Chapitre I : la théorie de groupe

I-1Introduction :

Le groupe est une structure mathématique qui constitue un outil utile pour étudier les Conséquences des symétries et invariances de la nature sur les formalismes que la Physique utilise pour décrire les systèmes naturels [1]. La théorie des groupes a deux buts essentiels:

- Simplification des calculs de structure électronique,
- Classification des états électroniques ou vibratoires d'une molécule ou d'un solide.[2]

I-2 Éléments et opérations de symétrie :

I-2-1 Définition d'un élément de symétrie :

Un élément de symétrie est une entité géométrique telle qu'une droite, un plan, un point, par rapport à laquelle peut s'effectuer une ou plusieurs opération de symétrie. La table ci-dessous donne les quatre types d'éléments et d'opérations dans la symétrie.[2]

La table I -1 : les quatre types d'éléments et d'opérations dans la symétrie.

Éléments de symétrie	Opérations de symétrie
1- Axe propre	Une ou plusieurs rotations autour de l'axe
2-Axe impropre	Une ou plusieurs répétitions de la séquence: une rotation suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation.
3-Plan	Réflexion dans le plan
4-Centre de symétrie ou centre d'inversion	Inversion de tous les atomes par rapport au centre

I-2-2 Définition d'une opération de symétrie:

Une opération de symétrie est un mouvement d'un corps tel qu'après l'exécution de ce mouvement chaque point du corps coïncide avec un point équivalent (ou peut-être le même point) du corps dans sa position initiale.[2]

I-3-Symétrie moléculaire et groupes de symétrie :

I-3-a Groupes ponctuels d'une molécule

Un groupe ponctuel est un groupe dans lequel le centre de masse de la molécule reste inchangé. Sachant que toutes les opérations de symétrie incluent un élément de symétrie passant par ce centre de masse, toute combinaison d'opérations de symétrie forme un group.

La nomenclature des principaux groupes de symétrie moléculaire étant nécessaire pour comprendre la symétrie des modes de vibration dans chaque groupe ponctuel, nous allons décrire dans le paragraphe suivant:[3]

- **Les groupes Cn :** Les molécules de ce groupe **Cn** contiennent, bien entendu, seulement un axe principal Cn et ses multiples C_n^2 ,…. , C_n^{n-1},C_n^n.l'ordre du groupe est (n).
- **Les groupes Sn :** Les groupes de ce type contiennent un axe de symétrie **Sn**. Ces groupes ne sont utilisés que pour n paire. Si n est impaire ils se ramènent à d'autres groupes, ce groupe est d'ordre n.
- **Les groupes Cnv :** Ces groupes contiennent un axe principal Cn et *n* plans de symétrie σv,contenant chacun l'axe Cn , le groupe C*1v* est plutôt noté C*s*. L'ordre de ce groupe est "2n".
- **Les groupes Cnh :** Ces groupes contiennent un axe principal Cn et un plan de symétrie σh, perpendiculaire à Cn. Pour *n* pair le groupe ponctuel contient un centre de symétrie *i*. Le groupe C*1h* ne contient qu'un plan de symétrie noté C*S*. L'ordre de ce groupe est " 2n ".
- **Les groupes D*n* :** Ces groupes contiennent un axe principal Cn et *n* axes C2. Les axes d'ordre deux C2 sont perpendiculaires à Cn .
- **Les groupes D*nd* :** Ces groupes possèdent un axe principal Cn, un axe S_{2n}, *n* axes C2 perpendiculaires à l'axe Cn formant des angles égaux entre eux et *n* plans σd formant par bissection des angles formés par les axes C2. Pour n impair le groupe ponctuel contient un centre de symétrie, l'ordre de ce groupe est " 4n ".
- **Les groupes T*d* :** Ces groupes ont 4 axes d'ordre trois C3, 3 axes d'ordre deux C2 et 6 plans σd.

  C'est le groupe des molécules tétraédriques.

