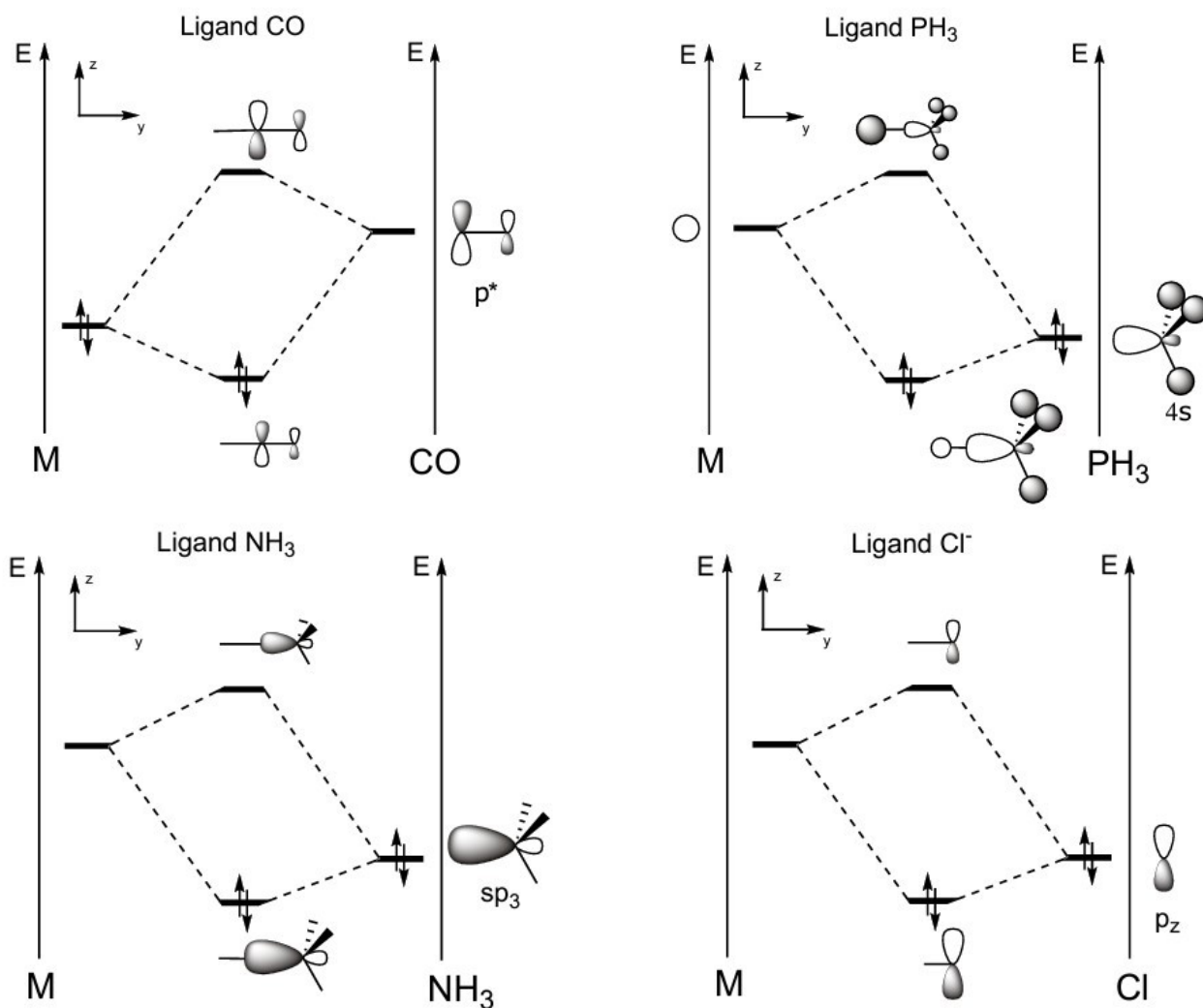


## TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité : Les complexes métalliques

### I. Applications Directes Du Cours

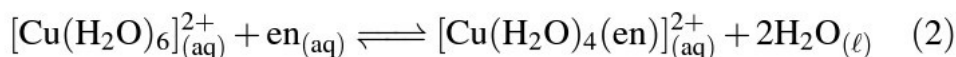
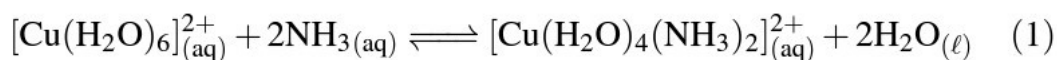
#### Ex 1.

