

## Géométrie des ions et molécules :

- ASPECT STATIQUE
- RELATIONS AVEC LES PROPRIETES
- ASPECT DYNAMIQUE

par J. SALA-PALA,

Université de Bretagne Occidentale  
6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex.

---

La notion de géométrie en chimie a pris depuis une vingtaine d'années une importance telle qu'elle doit être aujourd'hui familière à tous les chimistes. Ainsi, elle intéresse le physico-chimiste puisqu'en dépendent, pour un groupement donné, l'allure du spectre infrarouge et celle du spectre de résonance magnétique nucléaire par exemple. Elle intéresse également l'expérimentateur puisque sa connaissance permet souvent de mieux comprendre, et quelquefois même de prévoir, la réactivité ou certaines propriétés particulières de l'entité considérée. De ce fait, elle ne saurait laisser indifférent l'enseignant à quelque niveau qu'il soit. Notre expérience, acquise après plusieurs années d'enseignement supérieur, nous montre que l'approche de la géométrie nécessite de la part de l'enseignant un effort soutenu car l'élève a tendance, instinctivement, à relier la géométrie au nombre de liaisons. Ainsi, il rapprochera  $\text{BF}_3$  et  $\text{ClF}_3$  de  $\text{NH}_3$ , dont la structure lui est familière, car ces trois molécules sont de stoechiométrie  $\text{ML}_3$ . Ceci est évidemment une erreur profonde : en effet, si  $\text{NH}_3$  a une structure pyramidale dérivant du tétraèdre,  $\text{BF}_3$  est plan avec des angles de liaison de  $120^\circ$ , alors que la structure de  $\text{ClF}_3$  est une structure plan en T avec des angles voisins de  $90^\circ$ . Le même problème se retrouve bien sûr pour toutes les stoechiométries. Ainsi, on ne peut déduire la géométrie de  $\text{SF}_4$  ou de  $\text{ICl}_4^-$  de celle de  $\text{CH}_4$  ni celle de  $\text{IF}_5$  connaissant celle de  $\text{PF}_5$ .

La géométrie n'est pas en effet imposée par le nombre de liaisons mais essentiellement par la structure électronique. A ce titre, nous verrons que nous pouvons rapprocher  $\text{BeF}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{OH}_2$  qui, possédant chacun huit électrons sur la couche de valence de l'atome central, ont une structure qui dérive du tétraèdre. Pour une raison similaire, nous comparerons  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_4$  et  $\text{ClF}_3$  dont la géométrie dérive de la bipyramide trigonale.

Dans cet exposé nous essaierons, dans un premier temps, de prévoir la géométrie d'une molécule ou d'un ion donné à l'aide de considérations simples. Nous discuterons ensuite des relations entre la géométrie et certaines propriétés. Enfin, nous nous inté-

resserons à l'aspect dynamique de la géométrie. On sait en effet que celle-ci ne se limite pas à un aspect statique car toute entité chimique est le siège de vibrations de faible amplitude dont certaines se caractérisent par des absorptions infrarouges. Il existe cependant des cas, le plus connu est sans doute celui de  $\text{NH}_3$ , où les mouvements intramoléculaires ont des répercussions profondes sur la géométrie. C'est à cette notion de dynamique moléculaire que sera consacrée la dernière partie de cet article.

Notons que dans tout ce qui suit, nous nous limitons essentiellement au cas où l'atome central n'est pas un ion métallique de transition. Nous nous contenterons d'exposer très brièvement, à la fin de ce travail, les problèmes posés par la présence d'électrons *d*.

## I. PREVISION DE LA GEOMETRIE.

La recherche d'une corrélation entre la structure électronique d'une part et la structure moléculaire ou géométrie d'autre part a été réalisée par diverses approches et notamment :

- la théorie de l'hybridation,
- la théorie des orbitales moléculaires,
- la théorie V.S.E.P.R. (Valence Shell Electron Pair Repulsion ou méthode de la répulsion des doublets électroniques de la couche de valence).

Ces méthodes, sans être en opposition, ont cependant peu de bases communes et chacune d'elles présente un certain nombre d'avantages (sans oublier quelques inconvénients) lorsqu'il s'agit d'*expliquer* la géométrie. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de *prévoir* la géométrie, ce qui est un problème différent, une de ces théories nous semble supérieure aux autres.

Cette méthode, que nous décrivons ici, est la méthode V.S.E.P.R. mise au point ces dernières années par Gillespie et Coll. [1, 2]. Elle présente le double avantage d'être simple (elle nous semble parfaitement accessible aux élèves du secondaire) et de conduire à des prévisions très correctes. Cette théorie, d'origine électrostatique, permet en général une prévision de la géométrie en deux temps :

- d'abord de façon grossière, à partir du nombre d'électrons (règle 1) ;
- ensuite de façon plus subtile, en différenciant les différents types d'électrons (règle 2).

Dans une molécule ou un ion donné, la disposition géométrique des liaisons autour d'un atome central n'est pas déterminée par le nombre de liaisons car interviennent également les paires libres portées par l'atome central.

On sait qu'une liaison covalente simple (dite de type  $\sigma$ ) correspond à la mise en commun de deux électrons, chacun des atomes liés apportant un électron.

Dans une molécule ou un ion ne contenant que des liaisons simples peuvent donc exister, au niveau de la couche de valence de l'atome central A, deux types de doublets : d'une part des doublets de liaison X et d'autre part des doublets libres E. Ces charges, toutes négatives, se repoussent et ont tendance à se répartir dans l'espace de telle sorte que leur répulsion soit minimale car ceci correspond à un maximum de stabilité.

Appelons  $n$  le nombre de doublets portés par la couche de valence de l'atome central dans l'entité considérée.  $n$  est en fait la somme des nombres de doublets de liaison et de paires libres. C'est donc de la valeur de  $n$  que dépend la géométrie ; la répartition spatiale adoptée par l'ensemble des  $n$  doublets est indiquée dans le tableau I et schématisée sur la fig. 1.

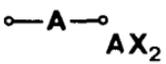
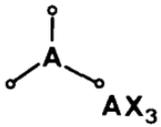
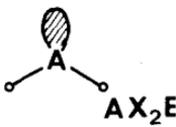
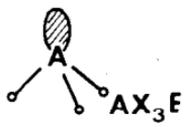
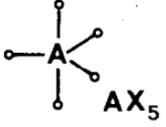
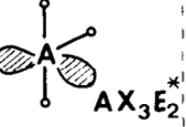
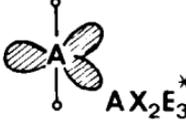
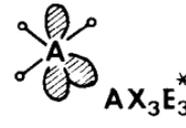
$n=2$				
$n=3$				
$n=4$				
$n=5$				
$n=6$				

Fig. 1. — Géométrie prévue pour les molécules  $AX_x E_e$ .

Les cas qui nécessitent l'utilisation de la règle 2a sont indiqués par un astérisque.

Seul le cas de molécules de type  $AX_3 E_3$  n'a pas été mis en évidence expérimentalement.

Tableau I

$n$	Répartition géométrique adoptée
2	linéaire
3	en triangle équilatéral
4	tétraédrique
5	en bipyramide trigonale
6	octaédrique
7	voir remarque ci-dessous
8	antiprismatique à base carrée

Répartition géométrique adoptée par  $n$  doublets (voir fig. 1). Le cas  $n = 7$  est plus complexe. Plusieurs géométries (en particulier l'octaèdre chapeauté, le prisme trigonal chapeauté et la bipyramide pentagonale) sont théoriquement envisageables car à aucune d'entre elles ne correspond un profond puits de potentiel. Notons que ces trois géométries ont été caractérisées expérimentalement.

Examinons maintenant le cas de molécules ou d'ions renfermant une ou plusieurs liaisons à caractère multiple, soit double (liaison  $A = O$  ou  $A = S$  par exemple), soit triple (liaison  $A \equiv N$ ). Les deux doublets (un de type  $\sigma$  et l'autre de type  $\pi$ ) qui constituent une double liaison (comme les trois doublets — un  $\sigma$  et deux  $\pi$  — d'une triple liaison) sont contraints de rester proches l'un de l'autre. De ce fait, et en première approximation, tout se passe comme si au doublet d'une liaison simple venait se substituer l'ensemble électronique ( $\sigma$  et  $\pi$ ) d'une liaison multiple ; la géométrie sera alors déterminée par le nombre  $n$  de doublets égal à la somme du nombre de doublets  $\sigma$  et du nombre de paires libres.

En définitive, il n'y a pas lieu de considérer séparément le cas de liaisons multiples de celui de liaisons simples. Tous deux se traitent de manière identique si l'on donne à  $n$  la définition générale suivante :  $n$  est égal à la somme du nombre de doublets  $\sigma$  et du nombre de paires libres portés par la couche de valence de l'atome central A dans l'entité considérée, ou mieux encore,  $n$  est la somme du nombre d'atomes liés à l'atome central A et du nombre de paires libres contenues dans la couche de valence de A.

L'ensemble de ces conclusions est résumé dans la règle énoncée ci-après.

**Règle 1.**

La géométrie d'une entité chimique donnée dépend du nombre  $n$  de doublets portés par la couche de valence de l'atome central A dans l'entité considérée. Ces doublets sont des doublets de liaison  $X$  ou des paires libres  $E$ . Dans tous les cas,  $n$  est égal au nombre d'atomes liés à l'atome central A augmenté du nombre de paires libres  $E$  portées par la couche de valence de cet atome. Ces  $n$  doublets se répartissent dans l'espace de telle sorte que leur répulsion soit minimale, c'est-à-dire en adoptant les figures décrites dans le tableau I.

Dans la pratique, le moyen le plus simple pour déterminer ce nombre  $n$  nous semble l'utilisation des diagrammes électroniques classiques (fig. 2), dont l'établissement nécessite la seule connaissance du nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome central, donnée qui s'obtient aisément à partir de la classification périodique. En définitive, la simplicité de la règle 1 (on notera avec intérêt que la dernière définition de  $n$  ne nécessite pas l'introduction des notions  $\sigma$  et  $\pi$ ) et de son application (voir des exemples ci-après) est telle que cette règle nous paraît être facilement utilisable par des élèves du secondaire pour prévoir la géométrie des entités chimiques les plus classiques.

Le cas de molécules ne contenant que des liaisons simples comme  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{ClF}_3$  et  $\text{XeF}_4$  (voir fig. 2) ne pose pas de problèmes particuliers. Il en est de même pour  $\text{BeF}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{I}_3^-$ ... pour lesquels il est, bien sûr, indispensable de tenir compte de la charge. Dans  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{XeO}_3$ , les atomes d'oxygène sont doublement liés à l'atome central, c'est-à-dire qu'à chaque liaison  $\text{A} = \text{O}$  correspond en fait deux doublets dont un seul intervient dans le calcul de  $n$ .

De façon analogue,  $\text{HCN}$  contient une liaison triple  $\text{C} \equiv \text{N}$  dont un seul des trois doublets est à prendre en compte.  $\text{COF}_2$  et  $\text{POCl}_3$  sont des exemples de molécules où coexistent des liaisons simples et des liaisons multiples. Enfin,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_2^-$  et  $\text{ClO}_3^-$  sont des anions oxygénés dans lesquels il est particulièrement commode, lorsque l'on veut évaluer  $n$ , de faire porter les  $x$  charges négatives par  $x$  atomes d'oxygène simplement liés. On sait que ceci est fictif et que, par suite de résonance, tous les atomes d'oxygène de chacun de ces anions sont équivalents.

On peut noter que l'établissement de tels diagrammes n'est pas absolument nécessaire et que le nombre  $n$  peut aussi être obtenu par un calcul simple.

Ainsi pour  $\text{NH}_3$  on ajoutera aux cinq électrons de l'atome d'azote les trois électrons provenant des trois atomes d'hydrogène, ce qui donne bien 8 électrons et  $n = 4$ . Pour  $\text{SO}_2$ , on fera intervenir deux électrons  $\sigma$  et deux électrons  $\pi$  pour les deux



atomes d'oxygène. Pour le soufre (6 électrons), on tiendra compte de deux électrons  $\pi$ , soit donc de quatre électrons  $\sigma$  seulement. Le nombre d'électrons  $\sigma$  de  $\text{SO}_2$  sera donc  $2 + 4 = 6$  soit  $n = 3$ . Pour  $\text{SO}_3^{2-}$ , on prendra en considération deux atomes d'oxygène simplement liés (soit deux électrons  $\sigma$ ) pour tenir compte de la charge, un atome d'oxygène doublement lié (un électron  $\sigma$  et un électron  $\pi$ ) et le soufre (un électron  $\pi$  soit cinq électrons  $\sigma$ ) d'où en tout  $2 + 1 + 5 = 8$  électrons  $\sigma$  et  $n = 4$ .

Dans le tableau II sont rassemblées les prévisions géométriques pour certains ions ou molécules, prévisions confirmées par l'expérience.

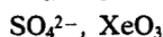
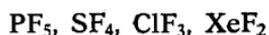
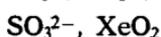
entité	type	répartition des doublets	groupe	entité	type	répartition des doublets	groupe
$\text{BeF}_2$	$\text{AX}_2$	linéaire	$\text{D}_{\infty h}$	$\text{SO}_3^{2-}$ *	$\text{AX}_3\text{E}$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$
$\text{BeF}_4^{2-}$	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{T}_d$	$\text{SOCl}_2$ *	$\text{AX}_3\text{E}$	tétraédr.	$\text{C}_s$
$\text{BF}_3$	$\text{AX}_3$	triang.	$\text{D}_{3h}$	$\text{SF}_4$	$\text{AX}_4\text{E}$	bipy-trig.	$\text{C}_{2v}$
$\text{CH}_4$	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{T}_d$	$\text{Me}_2\text{SO}^+$ *	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$
$\text{COF}_2$ *	$\text{AX}_3$	triang.	$\text{C}_{2v}$	$\text{SF}_5$	$\text{AX}_5\text{E}$	octaédr.	$\text{C}_{4v}$
$\text{CO}_2$ *	$\text{AX}_2$	linéaire	$\text{D}_{\infty h}$	$\text{SF}_6$	$\text{AX}_6$	octaédr.	$\text{O}_h$
$\text{HCN}$ *	$\text{AX}_2$	linéaire	$\text{C}_{\infty v}$	$\text{SO}_3$ *	$\text{AX}_3$	triang.	$\text{D}_{3h}$
$\text{CO}_3^{2-}$ *	$\text{AX}_3$	triang.	$\text{D}_{3h}$	$\text{SO}_4^{2-}$ *	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{T}_d$
$\text{NH}_3$	$\text{AX}_3\text{E}$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$	$\text{ClO}^-$ *	$\text{AX}_2\text{E}_3$	tétraédr.	$\text{C}_{\infty v}$
$\text{NH}_4^+$	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{T}_d$	$\text{ClO}_2$ *	$\text{AX}_2\text{E}_2$	tétraédr.	$\text{C}_{2v}$
$\text{NO}_3^-$ *	$\text{AX}_3$	triang.	$\text{D}_{3h}$	$\text{ClO}_3$ *	$\text{AX}_3\text{E}$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$
$\text{NO}_2$ *	$\text{AX}_2$	linéaire	$\text{D}_{\infty h}$	$\text{ClO}_4$ *	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{T}_d$
$\text{NO}_2^-$	$\text{AX}_2\text{E}_2$	tétraédr.	$\text{C}_{2v}$	$\text{ClF}_3$	$\text{AX}_2\text{E}_2$	bipy-trig.	$\text{C}_{2v}$
$\text{POCl}_3$ *	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$	$\text{IF}_5$	$\text{AX}_5\text{E}$	octaédr.	$\text{C}_{4v}$
$\text{PF}_5$	$\text{AX}_5$	bipy-trig.	$\text{D}_{3h}$	$\text{IF}_7$	$\text{AX}_7$	bipy-pent.	$\text{D}_{5h}$
$\text{PF}_6^-$	$\text{AX}_6$	octaédr.	$\text{O}_h$	$\text{I}_3^-$	$\text{AX}_2\text{E}_3$	bipy-trig.	$\text{D}_{\infty h}$
$\text{OH}_2$	$\text{AX}_2\text{E}_2$	tétraédr.	$\text{C}_{2v}$	$\text{XeF}_2$	$\text{AX}_2\text{E}_3$	bipy-trig.	$\text{D}_{\infty h}$
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{AX}_3\text{E}$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$	$\text{XeF}_4$	$\text{AX}_4\text{E}_2$	octaédr.	$\text{D}_{4h}$
$\text{SO}_2$ *	$\text{AX}_2\text{E}$	triang.	$\text{C}_{2v}$	$\text{XeOF}_4$ *	$\text{AX}_5\text{E}$	octaédr.	$\text{C}_{4v}$
				$\text{XeO}_3$ *	$\text{AX}_3\text{E}$	tétraédr.	$\text{C}_{3v}$
				$\text{XeO}_4$ *	$\text{AX}_4$	tétraédr.	$\text{T}_d$

Tableau II

Etude de la géométrie de divers ions et molécules (voir aussi fig. 1 et 2). A représente l'atome central, X un doublet de liaison et E une paire libre. Les cas où existent des liaisons multiples sont notés par \*. On notera avec intérêt que la configuration électronique en octet n'est qu'un cas parmi d'autres.