- **Le groupe O*h* :** ce groupe contient 3 axes d'ordre quatre C4, 4 axes d'ordre trois C3, 6 axes d'ordre deux C2, 3 plans σh, six plans σd et un centre de symétrie. C'est le groupe des molécules octaédriques.
- **Le groupe K*h***: Ce dernier contient une infinité d'axes C_∞et un centre de symétrie *i*. C'est le groupe auquel appartiennent les atomes étant donné c'est celui attribué à la sphère

I-3-b-Axes propres et rotations propres:

Symbole général pour un axe propre de rotation est Cn où l'indice n désigne l'ordre de l'axe, i.e. une rotation d'un angle de 2π/n autour de l'axe donne une configuration équivalente. Dans l'exemple ci-dessous l'axe est un axe C3.[2]

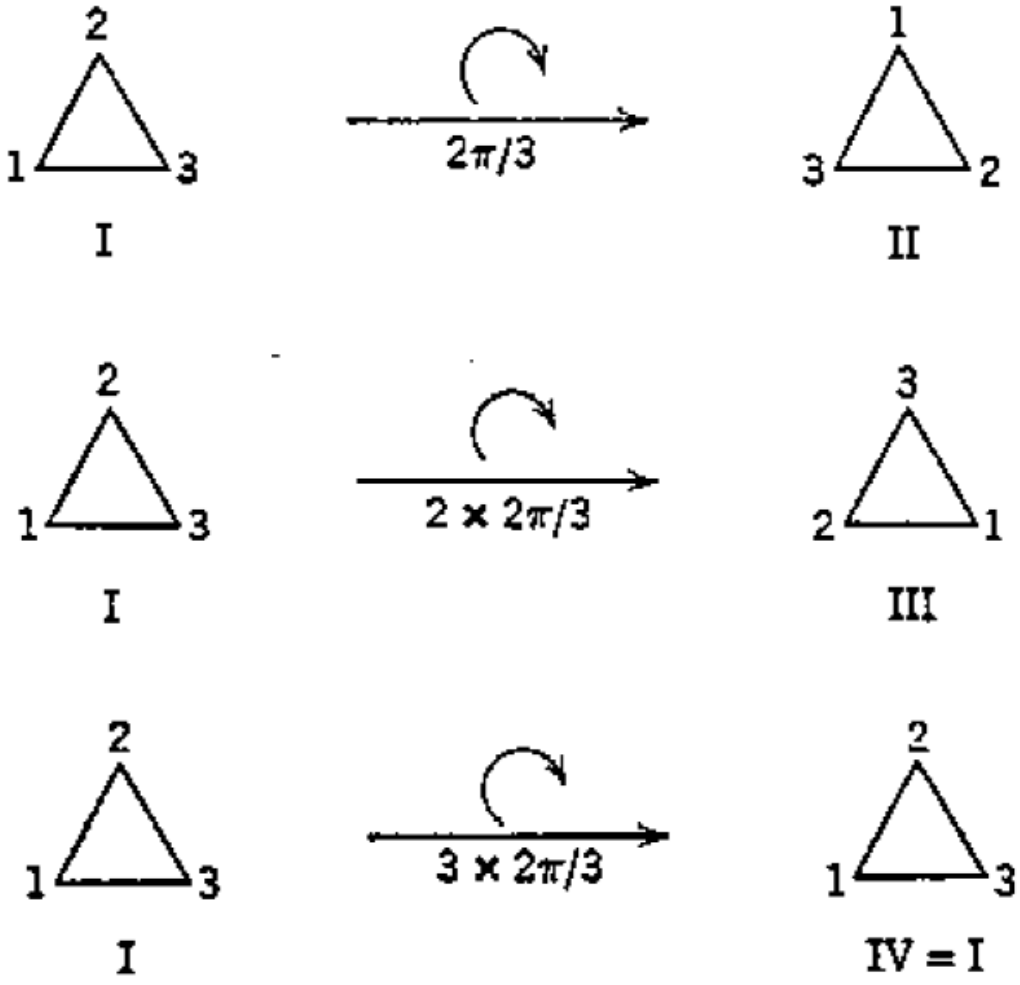


Figure I -1: Les configurations II et III sont équivalentes à I car seules les numérotations des angles permettent de les distinguer. Mais rien ne permet de distinguer la configuration IV de I, elles sont identiques.

