



M1 BCE – M01 2009-2010. Université de Poitiers

---

# **Chimie Théorique Appliquée à la Chimie Inorganique Moléculaire.**

---

**Gilles Frapper**

**Contact**

Groupe chimie quantique appliquée,  
LACCO UMR 6503 CNRS, UFR SFA,  
40 av. recteur Pineau 86022 Poitiers  
Bât. Chimie - 1<sup>er</sup> étage centre  
mél : gilles.frapper@univ-poitiers.fr  
tél. : 05 49 45 35 74  
[http:// yargla.labo.univ-poitiers.fr/](http://yargla.labo.univ-poitiers.fr/)

# Chimie Théorique Appliquée à la Chimie Inorganique Moléculaire

M1 BCE. M01 - Université de Poitiers

G. FRAPPER (gilles.frapper@univ-poitiers.fr)

## Introduction

### Chap. I Liaisons dans les complexes organométalliques et inorganiques

#### 1. Méthode des orbitales de fragments

- Principaux types d'interactions orbitales
- Règles de construction
- Les orbitales moléculaires frontières de fragments classiques

#### 2. Orbitales atomiques des métaux de transition

- Nature
- Evolution des potentiels d'ionisation

#### 3. Ligands usuels et décompte d'électrons

- Classification de Green et mode de coordination
- Modèle covalent
- Règles des 18 électrons et de l'octet

#### 4. Etude du système octaédrique $ML_6$

- Orbitales  $\sigma$  du fragment ( $L$ )<sub>6</sub>
- Construction du diagramme d'interactions  $M + (L)_6$
- Caractérisation des orbitales moléculaires frontières
- Interaction  $\pi$  métal-ligand
- Série spectrochimique des complexes

#### 5. Exceptions classiques à la règle des 18 électrons

- Ligands faibles
- Configurations haut-spin / bas spin
- Complexe  $ML_4$  plan carré

#### 6. Fragments $ML_n$ utiles

- Définition
- Passage  $ML_6 O_h \rightarrow ML_5 C_{4v} \rightarrow ML_4 D_{4h}$
- Les fragments coniques  $ML_5 C_{4v}$ ,  $ML_4 C_{2v}$  et  $ML_3 C_{3v}$
- Passage  $ML_5 C_{4v} \rightarrow ML_3 T C_{2v} \rightarrow ML$  et  $ML_4 C_{2v} \rightarrow ML_2 C_{2v}$

#### Illustrations et Applications

- Les bases : interactions  $[H + H]$ ,  $[H + Li]$ ,  $[H + F]$ ,  $[CH_n + CH_n]$
- Le diborane  $B_2H_6$
- Carbone encapsulé à 'six pattes'  $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$
- Le cluster de tellure  $Te_6^{2+}$  et le prismane  $C_6H_6$
- Complexes de Kubas  $L_nM(\eta^2-H_2)$
- Le ferrocène et analogues
- Complexes à liaisons multiples métal-métal
- Complexes carbéniques  $L_nM(CR_2)$
- Etc...

## Chimie Théorique Appliquée à la Chimie Inorganique Moléculaire

M1 BCE. M01 - Université de Poitiers

G. FRAPPER (gilles.frapper@univ-poitiers.fr)

### Chap. II L'analogie isolobale

#### 1. Définition de 'l'isolobie'

#### 2. Fragments isolobaux

- $\text{CH}_3 / \text{ML}_5$
- $\text{CH}_2 / \text{ML}_4$
- $\text{CH} / \text{ML}_3$

#### 3. Filiation structurale entre composés organiques/métaux de transition

##### Illustrations et Applications

- $\text{H}_3^+$  et  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)$  ;  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ... Cf. TD

### Chap. III Les clusters : de l'état moléculaire à l'état solide

#### 1. Définition

#### 2. Décompte d'électrons au sein des clusters

- Boranes, carboranes, métaux-carbonyles, ...

#### 3. Vers l'état solide

- Composés de Zintl ; Phases de Chevrel ; ...

##### Illustrations et Applications

- $\text{P}_4$  et filiation structurale;  $\text{CaB}_6$  ; Boranes et carboranes ;
- Clusters  $\text{M}_6$  octaédriques et prismatiques ; composés de Zintl ; ...

