand toute entité chimique susceptible de se coordonner à un métal de transition : il peut s'agir d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. Seuls les autres métaux de transition ne peuvent pas être considérés comme des ligands ; on préférera parler de dimère de métal de transition.

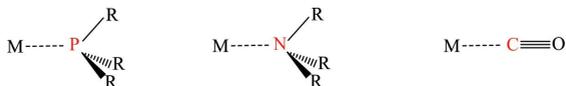
(1) Cet article a paru en juin 2018, sur le site Culture Sciences Chimie à l'adresse :

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/d%C3%A9comptes-%C3%A9lectroniques-dans-les-complexes-des-m%C3%A9taux-de-transition-24>

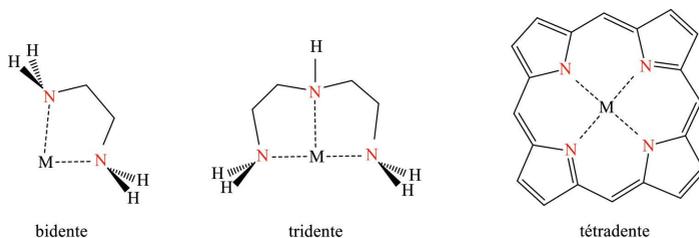
Nous remercions Claire Vilain, responsable éditoriale du site [culturesciences.chimie.ens.fr](http://culturesciences.chimie.ens.fr), de nous avoir donné l'autorisation de reproduire cet article.

## 1.1. Site de coordination

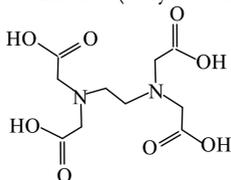
Dans le cas de ligands tels que les phosphines, les amines ou le monoxyde de carbone, le ligand se lie au métal par l'intermédiaire d'un seul atome. Celui-ci est appelé le « *site de coordination* » du ligand.



Il peut y avoir plusieurs sites de coordination sur un même ligand. Par exemple l'éthylène diamine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  peut se lier à un métal par les deux atomes d'azote. On parle dans ce cas de ligand « *bidente* » pour signifier qu'il possède deux sites de coordination distincts. Il existe de même des ligands tridentes, tétridentes, etc.



Un exemple très courant est l'EDTA (éthylènediaminetétraacétique) :

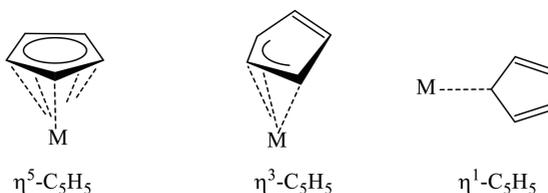


qui est un ligand hexadente sous sa forme tétraanionique.

## 1.2. L'hapticité

L'éthylène, ainsi que de nombreuses molécules insaturées, peut se coordonner à un métal de transition. C'est alors la liaison  $\pi$  de l'éthylène (ou éthène) qui interagit avec le métal ; le site de coordination implique ainsi plusieurs atomes. On utilise alors la notion d'« hapticité » (notée  $\eta$ ) du ligand qui indique le nombre d'atomes dans la sphère de coordination du métal. Ainsi, l'éthylène est un ligand  $\eta^2$  ; dans le chrome-dibenzène, le ligand benzène est  $\eta^6$ , etc.

Certains ligands présentent une hapticité variable : par exemple, le ligand cyclopentadiényle peut être un ligand  $\eta^5$  (tous les atomes de carbone sont dans la sphère de coordination,) ou  $\eta^3$  ou même  $\eta^1$ .



## 2. LA CLASSIFICATION DES LIGANDS

### 2.1. Les deux grandes familles

On distingue principalement deux familles de ligands : les ligands L qui apportent une paire d'électrons au métal et les ligands X qui n'en apportent qu'un. L'établissement de la structure de Lewis du ligand permet le classement des ligands dans l'une ou l'autre famille.

