

TD Q4**Structure électronique des complexes de métaux de transition**

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Identifier parmi les orbitales du fragment métal et celles fournies du fragment des ligands, celles qui interagissent (Q41)	Exos 5, 7
Expliquer la levée de dégénérescence des orbitales d du métal (Q42)	Exos 5, 6
Etablir la configuration électronique de valence d'un complexe dont le diagramme d'OM est connu (Q43)	Exos 3, 4, 6, 7
Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence (Q44)	Exos 2, 5, 6, 7
Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales d du métal et le système π d'un alcène ou d'un ligand carbonyle (Q45)	Exos 6, 7
Expliquer par une approche orbitale la coordination d'un système π sur un fragment métallique donné (Q46)	Exo 7

QCM DE COURS

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Le cas échéant, les corriger.

- 1/ Un ligand est qualifié de π -accepteur s'il interagit selon un recouvrement axial avec les orbitales du métal par une OM vacante.
- 2/ Cl^- est un ligand bidente car il donne des interactions σ et π avec des ions métalliques.
- 3/ Dans un complexe octaédrique avec des ligands σ et π -donneurs, l'OA d_{xy} du métal conduit à une OM liante principalement localisée sur le métal.
- 4/ Un complexe octaédrique de configuration d^6 à ligands σ -donneurs et π -accepteurs est paramagnétique.
- 5/ Le caractère π -donneur d'un ligand permet d'accroître le champ de ligand car il déstabilise encore davantage les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.
- 6/ La donation est un transfert d'électrons du ligand vers le centre métallique associé à un ligand σ - et π -donneur uniquement.
- 7/ Le ligand éthylène est π -accepteur par son OM π .

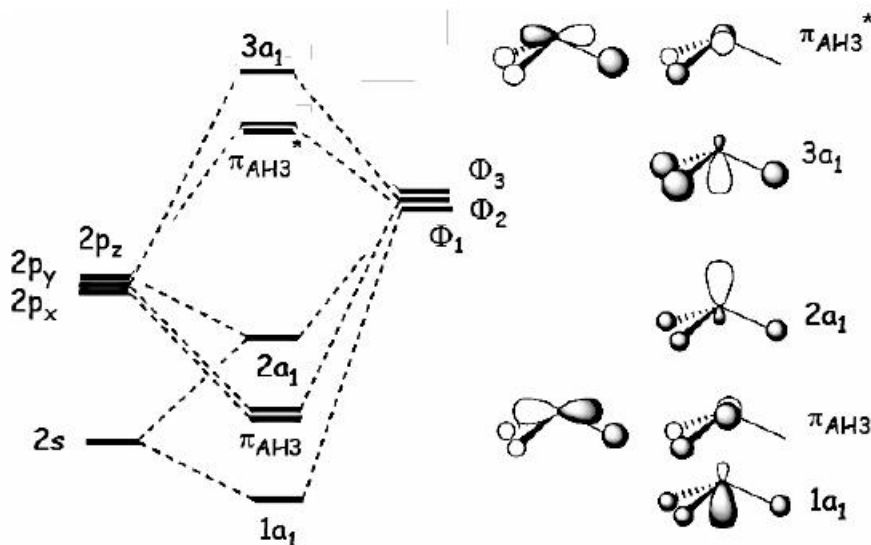
EXERCICES**EXERCICE 1 (*): DECOMPTE D'ELECTRONS DE VALENCE DANS LES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION**

Combien d'électrons de valence les complexes suivants comptent-ils ? Quelle est la configuration de leur bloc d ? Quel est le degré d'oxydation du métal ?

