

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

Pour aller plus loin

par François VOLATRON et Patrick CHAQUIN

Sorbonne Université - CNRS

Laboratoire de chimie théorique (LCT) - 75005 Paris

volatron@lct.jussieu.fr

chaquin@lct.jussieu.fr

CET ARTICLE, qui fait suite au précédent, se propose d'aller plus loin dans les décomptes électroniques, en considérant notamment des ligands susceptibles d'interagir avec le métal par l'intermédiaire de plusieurs orbitales. Le premier exemple traité est celui des ligands tétrahydroborate dont la géométrie de coordination dépend du nombre d'électrons transférés au métal. Suit l'analyse des ligands chlorure dans des complexes tels que TiCl_4 et CrCl_6 ; quelques notions de théorie des groupes sont ici nécessaires pour établir les décomptes électroniques. Les phénomènes de rétrodonation sont ensuite étudiés ainsi que les conséquences sur les décomptes d'électrons. La dernière partie est consacrée à l'étude des complexes moléculaires de l'hydrogène ; les possibles conséquences de la rétrodonation dans la catalyse homogène sont présentées pour conclure cet article.

Le décompte d'électrons présenté dans le précédent article [1] est très efficace et permet par exemple de déterminer la géométrie des complexes de tétrahydroborates (ou borohydrures), ce qui sera présenté dans une première partie. Cependant, certains points restent difficilement compréhensibles : par exemple, le complexe TiCl_4 possède un nombre total d'électrons de valence égal à huit, ce qui en fait un complexe très déficient par rapport à la règle des dix-huit électrons ; on s'attendrait à une réactivité importante de ce composé au regard de cette déficience. Or ce complexe est relativement stable et utilisé comme catalyseur acide. Une analyse plus précise de ce composé devrait permettre de lever cette apparente contradiction.

Trois sujets seront abordés ici : tout d'abord la géométrie des ligands borohydrure qui peut être prédite à partir de décomptes électroniques. Une étude plus approfondie

(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-14>

Nous remercions Claire Vilain, responsable éditoriale du site culturesciences.chimie.ens.fr, de nous avoir donné l'autorisation de reproduire cet article.

des ligands chlorure ainsi que des complexes TiCl_4 et CrCl_6 suivra. Les conséquences du phénomène de rétrodonation sur les décomptes seront analysées. Enfin, l'analyse des complexes de l'hydrogène moléculaire sera présentée ainsi que l'influence probable de la rétrodonation dans les mécanismes en catalyse homogène.

1. LE LIGAND BOROHYDRURE

Ce ligand peut adopter trois modes de coordination, η^1 , η^2 ou η^3 , selon qu'un, deux ou trois atomes d'hydrogène se placent en pont entre le métal et le bore. Il est alors considéré comme donneur de deux, quatre ou six électrons ; ce qui est particulièrement intéressant dans ce cas est que le changement du nombre d'électrons transférés se traduit par un changement de géométrie qui est observable.

La justification théorique de ce décompte se comprend facilement à partir du diagramme d'orbitales moléculaires de BH_4^- . Outre une orbitale liante, combinaison en phase de l'orbitale atomique 2s du bore avec l'orbitale adaptée à la symétrie sur les atomes d'hydrogène⁽²⁾, le borohydure possède trois orbitales liantes dégénérées doublement occupées. Ces orbitales moléculaires étant dégénérées, on peut utiliser deux jeux d'orbitales moléculaires différents selon le mode de coordination. L'interaction de ce ligand avec un métal de transition peut alors être visualisée simplement (cf. figure 1).

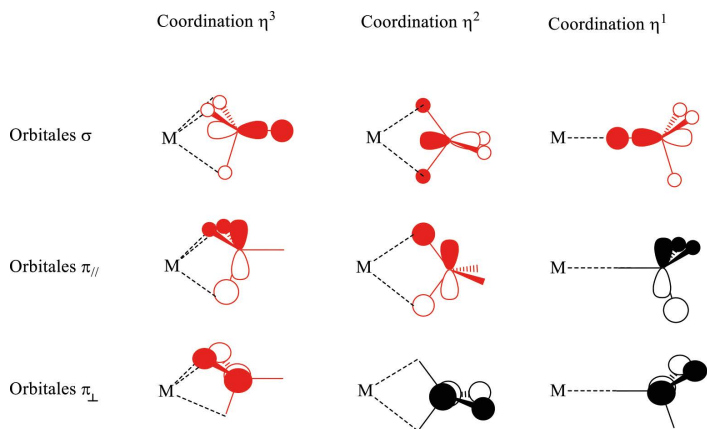


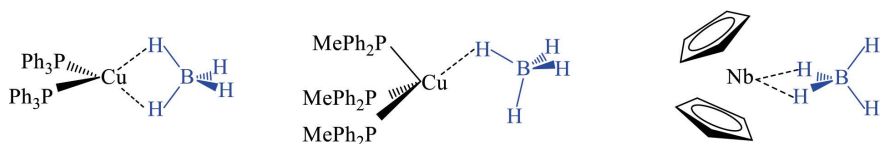
Figure 1 - Orbitales moléculaires du borohydure interagissant avec le métal selon le mode de coordination.