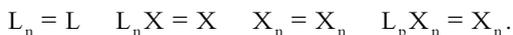
- ◆ *Les ligands L* : toutes les bases de Lewis de la chimie sont des ligands L. On trouve par exemple les amines, les phosphines, l'eau, le monoxyde de carbone, etc. Dans le cas de complexes éthyléniques, ce sont les deux électrons de la liaison  $\pi$  de l'éthylène qui assurent la liaison métal-ligand bien qu'on ait affaire à une paire liée et non libre comme dans le cas des bases de Lewis. Il est même possible, dans certains cas, que les deux électrons de la liaison proviennent d'une paire de liaisons  $\sigma$  : c'est le cas des liaisons Si-Cl, Si-H, et même de  $\text{H}_2$ .
- ◆ *Les ligands X* : ce sont tous les radicaux de la chimie : H,  $\text{CH}_3$  et tous les radicaux alkyles, OH, Cl, etc.

### 2.2. Site de coordination $\text{L}_a\text{X}_b$

Dans de nombreux cas, un même site de coordination peut engager plus d'un (X) ou de deux (L) électrons dans son interaction avec le métal. Un premier exemple est celui de la molécule d'eau,  $\text{H}_2\text{O}$  dont la structure de Lewis indique qu'elle porte deux paires libres sur l'atome d'oxygène. Formellement, c'est un ligand  $\text{L}_2$ . Cependant, les quatre électrons qui constituent les deux paires libres ne sont pas toujours utilisés simultanément pour former une double liaison métal- $\text{HO}_2^{(2)}$ . En revanche, une paire d'électrons (L) est nécessaire et suffisante pour assurer la liaison avec le métal. C'est cette interaction principale qui est retenue dans la nomenclature du ligand. Les autres interactions possibles, secondaires, peuvent ou non se manifester et seront à considérer au cas par cas.

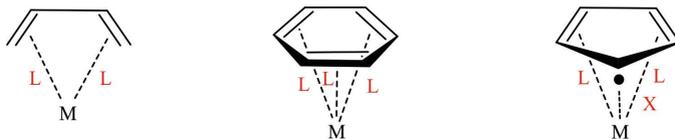
(2) Une analyse plus détaillée des sites de coordination  $\text{L}_2$  sera présentée plus loin dans le cas du ligand  $\text{H}_2\text{O}$ .

D'une façon générale, un site  $L_n$  sera donc considéré comme un site L. De même, si un site possède à la fois un électron célibataire et des paires libres ( $L_n X$ ), seul l'électron célibataire, responsable de l'interaction principale, sera retenu et on parlera de ligand X. C'est par exemple le cas du ligand amino  $NR_2$  qui est un ligand X bien que l'atome d'azote présente à la fois une paire libre et un site radicalaire. En revanche, un site possédant n électrons non appariés sera considéré comme un ligand  $X_n$ , car les n électrons sont toujours simultanément engagés dans l'interaction principale. Ainsi, l'atome d'oxygène est un ligand  $X_2$  (ligand oxo comme par exemple dans  $MnO_4^-$  ou  $Cl_3VO$ ) et l'atome d'azote un ligand  $X_3$  (ligand nitrure comme dans  $[Cl_5OsN]^{2-}$  ou  $[(NH_3)_5OsN]^{3+}$ ). L'ensemble de ces règles est résumé ci-dessous :



### 2.3. Les ligands insaturés

Dans de nombreux cas, le ligand se coordonne au métal par plusieurs atomes : prenons l'exemple du ( $\eta^4$ -butadiène) dont l'interaction avec le métal met en jeu quatre atomes de carbone. Chaque liaison éthylénique interagit avec le métal et le butadiène se comporte ainsi comme un ligand  $L_2$ . De même, le benzène est un ligand  $L_3$ , etc. Le ligand cyclopentadiényle ( $CH$ )<sub>5</sub> est facilement identifié à l'aide de sa structure de Lewis : il s'agit d'un ligand  $L_2X$  qui apporte cinq électrons au métal.



## 3. LES DÉCOMPTES D'ÉLECTRONS

### 3.1. Le nombre total d'électrons

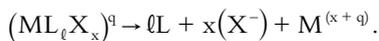
Compte tenu des règles énoncées ci-dessus, chaque ligand pourra être écrit sous la forme  $L_a X_b$ . Le complexe pourra ainsi s'écrire  $(ML_\ell X_x)^q$  où q est la charge du complexe considéré. Si le métal de transition possède m électrons de valence, le nombre total d'électrons Nt dans la sphère de coordination du métal (appelé nombre total d'électrons par la suite) se calcule facilement : chaque ligand L apporte deux électrons et chaque ligand X un seul. On a ainsi :

$$Nt = m + 2\ell + x - q.$$

Plusieurs exemples de ce décompte seront donnés plus loin.