- | | | |
|---|---|---|
| 1/ $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]^+$ | 2/ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | 3/ $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ |
| 4/ $[\text{VCl}_4]^-$ | 5/ $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{ClH}_2(\eta^2 - \text{C}_2\text{H}_4)]$ | 6/ $[\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{THF})]$ |
| 7/ $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{H}(\text{PPh}_3)]$ | | |

EXERCICE 2 (): ETUDE DU LIGAND PHOSPHINE**

Le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du ligand PH₃ est donné ci-dessous. Il permet de modéliser les ligands phosphine PR₃ (le plus populaire est le ligand triphénylphosphine PPh₃) :



On considère un complexe octaédrique [M(PH₃)₆], dont les ligands sont alignés avec les axes (Ox), (Oy) et (Oz).

- 1/ Quelle est la configuration du ligand PH₃ à l'état fondamental ?
- 2/ Indiquer l'OM de PH₃ pouvant interagir avec une OA d_{z²} ou d_{x²-y²} du métal M. On donnera un exemple de recouvrement possible métal-ligand. Comment qualifier alors le ligand PH₃ ?
- 3/ Quelles sont les OM du ligand pouvant interagir avec les OA d_{xy}, d_{xz} ou d_{yz} du métal ? On donnera un exemple de recouvrement possible métal-ligand. Comment peut-on qualifier le ligand PH₃, sachant que le niveau de valence du métal se situe au-dessus du niveau 2p du phosphore, plus électro-négatif ?

EXERCICE 3 (): COMPLEXES A HAUT SPIN OU BAS SPIN**

- 1/ Considérons le complexe [Cr(H₂O)₆]²⁺.
 - 1.a/ Déterminer le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons du bloc d.
 - 1.b/ En déduire que deux configurations électroniques sont possibles pour les électrons du bloc d. Identifier les configurations correspondant au complexe « bas spin » et « haut spin ».

Afin de déterminer la configuration électronique réelle, on dispose de la valeur de deux paramètres : le champ de ligand octaédrique Δ_o et l'énergie d'appariement P, cette dernière correspondant à l'énergie nécessaire pour appairer une paire d'électrons de spins opposés dans une même orbitale moléculaire (ce qui est défavorable d'après la règle de Hund).

- 2/ Déterminer la configuration du bloc d des différents complexes suivants, en précisant s'il s'agit d'une configuration « bas spin » ou « haut spin » :

Complexe	Δ _o (kJ mol ⁻¹)	P (kJ mol ⁻¹)
[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	166	181
[CoF ₆] ³⁻	155	251
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	275	251
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	111	269

EXERCICE 4 (): COLORATION DES COMPLEXES**

On étudie la série des complexes hexaaqua $[M(H_2O)_6]^{2+}$ du vanadium ($Z = 23$) au zinc ($Z = 30$). H_2O est un ligand σ -donneur et légèrement π -donneur. Leur coloration à des concentrations comparables est reproduite en annexe.

1/ Ce ligand est-il plutôt à champ fort ou à champ faible ?

En spectroscopie électronique, une règle de sélection fondamentale des transitions électroniques est que le spin total doit rester constant : si ce n'est pas le cas, la transition est dite « interdite » (en pratique, elle est quand même observée mais avec une intensité très faible).

2/ Comment expliquer que le complexe de zinc soit incolore ?

3/ Comment expliquer que le complexe de manganèse soit très peu coloré ?

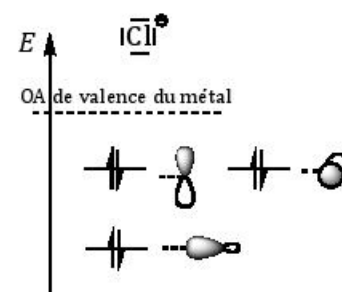
4/ Grâce à l'expérience, déterminer comment évolue Δ_o lorsqu'on passe du complexe $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ à $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (on ne demande aucune interprétation).

EXERCICE 5 (+): CHLOROCOMPLEXES DE PALLADIUM (INSPIRE DE CENTRALE-SUPELEC 2015)**

Le palladium est un métal appartenant à la colonne 10 et se trouve en-dessous du nickel. Il donne des chlorocomplexes de palladium assez stables comme $[PdCl_4]^{2-}$, de géométrie plan carré.