L'examen de ce tableau corrobore trois faits importants :

1. la géométrie n'est pas régie par le nombre de ligands entourant l'atome central (comparer par exemple  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{ClF}_3$ ;  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$ );
2. les molécules ou ions isoélectroniques ont des géométries identiques (voir par exemple  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_3$ , ou  $\text{SO}_3^{2-}$  et  $\text{ClO}_3^-$  ou  $\text{SF}_4$  et  $\text{IF}_4^+$ );
3. la non-différenciation doublet libre - doublet de liaison permet d'effectuer, à partir du critère géométrique, des rapprochements comme ceux indiqués ci-après (dans une série donnée, le nombre total de doublets  $n$  est constant, d'où la similitude dans leur répartition spatiale) :



Notons cependant que ces rapprochements ne portent pas sur les groupes de symétrie des entités d'une série donnée car, seules, les liaisons sont alors à prendre en compte. Ainsi, si dans  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{OH}_2$  les quatre doublets adoptent une répartition tétraédrique, seul  $\text{CH}_4$  appartient au groupe  $T_d$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{OH}_2$  étant respectivement de symétrie  $C_{3v}$  et  $C_{2v}$  (voir appendice).

Si la seule application de la règle 1 permet de prévoir les caractéristiques essentielles de la géométrie dans la majorité des cas (notamment lorsqu'il n'y a pas de paire libre comme pour  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ..., ou lorsqu'une seule possibilité existe comme pour  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{IF}_5$ ), des ambiguïtés demeurent pour certaines entités.

Ainsi pour  $\text{ClF}_3$  qui possède cinq doublets, mais seulement trois doublets de liaison, on ne peut choisir entre les formes 3 a, 3 b et 3 c (fig. 3).

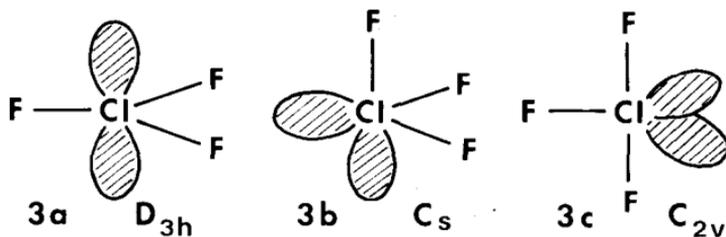


Fig. 3. — Diverses géométries envisageables pour  $\text{ClF}_3$  après application de la règle 1.

Ce genre de difficultés se rencontre en fait chaque fois que l'on doit répartir cinq doublets de types différents ( $\text{SF}_4$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{IF}_4^+$ ,  $\text{XeF}_2$ ...) et également dans d'autres cas comme celui de  $\text{XeF}_4$  par exemple (les deux doublets libres peuvent occuper des positions « cis » ou « trans » de l'octaèdre). D'autre part, des imprécisions demeurent car la règle 1 ne permet pas de répondre à des questions comme les suivantes :

- les longueurs de liaison dans  $\text{PF}_5$  seront-elles toutes identiques (voir fig. 4) ?
- les molécules  $\text{PF}_4\text{X}$  adopteront-elles la géométrie 5 a ou 5 b (voir fig. 5) ?
- comment évolueront les angles de liaison lorsque l'on passera de  $\text{CH}_4$  à  $\text{NH}_3$  puis à  $\text{OH}_2$ , c'est-à-dire lorsque l'on substituera un puis deux doublets de liaison par un puis deux doublets libres ?

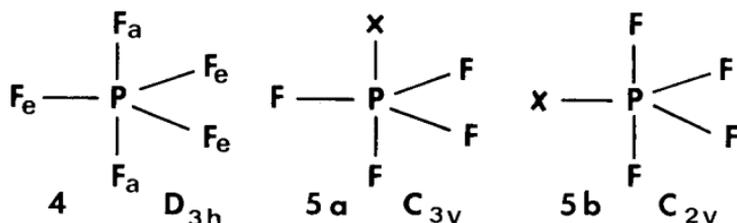


Fig. 4. — Géométrie de  $\text{PF}_5$ .

Fig. 5. — Géométries envisageables pour les molécules de type  $\text{PF}_4\text{X}$  après application de la règle 1.

Ces problèmes ne pourront être résolus que par des considérations plus fines que celles appliquées dans la règle 1, considérations rassemblées ci-après dans la règle 2.

## Règle 2.

2 a La règle 2 a tient compte de la non-équivalence des différents types de doublets. Elle s'énonce comme suit :

- un doublet libre appartient au seul atome central tandis qu'un doublet de liaison est partagé entre l'atome central et le coordinaat. En conséquence, un doublet libre prend plus de place à la surface de l'atome central qu'un doublet de liaison. En terme de répulsion, la répulsion doublet libre - doublet libre est, tout chose égale par ailleurs, supérieure à la répulsion doublet libre - doublet de liaison. L'ensemble électronique ( $\sigma + \pi$ ) d'une double liaison a un comportement intermédiaire entre celui d'un doublet libre et celui d'un doublet de liaison.

2 b La règle 2 b s'applique aux cas où il existe plusieurs types de coordinaats différents. Son énoncé est le suivant :

— plus le coordinaat Y fixé sur l'atome central A est électro-négatif et plus la taille du doublet de liaison sur A est petite (car ce doublet se trouve rapproché de Y) et, toute chose égale par ailleurs, la répulsion due à ce doublet diminue.

Il faut noter dans l'énoncé de 2a et 2b l'importance des termes « toute chose égale par ailleurs ». En effet, la répulsion entre deux doublets dépend bien évidemment de leurs positions géométriques respectives et sera d'autant plus grande que ces doublets seront proches l'un de l'autre. Habituellement, on évalue la répulsion en tenant compte de l'angle  $\alpha$  que font ces deux doublets au niveau de l'atome central et on néglige celle provenant de doublets tels que  $\alpha > 90^\circ$  devant celle des doublets tels que  $\alpha \leq 90^\circ$  (voir des exemples simples d'application ci-après : cas de  $\text{PF}_5$  et  $\text{ClF}_3$ ).

Reprenons maintenant les résultats obtenus à partir de la règle 1 et essayons de les affiner.

- Si l'on revient de nouveau à la filiation  $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{OH}_2$ , on s'attend d'après 2a à une diminution des angles de liaison. Ceci est en accord avec l'expérience :  $\text{HCH} = 109^\circ 28'$   $\text{HNH} = 106^\circ 45'$   $\text{HOH} = 104^\circ 27'$ .
- Cherchons la variation de l'angle HAH lorsque l'on passe de  $\text{NH}_3$  à  $\text{PH}_3$  puis  $\text{AsH}_3$ . La configuration électronique de ces trois molécules est identique (trois doublets de liaison et un doublet libre), seul l'atome central varie et on utilisera alors une règle analogue à 2b. L'atome d'arsenic, moins électro-négatif que l'atome d'azote, partage plus les doublets de liaison. Ceux-ci prennent donc moins de place, au niveau de l'atome central, dans  $\text{AsH}_3$  que dans  $\text{NH}_3$  et on prévoira donc une variation dans le sens  $\text{HAsH} < \text{HPH} < \text{HNH}$ . Les déterminations expérimentales donnent  $\text{HPH} = 93^\circ 50'$  et  $\text{HAsH} = 91^\circ 35''$ .
- Du fait de l'existence de cinq doublets de liaison (voir tableau II),  $\text{PF}_5$  a une structure en bipyramide trigonale. Les cinq atomes liés au phosphore, bien que de même nature chimique, ne sont pas tous équivalents géométriquement (voir fig. 4). Chaque doublet axial (correspondant à  $F_a$ ) subit des répulsions de la part :
  - des trois doublets équatoriaux situés à  $90^\circ$  de lui ;
  - de l'autre doublet axial situé à  $180^\circ$
 alors que la répulsion qui s'exerce sur un doublet équatorial (correspondant à  $F_e$ ) provient :
  - des deux doublets axiaux situés à  $90^\circ$  ;
  - des deux autres doublets équatoriaux situés à  $120^\circ$ .

Si l'on ne tient compte que des répulsions provenant de doublets tels que  $\alpha \leq 90^\circ$  (voir précédemment), on voit qu'un doublet axial est plus repoussé qu'un doublet équatorial. En conséquence, on prévoit donc une liaison  $P-F_a$  plus longue qu'une liaison  $P-F_e$ .

L'étude de  $PF_3$  par diffraction électronique [3] donne :

$$P-F_a = 1,577 \text{ \AA} \quad P-F_e = 1,534 \text{ \AA}.$$

- Evaluons de façon détaillée la répulsion totale qui s'exercerait dans chacune des trois formes envisageables pour  $ClF_3$  (voir fig. 3). Les résultats sont présentés ci-après avec une notation abrégée (« libre-liaison » par exemple représente la répulsion entre un doublet libre et un doublet de liaison).

*forme 3 a :*

libre-libre	(1 à $180^\circ$ )
libre-liaison	6 à $90^\circ$
liaison-liaison	(3 à $120^\circ$ )

*forme 3 b :*

libre-libre	1 à $90^\circ$
libre-liaison	3 à $90^\circ$ ; (2 à $120^\circ$ ; 1 à $180^\circ$ )
liaison-liaison	2 à $90^\circ$ ; (1 à $120^\circ$ )

*forme 3 c :*

libre-libre	(1 à $120^\circ$ )
libre-liaison	4 à $90^\circ$ ; (2 à $120^\circ$ )
liaison-liaison	2 à $90^\circ$ ; (1 à $180^\circ$ ).

Si l'on tient compte des valeurs respectives des diverses répulsions (voir règle 2a) provenant des seuls doublets tels que  $\alpha \leq 90^\circ$  (c'est-à-dire en ne faisant pas intervenir les valeurs situées entre parenthèses ci-dessus), on voit que la forme la plus stable est celle de la fig. 3c. On prévoira donc pour  $ClF_3$  une structure en T avec deux angles de liaison de  $90^\circ$  ; la valeur expérimentale est de  $87^\circ 30'$ .

- Une évaluation aussi détaillée que celle faite précédemment n'est en fait pas nécessaire chaque fois que l'on a à répartir cinq doublets de natures différentes. En effet, le doublet libre donnant une répulsion supérieure à celle du doublet de liaison, la stabilité maximale sera atteinte lorsque le doublet libre se placera en position équatoriale car il subit alors une répulsion (2 à  $90^\circ$  et 2 à  $120^\circ$ ) inférieure à celle qu'il subirait en position axiale (3 à  $90^\circ$  et 1 à  $180^\circ$ ).

Ainsi pour  $SF_4$ , on retiendra la forme ayant la paire libre en équatoriale (fig. 6), forme confirmée par l'expérience. Le pro-

blème est de même nature pour l'ion  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$  mais nous avons ici à répartir 1 doublet libre, 2 ensembles électroniques correspondant à des liaisons  $\sigma + \pi$  et 2 doublets  $\sigma$ . Compte tenu de la règle 2a et à partir de considérations analogues à celles faites précédemment, on placera d'abord la paire libre en position équatoriale, puis les 2 atomes d'oxygène (liaisons à caractère multiple) en positions équatoriales, les 2 atomes de fluor venant donc occuper les positions axiales de telle sorte que la géométrie retenue pour cet ion sera celle de la fig. 7. Pour la molécule  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ , isoélectronique de l'ion précédent (Xe et I<sup>-</sup> ont 8 électrons), on prévoirait bien sûr la même géométrie.

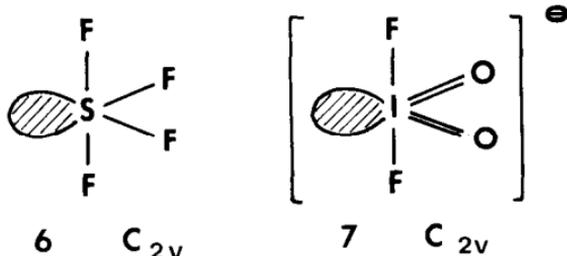


Fig. 6. — Géométrie de  $\text{SF}_4$ .      Fig. 7. — Géométrie de l'ion  $\{\text{IO}_2\text{F}_2\}^-$ .

- Le passage de  $\text{PF}_5$  à  $\text{PF}_4\text{X}$  se résoud de la même façon. Si X est moins électronégatif que F, le doublet de liaison P-X prend plus de place à la surface du phosphore et donne donc une répulsion plus grande que le doublet P-F. Pour les mêmes raisons que précédemment, X aura tendance à se placer en position équatoriale conférant ainsi à la molécule  $\text{PF}_4\text{X}$  la géométrie représentée fig. 5 b.

On conçoit facilement que cette géométrie sera d'autant plus privilégiée par rapport à la fig. 5 a que la différence d'électronégativité entre X et F est nette. Ceci est entièrement confirmé par l'expérience (voir au paragraphe III b « dynamique moléculaire » car c'est en fait la rigidité qui est la plus affectée par les variations d'électronégativité).