### 3.2. Le nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (NO) du métal est obtenu de la façon suivante : on brise les liaisons métal-ligand en attribuant à chaque ligand la paire d'électrons de liaison, quelle que soit la nature L ou X de celui-ci. Chaque ligand L reste neutre alors qu'un ligand X devient anionique  $X^-$ . Cette répartition n'est pas totalement arbitraire car, dans leur immense majorité, les ligands sont plus électronégatifs que le métal. Le nombre d'oxydation est la charge qui reste sur le métal à l'issue de cette fragmentation ; elle est égale à  $(x + q)$  afin de respecter la conservation des charges :



#### Remarque

Dans de nombreux cours, la différence entre ligands L et X n'est pas utilisée et chaque ligand est supposé posséder deux électrons. Ainsi, une liaison M-Cl est considérée comme une liaison ionique  $M^+ Cl^-$  ; le chlore est alors considéré comme un ligand chlorure L qui a oxydé le métal. Ce décompte dit « ionique », est parfaitement équivalent au décompte présenté.

### 3.3. La configuration $d^n$

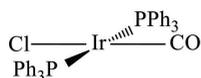
Une fois les deux électrons de la liaison métal-ligand attribués au ligand, les  $n$  électrons restant sur le métal sont placés dans les orbitales  $d$  du métal. Cette répartition, *a priori* arbitraire, sera justifiée dans le cas d'un complexe octaédrique (voir sous-paragraphe 4.2.).

$$n = m - x - q.$$

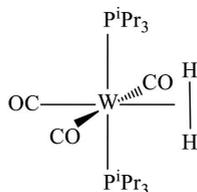
On définit ainsi la configuration  $d^n$  du métal dans le complexe.

### 3.4. Exemples

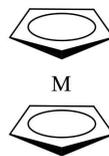
Dans le tableau 1 (cf. page ci-après) sont présentés quelques exemples de décomptes électroniques. La première colonne donne la formule du complexe : on y trouve, entre autres, le catalyseur d'hydrogénation de Vaska ( $Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$ ) ; deux métallocènes ( $M(\eta^5-C_5H_5)_2$  avec  $M = Fe, Ni$ ) le complexe de Kubas,  $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$ , qui a été le premier complexe de l'hydrogène moléculaire caractérisé. On notera dans ce dernier cas que c'est la molécule de dihydrogène ( $H_2$ ) qui est liée au métal et non deux atomes d'hydrogène ( $H$ )<sub>2</sub> comme dans le complexe  $Fe(H)_2(CO)_4$ .



Complexe de Vaska



Complexe de Kubas



Métallocène

Dans la deuxième colonne, on trouve la configuration électronique de valence de l'atome de métal et dans la troisième l'identification du complexe en nomenclature LX ; les autres colonnes sont relatives aux grandeurs présentées plus haut.

			m	2ℓ	x	q	Nt	NO	d <sup>n</sup>
Fe(CO) <sub>5</sub>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	FeL <sub>5</sub>	8	10	0	0	18	Fe(0)	d <sup>8</sup>
Ir(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Cl	6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup>	IrL <sub>3</sub> X	9	6	1	0	16	Ir(I)	d <sup>8</sup>
Cr(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	CrL <sub>6</sub>	6	12	0	0	18	Cr(0)	d <sup>6</sup>
Fe(H) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	FeL <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	8	8	2	0	18	Fe(II)	d <sup>6</sup>
Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	FeL <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	8	8	2	0	18	Fe(II)	d <sup>6</sup>
Ni(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	NiL <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	10	8	2	0	20	Ni(II)	d <sup>8</sup>
Ti(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )	4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	TiL <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4	4	4	0	12	Ti(IV)	d <sup>0</sup>
W(CO) <sub>3</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )	6s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	WL <sub>6</sub>	6	12	0	0	18	W(0)	d <sup>6</sup>
Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	NiL <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	10	12	0	2	20	Ni(II)	d <sup>8</sup>
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	CrX <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	6	0	8	-2	16	Cr(VI)	d <sup>0</sup>

**Tableau 1** - Exemples de décomptes électroniques : m est le nombre d'électrons de valence du métal, ℓ et x le nombre de sites L ou X, q la charge du complexe, Nt son nombre total d'électrons, NO le nombre d'oxydation du métal et n le nombre d'électrons dans les orbitales d.