1/ Quel est le nombre d'électrons appartenant au bloc d de ce complexe ? Quel est le nombre d'électrons de valence ?

2/ On donne ci-contre les OM de la couche de valence du ligand chlorure Cl^- . Quelle est la nature σ -donneuse, π -donneuse ou π -acceptrice de ce ligand ? Justifier.

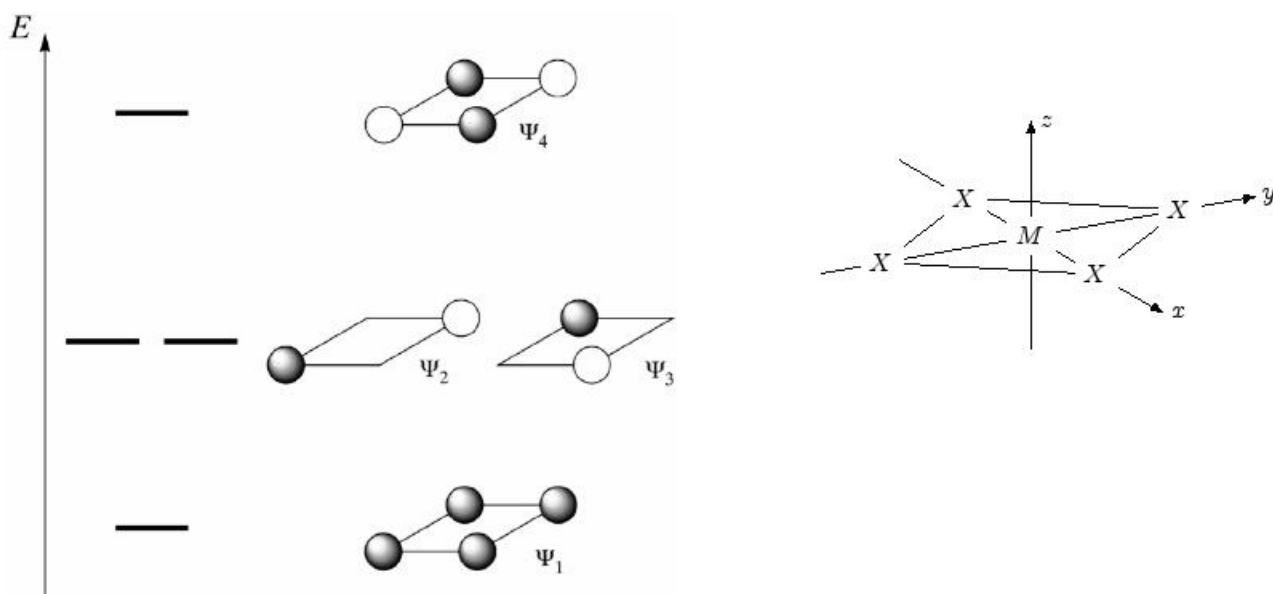


On considère tout d'abord que les ligands chlorure sont purement σ -donneurs.