I-3-c- Axes impropres et rotations impropres :

Une rotation impropre s'effectue en 2 temps. D'abord une rotation propre et ensuite une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. L'axe autour duquel s'effectue cette rotation impropre est appelé l'axe impropre, et est désigné par le symbole Sn,où n représente l'ordre de la rotation propre effectuée initialement. [2]

I-4-Aspects théoriques :

I-4-1 Les modes de vibration interne :

Dans une molécule poly atomique comportant N atomes, les atomes peuvent exécuter des mouvements d'oscillation autour de leur position d'équilibre. Les oscillations assez faibles de la molécule provoquent des petits déplacements des atomes constitués. Dans ce cas le modèle d'oscillation harmonique et adapté pour décrire les mouvements des atomes de la molécule. Dans une molécule composée de N atomes, à chaque atome est attribué trois coordonnées pour définir sa position. Ainsi ; un atome possède trois degrés de liberté de mouvement indépendants dans les trois directions de l'espace.[3] Il en résulte 3N degrés de liberté pour décrire le mouvement d'une molécule entière (Tableau III.1). Parmi ces 3N degrés de liberté, trois sont les coordonnés qui définissent la position du centre de masse de la molécule (degrés de liberté de translation), et trois autres coordonnées nécessaires pour spécifier l'orientation moléculaire autour du centre de gravité. Ces derniers représentent les degrés de liberté de rotation. A noter, qu'une molécule linéaire n'en possède que deux degrés, vu que la rotation autour de l'axe moléculaire ne produit pas de déplacements des noyaux. En conclusion, une molécule à N atomes possède 3N-6 (3N-5 pour une molécule linéaire) degrés de liberté, responsables de tous les changements de la forme de la molécule sans déplacer ni tourner le centre de gravité de la molécule [4,5].

Tableau I -2: Les degrés de liberté moléculaire.

	Degrés de liberté	Translation	Rotation	Vibration
Atome	3	-	-	-
Molécule linéaire (N atomes)	3N	3	2	**3N-5**
Molécule non linéaire (N atomes)	3N	3	3	**3N-6**

I-4-2 Classification des modes de vibrations.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan [6,7].

Dans le plan : on dit symétrique (δs et νs), soit antisymétrique (δas et νas). Les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement ou de rotation de trois atomes formant l'angle θ (figure III.3).

Hors du plan : il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion (τ) ou de balancement (γ).ngue l'élongation (ν) et la déformation angulaire (δ)

