

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
Reconnaitre 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.

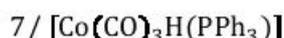
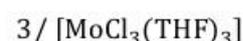
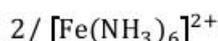
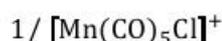
5/ Le caractère π -donneur d'un ligand permet d'accroître le champ de ligand car il déstabilise encore davantage les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.

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 .

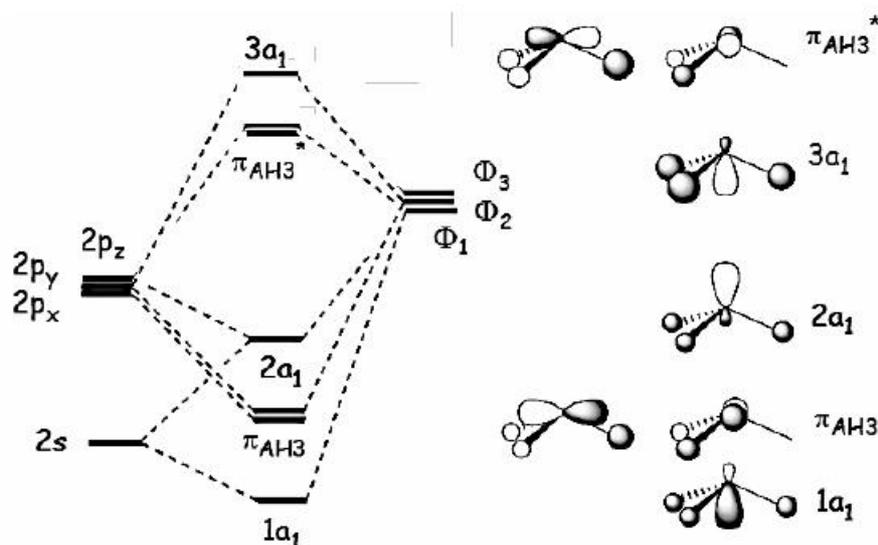
EXERCICES**EXERCICE 1 (*): DECOMPTE D'ELECTRONS DE VALENCE DANS LES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION**

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 ?



EXERCICE 2 ()** : ETUDE DU LIGAND PHOSPHINE

Le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du ligand PH_3 est donné ci-dessous. Il permet de modéliser les ligands phosphine PR_3 (le plus populaire est le ligand triphénylphosphine PPh_3) :



On considère un complexe octaédrique $[\text{M}(\text{PH}_3)_6]$, dont les ligands sont alignés avec les axes (Ox), (Oy) et (Oz).

1/ Quelle est la configuration du ligand PH_3 à l'état fondamental ?

2/ Indiquer l'OM de PH_3 pouvant interagir avec une OA d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ du métal M. On donnera un exemple de recouvrement possible métal-ligand. Comment qualifier alors le ligand PH_3 ?

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 PH_3 , 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 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

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)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	166	181
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	155	251
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	275	251
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	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 ?

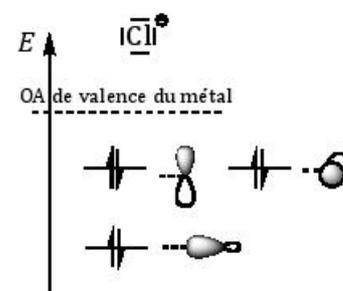
4/ Grâce à l'expérience, déterminer comment évolue Δ_o lorsqu'on passe du complexe $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ à $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (on ne demande aucune interprétation).

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.

