

## Ch. Q4

# Structure électronique des complexes de métaux de transition

### I. STRUCTURE ET GEOMETRIE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION

- I.1. METAUX DE TRANSITION D ET COMPLEXES DE COORDINATION
- I.2. GEOMETRIES CLASSIQUES DES COMPLEXES
- I.3. DECOMPTE DES ELECTRONS DE VALENCE, DEGRE D'OXYDATION DU METAL

### II. ORBITALES MOLECULAIRES DES COMPLEXES OCTAEDRIQUES $ML_6$ A LIGANDS $\sigma$ -DONNEURS PURS

- II.1. PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES OM
- II.2. OA DE VALENCE D'UN METAL DE TRANSITION D
- II.3. LIGANDS  $\sigma$ -DONNEURS
- II.4. INTERACTION ENTRE FRAGMENTS M ET  $L_6$
- II.5. REMPLISSAGE DES OM DE VALENCE ET PROPRIETES MAGNETIQUES

### III. INTERACTIONS $\pi$

- III.1. LIGANDS  $\pi$ -DONNEURS ET  $\pi$ -ACCEPTEURS
- III.2. PERTURBATION DU DIAGRAMME D'INTERACTION
- III.3. INFLUENCE SUR LE PARAMETRE DE CHAMP OCTAEDRIQUE
- III.4. DONATION/RETRODONATION

### IV. LE LIGAND ETHYLENE

- IV.1. UN LIGAND  $\eta^2$ ,  $\sigma$ -DONNEUR ET  $\pi$ -ACCEPTEUR
- IV.2. MODELE DE CHATT-DEWAR-DUNCANSON

### CONCEPTS-CLES

**Complexe de coordination, ligand, ligand  $\sigma$ -donneur, ligand  $\pi$ -donneur, ligand  $\pi$ -accepteur, méthode des fragments, orbitales de valence, levée de dégénérescence des OA d, champ cristallin octaédrique, champ fort/faible, diamagnétisme/paramagnétisme, donation, rétrodonation, modèle de Chatt-Dewar-Duncanson**

### COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- Q41 : Identifier parmi les orbitales du fragment métal et celles fournies du fragment des ligands, celles qui interagissent [II]
- Q42 : Expliquer la levée de dégénérescence des orbitales d du métal [II]
- Q43 : Etablir la configuration électronique de valence d'un complexe dont le diagramme d'OM est connu [I-II]
- Q44 : Reconnaître un ligand ayant des effets  $\pi$  à partir de la donnée de ses orbitales de valence [III]
- Q45 : Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales d du métal et le système  $\pi$  d'un alcène ou d'un ligand carbonyle [III-IV]
- Q46 : Expliquer par une approche orbitale la coordination des systèmes  $\pi$  sur un fragment métallique donné [IV]

# I. STRUCTURE ET GEOMETRIE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION

## I.1. METAUX DE TRANSITION D ET COMPLEXES DE COORDINATION

### a- METAUX DE TRANSITION DU BLOC D (RAPPEL)

Un **métal de transition du bloc d** est un métal possédant une **sous-couche d partiellement rempli** dans la structure électronique fondamentale du métal *ou d'un de ses cations stables*.

Exemple et contre-exemple :

- Fe ( $Z = 26$ ) est un métal de transition d car sa configuration électronique fondamentale est  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$
- Zn ( $Z = 30$ ) a pour configuration électronique à l'état fondamental :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ ; le seul cation stable est  $\text{Zn}^{2+}$ , de configuration  $[\text{Ar}] 4s^0 3d^{10}$ . Ce n'est donc pas un métal de transition d !
- Nd ( $Z = 60$ ) a pour configuration électronique à l'état fondamental :  $[\text{Xe}] 6s$  n'est pas un métal de transition d, mais un métal de transition f.

### b- COMPLEXES DE COORDINATION

+ Un **complexe de coordination** est un édifice moléculaire formé d'un **centre atomique** (le plus souvent métallique) autour duquel sont liés des molécules appelés **ligands**.

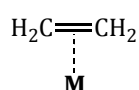
+ Les ligands :

- Denticité d'un ligand : nombre de sites de coordination du centre métallique que peut occuper ce ligand

**ligands monodentes** ( $\kappa^1$ )

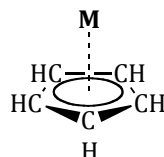
**ligands polydentes** ( $\kappa^n$ ) :  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (éthylènediammine ou *en*,  $\kappa^2$ ), éthylènediamminetetraacétate (EDTA,  $\kappa^6$ ).

- Hapticité  $\eta$  : nombre d'atomes par lequel le ligand se coordonne au métal sur un site de coordination.



ligand éthylène

$\eta^2$



ligand cyclopentadiényle

$\eta^5$

- Complexes organométalliques : complexes dans lesquels le centre métallique est coordonné par au moins un ligand organique, ligand se liant par un (ou des) atome(s) de carbone.

+ Coordinance d'un complexe : nombre d'atomes directement liés au centre métallique, nombre de sites de coordination occupés par des ligands.

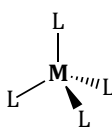
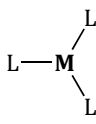
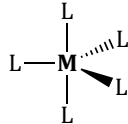
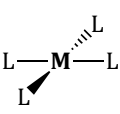
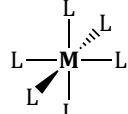
+ Nomenclature des complexes : on se reportera au cours de PCSI.