On remarquera sur ces exemples que la plupart des complexes possèdent au plus dix-huit électrons, résultat très général qui est connu sous le nom de la « règle des 18 électrons ».

#### 4. JUSTIFICATIONS THÉORIQUES

Les différents décomptes présentés précédemment peuvent paraître arbitraires ; il

est cependant possible de montrer qu'ils possèdent des justifications théoriques relativement simples. Pour les présenter, on effectuera par la suite une fragmentation du complexe qui sépare soit le métal et l'ensemble des ligands, soit un fragment métallique et un seul ligand.

Le métal de transition possède neuf orbitales atomiques de valence : par exemple pour un métal de la première série de transition, il s'agit des orbitales atomiques 4s, 3d et 4p. Afin de simplifier l'analyse, on supposera que chaque ligand interagit avec le métal par l'intermédiaire d'une seule orbitale comme par exemple le ligand H.

#### 4.1. La paire de liaisons est attribuée au ligand

Tous les métaux du bloc d sont très peu électronégatifs : dans l'échelle de Pauling, leur électronégativité est comprise entre 1,22 (Y) et 2,54 (Au). Ces valeurs sont comprises entre celles du lithium (0,98) et du carbone (2,55). En conséquence, les ligands seront, dans leur grande majorité, plus électronégatifs que les métaux. En terme orbitaire, cela se traduit par des orbitales atomiques de valence métalliques d'énergies supérieures aux orbitales occupées des ligands. L'interaction orbitaire entre le métal et les ligands dans le cas d'un complexe octaédrique modélisé par  $MH_6$  est présentée dans la figure 1. Les orbitales moléculaires peuvent être établies à l'aide de la théorie des groupes [2], sans que son utilisation soit indispensable [3].

Il se forme six orbitales moléculaires liantes ( $1a_{1g}$ ,  $1t_{1u}$  et  $1e_g$ ) et six antiliantes ( $2e_g$ ,  $2t_{1u}$  et  $2a_{1g}$ ) ; trois orbitales ( $t_{2g}$ ) ne sont pas perturbées par cette interaction et restent strictement non liantes dans ce diagramme. Comme les orbitales des fragments sont d'énergies très différentes, les orbitales moléculaires résultantes sont polarisées, les liantes sur les ligands et les antiliantes sur le métal. Les électrons décrivant les liaisons métal-ligand sont placés dans les orbitales moléculaires liantes, principalement localisées sur le ligand. On simplifie ce résultat en attribuant formellement aux ligands les

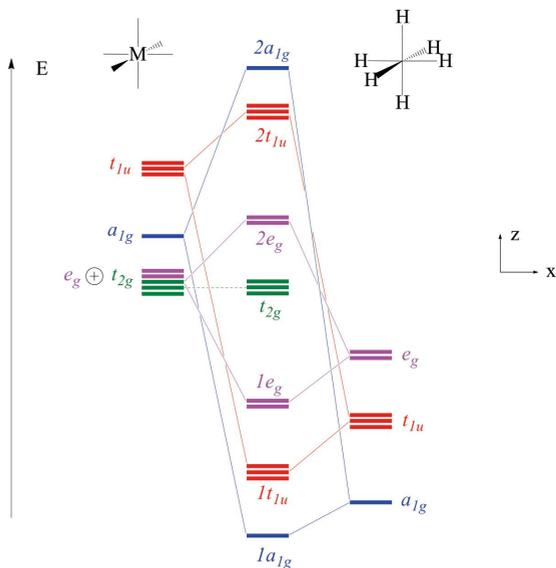
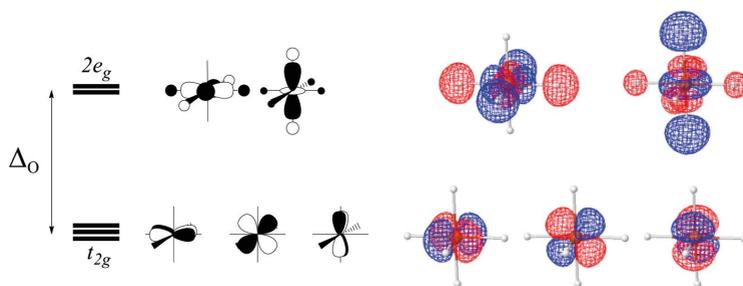


Figure 1 - Construction des orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique modélisé par  $MH_6$ .