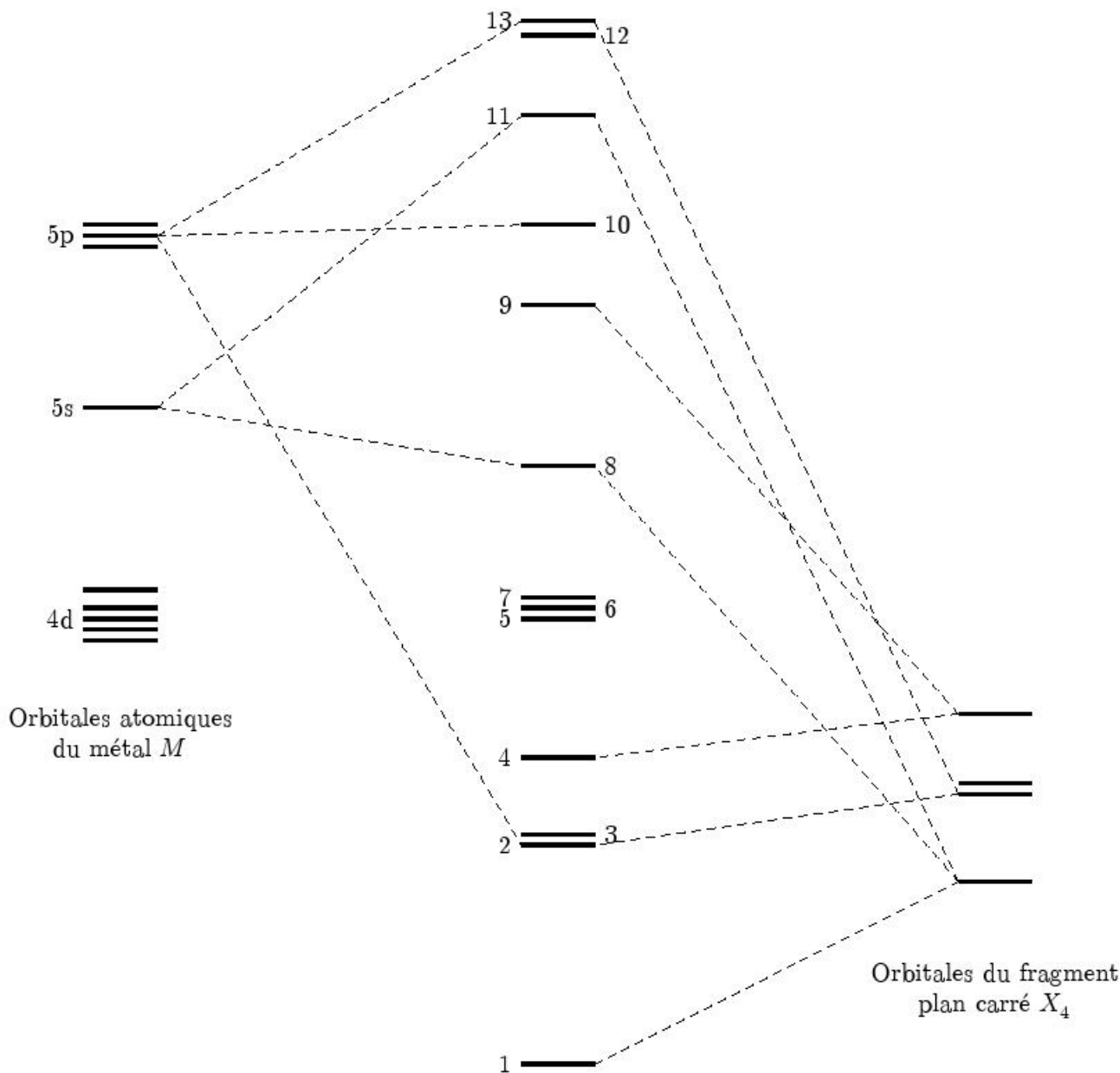
3/ Diagramme d'OM de MX_4 sans interaction π

Une manière d'obtenir le diagramme d'OM d'un complexe MX_4 plan carré, où les ligands X sont purement σ -donneurs, est de traiter l'interaction du métal avec le fragment X_4 plan carré des ligands.

Le diagramme des OM du fragment X_4 plan carré est représenté ci-dessous. On a pris une forme conventionnelle d'orbitales de type s pour les orbitales σ -donneuses.



Le diagramme d'OM du complexe MX₄ obtenu par la méthode des fragments est représenté ci-dessous. Les pointillés représentant les contributions des OA d du métal dans la formation des OM du complexe n'ont pas été représentées.