Exercice : Donner le nom des complexes suivants

- $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$  :
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  :
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  :
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  :
- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  :

## I.2. GEOMETRIES CLASSIQUES DES COMPLEXES (RAPPEL)

La géométrie des complexes de coordination n'obéit généralement pas à la théorie VSEPR, car les effets de stabilisation électronique sont très souvent plus importants que les effets stériques, comme nous le verrons par la suite. Cela induit l'existence de géométries « exotiques » pour les complexes métalliques.

Coordinnence	Géométrie	Représentation	Coordinnence	Géométrie	Représentation
2	linéaire	$L-M-L$	4	tétraédrique	
3	trigonal plan		5	bipyramidal à base triangulaire	
4	plan carré		6	octaédrique	

## I.3. DECOMPTE DES ELECTRONS DE VALENCE, DEGRE D'OXYDATION DU METAL

### a- CLASSIFICATION DES LIGANDS

+ **Ligands « L »** : ligands neutres fournissant un doublet d'électrons (liant ou non liant), permettant de former la liaison de coordination métal-ligand. La **liaison de coordination** est dite **dativ** : le ligand fournit les deux électrons de la liaison.

+ **Ligands « X »** : ligands radicalaires fournissant un unique électron à la liaison métal-ligand. **Ces ligands seront, dans ce cours, décrits comme des ligands anioniques fournissant un doublet d'électrons.**

Exemples :

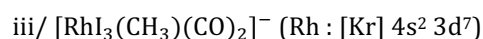
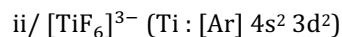
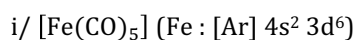
LIGANDS L

LIGANDS X

### b- ELECTRONS DE VALENCE D'UN COMPLEXE DE COORDINATION

#### Méthode générale

- Dissocier le centre métallique  $M^{n+}$  et les ligands L et  $X^-$ , en respectant l'électronneutralité.
- Décompter les électrons de valence du centre métallique  $M^{n+}$  d'une part, et les électrons des ligands L et  $X^-$  d'autre part.
- Déterminer le nombre total d'électrons de valence, somme de tous ces électrons.

**Q43** Exemples :**II. OM DES COMPLEXES OCTAEDRIQUES  $\text{ML}_6$  A LIGANDS  $\sigma$ -DONNEURS PURS****II.1. PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES OM****II.2. OA DE VALENCE D'UN METAL DE TRANSITION D**+ Exemple : Fe  $\rightarrow$   $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6 4p^0$ 

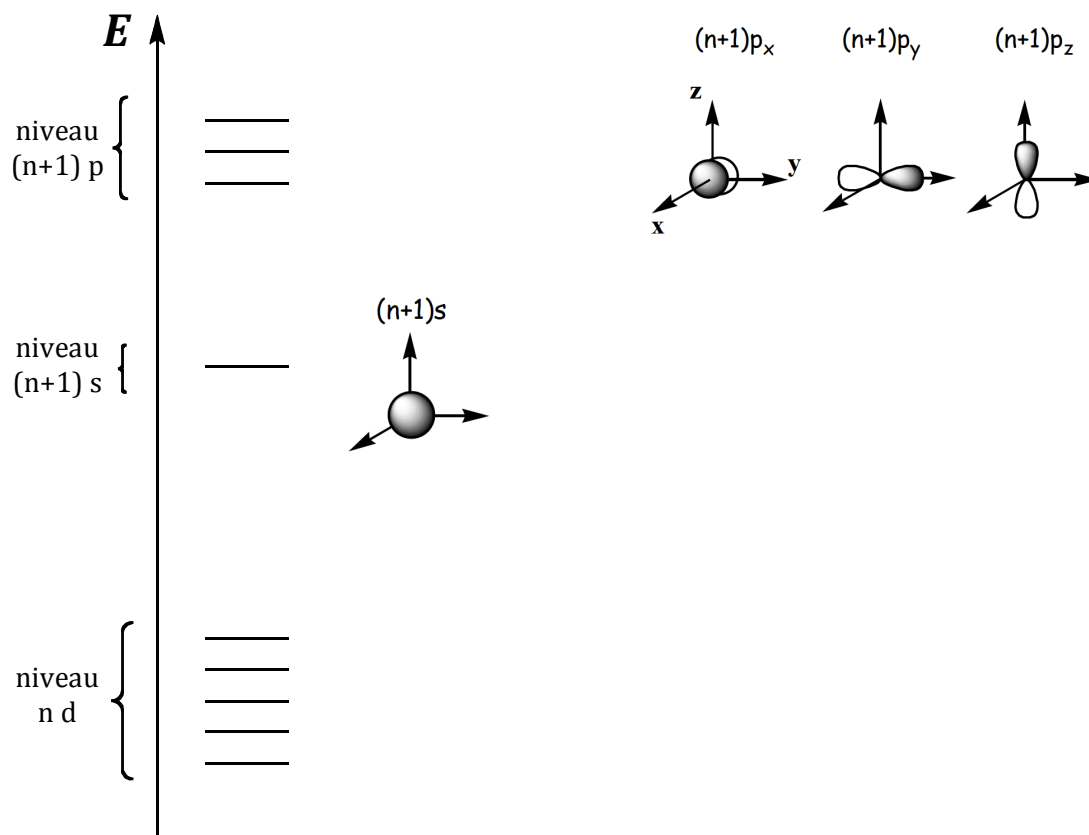
De façon générale, les OA de valence d'un métal du bloc d sont parmi les OA :