électrons des liaisons.

## 4.2. La configuration d<sup>n</sup>

Dans le cas d'un complexe octaédrique  $MH_6$ , les six orbitales moléculaires liantes ( $1a_{1g}$ ,  $1t_{1u}$ ,  $1e_g$ ) sont, comme vu précédemment, principalement localisées sur les ligands. Immédiatement au-dessus, on trouve cinq orbitales, trois non liantes et deux antiliantes qui se développent majoritairement ( $2e_g$ ) voire exclusivement ( $t_{2g}$ ) sur les orbitales atomiques d du métal ; cet ensemble constitue le « bloc d » de ce complexe (cf. figure 2).



**Figure 2** - Orbitales moléculaires du bloc d d'un complexe octaédrique. Sur la partie droite, on a donné la forme de ces orbitales issues de la base de données *OrbiMol*<sup>(3)</sup>.

Le nombre total d'électrons de ce complexe est égal à  $Nt = m + 2l + x - q$ . Parmi ceux-ci,  $(2l + 2x)$  viennent occuper les  $(l + x)$  orbitales moléculaires liantes (ici  $(l + x) = 6$ ). Les électrons restants sont au nombre de  $Nt - 2l - 2x = m - x - q = n$  et se placent dans les orbitales moléculaires les plus basses en énergie au-dessus des orbitales moléculaires liantes. Il s'agit dans ce cas des orbitales moléculaires du bloc d et il est légitime de parler d'une configuration d<sup>n</sup>.

Ce résultat, établi pour un complexe octaédrique, est général et peut s'appliquer à tous les complexes, quelle que soit leur géométrie.

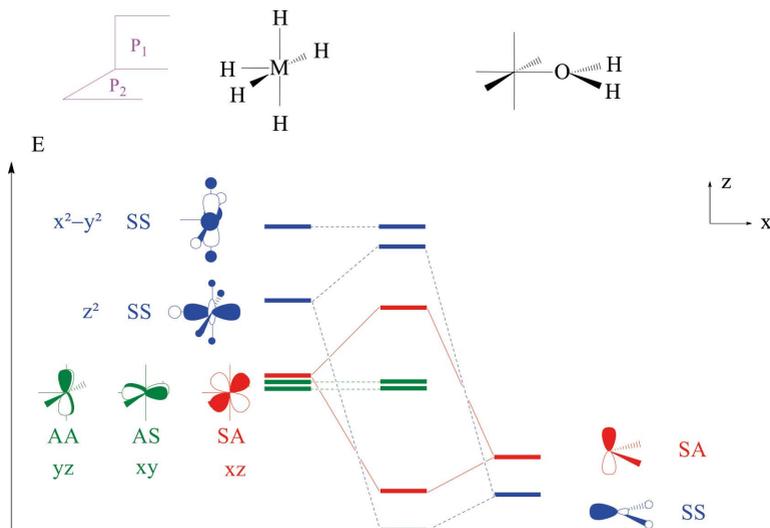
## 4.3. Un ligand L<sub>n</sub> est considéré comme L

Ce point nécessite une analyse théorique un petit peu plus poussée. Prenons l'exemple d'un ligand  $H_2O$  dans un complexe octaédrique, modélisé par  $H_5M(H_2O)$ . Pour simplifier l'analyse, on supposera que la molécule d'eau se place dans un plan  $MH_3$  ; c'est la géométrie effectivement observée dans le complexe  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$

(3) *OrbiMol* (accès libre) : Patrick Chaquin et Franck Fuster

<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

. La construction des orbitales moléculaires de ce complexe s'effectue en utilisant une fragmentation en  $\text{H}_5\text{M}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(4)</sup> (cf. figure 3). Afin de simplifier la construction du diagramme, on se limite aux orbitales du bloc d du fragment métallique sur  $\text{H}_5\text{M}$  et aux orbitales décrivant les paires libres sur  $\text{H}_2\text{O}$ . L'analyse de la symétrie des différentes orbitales de fragment permet de déterminer leurs interactions possibles. On utilisera deux plans de symétrie, le plan de la feuille,  $P_1$  et celui,  $P_2$ , horizontal perpendiculaire au plan de la feuille <sup>(5)</sup> (S et A indiquent des orbitales moléculaires respectivement symétriques ou antisymétriques par rapport au plan considéré).