3.a/ Déterminer la nature des orbitales du métal qui interagissent avec les orbitales du fragment X₄ (notées par ordre d'énergie croissante Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 qui sont dégénérées, et Ψ_4) : compléter le tableau suivant en indiquant dans les cases correspondantes le mot « oui » si les orbitales interagissent ou en laissant les cases vides si les orbitales n'interagissent pas. Pour chaque interaction possible, schématiser une interaction liante entre les couples d'orbitales sélectionnés.

	5s	5p _x	5p _y	5p _z	4d _{xy}	4d _{xz}	4d _{yz}	4d _{z²}	4d _{x²-y²}
Ψ_1									
Ψ_2									
Ψ_3									
Ψ_4									

3.b/ Compléter le diagramme d'interaction avec les pointillés de corrélation manquants.

3.c/ Extraire du diagramme d'interaction et représenter le diagramme d'orbitales moléculaires du « groupe d » contenant les 5 OM où les OA d du métal sont les plus contributives (représenter les OM). Que remarque-t-on par rapport au cas d'un complexe MX_6 octaédrique ? Pouvaient-on le prévoir ?

3.d/ Les complexes plans carrés à seize électrons, comme c'est le cas pour $[PdCl_4]^{2-}$, ont une stabilité appréciable, contrairement aux complexes octaédriques (dix-huit électrons). Proposer une interprétation à cette propriété.

3.e/ Identifier les orbitales frontalières du complexe MX_4 à seize électrons. Expliquer pourquoi les complexes de ce type réagissent avec des substrats électrophiles perpendiculairement au plan du complexe.

4/ Prise en compte des interactions π

On revient à l'étude du complexe $[PdCl_4]^{2-}$.

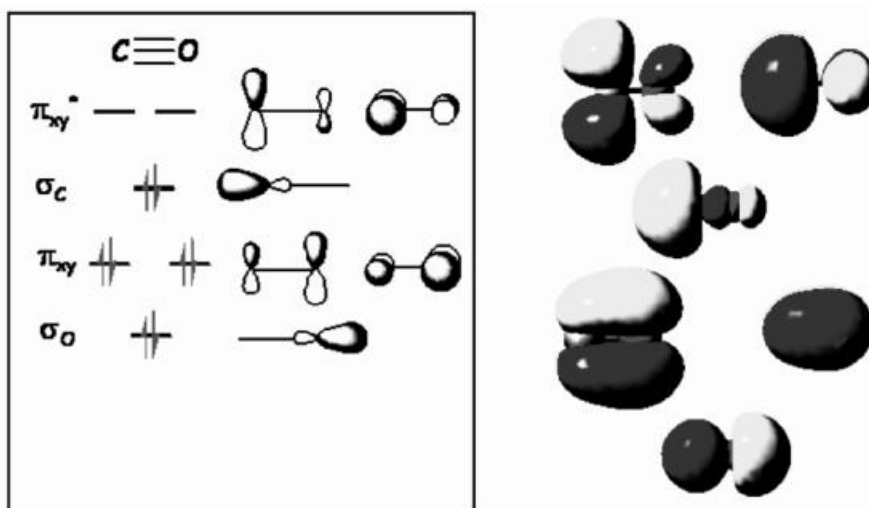
4.a/ Quelles sont les orbitales du métal qui peuvent interagir avec les deux orbitales π du ligand chlorure selon (+x) (ou (-x)) ? On représentera les interactions liantes correspondantes. Répondre sans justifier à la même question pour le ligand chlorure selon (+y) (ou (-y)).

4.b/ En pratique, l'interaction π avec les orbitales autres que de type d sont négligeables. En déduire qualitativement comment est modifié le bloc d du complexe par la prise en compte de ces interactions π . Pourquoi n'y a-t-il désormais que deux orbitales dégénérées.

EXERCICE 6 (***) : LES METAUX CARBONYLE

Le monoxyde de carbone est un ligand qui est très fréquemment rencontré en chimie organométallique des métaux de transition.