### Bibliographie (liste non exhaustive)

- (a) Y. Jean *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Editions de l'École Polytechnique (2003). Cours et exercices corrigés
- (b) Mathey, F. ; Sevin, A. *Introduction à la Chimie Moléculaire des Eléments de Transition*, Ellipses, 1991.
- (c) Albright, T. A. ; Burdett, J. K. ; Wangbo, M. H. *Orbital Interaction in Chemistry*, Eds. John Wiley&Sons, Inc., 1985 (le basique ; en anglais)
- (d) Hoffmann, R. *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.* 21 (1982), 711-724 (le Père Spirituel, lecture Prix Nobel 1982, en anglais)
- (e) Jung, C ; Canadell, E. *Description orbitalaire de la structure électronique des solides. 1. De la molécule aux composés 1D*. Edisciences International, 1997

### Matériel à avoir durant les séances d'enseignement

- La classification périodique des éléments
- L'organigramme de recherche du groupe ponctuel de symétrie
- La table de caractères des groupes ponctuels de symétrie
- Et bien sûr, les documents gentiment distribués par l'auteur...

### Prérequis ou 'vous devez comprendre, connaître, maîtriser, ...'

Fondements quantiques de la classification périodique des éléments (L1-L2)

Architecture Moléculaire (L1-L2)

Nature des liaisons ; modèles de Lewis ; règles VSEPR ; mésométrie.

Théorie des orbitales moléculaires (L3)

Construction de diagrammes orbitaux (L3)

### Evaluation

- contrôles continus : exercices à rédiger (hors séance) + examen final sur l'ensemble de l'enseignement (mi-décembre)

Exercices d'application

Chaque exercice sera traité par un-e étudiant-e. Le compte-rendu sera corrigé.

Quelques sujets choisis seront exposés en séance (+ extraits du livre de Y. Jean « Les orbitales moléculaires dans les complexes », Editions de l'École Polytechnique (2003). Cours et exercices corrigés).

- Systèmes diatomiques et composés de l'état solide  $MC_2$
- Le diborane  $B_2H_6$
- Étude de la liaison or-carbone dans le complexe  $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$
- Le cluster de tellure  $Te_6^{4+}$
- Les hydrures métalliques
- Complexes à liaisons multiples métal-métal
- Le ferrocène et analogues
- Etude théorique et structurale de la coordination de  $H_2$  à un centre métallique
- Etude du mode de coordination de l'éthylène  $C_2H_4$
- Analogie isolobale
- Clusters

## I. Systèmes diatomiques : révisions

- Construire le diagramme orbitalaire de N<sub>2</sub> par la méthode des fragments. Seules les orbitales atomiques de valence seront prises en compte.
- Préciser pour chaque orbitale moléculaire leur symétrie, leur caractère (liant, non-liant, anti-liant), et leur occupation. Quelle est la configuration électronique de N<sub>2</sub> à l'état fondamental ?
- Déterminer l'ordre de liaison dans cette molécule.
- Localiser les orbitales frontières (OF) ?
- Représenter les orbitales frontières de NO<sup>+</sup> et CO.
- Commenter l'évolution des ordres de liaison pour un système diatomique à 10, 11, 12 et 14 électrons de valence dont vous citerez un exemple.
- Les propriétés magnétiques de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> déterminées à partir de leur formule de Lewis sont-elles en accord avec les données expérimentales ? Même question à partir de leurs diagrammes d'orbitales moléculaires ?

## II. Les composés de l'état solide MC<sub>2</sub>

L'acétylure de calcium CaC<sub>2</sub> appartient à la famille des composés de Zintl. Ce matériau présente des entités C<sub>2</sub> encapsulées dans la trame formée par les atomes de calcium (Cf. données ; ce solide est appelé aussi carbure de calcium).

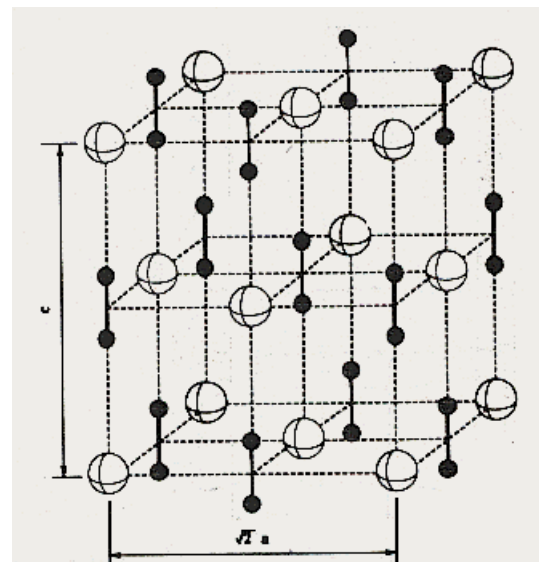
- Quelle est la charge formelle de C<sub>2</sub> ? Nommer une molécule isoélectronique ?
- Quelle est l'OM la plus haute occupée (HOMO) ? la plus basse vacante (LUMO) ?