+ Ordre énergétique des OA de valence des métaux de transitions des 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> période :

<b>Période 4</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
$\varepsilon(4s) / \text{eV}$	- 6,6	- 7,1	- 7,3	- 7,5	- 7,8	- 7,9	- 8,1	- 8,2	- 8,4
$\varepsilon(3d) / \text{eV}$	- 7,9	- 9,2	- 10,1	- 10,7	- 11,1	- 11,6	- 12,1	- 12,9	- 13,5
<b>Période 5</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>
$\varepsilon(5s) / \text{eV}$	- 6,7	- 7,3	- 7,2	- 7,2	- 7,2	- 7,1	- 7,3	- 7,4	- 7,6
$\varepsilon(4d) / \text{eV}$	- 6,5	- 8,3	- 8,8	- 9,1	- 9,2	- 9,3	- 9,5	- 9,6	- 12,8

De façon générale, pour un métal de transition d :

+ Diagramme d'OA de valence du métal :



### II.3. LIGANDS $\sigma$ -DONNEURS

Une ou plusieurs OM de valence du ligand peut interagir avec les OA de valence du métal. *On rappelle que des orbitales ne peuvent interagir entre elles que si leur recouvrement est non négligeable (ce qui implique qu'elles aient même symétrie) et qu'elles sont suffisamment proches en énergie.*

**Ligand  $\sigma$ -donneur (pur) :**

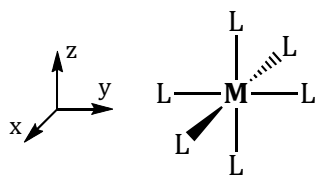
+ Exemples :

**LIGANDS X**

**LIGANDS L**

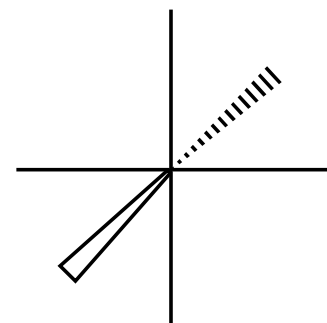
## II.4. INTERACTION ENTRE FRAGMENTS M ET L<sub>6</sub>

### a- PREMIERE ANALYSE DES INTERACTIONS



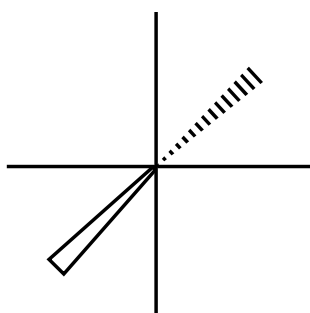
On cherche à répondre à la question suivante : **toutes les orbitales de valence du métal peuvent-elles interagir avec les orbitales  $\sigma$ -donneuses du ligand ?**

- **OA  $(n+1)s$**  : leur symétrie est sphérique, un recouvrement est possible avec les orbitales  $\sigma$ -donneuses des six ligands :



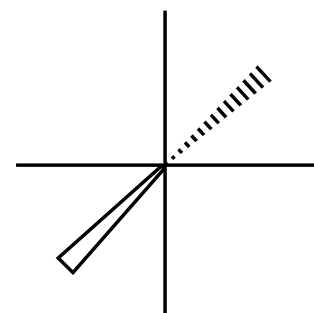
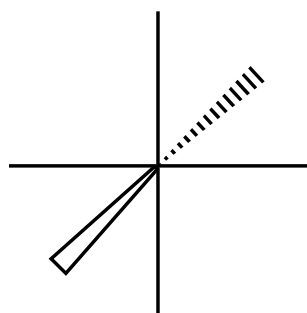
- **OA de type  $(n+1)p$**  : leur symétrie est axiale, de sorte que 4 des 6 orbitales  $\sigma$ -donneuses des ligands se situent dans un plan nodal, d'antisymétrie de l'orbitale p considérée ; 2 des orbitales des ligands peuvent tout de même avoir un recouvrement non nul et important :

Exemple : OA  $(n+1)p_z$

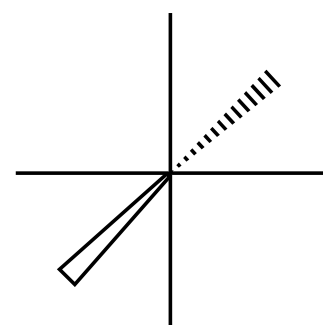
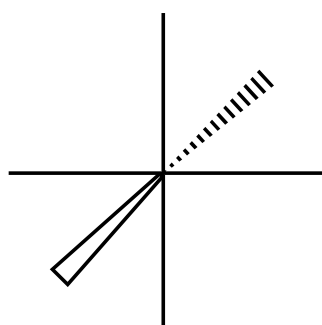
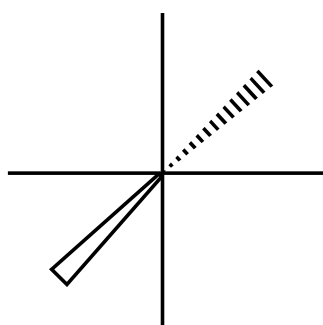


- **OA de type nd** : on distingue deux surfaces nodales pour ce type d'OA. Il n'y aura pas d'interaction avec les 6 orbitales  $\sigma$ -donneuses des ligands si toutes ces orbitales pointent dans ces directions nodales.