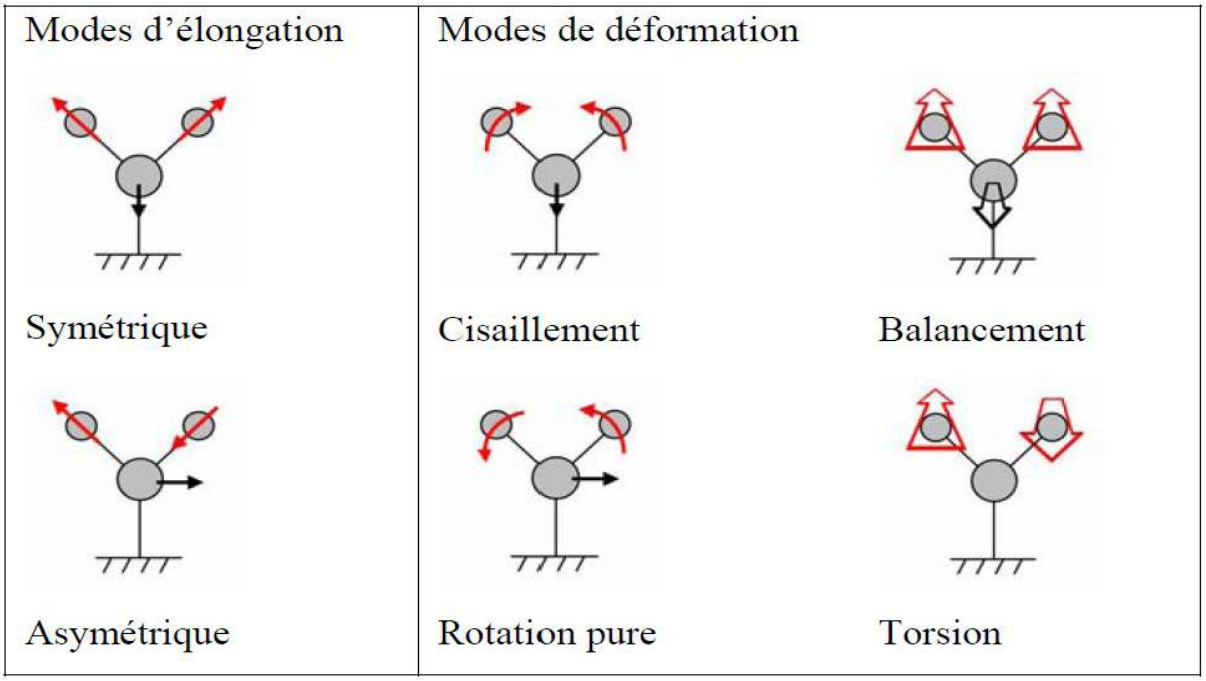


Figure I-*2* : Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.

I-5- Exemples de la symétrie C_{2V} :

Tableau I -3: La symétrie C_{2V}

C_{2v}	E	C_2	σ_v (xy)	σ_v (xy)		
A_1	1	1	1	1	Z	X^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	Rb	X y
B_1	1	-1	-1	-1	X, R y	X z
B_2	1	-1	1	1	y, Rx	Y z

Tableau I-4: La symétrie C_{3h}

D_{3h}	E	2 C_3	3C_2	σ_h	2 S_3	3 σ_v		
A'1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A'2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	($x^2 - y^2$, x y)
A''1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	0	0	(R_x,R_y)	(x y, y z)

Les lettresA_1,A_2,B_1,B_2sont les symboles mulliken des représentation irréductibles du groupe C_{2V} les chiffres 1 et -1 sont les caractères des représentation irréductibles .

Les symboles des représentations irréductibles sont appelés symbole de mulliken .ils sont établis à partir des règles suivantes :

I-6-Nomenclature de Mulliken :

-Les lettres A et B sont utilisées pour les espèces symétrique et antisymétrique de la rotation autour de l'axe de plus grand ordre respectivement.

-La lettre E est utilisée pour les espèces doublement dégénérés cad le caractère est égal à 2 par rapport à l'identité .

-La lettre T (ou F pour les spectroscopies) est utilisée pour une dégénérescence d'ordre 3cad le caractère est égal à 3 par rapport à l'identité.

-Les indices 1et 2 sont utilisés pour indiquer un caractère positif ou négatif respectivement par rapport au plan de symétrie vertical σ_v (ou dièdre σ_d).

-le s indices **g** ou **u** indiquent un caractère positif ou négatif respectivement par rapport au centre d'inversion (groupe C_{2h} par exemple).

-un prime (') ou deux primes ('') indiquent si la représentation irréductible est symétrique ou antisymétrique par rapport au plan de réflexion σ_h .

A' : caractère χ (σ_h)=1

A'' : caractère χ (σ_h)=-1

Chapitre1 : partie B

Décompte électronique dans le

Complexes

I-1Introduction :

La chimie organométallique concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique.[1] Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18-électrons est très utilisée.[2]

I-2Règle des dix-huit électrons :

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition:

La règle de l'octet signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.[3] Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour ns^2np^6.

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électronscar la sous couche d n'est complète que pour ***(n-1) d10ns2np6***. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13, ….18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité

I-3 Décompte du nombre d'électrons :