Les carbures de lanthane LaC<sub>2</sub> (le lanthane a un degré d'oxydation +3) et d'uranium UC<sub>2</sub> (l'uranium a un degré d'oxydation + 4) possèdent eux aussi des entités C<sub>2</sub> isolées dans leur réseau cristallin.

- Déterminer la charge formelle de C<sub>2</sub> dans ces deux composés de l'état solide ?
- Citer des systèmes (molécules, ions) isoélectroniques ?

Les distances C-C dans LaC<sub>2</sub> et UC<sub>2</sub> sont, en moyenne, de 1,29 Å et 1,34 Å, respectivement. Commentez l'évolution de ces longueurs de liaison C-C par rapport à celles rencontrées dans CaC<sub>2</sub> ?

*Complément "chap. IV"* : en considérant les orbitales atomiques du calcium plus hautes en énergie que les OM occupées de C<sub>2</sub>, et en se situant dans le cadre du modèle ionique, que pouvez prédire quant aux propriétés de conduction électrique de CaC<sub>2</sub> ? Pouvez-vous prédire les propriétés de conduction électrique de LaC<sub>2</sub> et UC<sub>2</sub> ? Justifier.



### Données

#### Structure de l'acétylure de calcium CaC<sub>2</sub>

Les sphères blanches représentent les atomes de calcium et les sphères noires les atomes de carbone. La maille représentée est le double de la maille conventionnelle.

CaC<sub>2</sub> cristallise à température ambiante dans le système quadratique (groupe d'espace 14/mmm; a = 3,89 Å, c = 6,38 Å) et sa structure peut être dérivée de la structure type NaCl par élongation le de l'axe c, avec C-C = 1,19 Å. Les atomes de calcium et les entités C<sub>2</sub> sont trop éloignés les uns des autres pour interagir de façon significative.

Potentiel d'ionisation H<sub>ii</sub> en eV correspondant à l'énergie des orbitales atomiques :  
2s<sub>C</sub> -21,4 ; 2p<sub>C</sub> -11,4 ; 2s<sub>N</sub> -26,0 ; 2p<sub>N</sub> -13,4 ; 2s<sub>O</sub> -32,3 ; 2p<sub>O</sub> -14,8 ;  
4s<sub>Ca</sub> -7,0 ; 5p<sub>Ca</sub> -4,0.

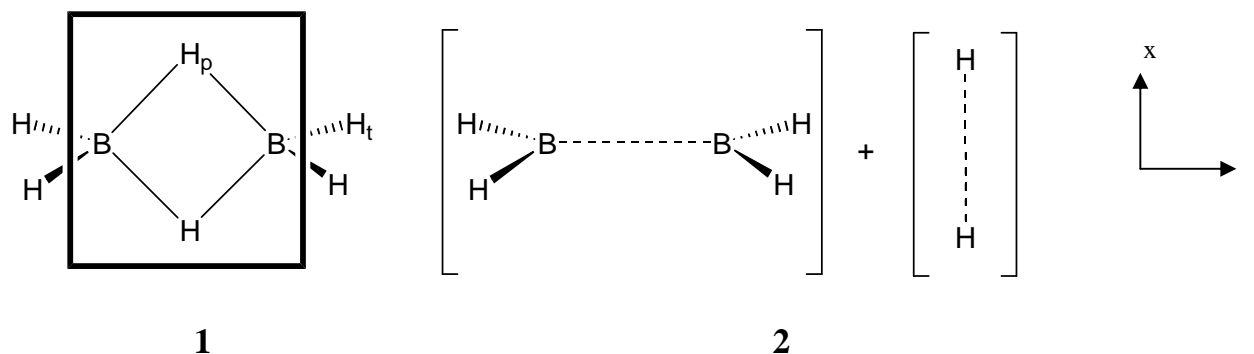
### Références

- Li, J. ; Hoffmann, R. *Chemistry of Materials*, 1989, 1, 83-101.  
Long, J. R. ; Hoffmann, R. ; Meyer, H.-J. *Inorganic Chemistry*, 1992, 31, 1734-1740.