Cas 1 : OA  $nd_{z^2}$  et  $nd_{x^2-y^2}$   $\rightarrow$  interaction possible



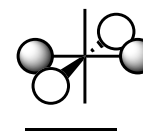
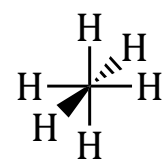
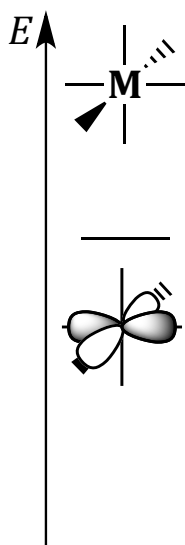
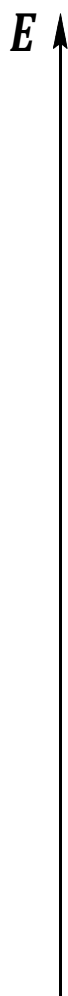
Cas 2 : OA  $nd_{xy}$ ,  $nd_{xz}$  et  $nd_{yz}$   $\rightarrow$  pas d'interaction possible : tous les ligands appartiennent à un plan d'antisymétrie



**NB** : On voit ici apparaître la **nécessité d'utiliser des orbitales de fragment L<sub>6</sub> de même symétrie que les six OA du métal qui interagissent**. Nous y reviendrons par la suite.

b- DIAGRAMME D'INTERACTION SCHEMATIQUE+ Formation d'OM liantes et antiliantes :

Regardons l'interaction entre les orbitales  $\sigma$ -donneuses des ligands et l'OA  $d_{z^2}$  du métal (par exemple) :

Diagramme d'interaction schématique pour un complexe  $ML_6$  à ligands purement  $\sigma$ -donneurs :

+ Chaque ligand de type L fournit deux électrons qui peuplent les 6 OM liantes, alors que chaque ligand X n'en fournit qu'un seul. Ainsi, **chaque ligand X se comporte comme un ligand anionique  $X^-$  et augmente formellement d'une unité le nombre d'oxydation du métal** : c'est le métal qui fournit l'électron supplémentaire nécessaire pour peupler ces OM liantes, concentrées sur le ligand.

c- LEVÉE DE DEGENERESCENCE DU BLOC D

Q42

Levée de dégénérescence du « bloc d » :

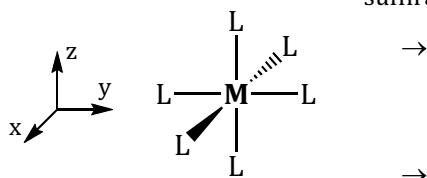
Le « bloc d » regroupe

→  $\Delta_o$  sera d'autant plus élevé que les interactions  $\sigma$  seront fortes (les OM antiliantes comprenant le niveau  $e_g$  sont alors davantage déstabilisées) : on parle de **ligand à champ fort ( $\Delta_o$  élevé)** ou de **ligand à champ faible ( $\Delta_o$  bas)**. On verra que d'autres types d'interaction expliquent également la variabilité de ce paramètre énergétique.

d- DIAGRAMME D'INTERACTION COMPLET

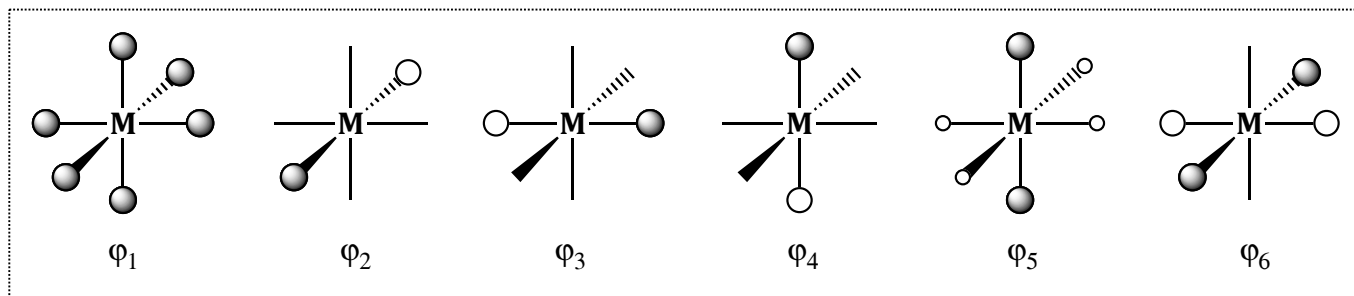
On va désormais voir comment construire le diagramme d'interaction plus rigoureusement. Comme on l'a vu au a), il faut tenir compte des éléments de symétrie des fragments.

Les éléments de symétrie de ce complexe sont multiples (au nombre de 48 !). On en sélectionne trois afin de déterminer les symétries des orbitales de fragments (cela suffira, *a posteriori*) :



Alors que les OA de valence du métal sont soit symétriques, soit antisymétriques par rapport à ces éléments de symétrie (voir ci-dessous). Chacune des six orbitales  $\sigma$ -donneuses des six ligands L n'ont aucune de ces symétries ! On construit donc des orbitales moléculaires pour le fragment  $L_6$ , possédant ces éléments de symétrie, par combinaison linéaires des six orbitales  $\sigma$ -donneuses, mises en évidence au a).