Il n'y a d'interaction notable de ces orbitales moléculaires avec les orbitales ato-

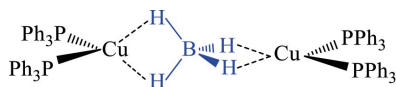
(2) Cette orbitale moléculaire est de trop basse énergie pour interagir notablement avec les orbitales atomiques du métal. On négligera son influence par la suite.

miques du métal que dans le cas où les coefficients sur les atomes d'hydrogène en pont sont différents de zéro. C'est le cas des trois orbitales moléculaires dans le cas de la coordination η^3 , de deux pour la coordination η^2 et d'une seule pour la coordination η^1 (cf. figure 1, page ci-contre). On trouve ainsi que ce ligand est à six, quatre ou deux électrons selon le mode de coordination adopté. La géométrie du complexe de borohydrure est alors facilement déterminée en appliquant la règle des dix-huit électrons.

Un premier exemple est donné par le complexe $\text{Cu}(\text{PR}_3)_2(\text{BH}_4)$ qui a été caractérisé ; dans le décompte ionique, il s'agit du fragment $\text{Cu}(\text{PR}_3)_2^+$ lié à l'anion BH_4^- . Le fragment métallique possède quatorze électrons ($\text{Nt} = 11 + 2 \times 2 - 1$, voir première partie). Pour atteindre dix-huit électrons, le borohydrure doit apporter quatre électrons au métal et donc se coordonner selon un mode η^2 . C'est ce qui est observé expérimentalement. Dans un autre complexe, $\text{Cu}(\text{PR}_3)_3(\text{BH}_4)$, le fragment métallique possède seize électrons et le borohydrure doit être en coordination η^1 , ce qui correspond bien à la structure observée. De tels décomptes permettent également de prédire que la coordination de BH_4^- doit être η^2 dans le complexe $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{BH}_4)$.



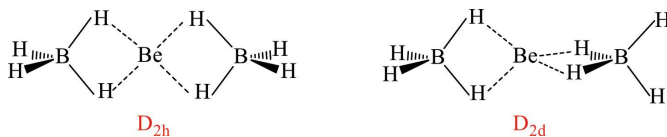
Des décomptes analogues permettent également de déterminer le mode de coordination du borohydrure dans des structures plus compliquées impliquant plusieurs métaux de transition. Ainsi, dans le complexe bimétallique $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{BH}_4)\text{Cu}(\text{PPh}_3)^+$, le borohydrure se place en pont entre les deux atomes de cuivre. Chaque cuivre est au degré I et chaque fragment métallique $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}^+$ possède quatorze électrons. Le borohydrure doit apporter quatre électrons à chacun de ces fragments et se place dans une coordination $\eta^2 - \eta^2$ entre les deux cuivres.



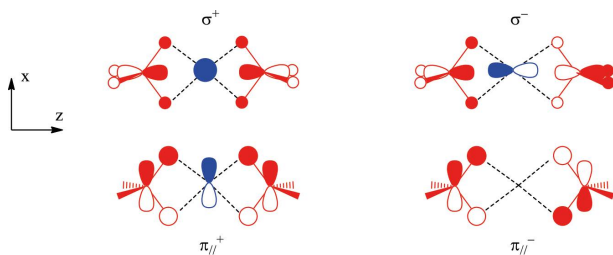
Ce décompte d'électrons s'applique également lorsque le borohydrure se lie à un atome du groupe principal. C'est alors la règle de l'octet (et non plus celle des dix-huit électrons) qui permet de trouver la coordination optimale de BH_4^- . Ainsi, dans le complexe $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, on a formellement deux ligands BH_4^- qui interagissent avec Be^{2+} . Comme le cation central ne possède pas d'électron de valence, les deux borohydrures doivent lui apporter huit électrons et doivent donc se placer chacun en coordination η^2 .

De plus, l'analyse orbitaire de ce composé permet de prévoir la conformation la

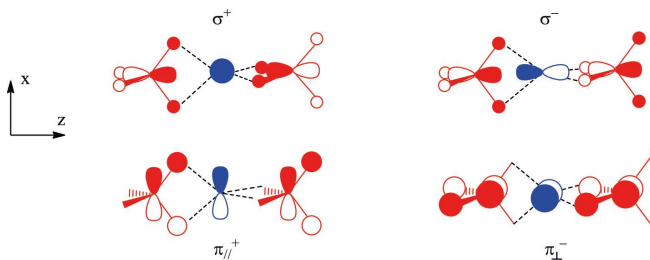
plus stable entre les géométries D_{2h} et D_{2d} .



Dans la géométrie D_{2h} , seules les orbitales σ et $\pi_{//}$ interagissent avec le cation Be^{2+} . Les combinaisons en phase (σ^+) et en opposition de phase (σ^-) des borohydrures peuvent interagir respectivement avec les orbitales $2s$ et $2p_z$ du béryllium. Quatre électrons sont ainsi transférés formellement des deux borohydrures vers Be^{2+} . De même, la combinaison en phase des orbitales $\pi_{//}^+$ peut interagir avec l'orbitale $2p_x$. En revanche, la combinaison en opposition de phase ($\pi_{//}^-$) ne peut pas interagir avec une orbitale atomique $2p$ du bore (elle a la même symétrie que l'orbitale $3d_{xz}$ du béryllium, qui n'est pas une orbitale de valence). Dans ce complexe, le béryllium possède formellement six électrons.