À l'aide des diagrammes d'interaction orbitale suivants, indiquer le caractère du ligand ( $\sigma$ -donneur,  $\pi$ -donneur ou  $\pi$ -accepteur). Justifier votre réponse.



## Ex 2.

Soient les réactions (1) et (2) (le ligand éthylènediamine,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , est noté en) :



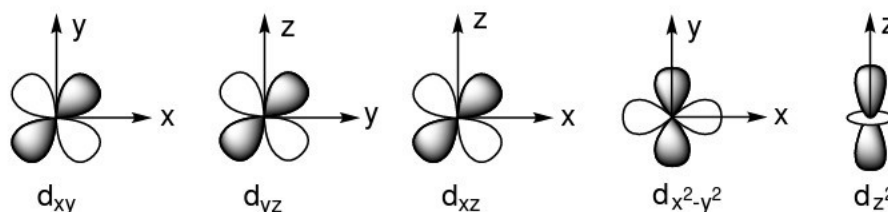
1. Indiquer la denticité de chacun des ligands azotés et leur(s) site(s) de coordination.

## S'entraîner

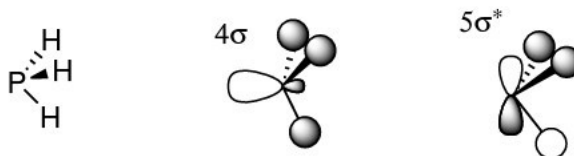
### Ex 1.

Le ligand phosphine  $\text{PH}_3$  et ses dérivés sont des ligands très utilisés en chimie organique. Ils sont utilisés, par exemple, dans l'hydrogénation des alcènes par le catalyseur de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (Ph correspond à un phényl).

On donne ci-dessous les orbitales d d'une entité du bloc d :



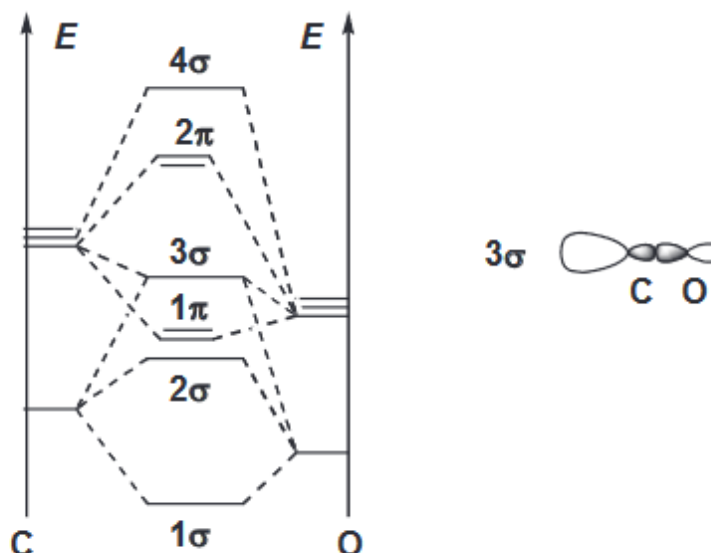
et les orbitales frontalières du ligand phosphine  $\text{PH}_3$  :



1. Donner la formule de Lewis du ligand phosphine. On donne  $Z(\text{P}) = 15$ .
2. Définir ce qu'est un ligand  $\sigma$ -donneur.
3. Quelle OA d'une entité du bloc d permet d'effectuer un recouvrement de type  $\sigma$  selon l'axe z avec l'orbitale  $4\sigma$  du ligand  $\text{PH}_3$  ? Justifier.
4. Quel type de recouvrement résulte de l'interaction entre l'orbitale  $d_{xy}$  d'une entité du bloc d et l'orbitale  $5\sigma^*$  du ligand ? Justifier.
5. Cette interaction est de type rétrodonation. Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant et placer les électrons.

**Ex 2.***CCINP PC 2017*

On étudie grâce à la théorie des orbitales moléculaires la nature de la liaison Pd-CO du complexe formé lors d'un cycle catalytique d'aminocarbonylation. On indique, figure suivante, les niveaux d'énergie et la représentation conventionnelle de l'une des OM du monoxyde de carbone :



Pour l'étude de la liaison Pd-CO par la théorie des orbitales moléculaires, on se limite pour les orbitales du palladium aux seules OA *d* et pour celles de CO à ses seules OM frontalières. La liaison métal-CO dans un complexe organométallique peut être décrite par deux phénomènes :

- transfert électronique du ligand vers le métal appelé donation ;
- transfert électronique du métal vers le ligand appelé rétro-donation.