Afin de rechercher l'influence d'une telle substitution sur les longueurs de liaisons P-F, considérons les 2 molécules  $\text{PF}_4(\text{CH}_3)$  et  $\text{PF}_3(\text{CH}_3)_2$  qui, comme prévu par la théorie, dérivent schématiquement de  $\text{PF}_5$  par remplacement de un et deux atomes de fluors équatoriaux par un et deux groupes  $\text{CH}_3$ . Le doublet de la liaison P-X (ici P- $\text{CH}_3$ ), plus proche du phosphore que celui de la liaison P-F d'origine, repoussera plus fortement les autres doublets de la molécule. On s'attend à ce que cette variation de répulsion soit plus sensible au niveau des doublets axiaux

situés à  $90^\circ$  qu'au niveau des doublets équatoriaux situés à  $120^\circ$  et conduite à une élongation plus grande des liaisons P-F axiales que des liaisons P-F équatoriales. Cette prévision est confirmée par l'expérience [2, 3], comme le montrent les valeurs suivantes :

Molécule	P-F axiale (Å)	P-F équatoriale (Å)
PF <sub>5</sub>	1,577	1,534
PF <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )	1,612	1,543
PF <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,643	1,563

- Des considérations analogues réalisées sur XeF<sub>4</sub> montrent que les deux doublets libres occupent des positions « trans » de l'octaèdre, de telle sorte que ce composé existe avec une géométrie « plan-carré » de symétrie D<sub>4h</sub>.
- En définitive, les géométries retenues pour les diverses molécules de type AX<sub>x</sub>E<sub>e</sub> avec  $x + e \leq 6$ , après application des règles 1 et 2 de la théorie V.S.E.P.R., sont celles schématisées fig. 1. Les déterminations expérimentales montrent que ces prévisions sont correctes dans pratiquement tous les cas.

#### Remarques.

1. L'évaluation de  $n$  apparaîtra simpliste aux yeux de certains. On sait en effet que lorsqu'il existe des liaisons multiples, l'ordre est rarement rigoureusement égal à deux ou à trois. D'autre part, à certains ligands considérés comme liés par liaison  $\sigma$ , peuvent correspondre en fait des liaisons ayant un certain caractère de multiplicité ; c'est par exemple le cas du fluor qui intervient souvent par ses orbitales  $p_\pi$ .

Néanmoins, cette caricature de la réalité demeure suffisante pour la détermination de la géométrie.

2. Nous n'aborderons pas ici le cas, assez peu fréquemment rencontré, d'entités chimiques à nombre impair d'électrons comme NO<sub>2</sub> et ClO<sub>2</sub>. Il se traite en assimilant, en première approximation, l'électron célibataire à un doublet puis en affinant le résultat ainsi obtenu à l'aide d'une règle parallèle à la règle 2 a.

3. La géométrie prévue par la théorie V.S.E.P.R. se trouve en général vérifiée par l'expérience, surtout lorsque l'on se trouve à l'état vapeur. A l'état liquide, et surtout à l'état solide, des contraintes provenant des autres molécules peuvent affecter la géométrie d'une molécule donnée de telle sorte que la prévision V.S.E.P.R. n'est plus vérifiée. Ainsi en ce qui concerne SO<sub>3</sub>, on trouve, à l'état gazeux, une molécule plane de symétrie D<sub>3h</sub> conformément à la prévision V.S.E.P.R. (type AX<sub>3</sub>). Par contre, à l'état solide, plusieurs variétés existent. Une d'entre elles (fig. 8)

est trimérique ; son squelette est analogue à celui de la forme chaise du cyclohexane, chaque atome de soufre ayant un entourage tétraédrique (type  $AX_3E$ ). On peut remarquer que les atomes d'oxygène en pont ont également un entourage tétraédrique de type  $AX_2E_2$ . De la même façon, pour  $PCl_5$  et  $PBr_5$ , la structure attendue (fig. 9 a) en bipyramide pentagonale se rencontre à l'état vapeur, mais à l'état solide,  $PCl_5$  existe sous la forme  $\{ PCl_4 \} + \{ PCl_6 \}^-$  (fig. 9 b) alors que  $PBr_5$  admet la structure ionique  $\{ PBr_4 \} + Br^-$ . Notons cependant que les cations  $PCl_4^+$ ,  $PBr_4^+$  et l'anion  $PCl_6^-$  appartiennent alors respectivement aux groupes  $T_d$  et  $O_h$ , en accord avec ce que prévoit la théorie V.S.E.P.R. pour chacun d'eux.

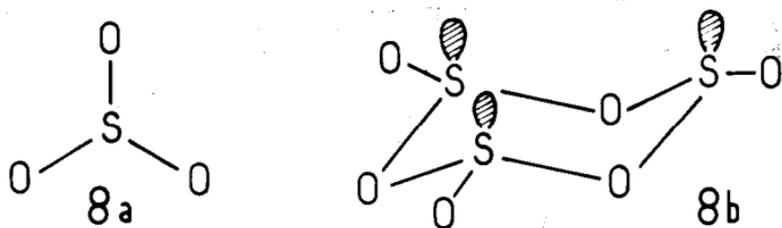


Fig. 8. — Géométrie de  $SO_3$ .

- 8 a) à l'état gazeux : molécule plane de type  $AX_3$  en accord avec la prévision V.S.E.P.R.,  
 8 b) à l'état solide sous forme trimérisée : entourage du soufre de type  $AX_3E$ .

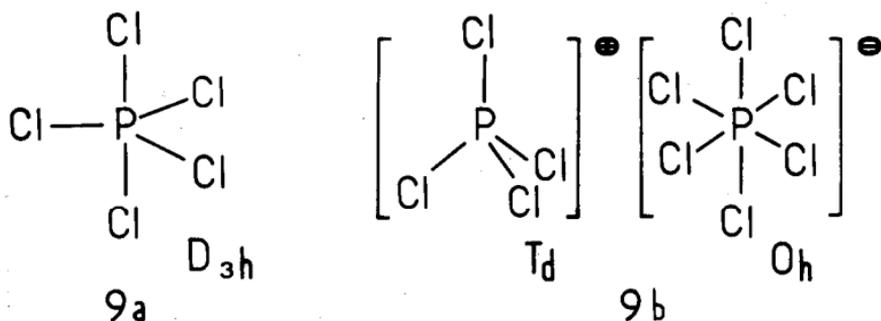


Fig. 9. — Géométrie de  $PCl_5$ .

- 9 a) à l'état gazeux,  
 9 b) à l'état solide sous forme  $\{ PCl_4 \} + \{ PCl_6 \}^-$ .

#### Complément.

Il nous semble judicieux, pour terminer ce paragraphe sur l'aspect statique de la géométrie, de rappeler ici deux géomé-

tries très particulières (la couronne et la cage tétranique) rencontrées dans des composés classiques de la chimie minérale et souvent relativement mal décrites.

Dans le cyclo-octasoufre qui existe sous la forme d'une couronne (fig. 10 a) chaque atome de soufre est entouré pseudo-tétraédriquement par deux doublets de liaison et deux doublets libres (entourage de type  $AX_2E_2$ ). En présence de  $SbF_5$  ou  $AsF_5$ , l'entité  $S_8$  subit une oxydation en  $(S_8)^{2+}$  et des sels comme  $(S_8)(Sb_2F_{11})_2$  et  $(S_8)(AsF_6)_2$  peuvent être précipités. La géométrie du cation  $S_8^{2+}$  déterminée par diffraction X (fig. 10 b) présente, par rapport à celle de  $S_8$  deux différences essentielles (4).

D'une part, la couronne possède une forme différente due à la position différente de  $S_5$  par rapport au reste du squelette. D'autre part, la charge  $2+$  semble résulter du départ de deux électrons initialement situés l'un sur  $S_3$ , l'autre sur  $S_7$ , de telle sorte qu'il reste sur chacun de ces deux atomes (outre un doublet libre et deux doublets de liaison) un électron célibataire. L'interaction entre ces deux électrons conduit à l'existence d'une liaison  $S_3-S_7$  permettant ainsi de considérer  $S_8^{2+}$  comme la juxtaposition de deux cycles à 5 sommets accolés par un côté. La distance  $S_3-S_7$  est évidemment plus longue (2,83 Å) que les autres liaisons S-S de la couronne (2,04 Å) mais elle est nettement inférieure au double du rayon de Van der Walls de l'atome de soufre.

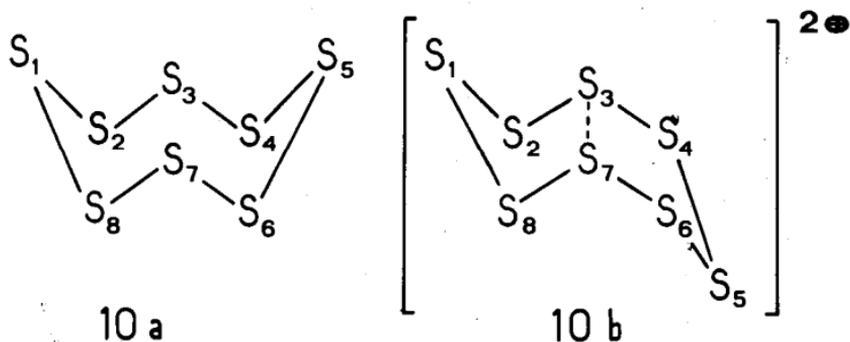


Fig. 10. — Géométrie du soufre et d'un de ses cations.

10 a) molécule de cyclo-octasoufre  $S_8$ ,

10 b) cation  $S_8^{2+}$ .

Les oxydes de phosphore (III) et (V) sont souvent encore écrits  $P_2O_3$  et  $P_2O_5$ . Possédant une structure en cage tétranique, les variétés cristallisées correspondent en fait aux stoechiométries  $P_4O_6$  et  $P_4O_{10}$ .

La cage tétranique régulière la plus simple, de formule générale  $A_4B_6$  est géométriquement définie comme suit (fig. 11 a). Les quatre atomes A forment un tétraèdre (fig. 11 b) tandis que les six atomes B occupent les sommets d'un octaèdre (fig. 11 c). Ce dernier est orienté de telle sorte que ses axes de symétrie d'ordre trois sont confondus avec ceux du tétraèdre, et en définitive, l'ensemble  $A_4B_6$  est lui-même de symétrie  $T_d$ . Notons que cette cage peut aussi être décrite comme un assemblage de quatre cycles chaises de formule  $A_3B_3$ , chacun d'eux possédant en commun, avec l'un quelconque des trois autres, une liaison A-B et une liaison B-A voisines. Si nous considérons cette cage sous un aspect plus chimique, nous constatons que les atomes A sont en général des atomes (comme azote, phosphore et arsenic) ayant un entourage de type  $AX_3E$ . La présence d'un doublet libre sur chacun des atomes A confère à la cage  $A_4B_6$  un caractère de base de Lewis et par liaison avec des acides de Lewis comme les atomes d'oxygène et de soufre on obtient une cage tétranique de formule  $A_4B_6C_4$  où l'entourage de A est de type  $AX_4$  (fig. 11 e). Les exemples les plus classiques de ces types de structure sont :  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$ ,  $As_4O_6$ ,  $P_4S_{10}$ ,  $P_4O_6S_4$ ,  $N_4(CH_2)_6$  mais on le rencontre aussi dans des molécules comme  $(PCl_2)_4O_4S_2$ ,  $(CH)_4(CH_2)_3(O)_3$  et aussi  $P_4O_8$  et  $P_4O_9$  (dans ces deux derniers cas, les acides de Lewis occupent seulement 2 et 3 des 4 sites disponibles).

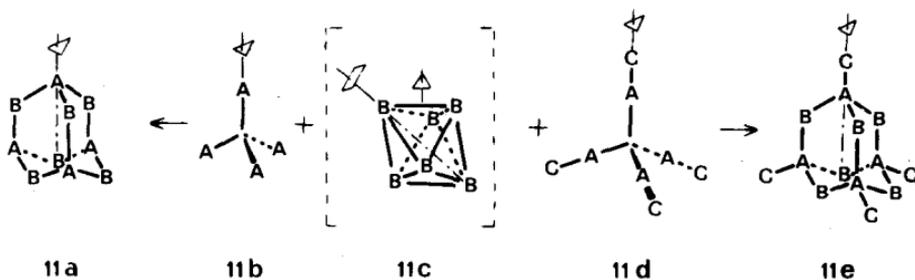


Fig. 11

Formation d'une molécule tétranique  $A_4B_6$  (11 a) par superposition d'un tétraèdre  $A_4$  (11 b) et d'un octaèdre  $B_6$  (11 c),

Formation d'une molécule tétranique  $A_4B_6C_4$  (11 e) par superposition d'un tétraèdre  $A_4C_4$  (11 d) et d'un octaèdre  $B_6$  (11 c).

## II. RELATION ENTRE LA GEOMETRIE ET CERTAINES PROPRIETES.

Parmi les propriétés directement reliées à la géométrie, seront décrites ici essentiellement :

- les propriétés spectroscopiques (infrarouge-Raman-R.M.N.),
- l'activité optique.

II. a) Au niveau des *caractéristiques infrarouges et Raman*, la géométrie se reflète de façon nette [5, 6]. Nous illustrerons ceci à l'aide de deux exemples se référant aux stoechiométries  $AX_2$  et  $AX_3$  avec des ligands de même nature.

Pour la stoechiométrie  $AX_2$ , deux possibilités sont à envisager. A la première (molécule linéaire, ex.  $CO_2$ ) correspond  $(3 \times 3) - 5 = 4$  modes normaux de vibration pour lesquels le calcul classique à l'aide de la théorie des groupes et de la table de caractères [5, 6] attribue les types suivants :

$$1 \Sigma_g^+ + 1 \Sigma_u^+ + 1 \pi_u.$$

La molécule étant centrosymétrique, on sait que les modes de type « u » seront actifs en infrarouge et ceux de type « g » en Raman, de telle sorte que l'on trouvera 2 absorptions ( $\Sigma_u^+$  et  $\pi_u$ ) sur le spectre infrarouge et 1 pic ( $\Sigma_g^+$ ) sur le spectre Raman. Pour la seconde (molécule angulaire, ex.  $OH_2$ ) on attend  $(3 \times 3) - 6 = 3$  modes normaux de vibration. A ces modes ( $2 A_1 + B_2$ ) correspondent des vibrations fondamentales actives à la fois en infrarouge et en Raman et on pointera donc 3 absorptions sur chacun de ces spectres.

Rappelons, au sujet de ces spectroscopies, quatre points importants et nécessaires à la compréhension du paragraphe précédent :

- une molécule à  $n$  atomes admet  $3n - 6$  modes normaux, sauf si elle est linéaire [ $(3n - 5)$  modes normaux] ;
- A, B,  $\Sigma$  représentent des modes normaux simples, E et  $\pi$  des modes doublement dégénérés ;
- si l'on se réfère à l'aspect mécanique quantique du problème, une vibration est active en infrarouge si elle conduit à une variation du moment dipolaire de la molécule et active en Raman si elle provoque une variation de la polarisabilité de la molécule ;
- les nombres de bandes indiqués pour chaque cas correspondent aux seules vibrations fondamentales et ne tiennent pas compte de la possibilité de voir apparaître sur le spectre des harmoniques et des bandes de combinaison (en général assez facilement repérables).

En ce qui concerne la stoechiométrie  $AX_3$ , trois géométries (celles de  $BF_3$ , de  $NH_3$  et de  $ClF_3$ , respectivement de symétrie  $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$  et  $C_{2v}$ ) sont à considérer. L'application de la théorie des groupes conduit aux modes normaux suivants :

$$\text{Géométrie } D_{3h} \quad \Gamma = A'_1 + A''_2 + 2 E'$$

$$\text{Géométrie } C_{3v} \quad \Gamma = 2 A_1 + 2 E$$

$$\text{Géométrie } C_{2v} \quad \Gamma = 3 A_1 + 2 B_1 + B_2.$$

Concrètement, ceci se traduira par l'apparition, en infrarouge et en Raman, de bandes plus ou moins nombreuses selon la géométrie. Ainsi, en symétrie  $D_{3h}$ , on observera en infrarouge trois bandes ( $A''_2$  et  $2 E'$ ) et en Raman trois bandes également ( $A'_1$  et  $2 E'$ ) dont 2 ( $2 E'$ ) auront leur correspondant en infrarouge. En symétrie  $C_{3v}$  et  $C_{2v}$ , tous les modes sont actifs en infrarouge et en Raman. On observera alors respectivement quatre bandes ( $C_{3v}$ ) et six bandes ( $C_{2v}$ ) sur chacun des spectres, chaque bande infrarouge ayant un homologue à la même fréquence en Raman.