Les interactions dans la géométrie D_{2d} , sont représentées ci-dessous : les deux premières interactions (avec σ^+ et σ^-) sont pratiquement les mêmes que dans le cas précédent. Dans cette géométrie, deux orbitales π ($\pi_{//}^+$ et π_{\perp}^+) peuvent interagir chacune avec une des deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$. Il y a ainsi huit électrons transférés et cette géométrie est plus stable que la précédente, résultat en accord avec les données expérimentales.



2. LE LIGAND CHLORURE

Reprenons l'exemple de TiCl_4 présenté dans l'introduction ; le métal étant de configuration d^0 , le ligand chlorure peut se comporter comme un ligand X, LX ou L_2X (voir précédemment). On a ainsi trois décomptes possibles pour ce complexe :

$$\begin{aligned} \text{Cl} = \text{X} & & \text{Nt} = 4 + 4 \times 1 = 8 \\ \text{Cl} = \text{LX} & & \text{Nt} = 4 + 4 \times 3 = 16 \\ \text{Cl} = \text{L}_2\text{X} & & \text{Nt} = 4 + 4 \times 5 = 24 \end{aligned}$$

On n'obtient pas de décompte à dix-huit électrons, quelle que soit la nature du ligand chlore.

C'est l'utilisation de la théorie des groupes qui permet de calculer plus précisément le nombre d'électrons dans ce complexe. Le complexe TiCl_4 est tétraédrique, le groupe de symétrie étant T_d . Les orbitales atomiques de valence du titane sont des bases des représentations irréductibles T_2 (4p), A_1 (4s) et $(E \oplus T_2)$ (3d). Si l'on se limite aux seules orbitales atomiques 3p des atomes de chlore, les représentations irréductibles associées aux combinaisons de ces orbitales atomiques sont données par la relation suivante⁽³⁾ :

$$(A_1 \oplus T_2) \otimes T_2 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2.$$

Considérons la fragmentation suivante du complexe : l'atome de titane d'une part et les quatre atomes de chlore d'autre part. Dans un décompte ionique, le titane est chargé positivement quatre fois et chaque ligand chlore est anionique. Toutes les orbitales atomiques du titane sont ainsi vacantes et toutes celles des chlorures doublement occupées. L'analyse précédente dans le cadre de la théorie des groupes montre que chaque orbitale atomique du titane peut interagir avec une orbitale de symétrie adaptée sur $(\text{Cl}^-)_4$. Il y a donc formellement :

- ◆ deux électrons transférés vers le titane *via* l'interaction des orbitales A_1 ;
- ◆ quatre électrons transférés vers le titane *via* l'interaction des orbitales E ;
- ◆ douze électrons transférés vers le titane *via* la double interaction des orbitales T_2 .

Au total, ce sont donc dix-huit électrons qui sont transférés des ligands chlorure vers le titane ; on remarquera que les six électrons qui occupent les orbitales de symétrie T_1 sur $(\text{Cl}^-)_4$ ne trouvent pas d'orbitales de même symétrie sur le titane. Ils restent donc non liants sur les chlorures et décrivent trois paires libres sur les atomes de chlore. Le complexe TiCl_4 est donc un complexe à dix-huit électrons, ce qui rend compte de sa stabilité. On se trouve donc avec trois paires libres apportées par quatre ligands chlorure ; ce résultat paraît impossible à établir sans l'aide de la théorie des groupes.

(3) Cette relation qui évite la détermination complète (et un peu fastidieuse) des caractères de cette représentation est présentée dans le livre *La théorie des groupes en chimie* [2].

Une analyse tout à fait similaire montre que le complexe $\text{Hf}(\eta^3\text{-BH}_4)_4$ possède également dix-huit électrons, car les trois orbitales des borohydrures qui interagissent ont la même symétrie que les trois orbitales 3p des atomes de chlore.

Remarque

Le ligand Cl pourrait-il être un ligand L_3X ?

La structure de Lewis indique que, effectivement, le chlore possède sept électrons de valence qui sont susceptibles d'être transférés. Pourquoi n'a-t-on considéré que deux des trois paires libres de cet atome ?

Une première réponse consiste à dire que les énergies des orbitales atomiques 3s du chlore sont basses en énergie et, en conséquence, n'interagissent que très faiblement avec les orbitales atomiques d'un métal de transition. Cet argument est juste (les orbitales atomiques 3s se situent à environ -30 eV et les orbitales atomiques 3p à -15 eV), mais d'autres raisons (cette fois-ci valides vis-à-vis de tous partenaires) le renforcent.

Une analyse un peu plus poussée consiste à établir l'interaction entre le bloc d d'un fragment métallique, par exemple MH_5 (d^0), et un chlorure (cf. figure 2, page ci-contre). Trois orbitales sont axiales (de symétrie A_1 dans le groupe de symétrie de ce complexe qui est C_{4v}) dans ce diagramme d'interaction : l'orbitale d_z sur MH_5 , les orbitales 3s et 3p_z sur le chlorure (orbitales représentées en bleu sur la figure 2). Il se produit ainsi une interaction à trois orbitales qui forme une orbitale moléculaire liante $1a_1$ de basse énergie, une orbitale moléculaire pratiquement non liante $2a_1$ d'énergie intermédiaire et une orbitale moléculaire antiliante $3a_1$ haute en énergie. Seules les orbitales moléculaires $1a_1$ et $2a_1$ sont occupées ; l'orbitale moléculaire $3a_1$ ne joue donc aucun rôle dans l'analyse du transfert d'électrons entre Cl^- et le fragment métallique.