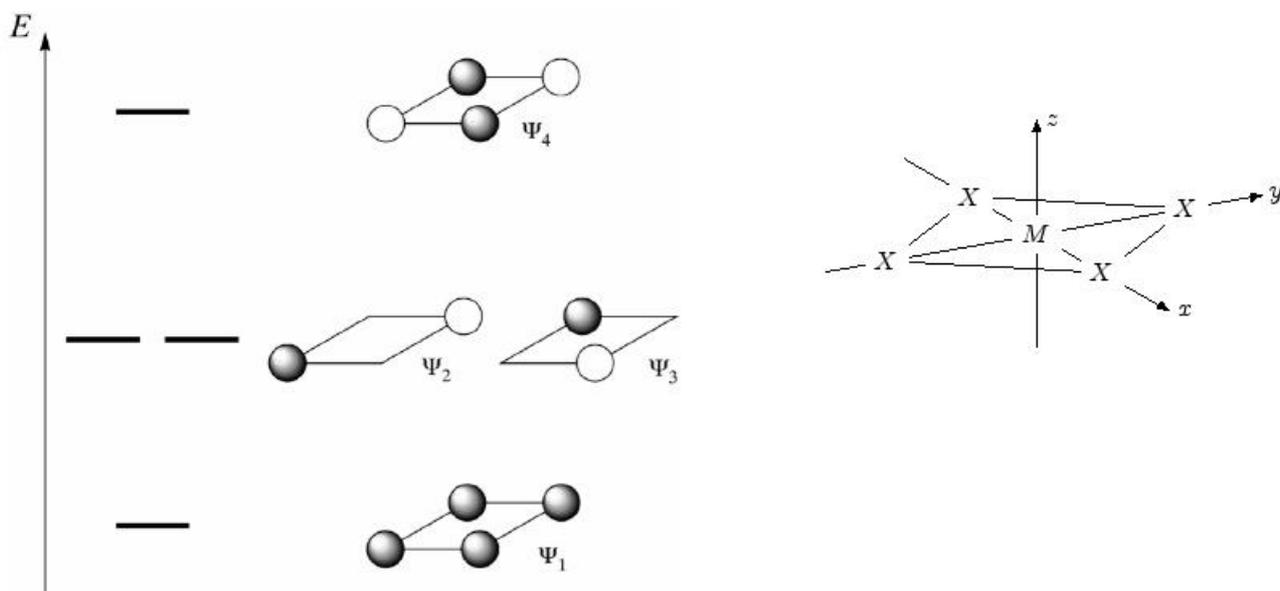


On considère tout d'abord que les ligands chlorure sont purement σ -donneurs.

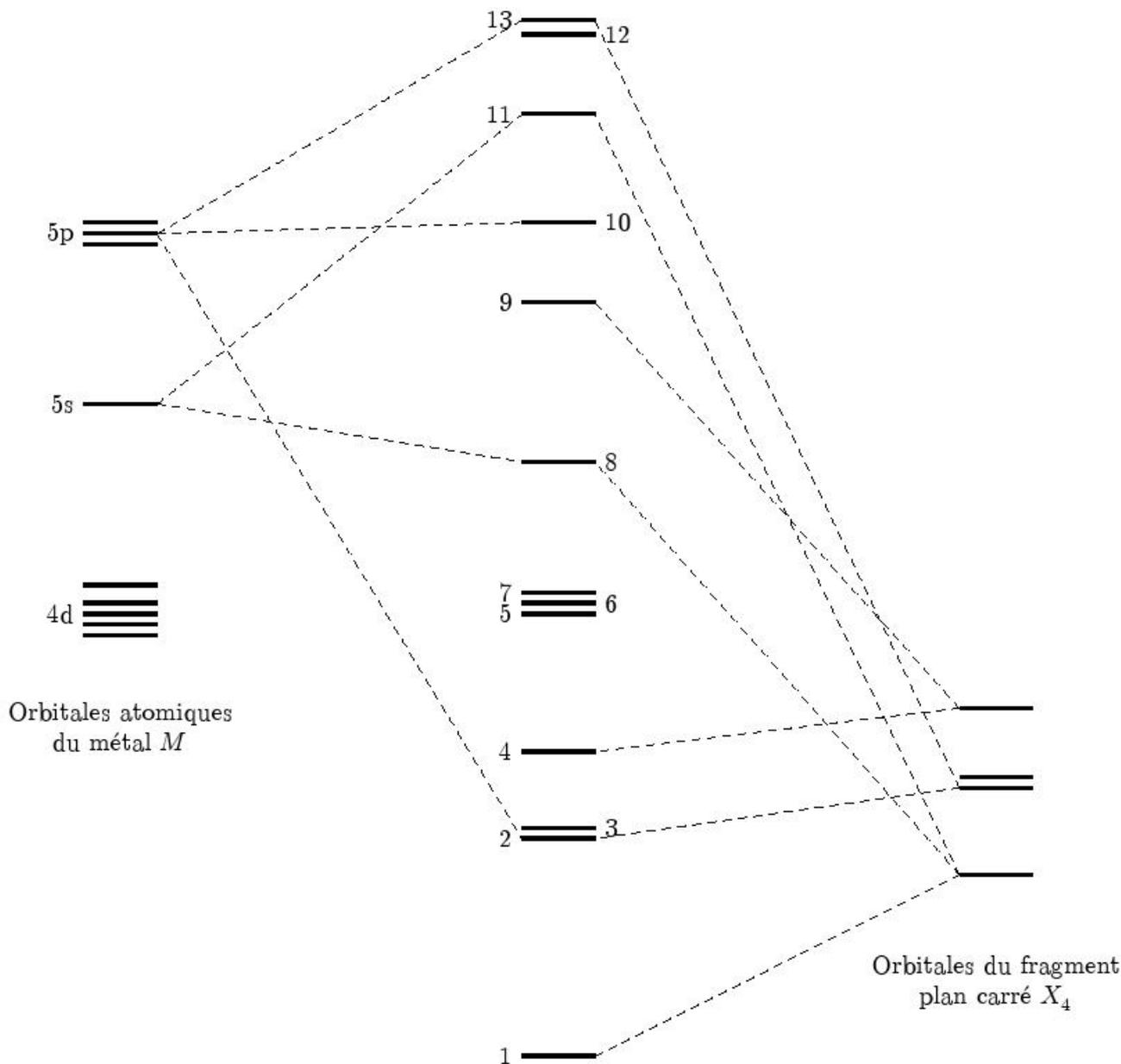
3/ Diagramme d'OM de MX_4 sans interaction π