Ces orbitales de fragment ne sont pas à retenir, elles seront toujours rappelées si besoin, dans le cadre du programme. En revanche, l'analyse qui va suivre pourra être abordée.

Afin de déterminer les interactions envisageables entre OA de valence du métal et OM de fragment des ligands, on détermine leurs symétries par rapport aux éléments cités ci-dessus :

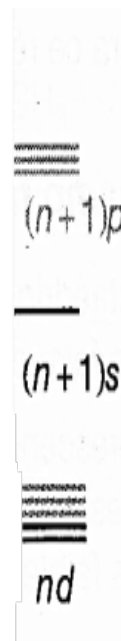
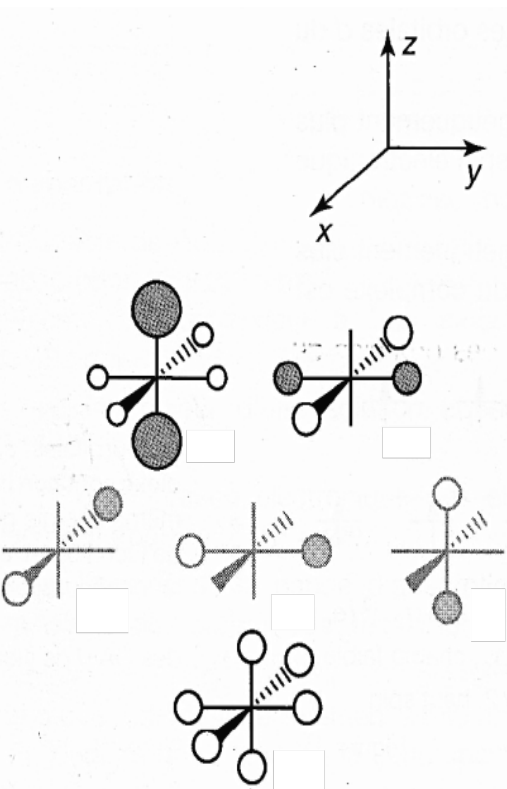
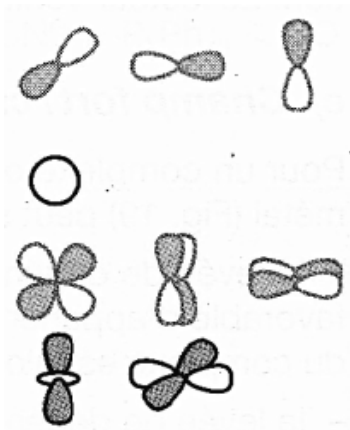
OA du métal M	Eléments de symétrie						OM du fragment L <sub>6</sub>
	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	R <sub>x</sub>	R <sub>y</sub>	R <sub>z</sub>	
<b>(n+1)s</b>	S	S	S	S	S	S	
<b>(n+1)p<sub>x</sub></b>	S	S	AS	S	/	/	
<b>(n+1)p<sub>y</sub></b>	S	AS	S	/	S	/	
<b>(n+1)p<sub>z</sub></b>	AS	S	S	/	/	S	
	S	S	S	/	/	S	
	S	S	S	/	/	AS	
	S	AS	AS	/	/	AS	
	AS	S	AS	/	AS	/	
	AS	AS	S	AS	/	/	

→ On se ramène à un problème simple de **6 interactions à deux orbitales** (OA du métal/OM du fragment L<sub>6</sub>).

→ **3 OA d du métal deviennent des OM non liantes concentrées sur le métal** :  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ .

Q41

Q42



## Q43 II.5. REPLISSAGE DES OM DE VALENCE ET PROPRIETES MAGNETIQUES

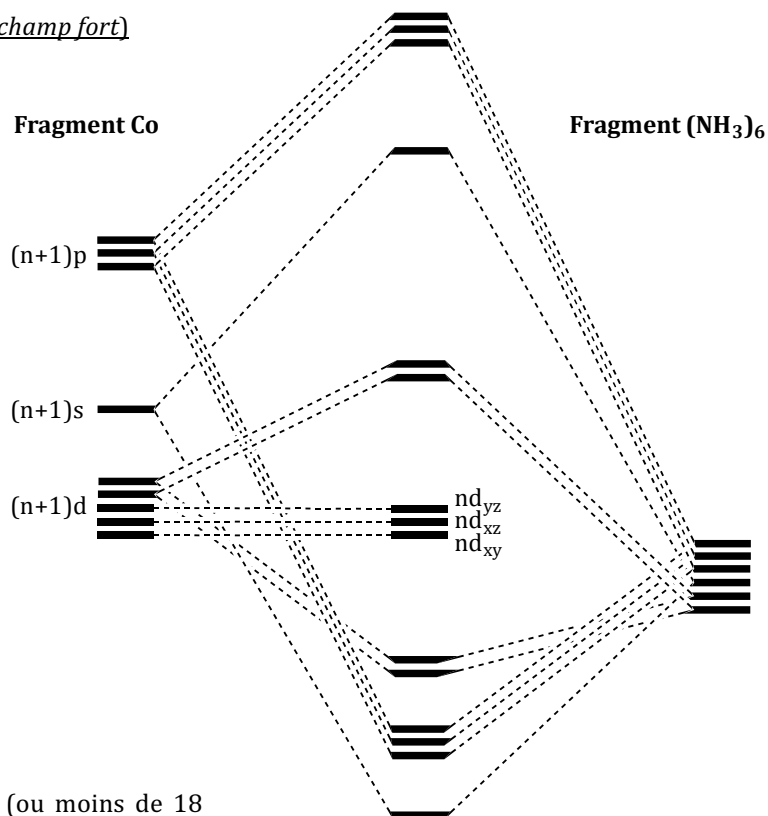
Exemple 1 : complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\text{NH}_3$  : *ligand à champ fort*)