L'orbitale moléculaire $1a_1$ décrit l'interaction de donation telle qu'elle a été vue dans les exemples précédents : deux électrons localisés dans une orbitale purement chlorure viennent occuper une orbitale moléculaire en partie délocalisée sur le métal.

L'orbitale $2a_1$ décrit une densité de charge essentiellement localisée sur le chlorure et, de plus, à l'extérieur du segment M-Cl. Elle ne décrit donc pas une nouvelle donation du chlorure vers le métal, mais une paire libre sur le chlorure. La prise en compte de l'orbitale atomique 3s sur le chlore conduit toujours à diagramme de ce type où l'orbitale moléculaire intermédiaire représente une paire libre sur le chlore.

En résumé, l'orbitale moléculaire $1a_1$ décrit la donation et l'orbitale moléculaire $2a_1$ une paire libre du chlore. Si l'on tient compte de la double donation π du chlorure vers le métal (interaction des orbitales e représentées en rouge sur la figure 2), le chlorure se comporte comme un ligand à six électrons et conserve une paire libre qui ne peut en aucun cas être transférée vers le métal.

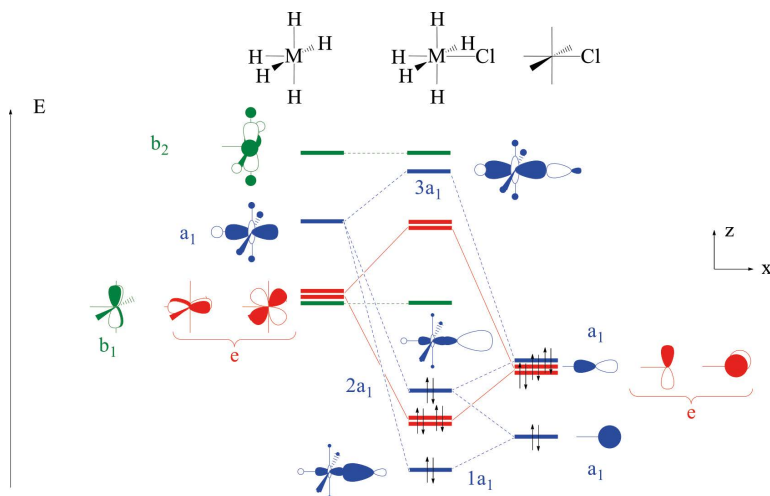


Figure 2 - Diagramme d'interaction entre $MH_5 (d^0)$ et le ligand chlorure.

Une analyse similaire peut être effectuée sur les complexes octaédriques MCl_6 de symétrie O_h . Dans l'exemple de $CrCl_6$, le chrome possède six électrons de valence et le nombre total d'électrons est égal à $Nt = 6 + 6 \times 1 = 12$ si l'on considère le chlore comme ligand X. On trouverait $Nt = 24$ ou 36 électrons en prenant le ligand Cl comme LX ou L_2X . C'est à nouveau l'utilisation de la théorie des groupes qui permet d'établir un décompte électronique précis. Si l'on considère ce complexe comme résultant de l'interaction entre les fragments Cr^{6+} et $(Cl^-)_6$, on a pour le chrome dans le groupe O_h , les orbitales atomiques 4p qui sont une base de T_{1u} , l'orbitale atomique 4s une base de A_{1g} et les orbitales atomiques 3d une base de $(T_{2g} \oplus E_g)$.

Les représentations irréductibles des dix-huit orbitales atomiques 3p des ligands chlorure sont obtenues à l'aide d'une formule analogue à celle utilisée précédemment :

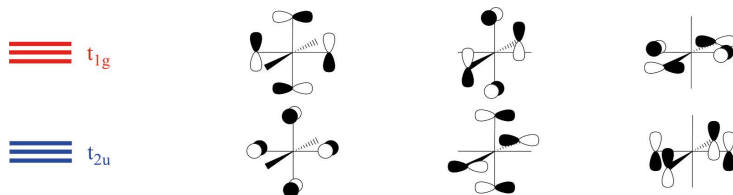
$$(A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g) \otimes T_{1u} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus 2T_{1u} \oplus T_{2u}.$$

Chaque orbitale atomique de Cr^{6+} trouve un partenaire du fragment $(Cl^-)_6$ pour interagir ; on a donc :

- ◆ deux électrons transférés vers le chrome *via* l'interaction des orbitales A_{1g} ;
- ◆ quatre électrons transférés vers le chrome *via* l'interaction des orbitales E_g ;
- ◆ six électrons transférés vers le chrome *via* l'interaction des orbitales T_{2g} ;
- ◆ six électrons transférés vers le chrome *via* l'interaction des orbitales T_{1u} .

Formellement, $CrCl_6$ est donc un complexe à dix-huit électrons. Parmi les trente-six électrons disponibles dans les orbitales atomiques 3p du fragment $(Cl^-)_6$, dix-huit

sont transférés vers le métal comme on vient de le voir et dix-huit se trouvent dans des orbitales non liantes sur les chlorures : celles qui sont bases de T_{1g} (six électrons) de T_{1u} (six électrons) et de T_{2u} (six électrons). Les formes des orbitales moléculaires non liantes t_{1g} et t_{2u} sont données ci-dessous⁽⁴⁾. Dans ce cas particulier, chaque ligand chlore se comporte donc comme un ligand LX.