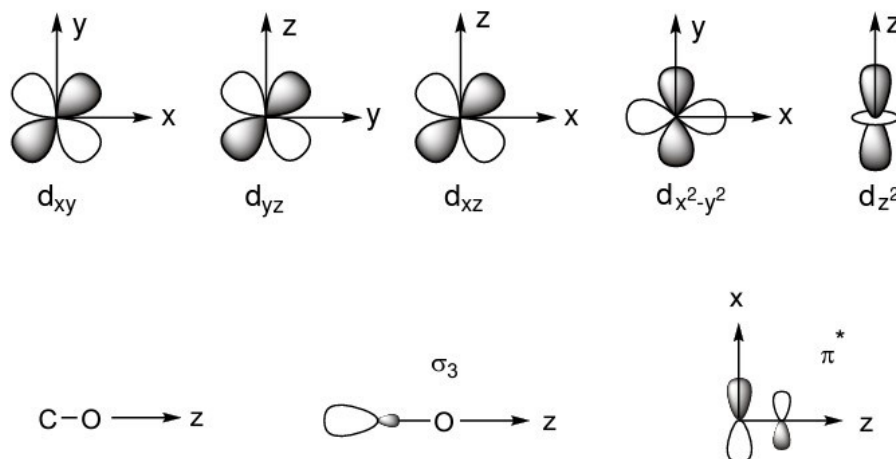
On suppose que le ligand carbonyle CO est lié au palladium selon l'axe *Oz*, axe internucléaire de la liaison CO.

1. Justifier que les énergies des orbitales atomiques *2s*, *2p* de l'oxygène sont plus faibles que celles du carbone. Écrire la configuration électronique du monoxyde de carbone dans son état fondamental. Quel est l'ordre de liaison ?
2. Représenter un schéma de Lewis du monoxyde de carbone en accord avec cet ordre de liaison. Indiquer, à partir de ce schéma, l'atome du ligand CO qui se lie au métal.
3. Identifier les OM frontalières de CO. Proposer une représentation conventionnelle des OM basses vacantes de CO. En déduire une schématisation des interactions orbitales responsables des phénomènes de donation et de rétro-donation mis en jeu dans la liaison Pd-CO.

## Approfondir

**Ex 1.** (d'après écrit ENS Ulm PC 2021)

Le fer fait partie de la famille des éléments de transition. Il intervient en milieu biologique pour le transfert du dioxygène et donc dans la respiration cellulaire. Cependant, des ligands tels que le monoxyde de carbone CO peuvent se substituer à l'oxygène et bloquer l'oxygénation des cellules. On donne ci-dessous les orbitales d du fer et les orbitales frontalières du ligand CO, qui se lie au métal par le carbone.



1. Proposer trois formules mésomères pertinentes pour le monoxyde de carbone. Indiquer celle qui est la plus représentative et justifier.
2. Représenter, à l'aide d'un diagramme d'orbitales moléculaires, un recouvrement  $\sigma$  entre une orbitale d du fer et l'orbitale  $\sigma_3$  du ligand.
3. Quelle orbitale du métal peut interagir avec l'orbitale  $\pi^*$  du ligand CO et selon quel type de recouvrement ?
4. L'interaction avec l'orbitale  $\pi^*$  est une rétrodonation. Indiquer ce que cela signifie et expliquer les conséquences sur la force des liaisons M–C et C–O.

L'effet de la rétrodonation du métal vers le ligand est mesuré par IR. On donne, dans le tableau suivant, la valeur du nombre d'onde  $\nu$  de la vibration d'élongation de la liaison C–O :

Complexe	CO libre	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$
Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2143	2090

5. Justifier à l'aide de la formule de Hooke et des données du tableau la présence d'une rétrodonation dans le complexe  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ .

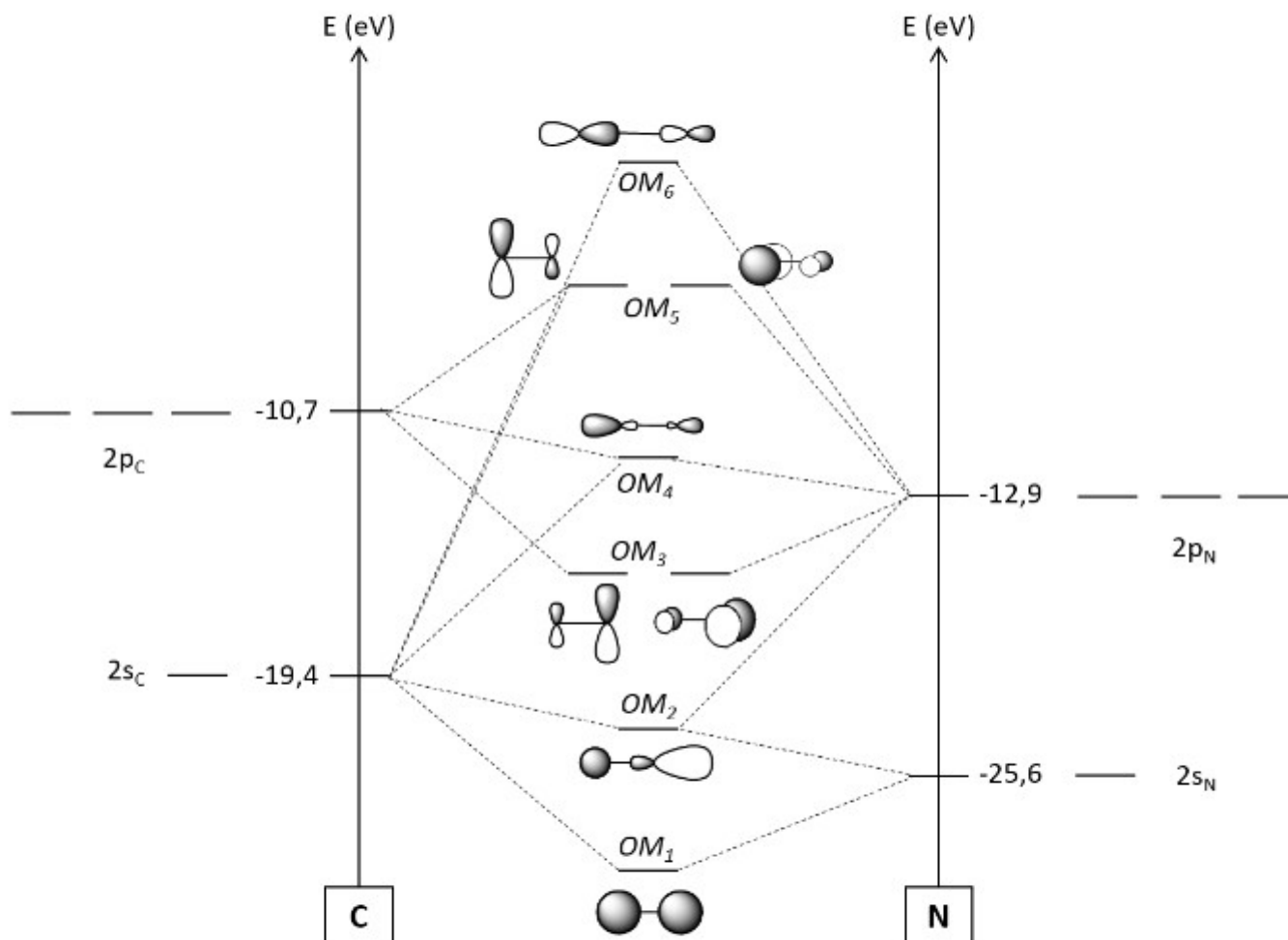
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec  $k$  la constante de raideur de la liaison,  $\mu$  la masse réduite.

## Ex.2.

ENS Lyon Universitaire 2020

Afin de pouvoir interpréter les spectres obtenus par spectroscopie UV-visible présentés en fin d'énoncé, nous allons dans un premier temps étudier le ligand cyanure  $\text{CN}^-$  à partir du diagramme d'orbitales moléculaires de  $\text{CN}^-$  représenté figure suivante.