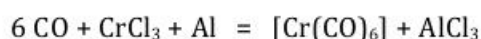
1/ Une partie du diagramme d'OM de valence de CO est représenté ci-après :



1.a/ Compte-tenu du diagramme d'OM de CO, par quel atome le ligand CO se coordonne-t-il au métal ?

1.b/ Quelle est la nature du ligand CO ? Mettre en évidence un exemple de recouvrement orbitalaire métal-ligand responsable d'une interaction de donation et d'une interaction de rétrodonation, interactions qui assurent la cohésion du complexe.

2/ L'hexacarbonylechrome (0) est un solide blanc, stable à l'air, alors que le chrome est très rapidement oxydé à l'air. Il est préparé selon la réaction suivante :



2.a/ Quel est le rôle de l'aluminium dans cette réaction ?

2.b/ En quoi la formation de ce complexe permet-il de stabiliser le degré d'oxydation (0) du chrome vis-à-vis de l'air ?

3/ Représenter le diagramme énergétique du bloc d pour ce complexe octaédrique, en indiquant le niveau initial des OA d du métal. Effectuer le remplissage électronique, en justifiant la réponse.

4/ Les métaux carbonyle peuvent être étudiés en spectroscopie IR.

4.a/ Commenter les valeurs des nombres d'onde correspondant à la vibration d'élongation de la liaison CO dans les diverses molécules et complexes suivants :

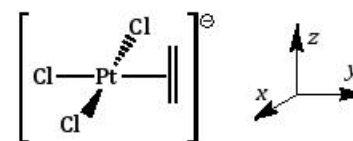
Espèces	CO libre	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$
$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2143	1860	2000	2090	1730

4.b/ Le complexe $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ est instable et peut se dimériser en $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Après avoir décompté les électrons de valence du complexe, proposer une structure pour ce complexe bimétallique.

4.c/ Par irradiation prolongée, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ conduit au complexe bimétallique $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Pour ce composé, on observe en IR deux bandes d'absorption relative à la vibration d'élongation d'une liaison C-O, à 2000 et 1750 cm^{-1} . Pour $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, une seule bande d'absorption était observée à 2010 cm^{-1} . Proposer une structure pour ce dimère, compatible avec les données spectroscopique ci-dessus.

EXERCICE 7 (***) : LE COMPLEXE DE ZEISE

En 1827, le chimiste danois WILLIAM CHRISTOPHER ZEISE isola des cristaux jaunes issus du bullage d'éthène dans une solution éthanolique de tétrachloroplatinate de potassium (2 K^+ , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$). Il isola le sel qui porte aujourd'hui son nom : (K^+ , $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$). La structure de l'anion a été élucidée par diffraction des rayons X.



Les OM de ce complexe peuvent être obtenues par interaction entre les OM du fragment $[\text{PtCl}_3]^-$ (géométrie en T) et celles du fragment éthylène (on se limite à ses OM frontalières, $\pi(\text{C}=\text{C})$ et $\pi^*(\text{C}=\text{C})$). Le platine ($Z = 78$) a une configuration électronique de valence en $5d^8 6s^2$. Les OM du fragment $[\text{PtCl}_3]^-$ (bloc d) sont données en fin d'exercice.

1/ Rappeler la représentation des orbitales frontalières de l'éthylène.