→ Décompte des électrons de valence :

→ Bloc d :

→ Respect du

→ Complexe



**NB :** Dans un complexe à 18 électrons de valence (ou moins de 18 électrons de valence) ont toutes les OM antiliantes vacantes : ils sont stables.

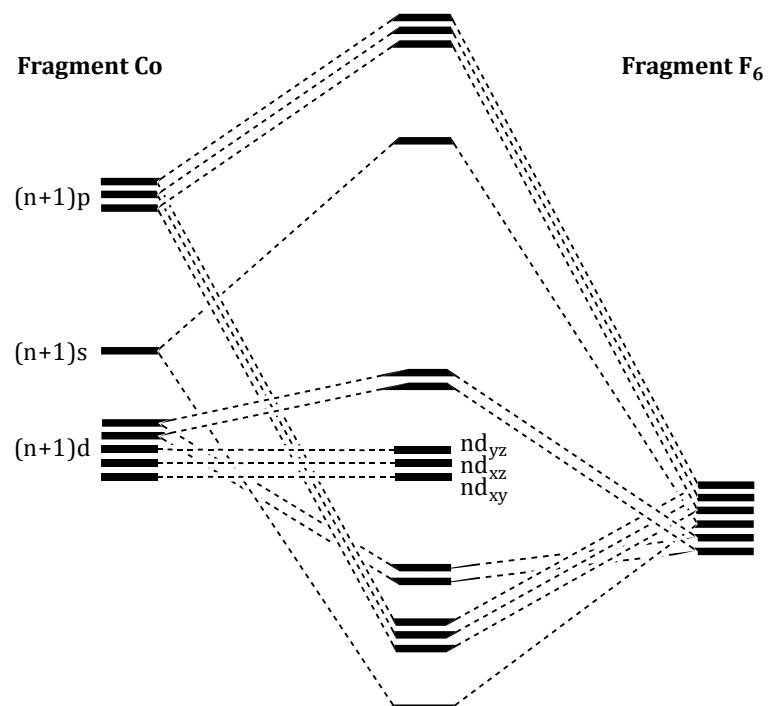
Exemple 2 : complexe  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ( $\text{F}^-$  : *ligand à champ faible*)

→ Décompte des électrons de valence :

→ Bloc d :

→ Principe de stabilité non respecté :

→ Complexe



Exercice de cours :  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  et  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  sont tous deux paramagnétiques, mais le premier possède un spin total plus élevé que le second. Dédurre de ces informations qui, de  $H_2O$  ou de  $CN^-$ , est le ligand de champ octaédrique le plus élevé ( $Fe : [Ar] 4s^2 3d^6$ )

→ Configuration du bloc d :

### III. INTERACTIONS $\pi$

#### III.1. LIGANDS $\pi$ -DONNEURS ET $\pi$ -ACCEPTEURS

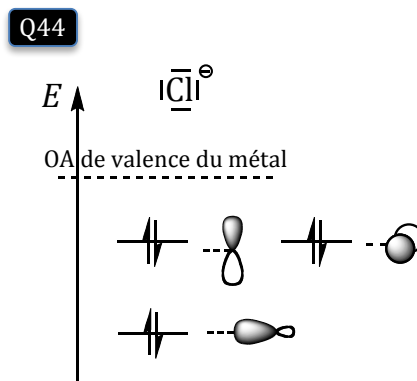
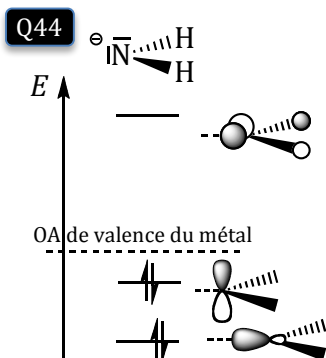
A l'exclusion du ligand  $H^-$ , les ligands n'ont pas qu'une seule OM pouvant interagir avec le métal. D'autres OM d'énergies proches des OA de valence du métal, sont susceptibles de se recouvrir *latéralement* avec celles-ci : **recouvrement «  $\pi$  »**.

##### a- LIGANDS $\pi$ -DONNEURS

Définition :

+ Exemple 1 : ligand amido  $NH_2^-$  ( $\pi$ -donneur simple-face)

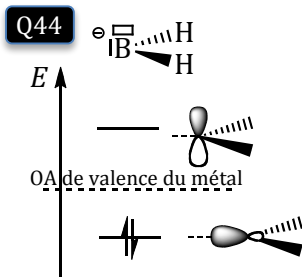
+ Exemple 2 : ligand chlorure  $Cl^-$  ( $\pi$ -donneur double-face)



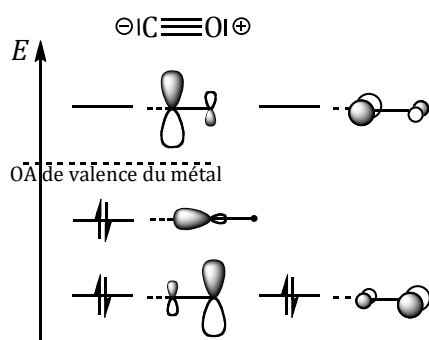
### b- LIGANDS $\pi$ -ACCEPTEURS

**Définition :** Ligands qui possèdent, en plus d'une orbitale  $\sigma$ -donneuse, une ou plusieurs OM de valence VACANTES, proche(s) du niveau des OA de valence du métal et susceptible(s) d'interagir avec une OA de valence d du métal par RECOUVREMENT LATERAL.