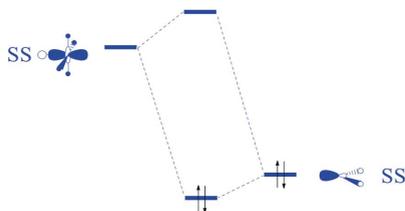
**Figure 3** - Construction des orbitales moléculaires du complexe  $\text{MH}_5(\text{OH}_2)$ .

L'interaction de l'orbitale moléculaire SS de  $\text{H}_2\text{O}$  avec la plus haute en énergie de  $\text{MH}_5$   $d_{x^2-y^2}$  est négligeable bien que permise par symétrie : en effet, l'orbitale hybride SS de  $\text{H}_2\text{O}$  pointe dans les plans nodaux de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . Le recouvrement de ces deux orbitales moléculaires provient ainsi uniquement des contributions sur les atomes d'hydrogène : il est donc très faible. Les deux orbitales AA et AS de  $\text{MH}_5$  n'ont pas de partenaires de même symétrie sur  $\text{H}_2\text{O}$  et restent donc non-liantes dans ce diagramme. Il existe donc deux interactions notables dans ce complexe : celles mettant en jeu d'une part deux orbitales SS et d'autre part deux orbitales SA.

(4) Pour établir les orbitales de  $\text{MH}_5$ , voir le livre d'Yves Jean [4] et pour celles de  $\text{H}_2\text{O}$ , voir celui d'Yves Jean et François Volatron [5].

(5) Il est également possible d'utiliser ici la théorie des groupes : le complexe est de symétrie  $C_{2v}$  et, dans ce groupe, les orbitales SS, AA, AS et SA sont respectivement des orbitales moléculaires  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$ .

La première interaction met en jeu une orbitale moléculaire occupée de  $\text{H}_2\text{O}$  avec une orbitale moléculaire généralement vacante dans le fragment  $\text{MH}_5$  ; elle est stabilisante et décrit une liaison entre  $\text{MH}_5$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les deux électrons mis en jeu ici sont, avant interaction, localisés sur le ligand. Une fois l'interaction prise en compte, ils occupent une orbitale moléculaire en partie délocalisée sur le métal. Il y a ainsi un transfert partiel d'électrons du ligand vers le métal. On parlera « *d'interaction de donation* » du ligand vers le métal ( $\text{L} \rightarrow \text{M}$ ). Une telle interaction est toujours présente lorsqu'un ligand se lie à un métal de transition. Il est possible de préciser « *interaction de donation  $\sigma$*  » car les deux orbitales qui interagissent possèdent la symétrie de révolution autour de l'axe  $\text{M}-\text{O}$ .



La seconde interaction met en jeu une orbitale  $d$  pure du métal et la seconde paire libre de  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette dernière est occupée dans la configuration fondamentale de  $\text{H}_2\text{O}$  alors que la première peut être soit occupée, soit vacante. On considérera ici deux cas particulièrement fréquents : celui des complexes  $d^6$  (l'orbitale est occupée) ou  $d^0$  (elle est vacante).

Dans le cas des complexes  $d^0$ , l'interaction conduit à un second transfert du ligand vers le métal analogue à celui étudié dans le cas de l'interaction de donation. Le ligand  $\text{H}_2\text{O}$  est ainsi un donneur de quatre électrons, deux dans l'orbitale  $\text{SS}$  et deux dans l'orbitale  $\text{SA}$ . On parle alors d'interaction de « *donation  $\sigma$*  » ( $\text{SS}$ ) et de « *donation  $\pi$*  » ( $\text{SA}$ ).

Dans le cas des complexes  $d^6$ , l'interaction entre les orbitales  $\text{SA}$  met en jeu quatre électrons. L'occupation de l'orbitale liante traduit un transfert de  $\text{H}_2\text{O}$  vers le métal comme il vient d'être vu. Mais ici, un second transfert existe également : les deux électrons occupant l'orbitale  $d$  (purement métallique) viennent peupler l'orbitale antiliante qui est en partie délocalisée sur le ligand. Il existe ainsi un transfert inverse, du métal vers le ligand ( $\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ). Il est possible de montrer que les deux transferts s'annihilent : globalement, seuls deux électrons sont transférés *via* l'interaction entre orbitales  $\text{SS}$  et le ligand  $\text{H}_2\text{O}$  se comporte comme un ligand à deux électrons.