### Le diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Le diborane **1** présente deux atomes d'hydrogène pontants (notés H<sub>p</sub>) entre les atomes de bore. Deux longueurs B-H existent au sein de ce composé inorganique (B-H<sub>t</sub> = 1,2 Å; B-H<sub>p</sub> = 1,3 Å). La distance bore-bore est de 1,8 Å.

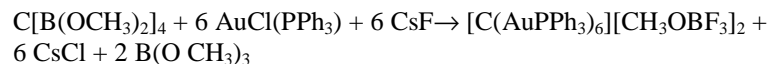
L'étude de la structure électronique du groupe (B-H<sub>p</sub>)<sub>2</sub>, encadré en **1**, permettra d'élucider la nature des liaisons B-H<sub>p</sub>. Pour cela, les OM de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> seront construites à partir de l'interaction des fragments [BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et [H]<sub>2</sub> représentés en **2**.



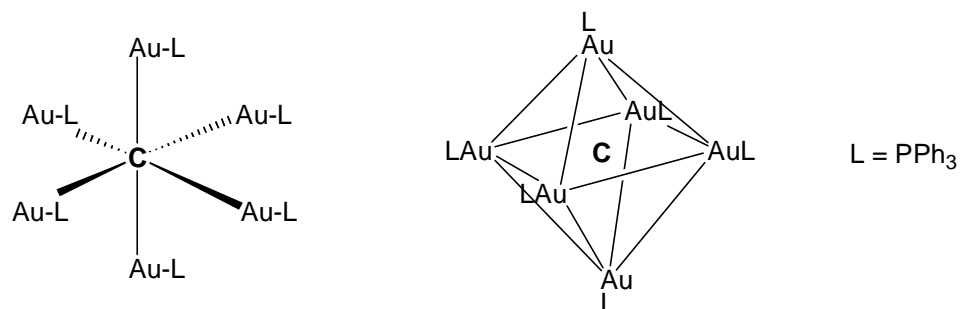
- Déterminer les OM du fragment [BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> à partir des orbitales frontières du système BH<sub>2</sub> (n<sub>σ</sub> et n<sub>π</sub>). La distance B--B est suffisamment courte pour que le diagramme d'OM présente le même ordre énergétique que celui obtenu pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (simple liaison bore-bore est de ~1,7 Å). Donner la configuration électronique de l'état fondamental du fragment [BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.
- Représenter les OM de [H]<sub>2</sub>. On précise que la distance H--H est grande par rapport à celle rencontrée dans H<sub>2</sub> moléculaire (0,74 Å).
- Analyser la symétrie des six OM de fragments par rapport aux plans xOz et yOz et donner leur caractère de symétrie.
- En déduire le diagramme d'OM et la configuration électronique fondamentale de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.
- Combien y a-t-il d'électrons liants pour décrire la partie cyclique (B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) de la molécule ?
- Quelles structures de Lewis permettent de traduire ce résultat ?
- Cette géométrie est-elle envisageable pour l'éthane ? Pourquoi ?

### Étude de la liaison or-carbone dans le complexe $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$

Le composé  $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$  est un des produits de la réaction de l'octaméthyl-méthane-tétraboronate  $C[B(OCH_3)_2]_4$  avec un halogénure d'or et de phosphine  $AuCl(PPh_3)$  en présence de fluorure de césium.



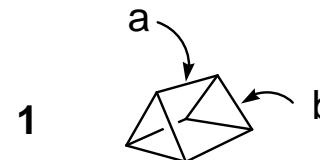
Le cation  $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$  présente une cage octaédrique constituée de six ligands  $AuPPh_3$  avec  $d(Au-P) = 2,27 \text{ \AA}$ ,  $d(Au-C) = 2,12 \text{ \AA}$  et  $d(Au-Au) = 3,00 \text{ \AA}$ .



- Donner la formule de Lewis de l'anion  $CH_3OBF_3^-$ , des composés  $C[B(OMe)_2]_4$ ,  $B(OMe)_3$  et du cation  $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$ .
- L'unité  $Au-PPh_3$  a du point de vue électronique de grandes similarités avec l'atome d'hydrogène. Aussi, l'octaèdre  $(AuPPh_3)_6$  peut être modélisé par un octaèdre  $(H)_6$ . Construire le diagramme d'interactions  $[C^{4+} + (H)_6^{6+}] O_h$ .
- Retour au cluster d'or
  - Est-ce un système localisé ou délocalisé ?
  - Combien d'électrons décrivent les liaisons or-carbone ?
  - Quel est l'ordre de la liaison Au-C ?
  - Pourquoi ce composé avec un carbone 'à six pattes' est-il stable ?
  - Qu'entendez-vous par 'carbone à six pattes' ?