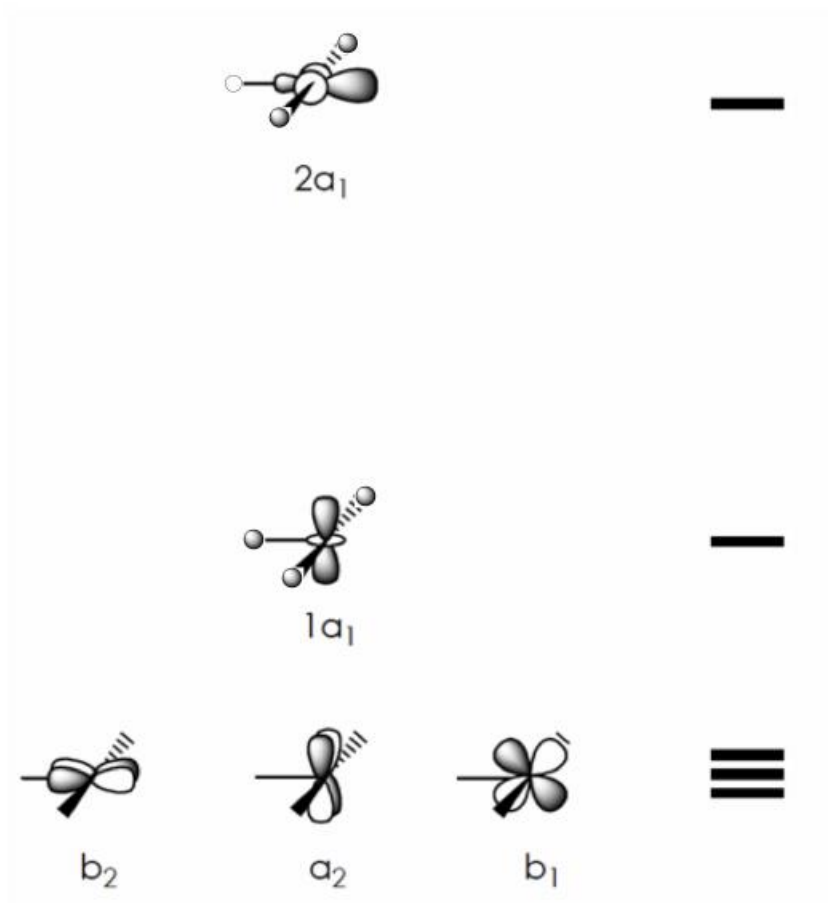
2/ Expliquer qualitativement pourquoi l'orbitale $1a_1$ n'intervient pas dans l'interaction entre les deux fragments.

3/ Analyser les symétries /antisymétries des orbitales des fragments par rapport aux plans (xy) et (yz). En conclure que le diagramme d'interaction se réduit à deux interactions à deux orbitales.

4/ Construire le diagramme d'OM du complexe. On supposera que les deux OM frontalières de l'éthylène encadrent les OM du bloc d du fragment $[\text{PtCl}_3]^-$, énergétiquement parlant. Effectuer le remplissage électronique, représenter les OM liantes et indiquer les OM responsables des phénomènes de donation et de rétrodonation entre le métal et le ligand éthylène.

5/ Dans l'éthylène libre, la longueur de liaison C-C est de 133,7 pm, alors qu'elle est de 137,5 pm dans le complexe étudié. Expliquer cette différence.

6/ Peut-on expliquer que l'éthylène se positionne parallèlement à l'axe (Oz) et non parallèlement à l'axe (Ox) ?