II. *b*) La géométrie se manifeste également au niveau des *caractéristiques R.M.N.* puisque la résonance magnétique nucléaire permet de différencier les noyaux non équivalents (voir paragraphe III. *a*). Imaginons diverses molécules fluorées et montrons que l'allure du spectre R.M.N. du fluor  $^{19}\text{F}$  (moment de spin  $I = 1/2$ ) dépend essentiellement de la géométrie.

Ainsi, à une entité  $\text{AF}_4$  de géométrie tétraédrique ou plan carrée correspond un seul pic en R.M.N. ( $^{19}\text{F}$ ) puisque les 4 atomes de fluor sont équivalents. Il n'en est plus de même pour une entité  $\text{AF}_4$  ayant la géométrie de  $\text{SF}_4$  (voir fig. 6), puisque l'on trouve d'une part deux fluors axiaux équivalents et d'autre part deux fluors équatoriaux. Deux signaux de même intensité apparaîtront donc sur le spectre et s'il existe des couplages entre les fluors, ces deux signaux seront des triplets.

Rappelons en effet que le couplage avec  $n$  noyaux équivalents de spin  $I$  se traduit par un signal ayant  $x = 2nI + 1$  composantes, ce qui, pour  $I = 1/2$  (cas de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) se réduit à  $x = n + 1$ . Ainsi le couplage avec un, deux, trois ou quatre noyaux équivalents de spin  $1/2$  se manifestera sur le spectre par l'apparition d'un doublet, d'un triplet, d'un quadruplet ou d'un quintuplet.

Pour une molécule de type  $\text{PF}_4\text{X}$ , nous avons vu que deux géométries étaient envisageables (voir fig. 5 *a* et 5 *b*). Dans la forme 5 *b*, existent deux fluors axiaux équivalents et deux fluors équatoriaux équivalents, de telle sorte que sont attendus deux signaux de même intensité comme précédemment (chacun de ces deux signaux sera en fait un doublet de triplets car au couplage fluor-fluor vient s'ajouter ici un couplage phosphore-fluor par suite du moment de spin  $I = 1/2$  du phosphore  $^{31}\text{P}$ ).

Dans la forme 5 *a*, on trouve par contre d'une part trois fluors équatoriaux  $\text{Fe}$  équivalents, d'autre part un fluor axial  $\text{Fa}$  de telle sorte que l'on verra sur le spectre un doublet de doublets d'intensité 3 correspondant à  $\text{Fe}$  et un doublet de quadruplets d'intensité 1 correspondant à  $\text{Fa}$ . La R.M.N. ( $^{19}\text{F}$ ) devrait donc indiquer, de façon très claire, si la première substitution sur  $\text{PF}_5$  s'effectue en position axiale ou équatoriale. Nous verrons qu'en fait le problème n'est pas si simple par suite d'un phénomène de dynamique moléculaire (voir paragraphe III. *b*).

II. c) Une autre propriété directement liée à la géométrie est l'*activité optique* c'est-à-dire le pouvoir de faire tourner le plan de rotation de la lumière polarisée [7]. En chimie organique, où ce problème se rencontre habituellement (bien que l'on connaisse aussi de très nombreux composés métalliques optiquement actifs), on cherche si le composé est superposable à son image dans un miroir, auquel cas le composé n'est pas chiral. Ce processus empirique est évidemment correct mais peut se placer dans un cadre plus théorique qui est le suivant : « Pour qu'une entité soit optiquement active, il faut et il suffit que, du point de vue géométrique, elle ne possède pas d'axe impropre de rotation, c'est-à-dire qu'en fait son groupe de symétrie soit  $C_n$  ou  $D_n$  » (voir appendice).

Les groupes  $C_n$  et  $D_n$  contenant seulement des opérations de rotation directe, la découverte d'un centre de symétrie  $i$  ou d'un plan de symétrie  $\sigma$  suffit à ôter toute possibilité d'activité optique. Néanmoins, une molécule n'ayant ni centre ni plan de symétrie peut encore être superposable à son image si elle possède un axe impropre  $S_n$  (voir appendice).

La fig. 12 illustre, à l'aide de quelques exemples, la relation entre la symétrie et l'activité optique. Malgré la présence d'éléments de symétrie et notamment un axe  $C_3$ , les molécules ou ions de formule  $\{M(AA)_3\}$  (fig. 12 c) où AA représente un groupe bidenté symétrique ne sont pas superposables à leur image dans un miroir (car le groupe est  $D_3$ ) et peuvent donc théoriquement être dédoublés en inverses optiques. Pratiquement, de nombreux composés de ce type ont été résolus. C'est le cas par exemple de cations comme  $\{Co(en)_3\}^{3+}$  et  $\{Fe(phen)_3\}^{2+}$  (*en* et *phen* représentent l'éthylène diamine  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  et l'orthophénanthroline  $C_{12}H_8N_2$ , coordinats bidentés symétriques à atomes d'azote donneurs) et d'anions comme  $\{Al(C_2O_4)_3\}^{3-}$ .

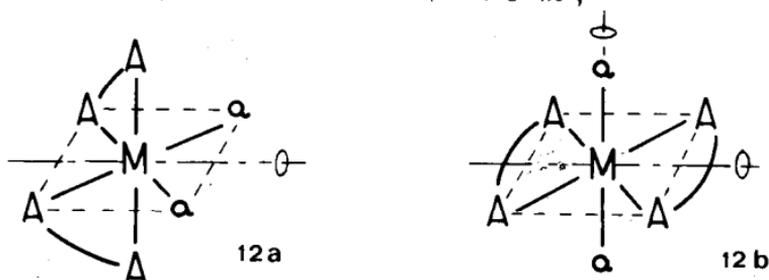
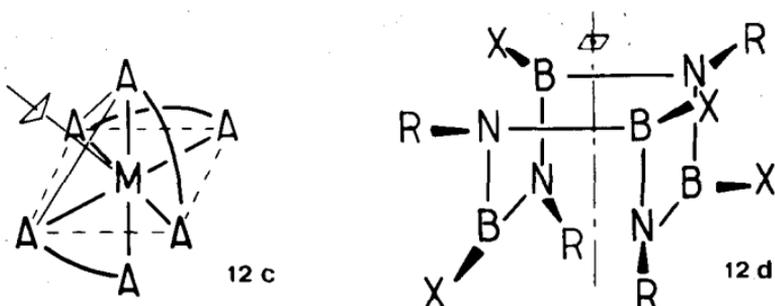


Fig. 12. — Expériences illustrant la relation entre la symétrie et l'activité optique (A. O).

12 a) molécule *cis*  $\{M(AA)_2 a_2\}$  — symétrie  $C_2$  = possibilité d'A.O.

12 b) molécule *trans*  $\{M(AA)_2 a_2\}$  — symétrie  $D_{2h}$  = impossibilité d'A.O.



- 12 c) molécule  $\{M(AA)_3\}$  — symétrie  $D_3$  = possibilité d'A.O.  
 12 d) molécule  $\{RN - BX\}_4$  — symétrie  $S_4$  = impossibilité d'A.O.

Il en est de même pour les composés de type cis- $\{M(AA)_2X_2\}$  (fig. 12 a) qui appartiennent au groupe  $C_2$ . Ainsi le dérivé  $\{Co(en)_2Cl_2\}^+$  a été séparé en inverses optiques. On peut noter que les dérivés trans- $\{M(AA)_2X_2\}$  (fig. 12 b) ne peuvent posséder d'activité optique par suite de la présence d'un centre de symétrie et également d'un plan (groupe  $D_{2h}$ ).

De la même façon, la molécule tétramère  $(RN-BX)_4$  (fig. 12 d) ne peut présenter d'activité optique car son groupe de symétrie est  $S_4$  (l'axe  $S_4$ , seul élément de symétrie, est représenté en pointillés).

II. d) Enfin, dans un autre domaine, la connaissance de la géométrie, ou tout au moins de la structure, est parfois nécessaire à l'interprétation de certains faits expérimentaux. Nous illustrerons cette remarque à l'aide d'exemples très simples pris dans la chimie du soufre.

Ainsi l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  n'est pas un dérivé du soufre (II) comme pourrait le faire croire un calcul du degré d'oxydation réalisé en attribuant à l'oxygène sa charge  $-2$  habituelle.

En fait, cet anion dérive de l'ion sulfate  $SO_4^{2-}$  par substitution d'un oxygène ( $-II$ ) par un soufre ( $-II$ ). Il contient donc un soufre (VI) (le soufre central) et un soufre ( $-II$ ) (le soufre coordonné) (voir fig. 13 a et b).

On sait que  $S_2O_3^{2-}$  est un réducteur qui sert notamment à doser l'iode selon la réaction :



La structure de l'ion tétrathionate  $S_4O_6^{2-}$  (voir fig. 14 a) fait apparaître un groupe  $(S_2)^{2-}$  (tout à fait comparable au groupe  $(O_2)^{2-}$  des peroxydes) en pont entre deux entités  $SVIO_3$  montrant

ainsi que les propriétés réductrices de  $S_2O_3^{2-}$  proviennent de la présence du soufre ( $-II$ ). Ce soufre subit, lors du dosage par l'iode, une oxydation du type  $2 S^{2-} \rightarrow (S_2)^{2-} + 2 e^-$ .

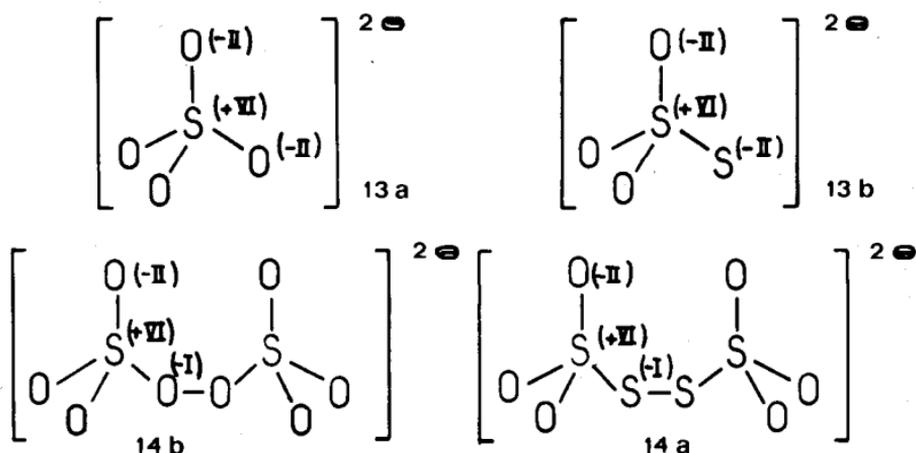


Fig. 13 et 14. — Structures de quelques ions du soufre (VI).

13 a) ion sulfate  $SO_4^{2-}$

13 b) ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ .

14 a) ion tétrathionate  $S_4O_6^{2-}$ .

14 b) ion persulfate  $S_2O_8^{2-}$ .

De la même façon, l'ion persulfate  $S_2O_8^{2-}$  n'est pas un composé du soufre (VII). Cet ion est en fait l'analogue oxygéné de l'ion  $S_4O_6^{2-}$  et par suite de l'existence d'un groupe  $(O_2)^{2-}$  le degré d'oxydation du soufre est égal à six (voir fig. 14 b).

Les propriétés oxydantes de cet ion, traduites par la demi-réaction  $S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 SO_4^{2-}$  ne proviennent donc pas de l'atome de soufre dont le degré d'oxydation demeure constant mais sont attribuables à l'entité peroxy qui subit la réduction schématique  $(O_2)^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$ .

### III. ASPECT DYNAMIQUE DE LA GEOMETRIE.

Toute entité géométrique, molécule ou ion, possède une non-rigidité intrinsèque par suite de l'existence de vibrations internes. Ces mouvements, caractérisés par des fréquences d'absorption en infrarouge ou en Raman, sont en général d'amplitude faible et n'altèrent pas la géométrie de façon sensible. Cependant, dans certains cas favorables, des mouvements intramoléculaires suffisent pour provoquer un changement dans les positions respec-

tives des coordinats autour de l'atome central, c'est-à-dire une isomérisation. Certaines propriétés directement reliées à la géométrie (allure du spectre R.M.N., activité optique) sont alors profondément affectées.

La possibilité pour rencontrer de telles isomérisations intramoléculaires dépend essentiellement de la géométrie de la molécule. Pour des molécules à coordinence octaédrique par exemple, cette probabilité est très faible car la barrière énergétique à franchir pour obtenir un tel réarrangement est élevée. Ainsi, dans une molécule comme  $\{SF_5(C_6H_5)\}$  on ne note pas d'échange même à une température de 215°C. Ceci est également vrai pour les molécules à coordinence tétraédrique. Par contre, pour des molécules pyramidales comme  $NH_3$  ou bipyramidales comme  $PF_5$ , la barrière énergétique est faible et peut ne pas dépasser 3 kcal/mole environ. Elle peut être alors aisément franchie, l'isomérisation intramoléculaire est facilement obtenue et la structure est « non-rigide ». Les études théoriques montrent en fait que le cas le plus favorable à la non-rigidité est celui d'une coordinence sept parce que, d'une part à aucune des géométries statiques envisageables (bipyramide pentagonale, octaèdre chapeauté, prisme trigonal chapeauté) ne correspond un puits de potentiel profond, et, d'autre part, les déplacements pour passer de l'une à l'autre sont facilement réalisables sur le plan géométrique.

Ce cas est cependant relativement peu fréquent (surtout si l'on exclut ceux où l'atome central est un métal) et nous ne discuterons ici que des molécules ayant la géométrie de  $PF_5$  ou celle de  $NH_3$ . La technique expérimentale la plus utilisée pour la mise en évidence de phénomènes de dynamique moléculaire étant la résonance magnétique nucléaire, il nous a semblé particulièrement utile d'en rappeler ici certaines caractéristiques, sans cependant en réexpliquer le principe.

a) *Utilisation de la R.M.N. à la détection de phénomènes d'échanges* (8, 9, 10).

La R.M.N. permet l'étude des noyaux ayant un spin nucléaire non nul ; parmi ceux-ci, les plus étudiés sont l'hydrogène ( $^1H$ ), le fluor ( $^{19}F$ ), le phosphore ( $^{31}P$ ) et le carbone ( $^{13}C$ ).

Imaginons deux sites A et B occupés par des noyaux de même nature, par deux noyaux d'hydrogène par exemple. Si les environnements des sites A et B sont suffisamment différents, il correspondra à chacun d'eux une fréquence R.M.N. spécifique, notée respectivement  $\nu_A$  et  $\nu_B$ , et deux signaux distincts apparaîtront sur le spectre.