D'une façon générale, l'interaction de donation existe toujours entre un ligand et le métal auquel il est lié. D'autres interactions de donation peuvent exister comme il vient d'être vu, mais elles dépendent de la configuration  $d^n$  du métal. C'est la raison pour laquelle un site de coordination  $L_n$  est considéré comme un site L. Pour les mêmes raisons, un site  $L_nX$  est considéré comme un site X. C'est l'analyse au cas par cas qui permet de déterminer plus précisément le nombre d'électrons apportés par le ligand.

#### 4.4. La règle des dix-huit électrons

Dans un grand nombre de cas, on trouve que le nombre total d'électrons d'un complexe,  $Nt$ , est égal à 18. Ce résultat peut être justifié par une analyse théorique simple. Considérons un complexe quelconque où le métal est entouré de  $p$  ligands : ce complexe sera modélisé par  $MH_p$ . La structure électronique de ce complexe peut être établie schématiquement en analysant les interactions se développant entre les orbitales atomiques du métal et les  $p$  orbitales du fragment  $H_p$  ; un exemple a été donné dans la figure 1 dans le cas de  $MH_6$  octaédrique.

Diverses interactions s'établissent entre les neuf orbitales atomiques du métal et les  $p$  orbitales des ligands. Si le complexe est stable, c'est qu'il existe  $p$  orbitales moléculaires liantes qui, globalement, décrivent les  $p$  liaisons métal-ligand. Or, à chaque orbitale moléculaire liante correspond sa contrepartie antiliante. Il y a donc nécessairement  $p$  orbitales moléculaires liantes et  $p$  orbitales moléculaires antiliantes dans le diagramme d'orbitale moléculaire du complexe.

Cependant, sur les fragments, on a neuf orbitales atomiques sur le métal et  $p$  orbitales sur  $H_p$ . Il y a donc  $(9 + p)$  orbitales mises en jeu dans la formation des orbitales moléculaires du complexe. Parmi celles-ci,

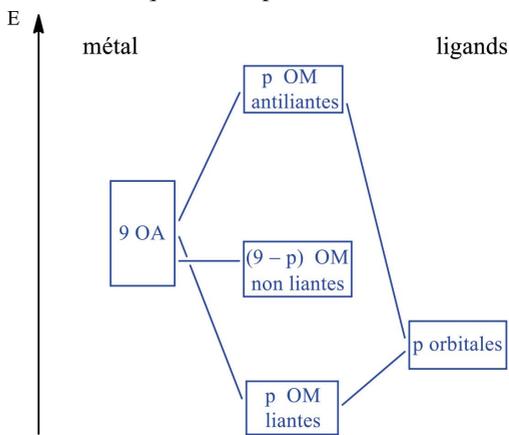


Figure 4 - Construction qualitative des orbitales moléculaires d'un complexe  $MH_p$ .

seules  $2p$  ont été obtenues. Il reste donc  $(9 - p)$  orbitales à déterminer. Ce sont des orbitales non liantes, métalliques. Par exemple, dans le complexe  $MH_6$ , ce sont les trois  $(9 - 6)$  orbitales moléculaires non liantes  $t_{2g}$  (cf. figure 1). Le diagramme dans le cas général est donné dans la figure 4 (cf. page précédente).

Le remplissage s'effectue de la façon suivante : les  $p$  orbitales liantes doivent être remplies afin de décrire les  $p$  liaisons entre le métal et les ligands. Le nombre minimal d'électrons dans un complexe  $MH_p$  est donc de  $2p$  électrons. À notre connaissance, il n'existe pas d'exception à cette règle.

Il est également possible de placer des électrons dans les  $(9 - p)$  orbitales moléculaires non liantes du complexe sans détruire (ou affaiblir) les liaisons obtenues par l'occupation des orbitales moléculaires liantes. Lorsque toutes ces orbitales sont remplies, le nombre d'électrons est égal à  $2p$  (orbitales moléculaires liantes) plus  $2 \times (9 - p)$  (orbitales moléculaires non liantes), soit dix-huit électrons. C'est l'origine de la règle des dix-huit électrons. On remarquera qu'il s'agit d'un nombre maximal d'électrons afin que les orbitales moléculaires antiliantes soient vacantes ; des complexes possédant un nombre inférieur d'électrons sont bien sûr tout à fait envisageables.