### Le cluster de tellure $Te_6^{4+}$

Le cluster  $Te_6^{4+}$  **1** a une géométrie  $D_{3h}$ . Deux distances Te-Te existent au sein de ce composé inorganique :  $a = 3,13 \text{ \AA}$  mais  $b = 2,68 \text{ \AA}$ .



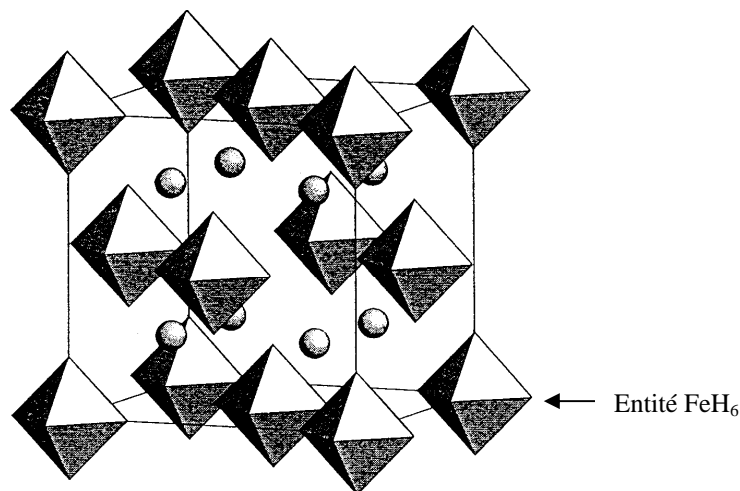
- Construire un diagramme d'orbitales moléculaires pour  $Te_6^{4+}$  à partir de deux fragments  $D_{3h} Te_3^{2+}$  et expliquer pourquoi  $a > b$ .

Aide : le fragment  $D_{3h} Te_3^{2+}$  a 3 OM  $\sigma$  liantes, 3 OM non-liantes ( $a_1' + e'$ ), 3 OM  $\pi$  ( $a_2'' + e''$ ) et 3 OM  $\sigma^*$  antiliantes. Dans ce problème, seules les OM  $\pi$  de  $Te_3^{2+}$  peuvent être considérées. Ce choix sera justifié.

- Le prisme  $C_6H_6$  **2**, un isomère du benzène, possède un squelette carboné prismatique, mais ici  $a = b = 1,55 \text{ \AA}$ . Expliquer pourquoi les distances C-C sont égales dans ce cas.

### Les hydrures métalliques

Les composés  $Mg_2MH_x$  ( $M = Fe, Co, Ni; x = 6, 5, 4$ ) sont des composés de l'état solide où des entités  $MH_x$  ont été caractérisées par diffraction de RX et neutrons (cf. références). Ces entités  $FeH_6$ ,  $CoH_5$  et  $NiH_4$  sont insérées dans le réseau décrit par les atomes de magnésium.



Représentation de la structure cristalline de  $Mg_2FeH_6$

$Mg_2FeH_6$  possède une structure type anti-fluorine :  $FeH_6$  décrit un réseau CFC et les atomes de magnésium sont situés dans les sites tétraédriques.

#### Données

Distance M-H = 1.6 Å et interactions M--M, H--H négligeables ;

Potentiel d'ionisation ( $H_{ii}$  en eV) :

$E(1s_H) = -13,6$  ;  $E(4s_{Fe}) = -8,9$  ;  $E(4p_{Fe}) = -5,1$  ;  $E(3d_{Fe}) = -12,2$  ;

$E(3s_{Mg}) = -9,0$  ;  $E(3p_{Mg}) = -4,5$ .

Bibliographie succincte sur les hydrures métalliques :

Yvon, K. *et al.* Inorg. Chem. **1986**, 25, pp. 3590 et références citées.

Bronger, W. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, 30, pp. 759.

En supposant qu'il y a un transfert total des électrons de valence du magnésium vers les systèmes  $MH_x$  (modèle ionique), déterminer la charge formelle  $q$ , le degré d'oxydation formel du métal et le compte d'électrons de valence dans les entités  $MH_x^q$ . Pouvez-vous prédire leurs structures géométriques ?

Construire les diagrammes orbitales de :

-  $MH_6$  (octaèdre,  $O_h$ ) à partir des interactions des fragments  $M + [H]_6$ .