Que se passera-t-il si par suite de l'existence d'échanges, un hydrogène donné peut passer du site A au site B et vice-versa. Des calculs mathématiques, à partir de l'équation de Bloch,

montrent que l'allure du spectre dépend essentiellement des paramètres suivants :

- l'écart ( $\nu_A - \nu_B$ ) entre les fréquences observées en absence d'échange ;
- les durées de vie  $\tau_A$  et  $\tau_B$  des protons sur les sites A et B [8] ; lorsque les durées de vie sont sensiblement identiques ( $\tau_A = \tau_B = \tau$ ) ; on peut distinguer trois possibilités :
  - lorsque  $\tau$  est grand par rapport à  $(\nu_A - \nu_B)^{-1} = \Delta\nu^{-1}$ , les noyaux passent suffisamment de temps sur chacun des sites pour que ceux-ci apparaissent de façon distincte en R.M.N. et on observera donc deux signaux. Les échanges sont alors lents (à l'échelle de temps de la R.M.N.) ;
  - lorsque  $\tau$  est petit par rapport à  $\Delta\nu^{-1}$ , les noyaux passent alors un temps trop court sur chacun des sites A et B pour pouvoir être différenciés et on observe alors un signal correspondant à une espèce moyenne de noyaux ; les échanges sont rapides (à l'échelle de temps de la R.M.N.) ;
  - lorsque  $\tau$  est du même ordre de grandeur que  $\Delta\nu^{-1}$ , on rencontre des cas intermédiaires. Au fur et à mesure que  $\tau$  décroît, les signaux commencent par s'élargir en se rapprochant pour ne donner qu'un seul signal lorsque l'on atteint la coalescence, au-delà de laquelle ce signal s'affine.

Notons que les vitesses d'échange augmentant avec la température, l'allure du spectre R.M.N. pourra évoluer avec celle-ci. Au-dessous d'une certaine température, les échanges seront lents et deux signaux apparaîtront. Ceux-ci se rapprocheront et s'élargiront jusqu'à se fondre l'un dans l'autre lorsque la température augmentera et, à température suffisamment élevée, un seul signal, correspondant à une espèce moyenne, apparaîtra (fig. 15 a).

La relation entre la vitesse d'échange et la nature du signal R.M.N. est telle que Cotton, faisant preuve d'un réalisme certain, a repris, pour expliquer ce phénomène, la phrase « Plus ça change et plus c'est la même chose ! »

En comparant le spectre expérimental avec une gamme de spectres théoriques, on peut déduire la durée de vie  $\tau$  à chacune des températures étudiées (fig. 15 b).

Cette détermination est particulièrement intéressante car elle permet, dans un second temps, d'atteindre les paramètres d'activation, en appliquant soit l'équation d'Arrhénius, soit l'équation d'Eyring [8].

La première, généralement écrite sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = A \exp. \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

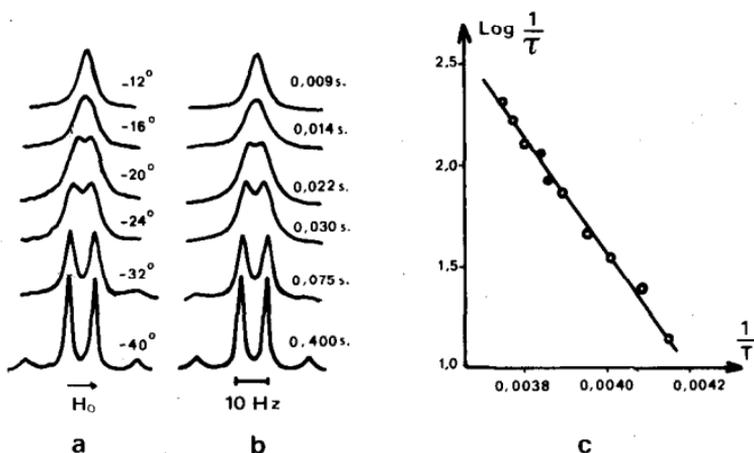


Fig. 15. — Etude par R.M.N. ( $^1\text{H}$ ) de l'amine

$\{ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{OCH}_3) \}$ . Cette molécule est le siège d'échanges dus au phénomène d'inversion autour de l'azote (voir paragraphe III. c).

15 a) signal observé pour les protons du groupe méthyle à différentes températures (en  $^{\circ}\text{C}$ ),

15 b) signal calculé pour différentes durées de vie,

15 c) droite d'Arrhénius ( $E_a = 12,9$  kcal/mole) (dessin reproduit à partir de la référence 21 avec l'aimable autorisation des auteurs et de l'American Chemical Society).

où  $E_a$  représente l'énergie d'activation et A le facteur de fréquence, est telle que la courbe  $\text{Log} \left( \frac{1}{\tau} \right) = f \left( \frac{1}{T} \right)$  est une droite dont la pente permet d'accéder à  $E_a$  et l'ordonnée à l'origine à A (fig. 15 c).

On comprend ainsi que la R.M.N. constitue un outil particulièrement efficace dans l'étude des phénomènes de dynamique moléculaire relativement lents (de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  seconde).

b) Cas de la coordinence cinq en bipyramide trigonale (11 à 14).

Nous avons vu que pour les molécules  $\text{AX}_5$  ayant cinq ligands de même nature ( $\text{PF}_5$  par exemple), la théorie V.S.E.P.R. prévoit une structure en bipyramide trigonale, dans laquelle les deux ligands axiaux, notés  $\text{X}_4$  et  $\text{X}_5$  sur la fig. 16 a, jouent un rôle différent des trois ligands équatoriaux notés  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  et  $\text{X}_3$ . L'étude spectroscopique des molécules de ce type ne confirme pas toujours un tel résultat, même lorsque la détermination de la struc-

ture par diffraction X a mis en évidence cette géométrie. Ainsi l'étude de  $\text{PF}_5$  par R.M.N. ( $^{31}\text{P}$ ) fait apparaître un seul type de fluor (le spectre ne présente qu'un doublet de  $20^\circ$  à  $-150^\circ\text{C}$ ). Ainsi, le spectre R.M.N. ( $^{13}\text{C}$ ) de  $\{\text{Fe}(\text{CO})_5\}$  ne présente qu'un seul signal, montrant l'équivalence, *a priori* surprenante, des cinq groupes carbonyles. Pourtant, des mesures de diffraction électronique réalisées sur  $\text{PF}_5$  [3] permettent de différencier les deux fluors axiaux ( $\text{P-F}_a = 1,577 \text{ \AA}$ ) des trois fluors équatoriaux ( $\text{P-F}_e = 1,534 \text{ \AA}$ ). Cette discordance entre les résultats obtenus par deux techniques expérimentales différentes n'est en fait qu'apparente. Nous y reviendrons plus loin.

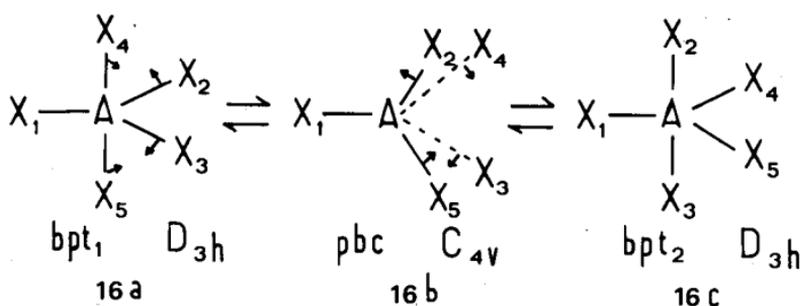


Fig. 16. — Etude du mécanisme de pseudo-rotation de Berry.

*bpt* = bipyramide trigonale,

*pbc* = pyramide à base carrée.

Divers mécanismes ont été proposés pour expliquer de telles observations. Celui avancé par Berry [15] permet en général une interprétation correcte des faits expérimentaux. Il est basé sur deux faits importants. D'une part, pour une molécule de type  $\text{AX}_5$  avec cinq doublets de liaison sur la couche de valence de l'atome A, la configuration en bipyramide trigonale (fig. 16 a) et celle en pyramide à base carrée (fig. 16 b) ont des énergies assez peu différentes bien que la première soit en général la plus stable.

D'autre part, ces deux formes sont facilement converties l'une en l'autre par de petites déformations angulaires. En effet, la bipyramide trigonale *bpt*<sub>1</sub> peut se convertir aisément en la pyramide à base carrée *pbc* par une ouverture de l'angle  $\text{X}_2\text{AX}_3$  et une fermeture simultanée de l'angle  $\text{X}_4\text{AX}_5$  jusqu'à ce que ces deux angles prennent une même valeur intermédiaire. Les quatre ligands  $\text{X}_2$ ,  $\text{X}_3$ ,  $\text{X}_4$  et  $\text{X}_5$  sont alors répartis selon un carré et sont équivalents. Cette forme *pbc*, défavorisée sur le plan énergétique, se reconvertit alors en bipyramide trigonale par des mouvements angulaires comparables à ceux décrits plus haut mais effectués en sens inverse. Cependant, par suite de l'équivalence des ligands de la forme *pbc*, cette conversion peut en fait se réaliser de deux

façons différentes. La première (fermeture de  $X_2AX_3$  et ouverture de  $X_4AX_5$ ) reconduit à la forme de départ  $bpt_1$ . La seconde (fermeture de  $X_4AX_5$  et ouverture de  $X_2AX_3$ ) conduit à une autre forme bipyramide trigonale  $bpt_2$ . Par ce mécanisme, appelé « pseudo-rotation de Berry » (bien qu'il n'y ait aucune rotation par rapport à un axe passant par l'atome central), une bipyramide trigonale peut donc passer aisément de la forme 1 à la forme 2. Notons que le résultat global de cette conversion est de faire passer deux ligands équatoriaux (ici  $X_2$  et  $X_3$ ) en position axiale et réciproquement ; quant au troisième ligand équatorial (ici  $X_1$ ), appelé pivot, il ne subit aucun déplacement mais il est évident qu'une pseudo-rotation ayant  $X_2$  ou  $X_3$  comme pivot amène  $X_1$  en position axiale.

Ainsi, les diverses pseudo-rotations possibles dans une molécule  $AX_5$  amènent chacun des cinq ligands tantôt en position axiale, tantôt en position équatoriale. Il est très important de noter que ce mécanisme est de type intramoléculaire, c'est-à-dire qu'à aucun moment il n'y a coupure puis formation d'une nouvelle liaison. Chaque atome central conserve en fait les cinq mêmes voisins mais ceux-ci sont répartis de façon différente dans l'espace.

Comme nous l'avons vu précédemment, les résultats des mesures de R.M.N. dépendront alors de la vitesse à laquelle s'effectuent ces pseudo-rotations. Si celles-ci sont lentes, les signaux correspondant aux ligands axiaux seront différents de ceux des ligands équatoriaux, ce qui ne sera plus vrai lorsque les échanges deviendront rapides.

En fait, les nombreuses études réalisées sur les espèces  $AX_5$  avec cinq ligands identiques montrent qu'à l'échelle de temps de la R.M.N. les réarrangements intramoléculaires sont en général trop rapides, même à basse température, pour que soient différenciés les deux types de ligands. Ainsi pour  $PF_5$  [16], seul un doublet (dû au couplage  $^{31}P-F_{moyen}$ ) apparaît sur le spectre même à  $-150^\circ C$ . Ce n'est qu'en 1973 que l'on a pu mettre en évidence, pour la première fois [17], la forme figée d'une espèce  $ML_5$ , en l'occurrence  $[Rh \{ P(OCH_3)_3 \}_2]^+$  méthode utilisée : R.M.N. ( $^{31}P$ ). L'existence de deux types de ligands se manifeste sur le spectre dès que la température atteint  $-50$  à  $-70^\circ C$ . A  $-107^\circ C$ , les échanges intramoléculaires s'effectuent encore à une fréquence de 500 fois par seconde et l'énergie libre d'activation  $\Delta G^\ddagger$  est de 7,4 kcal/mole. Il faut descendre à  $-132^\circ C$  pour observer la forme rigide à l'échelle de temps de la R.M.N.

Que se passe-t-il lorsque la molécule  $PF_5$  est substituée ?

Nous avons vu que dans des molécules comme  $PF_4(CH_3)$ ,  $PF_4Cl$ ,  $PF_3(CH_3)_2$  et  $PF_3Cl_2$ , les techniques expérimentales ayant

une échelle de temps suffisamment courte [diffraction des électrons, spectroscopies infrarouge et Raman, résonance quadrupolaire nucléaire ( $^{35}\text{Cl}$ )] indiquaient que les groupes alkyles ou les atomes de chlore se plaçaient en positions équatoriales en accord avec la prévision V.S.E.P.R. basée sur les différences d'électronégativité (règle 2 b). La R.M.N. ( $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$ ) apporte alors des résultats intéressants.

Pour  $\text{PF}_4\text{Cl}$  [18], l'étude par R.M.N. ( $^{19}\text{F}$ ) ne fait apparaître qu'un seul type de fluor, même à  $-157^\circ\text{C}$ , les échanges par pseudo-rotation de Berry restant à cette température trop rapides pour que soient différenciés par cette méthode les fluors axiaux et équatoriaux (on constate cependant un élargissement du signal à partir de  $-137^\circ\text{C}$ ).

Il n'en est plus de même pour les molécules de type  $\text{PF}_3\text{X}_2$ . Nous avons vu que celles-ci peuvent exister sous trois formes isomères (fig. 17) dont la stabilité diminue en passant de 17 a à 17 b puis à 17 c lorsque X est moins électronégatif que F.

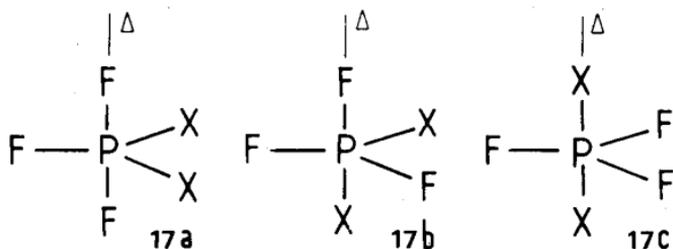


Fig. 17. — Isomères possibles pour les molécules de type  $\text{PF}_3\text{X}_2$ .

Lorsque X représente un groupe alkyle, seul l'isomère 17 a est mis en évidence par R.M.N. [19] et on ne décèle aucun échange intramoléculaire même lorsqu'on cherche à les favoriser en opérant à haute température (jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ ). Par contre, lorsque X représente un atome de chlore ou de brome [20], si la forme 17 a est la seule détectée à basse température, des échanges se produisent dès que l'on dépasse  $-60^\circ\text{C}$  (fig. 18).

Cette différence de comportement n'est en fait pas surprenante. Les géométries 17 b et 17 c sont en effet d'autant moins défavorisées sur le plan énergétique par rapport à 17 a que le groupe X et le fluor ont des électronégativités proches. Alors si l'électronégativité de X est faible ( $\text{X} = \text{CH}_3$  par exemple), la forme 17 a est trop stable par rapport à 17 b et 17 c pour que ces dernières existent même à haute température tandis que si l'électronégativité de X est voisine de celle de F ( $\text{X} = \text{Cl}$  par exemple) les différences d'énergie entre ces trois isomères sont faibles et les réarrangements intramoléculaires s'effectuent même à des températures relativement basses.

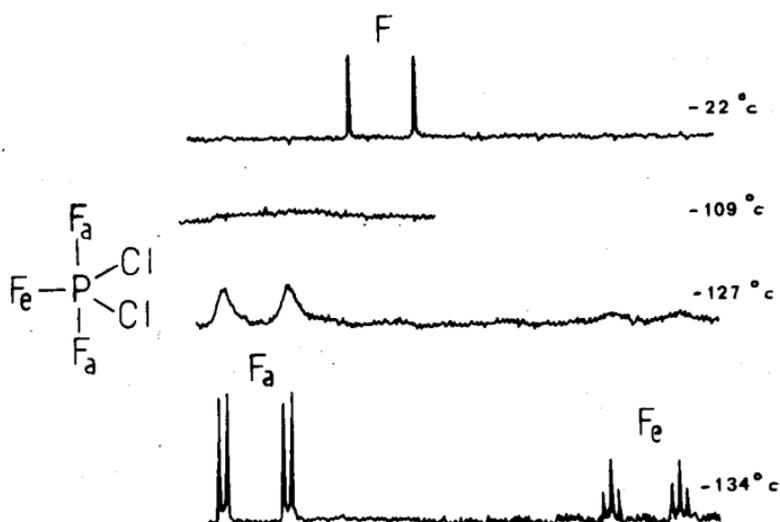


Fig. 18. — Spectre R.M.N. ( $^{19}\text{F}$ ) de  $(\text{PF}_3\text{Cl}_2)$ .