ANNEXE

1		2		3												4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18																																																																			
H hydrogen 1.007 84(7)		He helium 4.002 602(2)		Li lithium 6.941(2)		Be beryllium 9.012 182(3)		B boron 10.811(7)		C carbon 12.010(7)(8)		N nitrogen 14.006 42(2)		O oxygen 15.999 4(3)		F fluorine 18.998 4032(5)		Ne neon 20.1797(6)		Na sodium 22.989 769 28(2)		Mg magnesium 24.3050(6)		Al aluminium 26.981 538 6(9)		Si silicon 28.0855(3)		P phosphorus 30.973 762(2)		S sulfur 32.065(5)		Cl chlorine 35.453(2)		Ar argon 39.948(1)		K potassium 39.0983(1)		Ca calcium 40.078(4)		Sc scandium 44.955 912(6)		Ti titanium 47.867(1)		V vanadium 50.9415(1)		Cr chromium 51.9961(6)		Mn manganese 54.938 045(5)		Fe iron 55.845(2)		Co cobalt 58.933 195(5)		Ni nickel 58.6934(2)		Cu copper 63.546(3)		Zn zinc 65.409(4)		Ga gallium 69.723(1)		Ge germanium 72.64(1)		As arsenic 74.921 60(2)		Se selenium 78.96(3)		Br bromine 79.904(1)		Kr krypton 83.798(2)		Rb rubidium 85.4678(3)		Sr strontium 87.62(1)		Y yttrium 88.905 85(2)		Zr zirconium 91.224(2)		Nb niobium 92.906 38(2)		Mo molybdenum 95.94(2)		Tc technetium [98]		Ru ruthenium 101.07(2)		Rh rhodium 102.905 50(2)		Pd palladium 106.42(1)		Ag silver 107.8682(2)		Cd cadmium 112.411(8)		In indium 114.818(3)		Sn tin 118.710(7)		Sb antimony 121.760(1)		Te tellurium 127.60(3)		I iodine 126.904 47(3)		Xe xenon 131.293(6)		Cs caesium 132.905 451 98(2)		Ba barium 137.327(7)		La lanthanoids 89-103		Hf hafnium 178.49(2)		Ta tantalum 180.947 68(2)		W tungsten 183.84(1)		Re rhenium 186.207(1)		Os osmium 190.23(3)		Ir iridium 192.221(3)		Pt platinum 195.084(9)		Au gold 196.966 569(4)		Hg mercury 200.59(2)		Tl thallium 204.3863(2)		Pb lead 207.2(1)		Bi bismuth 208.980 40(1)		Po polonium [209]		At astatine [210]		Fr francium [223]		Ra radium [226]		Ac actinoids 89-103		Rf rutherfordium [261]		Db dubnium [262]		Sg seaborgium [266]		Bh bohrium [264]		Hs hassium [277]		Mt meitnerium [268]		Ds darmstadtium [271]		Rg roentgenium [272]		La lanthanum 138.905 47(7)		Ce cerium 140.116(1)		Pr praseodymium 140.907 68(2)		Nd neodymium 144.242(3)		Pm promethium [145]		Sm samarium 150.36(2)		Eu europium 151.964(1)		Gd gadolinium 157.25(3)		Tb terbium 158.925 38(2)		Dy dysprosium 162.500(1)		Ho holmium 164.930 32(2)		Er erbium 167.258(3)		Tm thulium 168.934 21(2)		Yb ytterbium 173.04(3)		Lu lutetium 174.967(1)		Ac actinium 227		Th thorium 232.038 06(2)		Pa protactinium 231.036 89(2)		U uranium 238.028 91(3)		Np neptunium [237]		Pu plutonium [244]		Am americium [243]		Cm curium [247]		Bk berkelium [247]		Cf californium [251]		Es einsteinium [252]		Fm fermium [257]		Md mendelevium [258]		No nobelium [259]		Lr lawrencium [262]	
atomic number		atomic number		atomic number												atomic number										atomic number										atomic number										atomic number										atomic number										atomic number										atomic number										atomic number																																																																																																																																									
Symbol		Symbol		Symbol												Symbol										Symbol										Symbol										Symbol										Symbol										Symbol										Symbol										Symbol										Symbol																																																																																																																															
relative atomic weight		relative atomic weight		relative atomic weight												relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight										relative atomic weight																																																																																																																					



Notes

- 'Aluminium' and 'Cerium' are commonly used alternative spellings for 'aluminum' and 'caesium'.
- IUPAC 2005 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses (M. E. Wieser, *Pure Appl. Chem.* **78**, 2051 (2006)).
- These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully characterized.

Copyright © 2007 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry. For updates to this table, see http://www.iupac.org/reports/periodic_table/. This version is dated 22 June 2007.