3. LE PHÉNOMÈNE DE RÉTRODONATION

Dans le paragraphe précédent, le rôle joué par d'autres orbitales occupées des ligands a été décrit. L'objet ici est d'analyser le rôle joué par d'éventuelles orbitales vacantes sur les ligands.

3.1. Les complexes carbonyles

Prenons tout d'abord l'exemple d'un complexe octaédrique d^6 où un des ligands est un groupe carbonyle ; il sera modélisé par $MH_5(CO)$ et la construction de ses orbitales sera obtenue par l'interaction de celles des fragments MH_5 et CO . À nouveau, seul le bloc d du fragment métallique sera considéré. Le carbonyle interagit par ses orbitales n_C (paire libre sur le carbone) et π^*_{CO} ⁽⁵⁾ ; ce sont les orbitales qui sont les plus proches en énergie des orbitales atomiques du métal. Le diagramme d'énergie est donné sur la figure 3 (cf. page ci-contre) où la nomenclature des représentations irréductibles du groupe C_{4v} a été utilisée.

Dans ce diagramme, seules les orbitales a_1 et e interagissent, les orbitales b_1 et b_2 restant inchangées. Dans le remplissage donné, il y a sur le carbonyle deux électrons occupant l'orbitale n_C et six électrons dans le fragment MH_5 supposé de configuration d^6 .

L'interaction des orbitales a_1 décrit le phénomène de donation déjà rencontré. Un autre phénomène apparaît ici : quatre électrons du bloc d viennent occuper les

(4) Les orbitales moléculaires non liantes t_{1u} résultent d'une interaction à trois orbitales similaire à celle détaillée dans la figure 2.

(5) Ces orbitales moléculaires sont établies dans le livre *Structure électronique des molécules* [3].

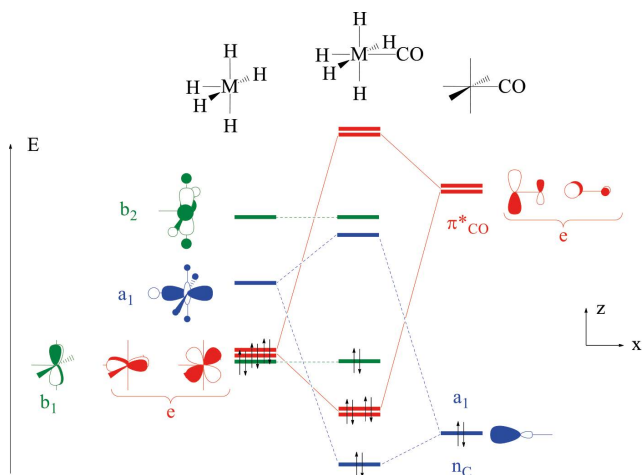


Figure 3 - Diagramme d'interaction entre $MH_5 (d^6)$ et le ligand carbonyle.

deux orbitales moléculaires liantes e. Ces électrons sont localisés sur le fragment MH_5 avant interaction et en partie délocalisés sur le carbonyle après. Il y a donc un transfert d'électrons du métal vers le ligand par le biais de cette interaction.



On parle alors de « rétrodonation » ou de « rétrocoordination », les deux termes étant synonymes. On remarquera ici que le transfert s'effectue dans des orbitales anti-liantes du carbonyle, ce qui affaiblit la liaison entre le carbone et l'oxygène. Une conséquence importante est la diminution de la fréquence de vibration CO qui permet de mesurer l'importance de la rétrodonation dans ces complexes. Elle passe par exemple de 2143 cm^{-1} dans le monoxyde de carbone libre à 1981 cm^{-1} et 1777 cm^{-1} respectivement dans les complexes octaédriques $Cr(CO)_6$ et $W(CO)_6$. Un phénomène similaire existe dans les complexes tétraédriques où elle diminue à 2060 cm^{-1} dans $Ni(CO)_4$ et 1790 cm^{-1} dans $Fe(CO)_4^{2-}$.

Remarque

Du point de vue de la symétrie, le ligand carbonyle crée des interactions similaires à celle du ligand chlorure (orbitales a_1 et e).

3.2. Les complexes éthyléniques

Le phénomène de rétrodonation se produit également dans les complexes éthylé-

niques des métaux de transition : l'analyse est similaire à celle présentée dans le cas du complexe carbonyle. Dans le cas de l'éthylène (ou éthène), c'est l'orbitale π^* qui peut accepter les électrons de la rétrodonation. Le diagramme d'interaction est présenté sur la figure 4 où la nomenclature des représentations irréductibles du groupe C_{2v} (groupe de symétrie du complexe) a été utilisée.

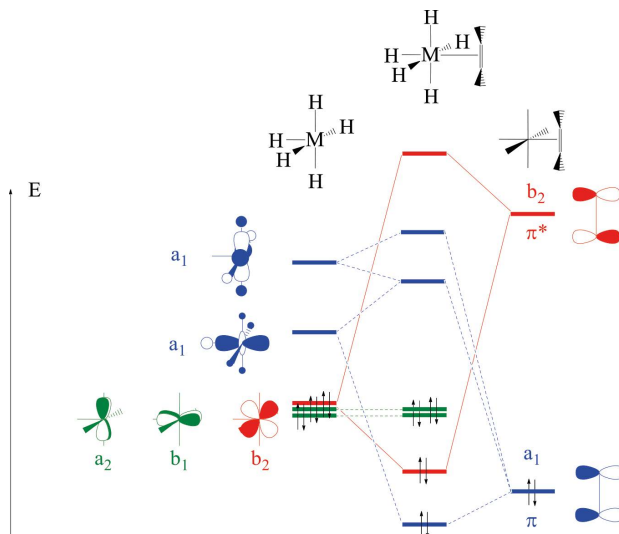


Figure 4 - Diagramme d'interaction entre $MH_5(d^6)$ et le ligand éthylène.