A  $-134^\circ\text{C}$ , les signaux correspondant à  $F_a$  et  $F_e$  apparaissent distinctement. Aux  $F_a$ , couplés avec  $F_e$ , correspond un doublet d'intensité 2, dédoublé par suite du couplage avec le phosphore. A  $F_e$ , couplé avec les deux  $F_a$ , correspond un triplet d'intensité 1, dédoublé pour les mêmes raisons.

A  $-22^\circ\text{C}$ , les échanges intramoléculaires sont rapides à l'échelle de temps de la R.M.N. et on ne voit plus qu'un type « moyen » de  $F$  (le signal est dédoublé par suite d'un couplage avec le phosphore).

Positions des signaux par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $\delta$  en ppm) :  $F_a$  :  $-67,4$  ;  $F_e$  =  $+41,5$  ;  $F$  =  $-31,1$ . La moyenne pondérée des déplacements chimiques à  $-143^\circ\text{C}$   $\left( \frac{1}{3} \left[ 2 \times (-67,4) + 1 \times (41,5) \right] \right)$  est exactement

la même ( $-31,1$ ) que le déplacement observé à  $-22^\circ$  lorsque la molécule est le siège d'échanges, montrant que les échanges ne s'accompagnent pas d'une modification du squelette de la molécule (dessin reproduit à partir de la référence 20 b avec l'aimable autorisation des auteurs et de l'American Chemical Society).

L'existence de ces échanges intramoléculaires avec une telle coordinence entraîne bien sûr de grosses difficultés, voire l'impossibilité, d'isoler, dans le cas où cela est théoriquement possible, des isomères géométriques ou optiques à l'état gazeux ou en solution.

On peut noter enfin que pour les molécules comme  $\text{IF}_5$ , de type  $\text{AX}_5\text{E}$ , c'est-à-dire de géométrie pseudo-octaédrique, la R.M.N. permet de mettre en évidence la non-équivalence attendue des fluors.

## c) Cas de la coordinence trois pyramidale [21 à 23].

Considérons une molécule  $AXYZ$ , ayant la géométrie de  $NH_3$  et imaginons que l'on fasse varier la distance  $x$  entre  $A$  et le plan  $XYZ$ . La courbe représentant la variation de l'énergie potentielle de la molécule  $AXYZ$  en fonction de  $x$  est indiquée sur la fig. 19. Cette courbe présente deux puits de potentiel qui correspondent tous deux à la distance d'équilibre  $x_e$ ,  $A$  étant situé d'un côté ou de l'autre du plan  $XYZ$ . A  $x = 0$ , c'est-à-dire à une molécule plane, correspond une énergie potentielle supérieure d'une valeur  $E$  par rapport à l'énergie minimale.

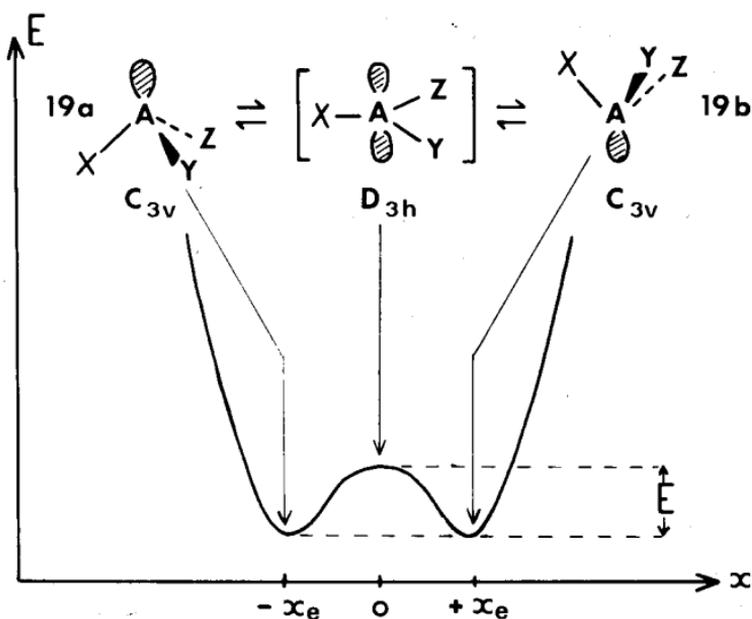


Fig. 19. — Etude de l'inversion des molécules pyramidales de type  $AXYZ$ .

—  $x$  représente la distance de l'atome  $A$  au plan  $XYZ$  et  $E$  l'énergie potentielle de la molécule ;

— Les groupes de symétrie correspondent au cas  $X = Y = Z$ .

— On remarquera que si les trois ligands sont de natures différentes, (19 a) et (19 b) sont des inverses optiques.

Le phénomène de dynamique moléculaire est directement relié à cette valeur  $E$ . Si la valeur de  $E$  est faible, l'état de transition plan est facilement accessible, et la molécule subit alors ce que l'on appelle le phénomène d'inversion, c'est-à-dire qu'elle passe continuellement, par un phénomène intramoléculaire qui ne comporte ni rupture ni formation de liaison, d'un des puits de potentiel à l'autre, l'atome  $A$  passant d'un côté à l'autre du plan  $XYZ$ . Un tel phénomène ne se retrouvera pas si  $E$  est

élevée car l'intermédiaire plan sera alors trop instable pour être atteint.

En réalité, la hauteur de la barrière n'est pas le seul paramètre important dans le phénomène d'inversion. D'autres facteurs comme la largeur de la barrière et la masse réduite du système interviennent également surtout lorsque l'effet tunnel n'est pas négligeable.

Ceci est particulièrement vrai dans le cas de  $\text{NH}_3$  où, du fait de la faible masse des ligands, l'inversion se produit essentiellement par effet tunnel à travers la barrière et non par passage au-dessus de celle-ci. Dans cette molécule, l'inversion s'effectue à une vitesse très rapide puisqu'il s'en produit de l'ordre de  $10^{10}$  par seconde.

#### Remarques.

— Cette inversion est non seulement trop rapide pour être détectée par R.M.N. mais comme de toute façon elle ne provoque pas de modification de l'hamiltonien de spin, elle ne pourrait être observée par cette technique. Cette dernière remarque n'est plus valable pour les molécules pyramidales de type  $\text{AX}_3$  qui ont trois ligands différents dont un est diastéréotope. La R.M.N. est alors la technique de choix pour l'étude des échanges lorsque la hauteur de la barrière à franchir est de l'ordre de 8 à 25 kcal/mole.

— Le fait que la fréquence d'inversion demeure parfaitement constante pour une température donnée est à la base du principe des horloges à ammoniac.

La molécule  $\text{NH}_3$  n'est évidemment pas la seule à subir l'inversion. Ce phénomène existe également dans certaines molécules ou ions du type suivant :  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SOR}_2$ ,  $\text{SeOR}_2$ ,  $\text{OR}_3^+$ ,  $\text{SR}_3^+$ ,  $\text{CR}_3^-$ . Il faut noter que la fréquence d'inversion varie très fortement d'un cas à l'autre car l'énergie d'activation  $E$  varie de façon très sensible selon le type de molécule.

Ainsi, avec les amines trialkylées  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ , la valeur de  $E$  est en général faible de telle sorte que l'inversion ne peut pas être détectée par R.M.N. Pour l'amine  $\{ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})_2 \}$ , la fréquence d'inversion est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [21]. Notons que cette inversion rapide a une influence très nette sur l'activité optique puisqu'elle rend impossible le dédoublement en inverses optiques des amines  $\text{NXYZ}$  ayant trois ligands différents. Ces molécules présentent les caractéristiques nécessaires à l'existence de la chiralité (symétrie  $\text{C}_1$ ) si on se limite à l'aspect statique de la géométrie. Mais l'inversion, aspect dynamique de celle-ci, convertit en fait une des formes optiquement actives (notée 19 a

ou 19 *b*) en l'autre (notée 19 *b* ou 19 *a*) à une vitesse telle que toute séparation est impossible.

Par contre, pour l'amine  $\{ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{OCH}_3) \}$  [21] qui dérive de la précédente par substitution d'un groupe  $\text{CH}_2\text{Ph}$  par un groupe  $\text{OCH}_3$ , il n'est pas nécessaire de descendre très bas en température pour obtenir des échanges lents à l'échelle de la R.M.N. (fig. 15). Ceux-ci s'obtiennent dès  $-16^\circ\text{C}$  environ dans l'hexane. La hauteur de la barrière diminue lorsqu'augmente la constante diélectrique du solvant :  $12,9 \text{ kcal/mole}^{-1}$  dans l'hexane ( $\epsilon = 1,9$ ) et  $9 \text{ kcal/mole}^{-1}$  dans le dichlorométhane ( $\epsilon = 9,1$ ). Dans un solvant très polaire comme le méthanol, les échanges restent rapides même à  $-70^\circ\text{C}$ .

De la même façon, la fréquence d'inversion peut être profondément diminuée par la présence d'un ligand bidenté autour de l'azote. Ainsi, dans les dérivés de l'aziridine  $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ , l'inversion est ralentie car l'intermédiaire plan est alors beaucoup plus difficile à atteindre sur le plan énergétique du fait de la résistance qu'oppose l'entité  $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$  à l'ouverture de l'angle autour de l'azote.

Il faut signaler en outre que, dans le cas des amines, peut se superposer, au phénomène d'inversion, celui de rotation autour de la liaison C-N. Ainsi, les deux phénomènes de coalescence ont été mis en évidence pour la première fois en ce qui concerne une trialkylamine non cyclique par C.-H. Bushweller et coll. en 1977 [22] (voir fig. 20).

La substitution de l'atome d'azote par un atome de phosphore ou d'arsenic se traduit par une élévation de la hauteur de la barrière et donc par une inversion plus lente (voir tableau III). Cette variation semble logique. En effet, nous avons vu (paragraphe I) que dans une série donnée, les angles de liaison diminuaient lorsque l'on passait de l'azote au phosphore puis à l'arsenic. Cette diminution des angles se traduit par une plus grande difficulté à passer par l'intermédiaire plan et donc par une élévation de la hauteur de la barrière.

Tableau III

Hauteur de la barrière d'énergie (en kcal/mole) correspondant à l'inversion [23]

(a) : R représente un groupe alkyl ou aryl.

$\text{NH}_3$	6	$\text{OH}_3^+$	1 à 2
$\text{PH}_3$	36	$\text{SH}_3^+$	32
$\text{AsH}_3$	46	$\text{SeH}_3^+$	30
$\{ \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R} \}$ (a)	33		
$\{ \text{As}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R} \}$ (a)	43		

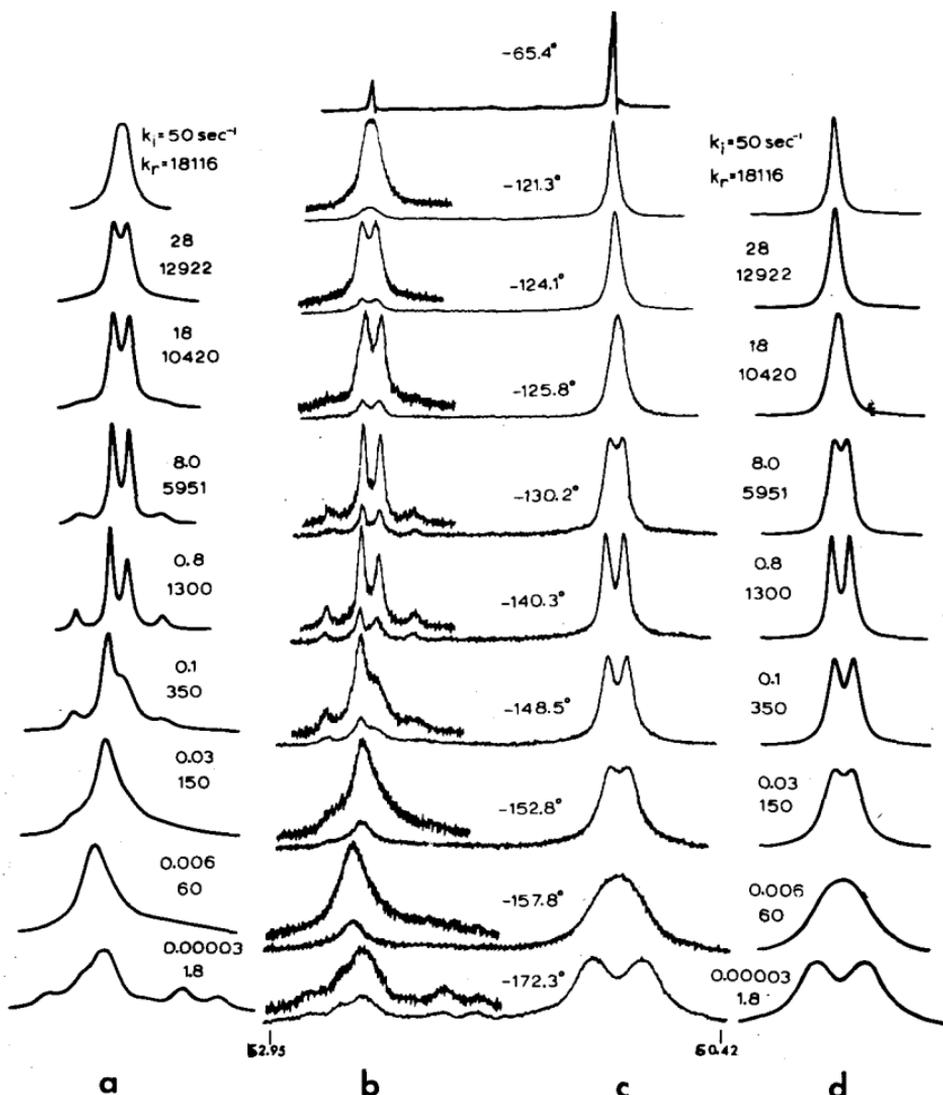


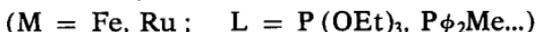
Fig. 20. — Spectre R.M.N. ( $^1\text{H}$ ) de  $\{ \text{N}(\text{CDMe}_2)(\text{CD}_3)(\text{CH}_2\text{CD}_3) \}$  :  
 — spectres calculé (a) et observé (b) pour les deux protons du groupe  $\text{CH}_2$  ;  
 — spectres observé (c) et calculé (d) pour les six protons du groupe  $\text{CDMe}_2$  ;  
 — A  $-121,3^\circ\text{C}$  on note la coalescence due à l'inversion autour de l'azote ( $\Delta G^\ddagger = 7,5$  kcal/mole) ;  
 — A  $-157,8^\circ\text{C}$  on note la coalescence due à la rotation autour de la liaison  $\text{C}-\text{N}$  ( $\Delta G^\ddagger = 5,6$  kcal/mole).