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 $[PdCl_4]^{2-}$.

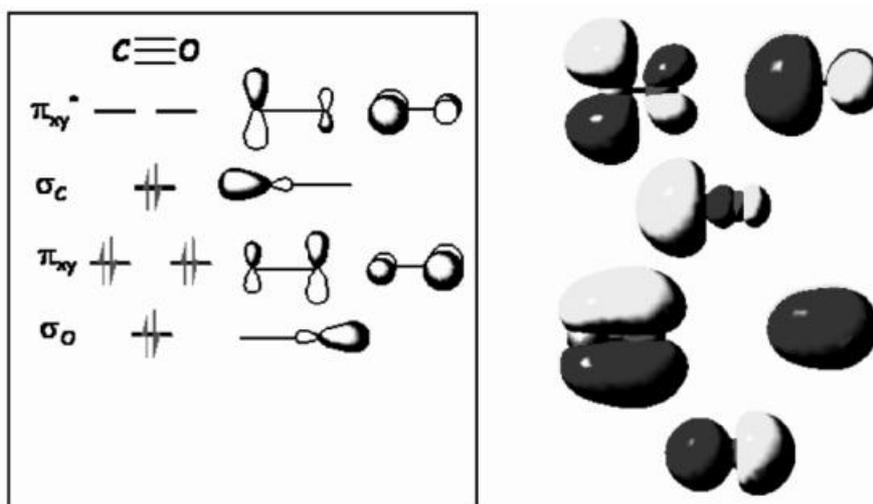
4.a/ Quelles sont les orbitales du métal qui peuvent interagir avec les deux orbitales π du ligand chlorure selon (+x) (ou (-x)) ? On représentera les interactions liantes correspondantes. Répondre sans justifier à la même question pour le ligand chlorure selon (+y) (ou (-y)).

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 :

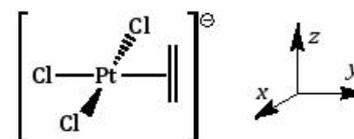
Espèces	CO libre	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$
$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2143	1860	2000	2090	1730

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) ?