Comme dans le cas des carbonyles, ce transfert affaiblit la liaison entre les atomes du ligand. Cela se traduit expérimentalement par un allongement de la distance CC de l'éthylène dans le complexe. On passe ainsi de 134 pm (éthylène libre) à 138 pm dans $PtCl_3(C_2H_4)$, à 143 pm dans $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ et à 144 pm dans $Cp_2Ti(C_2H_4)$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$).

Que se passe-t-il lorsque la rétrodonation vers l'éthylène est très forte ?

Dans ce cas, il n'est plus légitime de considérer la rétrodonation comme une simple perturbation du schéma de liaison. Les deux électrons mis en jeu créent une véritable liaison et, formellement, deux liaisons s'établissent entre le métal et l'éthylène. En termes de fragments, deux électrons proviennent de l'éthylène (interaction de donation) et deux du métal (interaction de rétrodonation). L'éthylène doit alors être décrit comme un ligand X_2 et non plus L. On a alors affaire à un métallacyclopropane. Cette analyse est confirmée par l'allongement de la liaison CC dû au peuplement de l'orbitale π^* ; elle peut alors être proche d'une liaison CC simple, dont la distance est d'environ 154 pm. C'est, par exemple, ce qui est observé dans plusieurs complexes tels

que $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ où la distance CC est égale à 149 pm, et $\text{HfEt}_4(\text{C}_2\text{H}_4)^{2-}$ (CC = 151 pm ; Et = C_2H_5).

3.3. Les complexes carbéniques

Les carbènes CR_2 sont des intermédiaires de réaction très utilisés en chimie organique. Ils sont également susceptibles de se coordonner à un métal de transition et former ainsi des complexes carbéniques. On distingue généralement deux types de carbènes : les carbènes de Fischer où les substituants R sont des groupes π -donneurs, généralement des groupes amino ou alcoxy, et les carbènes de Schrock (ou alkylidènes) où les substituants sont peu π -donneurs (généralement des groupes alkyles). C'est par ces derniers que nous débuterons l'analyse orbitale de ces complexes.

3.3.1. Les carbènes de Schrock

Les orbitales moléculaires du méthylène CH_2 (modèle des carbènes CR_2) sont analogues à celles de H_2O données précédemment [1]. Si on se limite aux orbitales frontalières, on trouve deux orbitales non liantes où viennent se placer deux électrons. L'interaction du carbène avec un fragment MH_5 est très proche de celle donnée dans le cas d'un complexe éthylénique : il y a deux interactions à deux orbitales conduisant à la formation de deux orbitales moléculaires liantes (cf. figure 5).

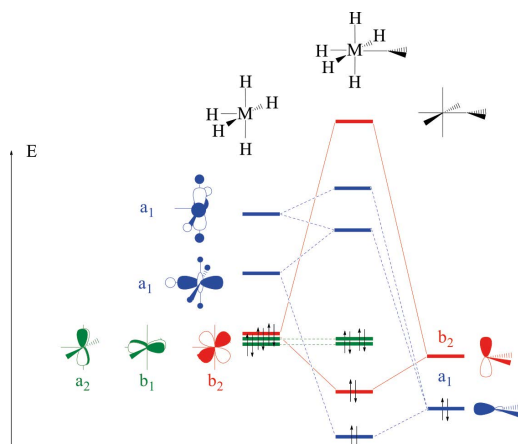


Figure 5 - Diagramme d'interaction entre MH_5 (d^6) et le ligand méthylène CH_2 .

On trouve une interaction de donation entre la paire libre a_1 du ligand et la première orbitale vacante du fragment métallique ; la seconde interaction représente une rétrodonation du métal vers le carbène. Un point particulier ici, par rapport à ce qui a été vu précédemment, est que l'orbitale acceptrice sur le ligand est de basse énergie.

En conséquence, il y a un fort transfert du métal vers le ligand et les deux interactions sont de même importance. Ceci a deux conséquences : d'une part le ligand carbène est un ligand X_2 ⁽⁶⁾ et d'autre part, ce carbène complexé est chargé négativement, donc nucléophile. Il est par exemple possible, dans certains cas, de remplacer l'ylure de phosphore par un carbène de Schrock dans une réaction de Wittig.

3.3.2. Les carbènes de Fischer

Les carbènes de Fischer sont caractérisés par la présence de substituants π donateurs tels que des groupes amino ou alcoxy sur le carbone. La structure électronique de ces carbènes substitués s'établit simplement dans le cas du carbène modèle $C(NH_2)_2$: on se limite au système π de ces espèces et on effectue une fragmentation entre le carbone et les substituants (cf. figure 6).