*Peut-on obtenir des complexes à plus de dix-huit électrons ?*

Le peuplement des orbitales moléculaires antiliantes d'un complexe n'est pas strictement impossible. On détaillera deux cas où des complexes à plus de dix-huit électrons sont stables. Le premier cas est celui du nickelocène,  $Ni(\eta^5 - C_5H_5)_2$  qui possède vingt électrons. Les orbitales moléculaires de ce complexe sont analogues à celles du ferrocène (complexe à dix-huit électrons) : par énergie croissante, on trouve six orbitales moléculaires liantes (qui décrivent six liaisons entre le métal et les ligands), puis le bloc  $d$  constitué de trois orbitales moléculaires approximativement non liantes (deux puis une) et deux orbitales moléculaires antiliantes. Ce bloc  $d$  représenté dans la figure 5, est proche de celui de l'octaèdre, la dégénérescence des trois orbitales moléculaires non liantes  $t_{2g}$  de l'octaèdre étant levée.

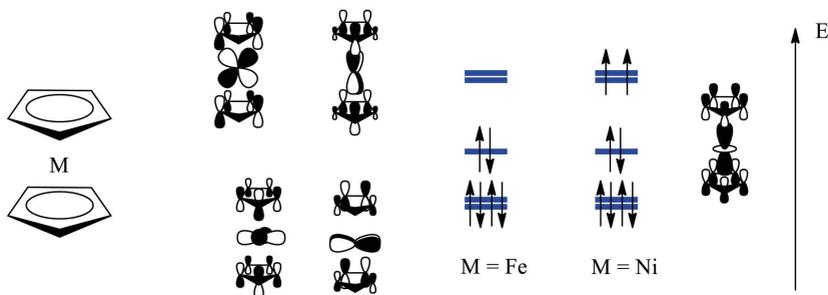


Figure 5 - Blocs d du ferrocène et du nickelocène.

Dans le ferrocène, seules les orbitales moléculaires non liantes du bloc d sont occupées. Dans le nickelocène, deux électrons supplémentaires viennent occuper les premières orbitales moléculaires antiliantes. L'état fondamental est un triplet, les deux électrons se répartissant sur ces deux orbitales moléculaires dégénérées avec le même spin. On a alors deux liaisons à trois électrons (deux électrons dans l'orbitale moléculaire liante et un dans l'orbitale moléculaire antiliante) situation analogue à celle observée dans le système  $\pi$  du dioxygène. Le caractère antiliant des orbitales moléculaires monooccupées dans le nickelocène se traduit par une variation des distances M-C qui augmentent de 206 à 220 pm lorsque l'on passe du fer au nickel, alors que les rayons des atomes varient en sens inverse (de 140 à 135 pm)<sup>(6)</sup>.

D'autres exemples sont trouvés dans les complexes à champ faible : par exemple le complexe hexaaquazinc (II),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , possède vingt-deux électrons. Dans ce cas, les interactions se développant entre le cation métallique et les molécules d'eau sont essentiellement électrostatiques et non d'origine orbitale.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Volatron et P. Chaquin, « Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition : pour aller plus loin », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 112, n° 1007, p. 1051-1066, octobre 2018.
- [2] F. Volatron et P. Chaquin, *La théorie des groupes en chimie*, De Boeck, 2017, p. 104.
- [3] F. Volatron et P. Chaquin, « Construction des orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique ; la théorie des groupes est-elle indispensable ? », *L'Actualité Chimique*, n° 405, mars 2016, p. 28-34.
- [4] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Éditions de l'École polytechnique, 2003, p. 82.
- [5] Y. Jean et F. Volatron, *Structure électronique des molécules*, Tome 1, Dunod, 2003, p. 124.
- [6] F. Volatron et P. Chaquin, « Introduction à la chimie inorganique : théorie du champ cristallin ou théorie des orbitales moléculaires ? », *L'Actualité Chimique*, n° 396, mai 2015, p. 40-43.



**François VOLATRON**  
*Directeur de recherches CNRS*  
Sorbonne Université - CNRS  
Laboratoire de chimie théorique (LCT)  
Paris



**Patrick CHAQUIN**  
*Professeur émérite*  
Sorbonne Université - CNRS  
Laboratoire de chimie théorique (LCT)  
Paris

(6) Une analyse plus complète de ce type de variations est disponible dans l'article [6].