$k_i$  et  $k_r$  représentent les inverses des durées de vie respectivement pour l'inversion et la rotation (dessin reproduit à partir de la référence 22 avec l'aimable autorisation des auteurs et de l'American Chemical Society).



par seconde à 25°C et de  $10^2$ — $10^3$  fois par seconde à —50°C (l'énergie d'activation est de l'ordre de 12 kcal. mole<sup>-1</sup> à la température ambiante) [24].

De la même façon, la présence d'électrons *d* peut provoquer la perte de rigidité d'une molécule à entourage octaédrique. Ainsi les dérivés de formule  $\{ML_4H_2\}$  :



sont non rigides [25]. Ce résultat est particulièrement remarquable car dans les espèces octaédriques, les barrières énergétiques pour les réarrangements intramoléculaires sont généralement élevées.

Les exemples précédents (complexes à coordinence 4 et à coordinence 6) ont été étudiés par R.M.N. et se rapportent donc à des espèces en solution. Ce n'est pas toujours le cas et nous terminerons en citant des exemples où les changements de géométrie se produisent à l'état solide par application d'une forte pression.

Ainsi, le composé  $\{NiX_2L_2\}$  ( $X = Br, L = P(CH_2\phi)\phi_2$ ) peut être préparé sous deux variétés [27]. La forme (I), de couleur rouge, est diamagnétique : elle correspond à un entourage plan-carré de tous les ions nickel (II). L'étude par diffraction X de la forme (II) paramagnétique, de couleur verte, fait apparaître une coordinence tétraédrique pour deux tiers des atomes de nickel et un entourage plan carré pour l'autre tiers. Si l'on applique une haute pression à cette variété verte, celle-ci se transforme en la forme rouge. La spectroscopie infrarouge montre que cette transformation est totale pour une pression de 20 kbar et qu'elle est réversible, le produit existant de nouveau sous la forme verte après retour à la pression ambiante.

De même, le dérivé  $\{NiL_2Cl_2\}$  ( $L = C_{17}H_{16}N_2O$  ligand monodenté à atome d'azote donneur) existe sous deux variétés qui ont été préparées et étudiées séparément. L'application d'une pression de l'ordre de 2 kbar à la variété monomère violette convertit celle-ci en la forme dimère de couleur jaune [28] (fig. 21). La pression n'altère pas seulement la géométrie mais également le nombre de coordination puisque des liaisons nouvelles sont formées. L'existence de ces liaisons pontées stabilise la forme dimère, de telle sorte que l'on ne repasse pas à la variété monomère lors du retour à la pression atmosphérique. Ce composé présente des propriétés géométriques très curieuses puisque l'on peut également faire varier la géométrie en modifiant la température. Bien que les deux variétés soient stables à température ambiante, on peut, à l'état solide, obtenir la transformation monomère → dimère en refroidissant à —78°C tandis que la transformation dimère → monomère est effective à +230°C.

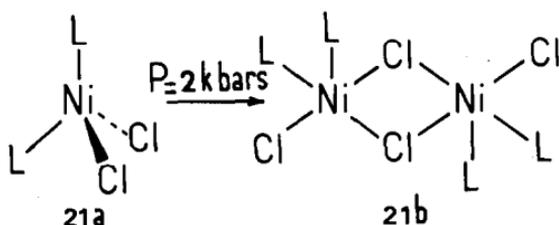


Fig. 21. — Influence de la pression sur le composé  $\{ \text{NiCl}_2\text{L}_2 \}$  à l'état solide.

21 a) forme violette monomère avec un entourage tétraédrique déformé du nickel (II) ;

21 b) forme jaune dimère avec un entourage du nickel (II) en pyramide à base carrée.

De nombreux autres cas de transformation géométrique obtenue par l'application d'une pression élevée ont été observés, notamment dans le cas d'une coordinence cinq. Par contre, en 1975, aucun exemple n'avait été mis en évidence avec une coordinence octaédrique.

Enfin, notons que l'application d'une forte pression peut ne pas affecter la géométrie tout en conduisant à des transformations intéressantes comme un changement d'état d'oxydation ou un changement d'état de spin par exemple [26].

## APPENDICE

## NOTIONS DE SYMETRIE

S'il est vrai que l'aspect mathématique de la théorie des groupes de symétrie peut rebuter les non-spécialistes par son abstraction, l'application à la chimie ne nécessite, dans un premier temps, que la connaissance de concepts simples. La détermination du groupe de symétrie d'une figure donnée, notion dont on a pu relever l'importance tout au long de l'exposé précédent, en est la parfaite illustration.

## I. OPERATION DE SYMETRIE - ELEMENT DE SYMETRIE.

Pour une figure donnée, on appellera *opération de symétrie* tout mouvement amenant la figure dans une configuration superposable à celle de départ.

Ainsi, pour la fig. 17 c, une rotation de  $120^\circ$  autour de  $\Delta$  est une opération de symétrie alors qu'elle ne l'est ni pour 17 a ni pour 17 b.

Un *élément de symétrie* est une entité géométrique par rapport à laquelle s'effectue l'opération de symétrie. Il existe quatre types d'entités possibles : le point, le plan, la droite et le plan associé à une droite perpendiculaire. Ces quatre types d'éléments sont étudiés ci-après.

Il résulte de ces définitions que les notions d'opération de symétrie et d'élément de symétrie sont très différentes et qu'elles ne sont pas à confondre bien que le symbole utilisé pour représenter l'opération soit le même que celui représentant l'élément autour duquel a été effectuée cette opération.

## II. CENTRE DE SYMETRIE - INVERSION PAR RAPPORT AU CENTRE.

Le symbole du centre de symétrie est  $i$ . L'opération correspondante, l'inversion par rapport au centre, est également notée  $i$ . Ainsi la molécule linéaire  $A B A$  (fig. 22 a) admet  $B$  comme centre de symétrie. Si on note arbitrairement 1 et 2 les deux atomes  $A$ , l'opération  $i$  fait passer  $A_1$  en  $A_2$ ,  $A_2$  en  $A_1$  tandis que  $B$  reste inchangé. La configuration ainsi obtenue ( $b$ ) est bien *équivalente* à celle de départ. L'opération  $i$  effectuée  $n$  fois se note  $i^n$ . Une inversion à partir de ( $b$ ) amène la molécule dans sa position initiale ( $c$ ), c'est-à-dire que la configuration obtenue est *identique* à celle de départ.  $i^2$  est donc équivalent à l'opération identité  $E$  (opération qui consiste à faire subir à la figure considérée un mouvement nul).

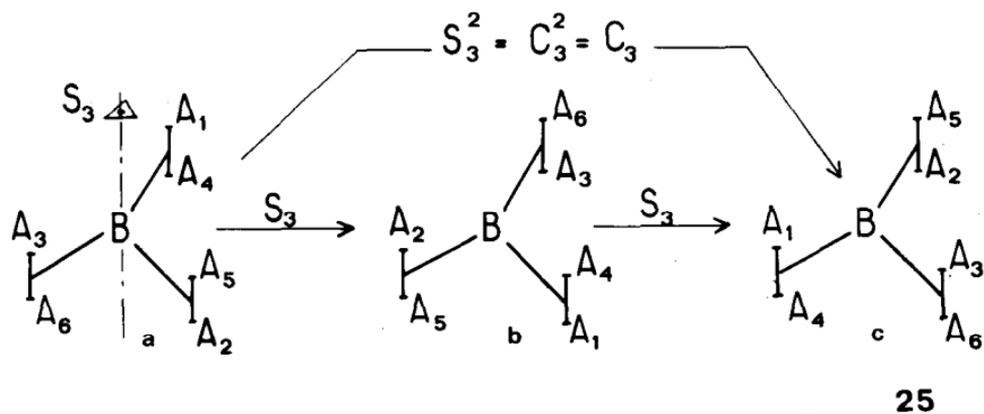
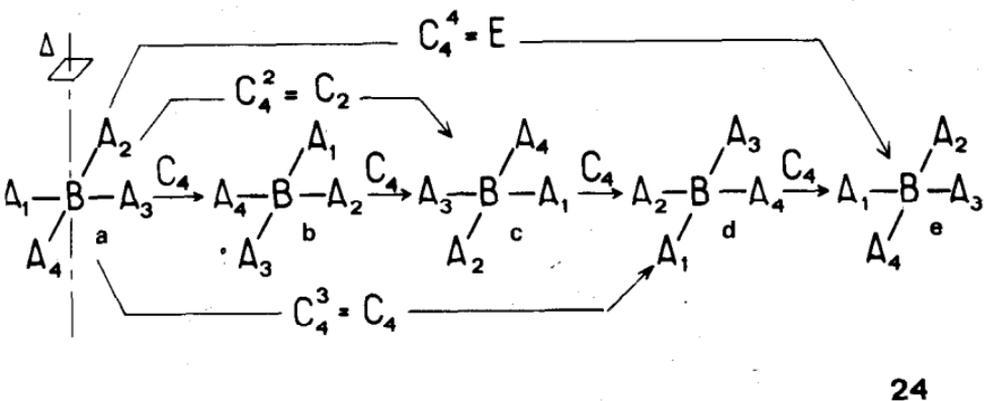
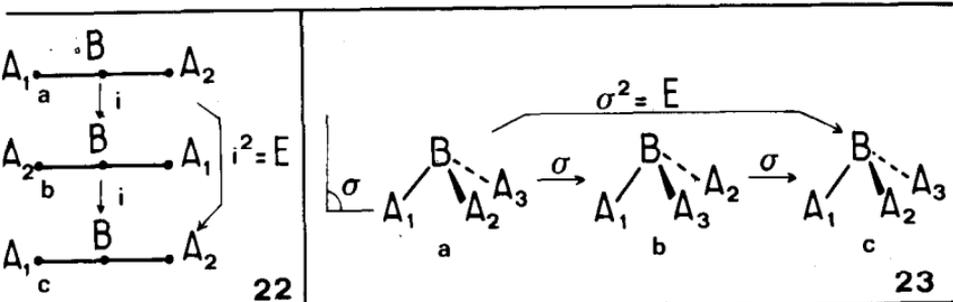


Fig. 22. — Etude des deux opérations associées à un centre  $i$ .

Fig. 23. — Etude des deux opérations associées à un plan  $\sigma$ .

Fig. 24. — Etude des quatre opérations associées à un axe propre  $C_4$ .

Fig. 25. — Etude des opérations associées à un axe impropre  $S_3$ . Seules, deux des opérations associées à  $S_3$  sont représentées.

On pourra vérifier que  $i^{2n+1} = i$  et  $i^{2n} = E$  de telle sorte qu'à l'élément  $i$  sont associées deux opérations :  $i$  et  $E$ .

### III. PLAN DE SYMETRIE - REFLEXION PAR RAPPORT AU PLAN.

A un plan de symétrie de symbole  $\sigma$  correspond la réflexion par rapport au plan notée également  $\sigma$ .

La molécule pyramidale  $BA_3$  (fig. 23 *a*) admet le plan de la feuille comme plan de symétrie. L'opération  $\sigma$  laissant  $B$  et  $A_1$  inchangés et transformant  $A_2$  en  $A_3$  et réciproquement (fig. *b*) amène bien la molécule dans une configuration équivalente à celle de départ. Une deuxième réflexion réalisée à partir de (*b*) amène la molécule en (*c*) c'est-à-dire dans une configuration identique à celle de départ (*a*). Ceci se traduit par  $\sigma^2 = E$ . De la même façon,  $\sigma^{2n+1} = \sigma$  et  $\sigma^{2n} = E$  de telle sorte qu'à l'élément  $\sigma$  il correspond deux opérations :  $\sigma$  et  $E$ .

### IV. AXES PROPRES - ROTATIONS PROPRES.

Une figure donnée admet pour élément de symétrie un axe propre de symbole  $C_n$  si par rotation d'un angle  $2\pi/n$  autour de l'axe  $C_n$ , on obtient une configuration équivalente à celle de départ. Le symbole de l'opération est également  $C_n$ .  $n$  est appelé l'ordre de l'axe. Ainsi à un axe propre d'ordre 2 noté  $C_2$  est associée l'opération de rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe.

La molécule plane  $BA_4$  (fig. 24 *a*) admet comme axe propre d'ordre 4 la droite  $\Delta$ . L'opération  $C_4$  fait passer la molécule dans la configuration équivalente (*b*). Par une deuxième opération  $C_4$ , on passe à la configuration (*c*). Cette dernière découle de (*a*) par rotation de  $180^\circ$  (c'est-à-dire rotation d'ordre 2) autour de  $\Delta$  de telle sorte que  $C_4^2 = C_2$ . Une troisième opération permet de passer à (*d*). Ce passage de (*a*) à (*d*) correspond donc à  $C_4^3$ . En fait, la transformation de (*a*) à (*d*) peut être obtenue par une simple rotation de  $90^\circ$  (c'est-à-dire d'ordre 4) autour de  $\Delta$  mais effectuée en sens contraire de celui suivi jusqu'à présent. On écrira donc  $C_4^3 = C_4$ . Enfin, par une quatrième opération  $C_4$ , on passe à (*e*), c'est-à-dire à une configuration identique à celle de départ, c'est-à-dire que  $C_4^4 = E$ . Ainsi, à l'axe  $C_4$ , il correspond quatre opérations  $C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4$  qui se ramènent à  $2C_4, C_2$  et  $E$ .

De la même façon, on vérifie qu'à l'axe  $C_2$  il correspond 2 opérations  $C_2$  et  $E$ ; à l'axe  $C_3$ , trois opérations  $2C_3$  et  $E$ ; à l'axe  $C_5$ , 5 opérations  $2C_5, 2C_5^2$  et  $E$ ; à l'axe  $C_6$ , 6 opérations  $2C_6, 2C_3, C_2$  et  $E$ . A l'axe  $C_n$  il correspond toujours  $n$  opérations.

### V. AXES IMPROPRES - ROTATIONS IMPROPRES.

Un axe impropre, de symbole  $S_n$ , est formé par l'association d'une droite  $\Delta$  et d'un plan perpendiculaire  $P$ .

L'opération associée à un tel axe, appelée rotation impropre et également notée  $S_n$ , est une rotation d'ordre  $n$  autour de l'axe  $\Delta$  suivie, ou précédée, d'une réflexion par rapport à  $P$ . D'où  $S_n^1 = C_n^1 \sigma^1$ . Pour  $S_n^2$ , nous obtenons :

$$S_n^2 = (C_n^1 \sigma^1) (C_n^1 \sigma^1) = C_n^2 \sigma^2 = C_n^2$$

compte tenu de la commutativité des opérations et des résultats énoncés précédemment.

A l'axe  $S_1$  correspondent deux opérations  $S_1^1 = C_1^1 \sigma = \sigma$  et  $S_1^2 = \sigma^2 = E$  de telle sorte que l'axe  $S_1$  est équivalent à un plan de symétrie  $\sigma$ .

A l'axe  $S_2$  correspondent deux opérations :

$S_2^1 = C_2 \sigma = i$  et  $S_2^2 = (C_2 \sigma)(C_2 \sigma) = C_2^2 \sigma^2 = E \cdot E = E$  de telle sorte que l'axe  $S_2$  est équivalent à un centre de symétrie  $i$ .

Pour l'axe  $S_3$  (fig. 25), il correspond les opérations suivantes :

$$\begin{aligned} S_3^1 &= C_3^1 \sigma & S_3^2 &= C_3^2 \sigma^2 = C_3^2 E = C_3^2 = C_3 \\ S_3^3 &= C_3^3 \sigma^3 = \sigma^3 = \sigma & S_3^4 &= C_3^4 \sigma^4 = C_3^1 E = C_3 \\ S_3^5 &= C_3^5 \sigma^5 = C_3^2 = C_3^1 \sigma = S_3 & S_3^6 &= C_3^6 \sigma^6 \dots \\ & & & \dots = E \cdot E = E \end{aligned}$$

soit, en résumé, 6 opérations : 2  $S_3$ , 2  $C_3$ ,  $\sigma$  et  $E$ .