-  $MH_5$  (pyramide à base carrée,  $C_{4v}$ ) à partir du diagramme orbitalaire de  $MH_6$  par le retrait d'un ligand apical selon l'axe  $z$  (axe  $C_4$ ).

A partir de ces diagrammes, préciser la nature des orbitales moléculaires (caractère liant, non-liant, antiliant ; symétrie...), et localiser les orbitales frontières. Spécifier les HOMO et LUMO pour les systèmes  $MH_x$  ( $x = 6, 5$ ) décrits ci-dessus.

Peut-il exister une autre structure géométrique pour le complexe  $CoH_5^q$  étudié pour un même compte d'électrons de valence ? Rechercher dans la littérature son diagramme d'interactions orbitales [ $M + (L)_5$ ].

Quelle serait la structure hypothétique de l'entité  $MH_{x-2}^q$  obtenue après désorption d'une molécule de dihydrogène dans le matériau  $Mg_2FeH_6$  (réaction 1 réalisée par agitation thermique, par exemple) ?

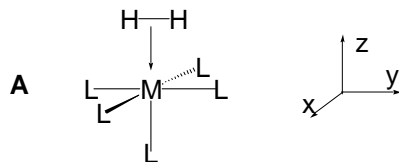


Rechercher dans la littérature le diagramme d'interactions de  $M + [L]_4$  correspondant aux structure de  $FeH_4^q$  et  $NiH_4^q$ .

Dans le cadre du modèle ionique et en considérant les orbitales atomiques de  $M_g$  plus hautes en énergie que les OM occupées des systèmes  $MH_x^q$ , pouvez-vous prédire quelles seront les propriétés de conduction électrique des composés solides  $Mg_2MH_x$  étudiés ?

### Etude théorique et structurale de la coordination de H<sub>2</sub> à un centre métallique

L'activation du dihydrogène est une étape clé lors du cycle catalytique d'hydrogénation des alcènes et nécessite la coordination de H<sub>2</sub> au complexe organométallique. Cet intermédiaire réactionnel a été caractérisé dans les complexes Cr(CO)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>) **1** et W(CO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **2**. Dans ces composés, la molécule de dihydrogène H<sub>2</sub> se comporte comme un ligand à 2 électrons et son mode de coordination est représenté ci-dessous en **A** :



- Déterminer le décompte d'électrons pour **1** et **2**, le degré d'oxydation et la configuration formelle d<sup>n</sup> du métal de transition.
- Pour les composés **1** et **2**, les interactions liantes M-H<sub>2</sub> ont tendance à affaiblir la liaison H-H. ( $d_{\text{H-H}} = 0,74 \text{ \AA}$  dans H<sub>2</sub> et  $0,90 \text{ \AA}$  dans W(CO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). A partir du diagramme d'OM de **A**, proposer une explication.

Pour répondre à cette question, construire le diagramme d'interactions entre un fragment Cr(CO)<sub>5</sub> pyramidal à base carrée et le ligand H<sub>2</sub>. Les orbitales moléculaires frontières  $\sigma$  et  $t_{2g}$  à caractère métallique du fragment ML<sub>5</sub> seront prises en compte.

- A quel système H<sub>n</sub><sup>q</sup> est isolobale le complexe Cr(CO)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>) **1**? Justifier votre réponse.

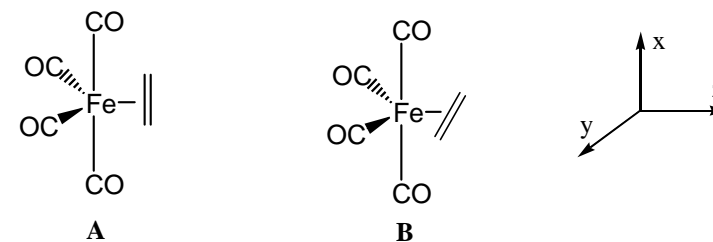
*Problème subsidiaire* : même étude mais pour le complexe **B** L<sub>5</sub>Cr(H<sub>2</sub>) avec H<sub>2</sub> colinéaire à l'axe z (L-M-HH). La conformation **B** est-elle plus stable que la **A** ?

### Etude du mode de coordination de l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

L'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et ses analogues substitués C<sub>2</sub>R<sub>4</sub> se coordinent à un centre métallique lors de réactions catalytiques (ex., métathèse ou polymérisation des oléfines) ou stoechiométriques (cf. sel de Zeiss).

L'objectif de cet exercice est la rationalisation du mode de coordination de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> au fragment organométallique et l'étude des modifications structurales du ligand éthylène.