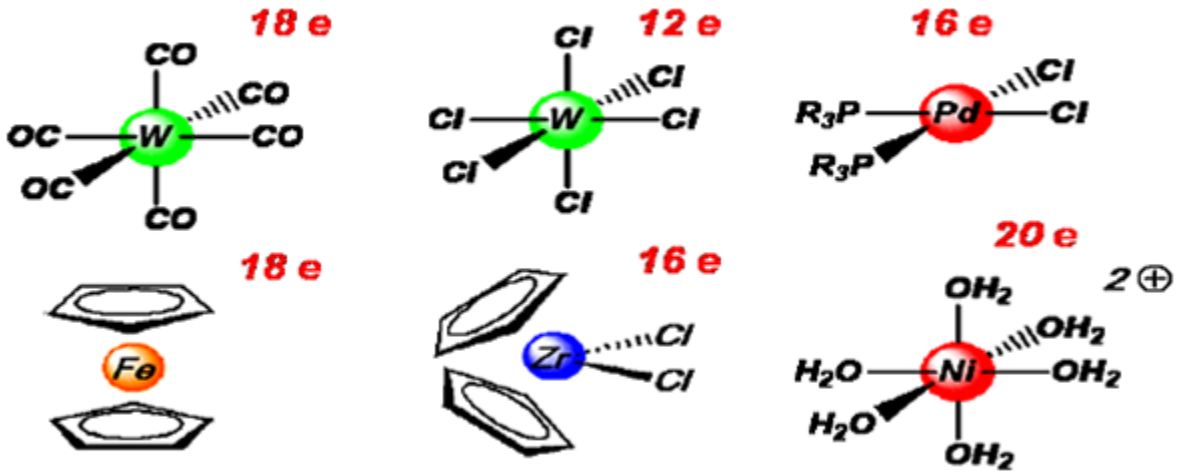


Schéma 1-Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

-Les électrons du métal de transition: on notera que les électrons de la sous couchent ns Sont également comptabilisés, on compte (n-1) d x ns y et par extension on note d(x + y).

Configuration du Fe : $3d^6 4s^2$

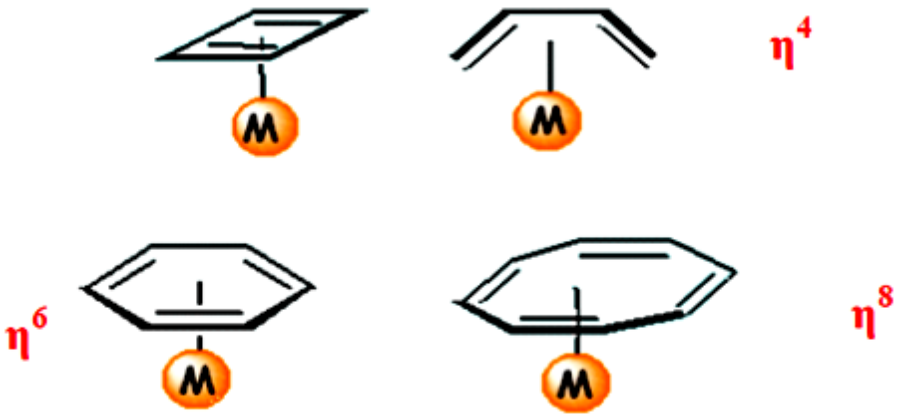
Noté $d^8 \Longrightarrow$8 électrons de valence (EV, couche externe).

-Les électrons des ligands : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X des ligands neutres de type L :

-Ligands de type X (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (–) Halogénures, RO-, RS-, R2N -, R2P-…

- Ligands de type L (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO, PR3, NR3, ROR RSR, oléfines…

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition par le systèmeπ (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit ***l'hapticité,*** notée n^xoù x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique. [4]



Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM :**

-**NTE** (**N**ombre **T**otal d'**E**lectrons) : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et Les électrons de valence du métal.

-**EVM** (nombre d'**E**lectrons de **V**alence du **M**étal) : Il correspond au nombre d'électron appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal.

Ce nombre dépend de l'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.[5]

I-4 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition :

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement ; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π.

Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :[6]

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets ζ les ligands possédent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines.(c'est souvent le cas en chimie organométallique) on distinguera alors deux types de ligands

-les ligands π -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales de non liantes.

-les ligands π- accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales de non liants.