+ Exemple 1 : ligand  $\text{BH}_2^-$  ( $\pi$ -accepteur simple-face)



+ Exemple 2 : ligand carbonyle CO ( $\pi$ -accepteur double-face)



## III.2. PERTURBATION DU DIAGRAMME D'INTERACTION

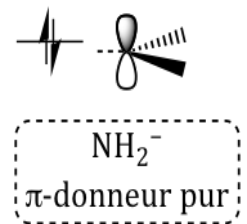
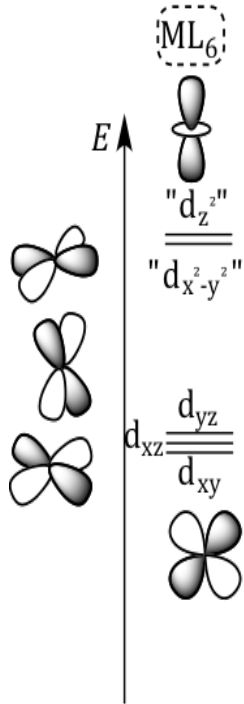
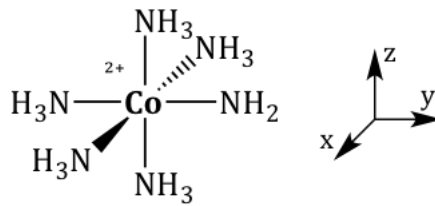
On considère ici la perturbation des OM issues du complexe  $\text{ML}_6$  avec 6 ligands  $\sigma$ -donneurs purs : ces OM vont interagir avec orbitales  $\pi$ -donneuses ou  $\pi$ -acceptrices des ligands pour conduire au diagramme d'interaction final.

### a- INTERACTIONS $\pi$ ET SYMETRIES

On ne considère ici que la perturbation du bloc d : en effet, les seules orbitales de  $\text{ML}_6$  (L :  $\sigma$ -donneur pur) qui peuvent interagir de façon  $\pi$  avec les ligands sont celles qui ont un plan nodal à travers la liaison M—L, c'est-à-dire les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , et  $d_{yz}$  du métal. Les autres orbitales moléculaires de  $\text{ML}_6$  n'interagissent pas et sont conservées.

b- LIGANDS  $\pi$ -DONNEURSExemple avec un ligand  $\pi$ -donneur simple-face,  $\text{NH}_2^-$  : complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  (Co(+2),  $d^6$ )

Q45

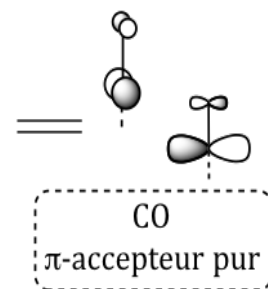
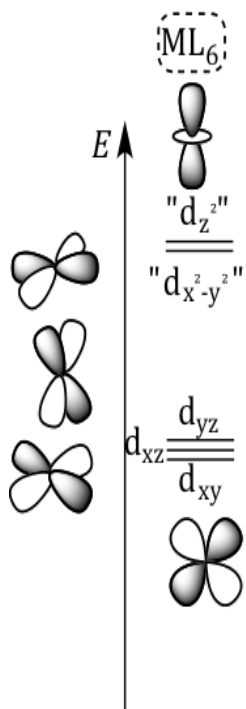
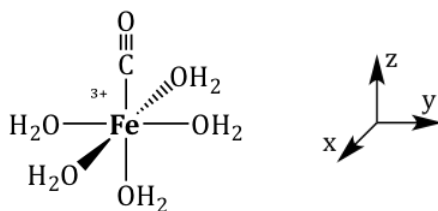


L'effet des ligands  $\pi$ -donneurs sur le bloc d du complexe est de déstabiliser les orbitales du niveau initialement non-liant ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), qui devient très légèrement antiliant  $\pi$ , si les 6 ligands sont  $\pi$ -donneurs.

**c- LIGANDS  $\pi$ -ACCEPTEURS**

Exemple avec un ligand  $\pi$ -accepteur double-face, CO : complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  ( $\text{Fe}(+3)$ ,  $d^5$ )

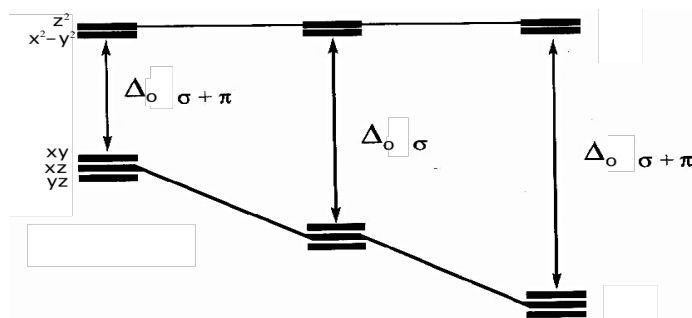
Q45



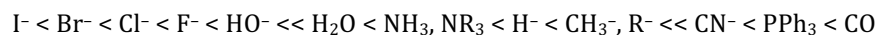
L'effet des ligands  $\pi$ -accepteurs sur le bloc d du complexe est de stabiliser les orbitales du niveau initialement non-liant ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), qui devient très légèrement liant  $\pi$  si les 6 ligands sont  $\pi$ -accepteurs.