Représenter le diagramme orbitalaire du complexe Fe(CO)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) C<sub>2v</sub> dans les deux conformations **A** et **B** suivantes :



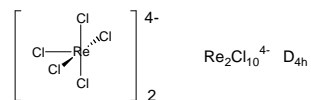
- La molécule d'éthylène est située dans le plan xOy et l'axe de la liaison C-C est parallèle à l'axe x pour **A** et à l'axe y pour **B**.
- On ne tiendra compte que des deux principales orbitales frontières de Fe(CO)<sub>4</sub> situées à mi-chemin en énergie des OM  $\pi$  et  $\pi^*$  de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Pour chaque diagramme orbitalaire, représenter chacune des OM en précisant leur caractère prépondérant (métallique, éthylénique,...), leur occupation, leur symétrie et le type de recouvrement entre les orbitales atomiques.

- De ces deux conformations **A** ou **B** laquelle est la plus stable ? Pourquoi ?
- La distance C-C de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> varie-t-elle et dans quel sens entre l'éthylène libre et coordonné ?

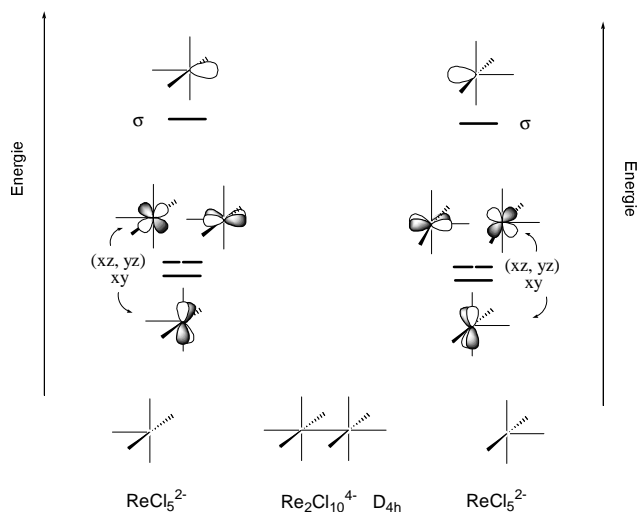
### Complexes à liaisons multiples métal-métal

Sachant que la règle des 18 électrons est respectée pour les atomes de rhénium dans le composé suivant :



En déduire l'ordre de la liaison Re-Re et la configuration formelle d<sup>n</sup> de chaque atome métallique.

Reproduire puis compléter le diagramme d'interactions ci-dessous entre deux fragments ML<sub>5</sub>, [ReCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, en accord avec les résultats précédents.



représentés).

e/ Combien de types de liaisons Re-Re y a-t-il ? Classer les par force.

f/ Quelle est l'orbitale la plus haute occupée pour le complexe [ReCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub><sup>4-</sup> ? Vérifier l'ordre de la liaison métal-métal à partir de l'occupation des orbitales à caractère métallique d.

a/ Donner la symétrie de chaque OM du fragment ML<sub>5</sub> dans le groupe ponctuel de symétrie D<sub>4h</sub>.

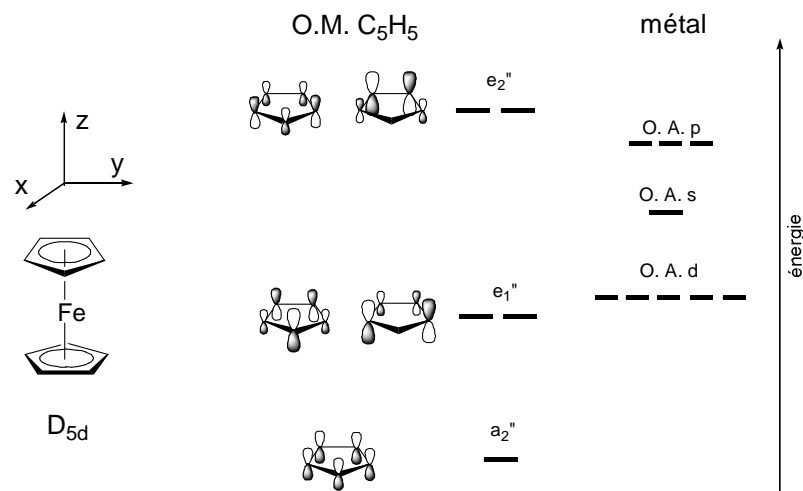
b/ Spécifier l'occupation de chaque OM du fragment ReCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>.

c/ Identifier la nature des interactions (liantes, antiliantes,...).

d/ Dessiner les orbitales frontières correspondantes (seuls les coefficients sur les atomes métalliques seront représentés).