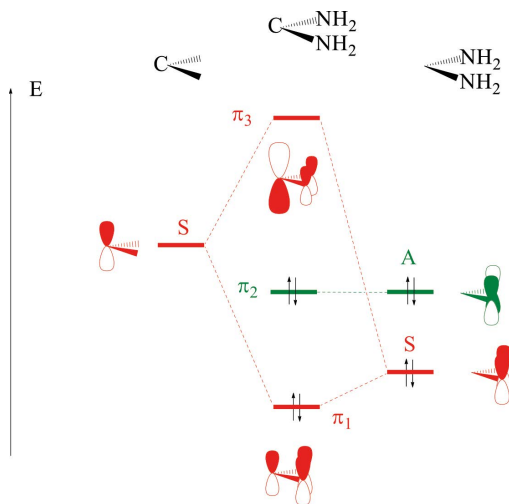


Figure 6 - Construction du système π de $C(NH_2)_2$.

Si l'on se limite au plan de symétrie bissectant l'angle NCN, l'orbitale portée par le carbone (symétrique par rapport à ce plan) interagit seulement avec la combinaison en phase des deux orbitales 2p sur les atomes d'azote, la combinaison hors de phase (antisymétrique) restant non liante.

Dans ce carbène, les quatre électrons des deux paires libres se trouvent dans une orbitale moléculaire liante pour deux d'entre eux et dans une orbitale moléculaire quasi

(6) Le caractère X_2 de ce ligand apparaît plus clairement encore dans le cas particulier du méthylène CH_2 dont l'état fondamental est triplet, les orbitales a_1 et b_2 étant chacune monooccupée.

non liante (en fait faiblement antiliante) pour les deux autres. Le point important ici est que l'orbitale acceptrice du carbène (notée π_3 dans la figure 6) est fortement dés-stabilisée par rapport à celle des carbènes non substitués (ou substitués par des groupes alkyles). En conséquence, l'interaction de rétrodonation est nettement plus faible que dans le cas précédent. Du point de vue de la réactivité, ces carbènes complexés sont plutôt électrophiles.

En résumé les analyses précédentes permettent d'établir les conclusions suivantes pour les carbènes complexés CR_2 ⁽⁷⁾ :

R = alkyle	Schrock	X_2	nucléophile
R = NR_2	Fischer	L	électrophile

4. VERS L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE : LES COMPLEXES DU DIHYDROGÈNE

Comme il avait été rappelé dans la première partie sur les décomptes électroniques, la molécule de dihydrogène a été caractérisée comme ligand, le premier exemple résultant des travaux de Kubas en 1984 sur le complexe $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$. L'analyse théorique des interactions se développant dans ce complexe d^6 est très proche de celle proposée dans le cas des complexes éthyléniques. Si l'on effectue une fragmentation en MH_5 (modèle du fragment métallique) et H_2 , essentiellement deux interactions se développent entre les orbitales moléculaires de H_2 (σ et σ^*) et celles du fragment métallique (cf. figure 7, page ci-après).

Pour ce complexe d^6 , on trouve une interaction de donation ($\sigma \rightarrow$ métal) et une de rétrodonation (métal $\rightarrow \sigma^*$). Ces deux interactions sont équivalentes à celles obtenues dans le cas des complexes éthyléniques où ce sont les orbitales moléculaires π et π^* du ligand qui sont mises en jeu (cf. figure 4).

Si l'on s'intéresse de plus près à l'interaction de rétrodonation, celle-ci crée un transfert d'électrons vers l'orbitale moléculaire antiliante de H_2 , ce qui a pour effet d'affaiblir la liaison H-H. Lorsque la rétrodonation est forte, la liaison H-H est rompue ; il se forme alors un complexe dihydrure.

Comment peut-on prédire la fragilité de la liaison H-H et donc la facilité de passage au dihydrure ?

Il suffit d'analyser l'interaction de rétrodonation. Dans le complexe modèle $WH_5(H_2)$, elle met en jeu une orbitale atomique d pure ; dans le complexe de Kubas, $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$, l'orbitale atomique d mise en jeu est stabilisée par l'interaction

(7) Parmi les carbènes de Schrock, ceux où le carbone est lié à deux atomes d'azote à l'intérieur d'un cycle sont particulièrement stables. On les appelle souvent NHC (N-heterocycle carbene).

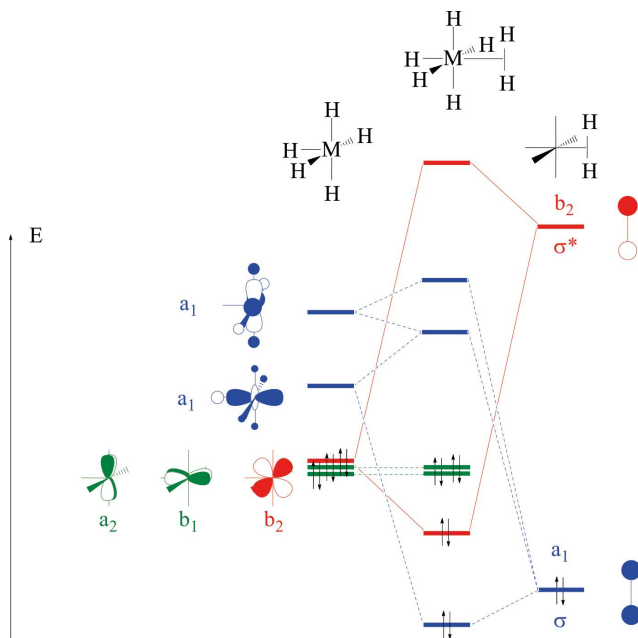


Figure 7 - Diagramme d'interaction entre $MH_5(d^6)$ et le ligand dihydrogène H_2 .