**III.3. INFLUENCE SUR  $\Delta_0$**

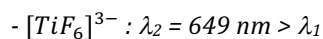
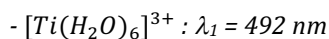
Si le complexe  $\text{ML}_6$  est symétrique, avec des ligands exhibant des effets  $\pi$ , le niveau d initialement non liant subit une translation énergétique « en bloc ». On peut alors proposer le schéma suivant :



**Le paramètre de champ octaédrique  $\Delta_o$  dépend du centre métallique, de son degré d'oxydation, mais surtout, par conséquent, de la nature des ligands.** Ceux-ci sont donc classés selon une **série spectrochimique**, selon l'évolution du  $\Delta_o$  de laquelle ils sont à l'origine. Expérimentalement, du ligand à champ le plus faible au ligand au champ le plus élevé :



Exercice : On considère les complexes de configuration  $d^1$  du  $Ti(+III)$ . Ils sont associés aux transitions spectroscopiques  $d \rightarrow d$  suivantes en absorption :



En quoi ces résultats expérimentaux sont-ils cohérents avec la nature des ligands  $H_2O$  et  $F^-$  ?

### III.4. DONATION/RETRODONATION

On considère un complexe muni d'un **ligand  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur** (par exemple  $CO, CN^-, \dots$ ). Analysons les **transferts de densité électronique entre le centre métallique et le ligand**.

+ L'interaction entre l'OM  $\sigma$ -donneuse (initialement peuplée de deux électrons) et une OA du métal peut être décrite comme un transfert électronique du ligand vers le centre métallique, puisque l'OM liante formée est délocalisée sur le métal. On parle de :



+ L'interaction entre une OA d non liante du métal supposée remplie (fréquent) et l'OM  $\pi$ -acceptrice (initialement vacante) du ligand peut être décrite comme un transfert électronique du ligand vers le centre métallique, puisque l'OM liante formée est délocalisée sur le ligand.



C'est la :



+ Mise en évidence spectroscopique (spectro IR) dans les complexes métal-carbonyle :

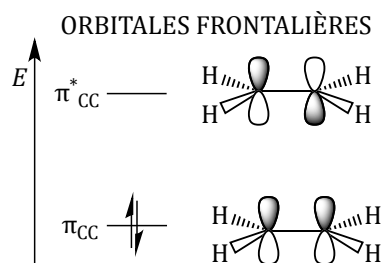
Complexe	CO libre	[Cr(CO) <sub>6</sub> ]	[V(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
$\sigma(\nu(\text{C-O})) / \text{cm}^{-1}$	2143	2000	1860

#### IV. LE LIGAND ETHYLENE

Le ligand éthylène, et plus généralement les ligands alcène, apparaissent dans de nombreux complexes de MT en catalyse homogène, en tant que ligands réactifs. On se propose ici de décrire de façon élémentaire leur mode de coordination, afin d'entrevoir l'intérêt de leur coordination à un centre métallique.

##### IV.1. UN LIGAND $\eta^2$ , $\sigma$ -DONNEUR ET $\pi$ -ACCEPTEUR

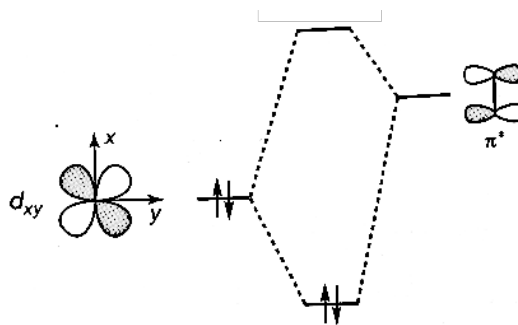
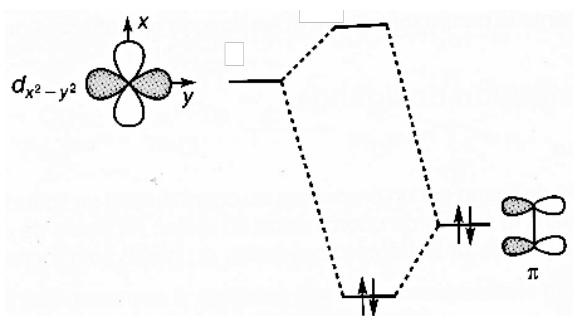
Q46



## IV.2. MODELE DE CHATT-DEWAR-DUNCANSON

Q45

Q46



**Conséquence : dans un complexe  $\eta^2$ -éthylène, la liaison double est affaiblie** à la fois par :

- 
- 

Description dans le modèle de Lewis :

Influence sur la longueur de liaison C—C :

	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	[PtCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )] <sup>-</sup>	[Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )]	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>
Longueur de liaison C-C (pm)	133	134	143	154