### Le ferrocène et analogues

Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du ferrocène Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> D<sub>5d</sub> dans la position éclipsée. Seules les orbitales π du ligand cyclopentadiényle seront utilisées ; elles sont représentées ci-dessous ainsi que l'ordre des niveaux énergétiques du métal.



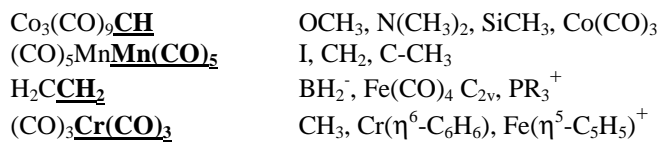
1- Montrer qu'un compte de 18 électrons est attendu pour cette molécule et qu'une analogie existe entre les OM frontières de Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> et le complexe octaédrique FeH<sub>6</sub><sup>4-</sup>.

2- Prédire la multiplicité de spin du nickelocène Ni(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Est-ce en accord avec la valeur expérimentale du moment magnétique de 2,86 μ<sub>B</sub> ?

3- Les propriétés des manganocènes dépendent de la nature du ligand R connecté au cycle carboné, i.e. C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>. Expliquer :  
Pour R = H, Mn(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, un hexuplet est observé (μ<sub>exp.</sub> = 5,81 μ<sub>B</sub>) alors que pour R = CH<sub>3</sub>, l'espèce Mn(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub> est un doublet et la distance Mn-C est plus courte que dans MnCp<sub>2</sub>. Noter que le ligand méthyl est un faible donneur π.

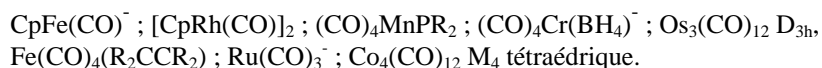
### Analogie isolobale

1. Sur la base de l'analogie isolobale, choisir les ligands qui pourraient remplacer les groupes soulignés dans :

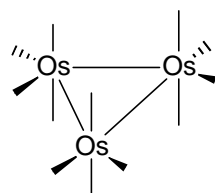
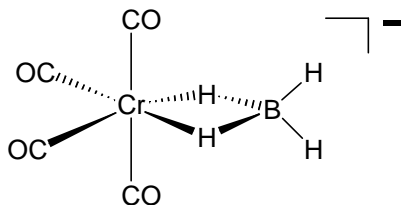
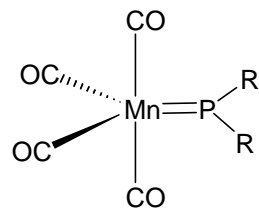
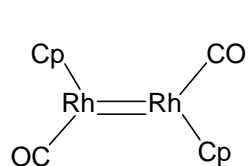


Représenter les orbitales frontières des fragments soulignés et préciser leur occupation. Déterminer la structure de chaque composé organométallique obtenu.

2. Remplacer les unités  $\text{ML}_n$  par leurs groupes isolobaux organiques dans les complexes suivants :

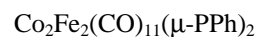
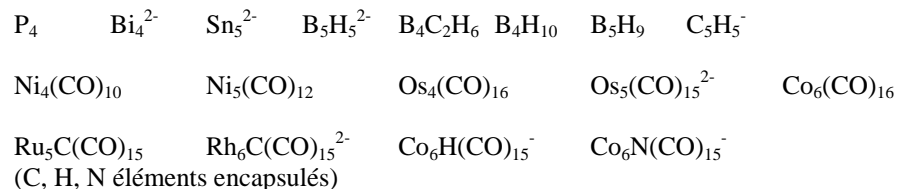


Certains complexes sont représentés ci-dessous.



### Clusters

1. Déterminer la structure du squelette de cluster des composés suivants à partir du décompte d'électrons (NEV) ou des paires d'électrons de squelette (PES) :



2. Compléter les données manquantes (nombre d'électrons de valence, NEV et les paires d'électrons de squelette, PES) dans cette série de clusters isostructuraux.

	$\text{A}_5$	$\text{A}_4\text{M}$	$\text{A}_3\text{M}_2$	$\text{A}_2\text{M}_3$	$\text{M}_5$
NEV	24	34	?	?	?
PES	7	7	?	?	?
	$\text{B}_5\text{H}_9$ $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$	$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{B}_4\text{H}_8$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{B}_3\text{H}_7$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$