A l'axe  $S_4$  (fig. 26), il correspond les opérations :

$$\begin{aligned} S_4^1 &= C_4^1 \sigma & S_4^2 &= C_4^2 \sigma^2 = C_2 \cdot E = C_2 \\ S_4^3 &= C_4^3 \sigma^3 = C_4^3 \sigma = C_4 \sigma = S_4 & S_4^4 &= C_4^4 \sigma^4 = E \cdot E = E \end{aligned}$$

soit 4 opérations : 2  $S_4$ ,  $C_2$  et  $E$ .

De manière générale à un axe impropre  $S_n$ , il correspond  $n$  opérations si  $n$  est pair et  $2n$  opérations si  $n$  est impair.

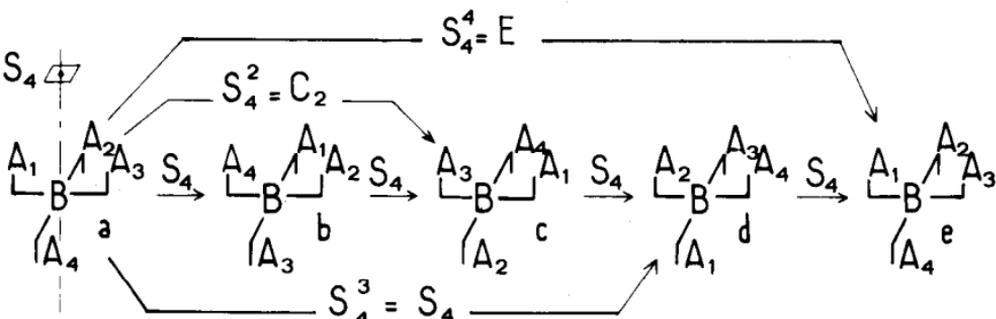


Fig. 26. — Etude des quatre opérations associées à un axe impropre  $S_4$ .

## VI. GROUPES DE SYMETRIE.

Pour toute entité donnée, l'ensemble des opérations de symétrie constitue un groupe. En effet :

- le produit de deux opérations du groupe est toujours une opération du groupe ;
- ce produit est associatif ;
- il existe un élément neutre qui est l'opération identité E ;
- toute opération du groupe a une opération inverse qui appartient au groupe.

Illustrons ceci en considérant le cas particulier de la molécule d'eau (fig. 27). Cette molécule admet comme éléments de symétrie un axe  $C_2$ , un plan  $\sigma$  et un plan  $\sigma'$ , c'est-à-dire que les opérations de symétries admises par cette molécule sont : E,  $C_2$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma'$ .

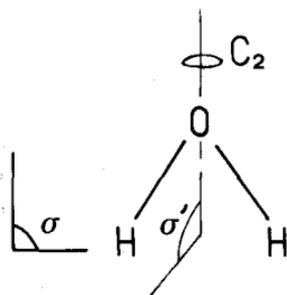


Fig. 27. — Etude des éléments de symétrie de la molécule d'eau.

La table de multiplication de ce groupe (déterminée empiriquement en cherchant le résultat de la combinaison de deux opérations ou obtenue de façon plus mathématique en attribuant à chaque opération une matrice de transformation et en effectuant le produit des matrices), est la suivante :

	E	$C_2$	$\sigma$	$\sigma'$
E	E	$C_2$	$\sigma$	$\sigma'$
$C_2$	$C_2$	E	$C_2$	E
$\sigma$	$\sigma$	$C_2$	E	$\sigma'$
$\sigma'$	$\sigma'$	E	$\sigma'$	E

## VII. RECHERCHE DU GROUPE DE SYMETRIE D'UNE FIGURE DONNEE.

En notation de Schoenflies, chaque groupe est représenté par un symbole qui exprime de façon condensée les éléments de symétrie qui lui donnent naissance. On distingue trois types de groupe :

- les groupes  $C_1$ ,  $C_s$  et  $C_i$  qui correspondent à des figures n'admettant pas d'axe  $C_n$  ni  $S_n$  ;
- les groupes  $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ,  $D_n$ ,  $D_{nh}$  et  $D_{nd}$  et  $S_{2n}$  qui correspondent à des figures admettant un axe principal  $C_n$  ou  $S_{2n}$  ;
- les groupes particuliers qui correspondent à des figures linéaires ( $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ) ou très symétriques ( $O_h$ ,  $T_d$ ).

Deux faits essentiels sont à souligner pour la recherche du groupe de symétrie d'une figure donnée :

1. La mise en évidence d'un petit nombre d'éléments de symétrie (1, 2 ou 3 selon les cas) suffit à déterminer le groupe ; la recherche de toutes les opérations de symétrie du groupe est inutile car elle n'apporte pas de renseignements supplémentaires.

2. La recherche du petit nombre d'éléments de symétrie nécessaire à la caractérisation du groupe doit s'effectuer selon un ordre bien déterminé.

Nous avons rassemblé, dans le tableau ci-après, les éléments nécessaires à la caractérisation de divers groupes, à l'exception des groupes particuliers.

Groupes	Eléments nécessaires à la détermination	Nombre d'opérations
$C_1$	pas d'élément	1
$C_i$	1 centre $i$	2
$C_s$	1 plan	2
$C_n$	1 axe $C_n$ - (a)	$n$
$C_{nh}$	1 axe $C_n$ - 1 plan $\sigma_h$ perpendiculaire à $C_n$ (a)	$2n$
$C_{nv}$	1 axe $C_n$ - 1 plan $\sigma_v$ passant par $C_n$ (a)	$2n$
$D_n$	1 axe $C_n$ - 1 axe $C_2$ perpendiculaire à $C_n$ (a)	$2n$
$D_{nh}$	1 axe $C_n$ , 1 axe $C_2$ perpendiculaire à $C_n$ 1 plan $\sigma_h$ perpendiculaire à $C_n$ (a)	$4n$
$D_{nd}$	1 axe $C_n$ , 1 axe $C_2$ perpendiculaire à $C_n$ , 1 plan $\sigma_d$ passant par $C_n$ (a)	$4n$
$S_{2n}$	1 axe $S_{2n}$	$2n$

(a) pour la recherche du groupe, on considère toujours l'axe  $C_n$  d'ordre  $n$  le plus élevé possible. Cet axe étant vertical, le plan perpendiculaire sera noté  $\sigma_h$  car horizontal et les plans passant par cet axe  $\sigma_v$  ou  $\sigma_d$  (car verticaux ou diagonaux).

Le point 1 simplifie de façon remarquable la détermination du groupe. A titre d'exemple, le groupe  $D_{6h}$  sera caractérisé par un axe  $C_6$ , un axe  $C_2$  perpendiculaire à  $C_6$  et un plan  $\sigma$  perpendiculaire à  $C_6$  alors qu'un centre  $i$ , un axe  $S_6$ , 6 plans passant par  $C_6$  sont également présents et que le nombre d'opérations est égal à 24 ( $E, 2 C_6, 2 C_3, C_2, 3 C'_2, 3 C''_2, i, 2 S_3, \sigma_h, 3 \sigma_d, 3 \sigma_v$ ).

Les groupes particuliers les plus importants sont :

- groupe  $D_{nh}$  : ce cas, qui est la limite de  $D_{nh}$ , correspond à une molécule linéaire symétrique ;
- groupe  $C_{nv}$  : c'est le cas limite de  $C_{nv}$ . Il correspond à une molécule linéaire non centrosymétrique ;
- groupe  $T_d$  : il correspond au tétraèdre parfait ( $CH_4, CCl_4$ ). Si le tétraèdre est substitué, on revient au cas général :  $CFCl_3 (C_{3v}), CH_2Cl_2 (C_{2v})$  ;
- groupe  $O_h$  : il traduit une symétrie octaédrique parfaite ( $SF_6$ ). Si l'octaèdre est substitué, on revient au cas général :  $SF_5Cl (C_{4v})$ .

Compte tenu de ces renseignements, la recherche du groupe d'une entité donnée s'effectue alors selon la systématique suivante :

1. On examine si l'entité possède une symétrie particulière : linéaire ( $C_{nv}, D_{nh}$ ) ou symétrie élevée ( $T_d, O_h$ ). Si « oui », le groupe est trouvé. Si « non », on passe à 2.
2. On recherche l'axe propre  $C_n$  d'ordre  $n$  le plus élevé possible. Deux cas sont possibles :
  - a) On trouve un axe  $C_n$  et on passe alors à 3.
  - b) On ne trouve pas d'axe  $C_n$ ,
    - $\alpha$ ) s'il existe un centre  $i$ , le groupe est  $C_i$ ,
    - $\beta$ ) s'il existe un plan  $\sigma$ , le groupe est  $C_s$ ,
    - $\gamma$ ) s'il n'existe pas d'élément de symétrie, le groupe est  $C_1$ .
3. On recherche un axe  $C_2$  perpendiculaire à  $C_n$ . Deux cas sont possibles :
  - a) On trouve un axe  $C_2$  perpendiculaire à  $C_n$  et on passe alors à 4 (on pourra remarquer qu'il existe, en fait,  $n$  axes  $C_2$  perpendiculaires à  $C_n$ . Ils font entre eux un angle de  $\pi/n$ ).
  - b) On ne trouve pas d'axe  $C_2$  perpendiculaire à  $C_n$  et on passe alors à 5.
4. On recherche, dans l'ordre, s'il existe :
  - a) un plan perpendiculaire à  $C_n$ . Si oui, groupe  $D_{nh}$  ;
  - b) un plan passant par  $C_n$ . Si oui, groupe  $D_{nd}$  ;
  - c) si les réponses en a et b sont négatives, le groupe est  $D_n$ .

5. On cherche, dans l'ordre, s'il existe :

- un plan de symétrie perpendiculaire à  $C_n$ . Si oui, groupe  $C_{nh}$  ;
- un plan de symétrie passant par  $C_n$ . Si oui, groupe  $C_{nv}$  ;
- un axe  $S_{2n}$  colinéaire à  $C_n$ . Si oui, groupe  $S_{2n}$  ;
- si réponses négatives en  $a, b, c$ , le groupe est  $C_n$ .

Nous illustrerons cette recherche à l'aide des quelques exemples suivants :

$NH_3$	2 a : oui ( $C_3$ ) puis 3 b et 5 b : oui. Réponse : $C_{3v}$
$C_6H_6$	2 a : oui ( $C_6$ ) puis 3 a et 4 a : oui. Réponse : $D_{6h}$
$CO_2$	1 : oui. Réponse : $D_{\infty h}$
$OH_2$	2 a : oui ( $C_2$ ) puis 3 b et 5 b : oui. Réponse : $C_{2v}$
$CCl_4$	1 : oui. Réponse : $T_d$
$HCN$	1 : oui. Réponse : $C_{\infty v}$
$CHCl_3$	2 a : oui ( $C_3$ ) puis 3 b et 5 b : oui. Réponse : $C_{3v}$ .

#### Remerciements.

Que Monsieur le Professeur J. GUERCHAIS et les Docteurs F. PÉ-  
TILLON et R. KERGOAT, tous trois du laboratoire de Chimie Inorga-  
nique Moléculaire de la Faculté des Sciences de Brest, trouvent  
ici l'expression de mes sincères remerciements pour les critiques  
constructives apportées lors de la lecture du manuscrit.

---

#### BIBLIOGRAPHIE

---

- R.-J. GILLESPIE and R.-S. NYHOLM. — *Quart. Rev.*, 1957, 11, 339.
- R.-J. GILLESPIE. — *Angew Chem. Int. Ed.*, 1967, 6, 819.  
— *Chem. Educ.*, 1970, 47, 18.  
— « *Molecular geometry* », Van Nostrand Reinhold  
Company Ltd Londres, 1972, 1<sup>re</sup> édition.  
— *Actualité chimique*, 1973, 4, 27.
- L.-S. BARTELL et K.-W. HANSEN. — *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1775 et  
1777.
- R.-J. GILLESPIE et J. PASSMORE. — *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 413.
- F.-A. COTTON. — « *Applications of group theory* », traduction fran-  
çaise de J.-E. GUERCHAIS. Dunod, Paris, 1968.
- D.-S. SCHONLAND. — « *Molecular symmetry* », traduction française  
de A.-J. CASADEVALL. Gauthier-Villars, Paris, 1971.

- [7] F.-A. COTTON et G. WILKINSON. — « *Advanced inorganic chemistry* », 3<sup>e</sup> édition Interscience Publishers, New-York, 1972.
- [8] M.-L. MARTIN et G.-J. MARTIN. — « *Manuel de résonance magnétique nucléaire* ». Azoulay, Paris, 1971.
- [9] G. MAVEL. — « *Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire* ». Dunod, Paris, 1966.
- [10] T.-H. SIDDALL et W.-E. STEWART. — Dans « *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* », vol. 5. Pergamon Press, 1969, Oxford, p. 33.
- [11] E.-L. MUETTERTIES. — *Acc. Chem. Res.*, 1970, 3, 266.
- [12] J. UGI, D. MARQUARDING, H. KLUSACEK, P. GILLESPIE et R. RAMIREZ. — *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 288.
- [13] J.-S. WOOD. — Dans « *Progress in inorganic chemistry* », vol. 16. Interscience Publishers, 1972, New-York, p. 227.
- [14] R.-R. HOLMES. — *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 296.
- [15] R.-S. BERRY. — *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 933 et références 11 à 14.
- [16] H.-S. GUTOWSKY, D.-W. Mc CALL et C.-P. SLICHTER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 279.
- [17] J.-P. JESSON et P. MEAKIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 1344.
- [18] R.-P. CARTER Jr et R.-R. HOLMES. — *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 738.
- [19] E.-L. MUETTERTIES, W. MAHLER et R. SCHMUTZLER. — *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 613 et 1964, 3, 1298.
- [20] a) W. MAHLER et E.-L. MUETTERTIES. — *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1520.  
b) R.-R. HOLMES, R.-P. CARTER Jr et G.-E. PETERSON. — *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1748.
- [21] D.-L. GRIFFITH et J.-D. ROBERTS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 4089.
- [22] C.-H. BUSHWELLER, C.-Y. WANG, J. RENY et M.-Z. LOURANDOS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1977, 99, 3938.
- [23] D.-A. NIXON et D.-S. MARYNICK. — *J. amer. chem. Soc.*, 1977, 99, 6101.
- [24] L.-H. PIGNOLET, W.-D. HORROCKS Jr et R.-H. HOLM. — *J. amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 1855.
- [25] F.-N. TEBBE, P. MEAKIN, J.-P. JESSON et E.-L. MUETTERTIES. — *J. amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 1068.
- [26] J.-R. FERRARO et G.-J. LONG. — *Acc. Chem. Res.*, 1975, 8, 171.
- [27] J. FERRARO, K. NAKAMOTO, J.-T. WANG et L. LAVER. — *J. Chem. Soc. ; Chem. Comm.*, 1973, 266.
- [28] a) G.-J. LONG et J.-R. FERRARO. — *J. Chem. Soc. ; Chem. Comm.*, 1973, 719.  
b) G.-J. LONG et D.-L. COFFEN. — *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 270 et 279.

Dans le B.U.P. n° 591, p. 559-568, voir l'article de FONTAINE sur le même sujet.

---