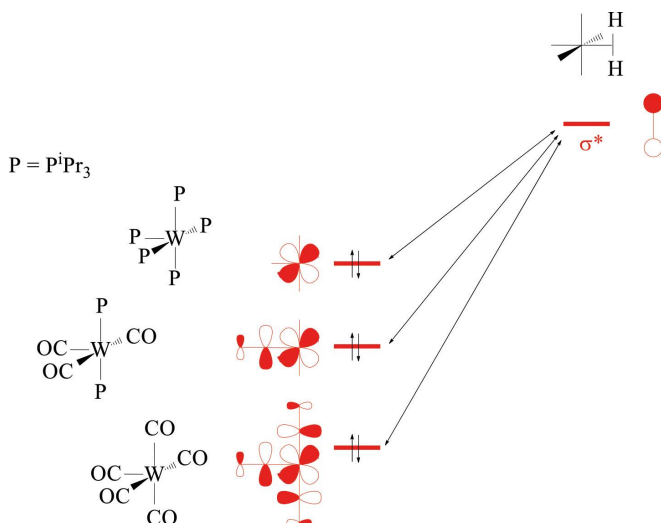


Figure 8 - Interactions de rétrodonation dans les différents complexes.

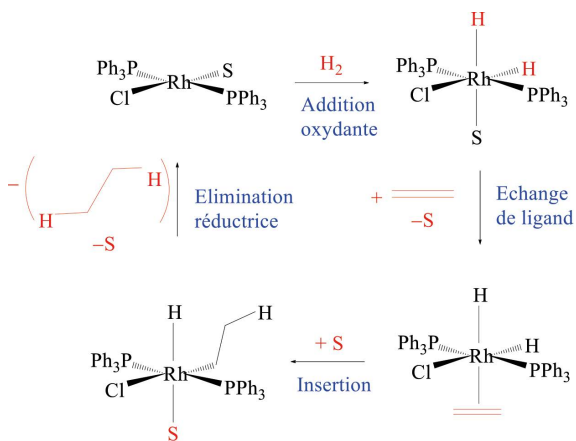
avec une orbitale π^*_{CO} sur un carbonyle. L'écart énergétique avec l'orbitale σ^* est donc accru et l'interaction diminue. Si l'on s'intéresse au complexe $W(CO)_5(H_2)$, cette orbitale est stabilisée par l'interaction avec trois orbitales π^*_{CO} et se trouve ainsi à une énergie plus basse que dans le complexe de Kubas ; l'interaction de rétrodonation y est encore plus faible (cf. figure 8, page ci-contre).

À partir de l'analyse précédente, il est possible de prédire que la liaison H-H est plus forte dans $W(CO)_5(H_2)$ que dans le complexe de Kubas. À l'inverse, elle est plus faible dans le complexe $W(PMe_3)_5(H_2)$, car les ligands phosphine sont pratiquement de purs σ -donneurs.

Ce résultat est confirmé par les données expérimentales : le complexe $W(PMe_3)_5(H_2)$ n'existe que sous la forme dihydruure $W(PMe_3)_5(H)_2$ dans lequel la liaison H-H a été rompue, alors que $W(CO)_5(H_2)$ est un complexe d'hydrogène moléculaire. Pour le complexe de Kubas, $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$, on observe un équilibre entre les deux structures, dihydruure et complexe moléculaire.

L'interaction du dihydrogène avec un fragment métallique peut ainsi conduire à la formation d'un complexe dihydruure dans le cas où l'interaction de rétrodonation est forte. Le complexe dihydruure peut ensuite transférer un hydruure sur un autre ligand, par exemple un éthylénique. La formation de l'hydruure est ainsi l'étape clef dans les mécanismes d'hydrogénation catalytique.

On rappelle ci-dessous un mécanisme couramment admis dans le cas de l'hydrogénation des alcènes à l'aide du catalyseur de Wilkinson (S représente ici une molécule de solvant) : la première étape est la formation du dihydruure par addition oxydante de H_2 sur un complexe plan carré du rhodium. Au cours de la deuxième étape, deux ligands s'échangent, l'alcène venant se coordonner à la place du solvant. L'insertion de l'éthylène dans la liaison métal-hydruure constitue la troisième étape et il se forme un complexe alkyle du rhodium. Au cours de cette étape, une molécule de solvant vient compléter la sphère de coordination du métal ce qui facilite probablement l'insertion. La dernière étape est l'élimination réductrice des deux ligands, alkyle et hydruure qui régénère le catalyseur de départ et fournit l'alcène hydrogéné.



Il apparaît ainsi que l'interaction de rétrodonation est un facteur important dans l'hydrogénation catalytique et plus généralement dans plusieurs mécanismes de catalyse homogène. Un mécanisme analogue utilisant le même catalyseur a été proposé pour l'hydrosilylation des oléfines [4].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Volatron et P. Chaquin, « Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition, *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 112, n° 1007, p. 1037-1049, octobre 2018.
- [2] F. Volatron et P. Chaquin, *La théorie des groupes en chimie*, De Boeck, 2017, p. 128.
- [3] Y. Jean et F. Volatron, *Structure électronique des molécules*, Tome 1, Dunod, 2003, p. 145.
- [4] D. Astruc, *Chimie organométallique*, EDP Sciences, 2000, p. 358.



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