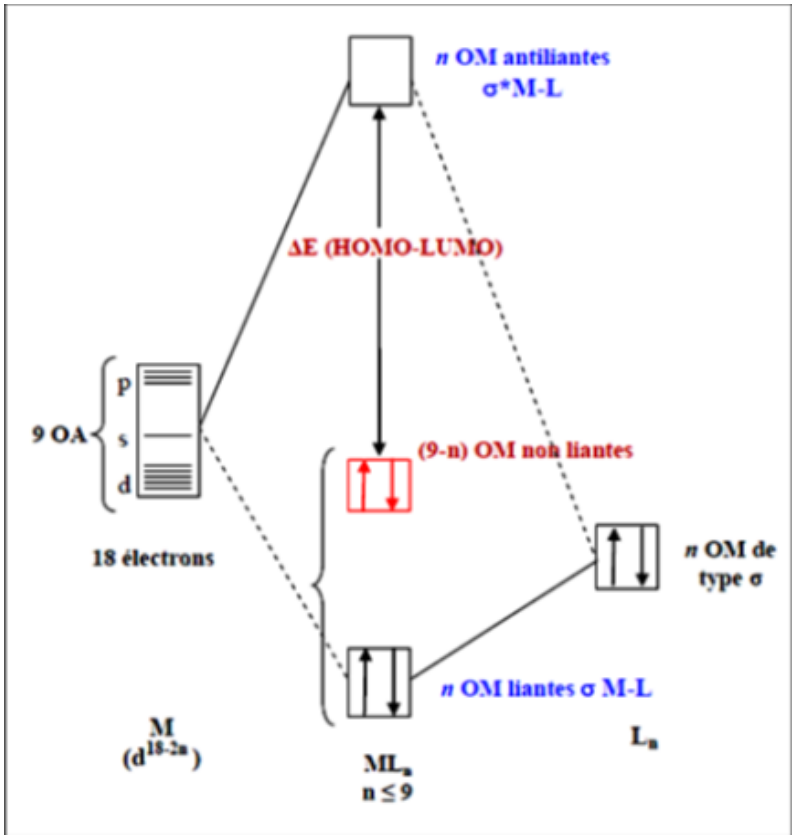


Figure I-3: Diagramme d'interaction général pour un complexe MLn à 18

Remarque : Δ est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus Δ est fort (plus grande est la déstabilisation) [7]

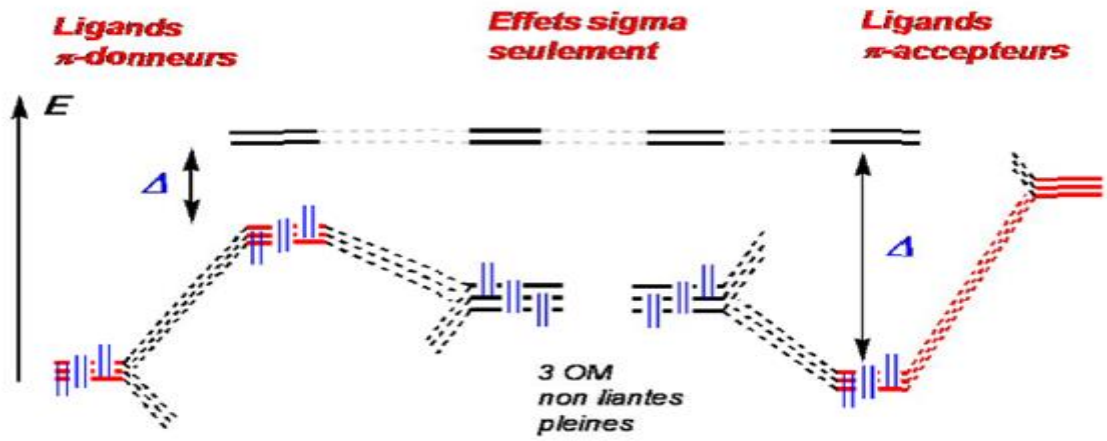


Figure I -4 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Références de la partie (A) :

[1] C. Pierre Amiot, These Doctorat la structure de spectroscopie infrarouge, Université Laval, Québec, 2015.

[2] A. Daul Claude, These Doctorat Application de la théorie des groupes à la Chimie, 2001.

[3] M. Djaafar Berzekh, These Doctorat, Etude des Modes de Vibration Internes dans le Benzene Trisubstitue, 2008.

[4] R. Milcent; F. Chau, EDP Sciences,8, 2003.

[5] T. Eicher; S. Hauptmann; A. Speicher, The Chemistry of Heterocycles: Structures, Réactions, Synthèses, and Applications 3rd, John Wiley & Sons, 2013.

[6] A.T. Balaban; D.C. Oniciu; A.R. Katritzky, Chemical reviews. 104 ,2777,2004 .

[7] F.G. Bordwell; G.E. Drucker; H.E. Fried, The Journal of Organic Chemistry, 46 1981.

Références de la partie (B) :

[1] N. V. Sidwick, the Electronic Theory of Valence, Cornell UniversityPress: Ithaca, 1927.

[2] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1985.

[3] Y.Jean, Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés, les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.

[4] D. Astruc, Chem. Rev. 88, 1189, 1988.

[5] Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin, 2004.

[6] Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) (2008- 2009).

[7] Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin, 2006.