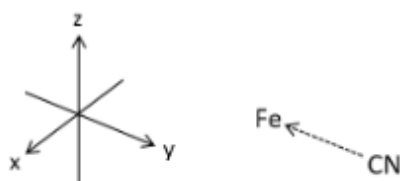
1. Attribuer à chaque orbitale moléculaire son étiquette :  $\sigma_1$ ,  $\pi_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\pi_2$ ,  $\sigma_3$ ,  $\sigma_4$  et préciser leur caractère liant, non-liant ou antiliant. À partir du diagramme d'orbitales moléculaires, établir la configuration électronique de l'ion  $\text{CN}^-$  à l'état fondamental.
2. Comparer le modèle de Lewis au modèle des orbitales moléculaires.
3. Identifier les orbitales frontalières de ce ligand. En déduire, sous contrôle frontalier, par quel atome se lie le ligand  $\text{CN}^-$ .



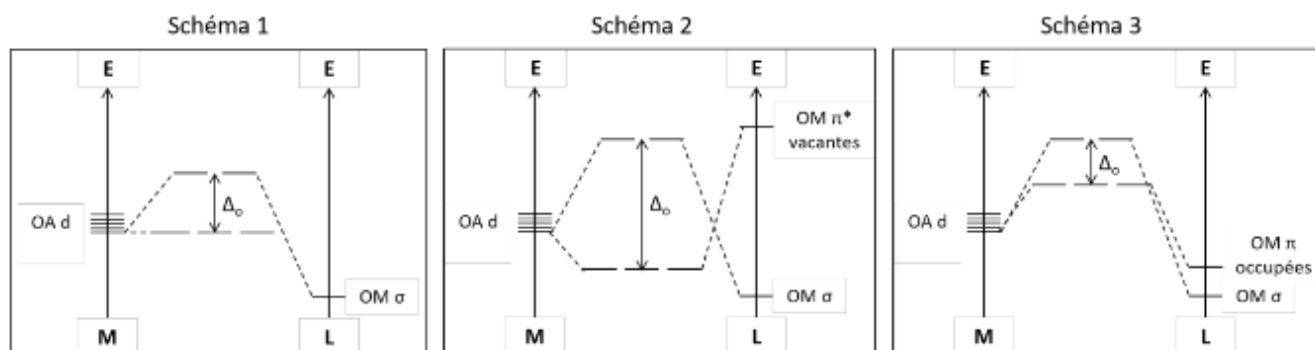
Dans un premier temps, seule l'interaction  $\sigma$  entre le fer et le ligand  $\text{CN}^-$  est prise en compte, ce qui revient à étudier le complexe  $\text{FeH}$  où le ligand « hydrogène », placé sur l'axe de coordonnée  $y$ , modélise le ligand  $\text{CN}^-$ . Les allures des orbitales  $d$  du métal sont dans le cours.

- Justifier qu'on parle de "levée de dégénérescence" pour les orbitales  $d$  lors de la complexation. Identifier le(s) paramètre(s) qui influe(nt) sur l'évolution énergétique des orbitales  $d$  lors de la complexation.

Cependant, à la différence du ligand hydrogène, le ligand cyanure met en jeu des interactions de type  $\pi$  lors de sa fixation au fer. On étudie toujours l'interaction entre l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  approchant selon l'axe  $y$ .

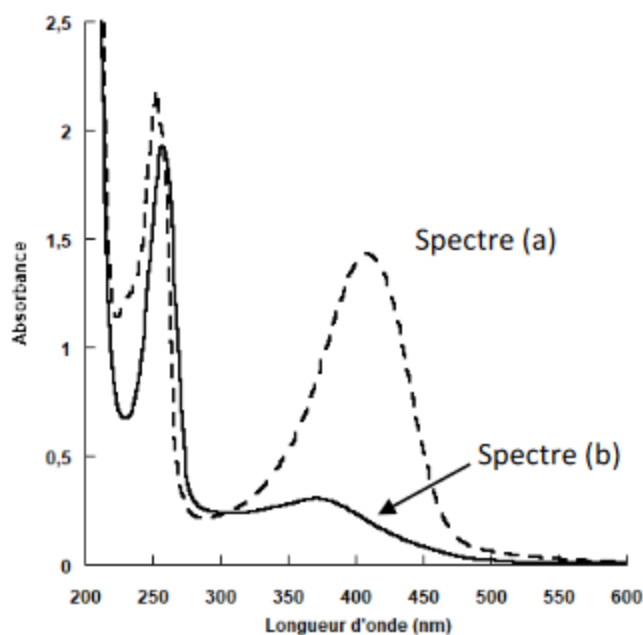


- Identifier les orbitales  $d$  du fer susceptibles d'interagir avec les deux orbitales frontalières du ligand  $\text{CN}^-$ .
- Expliquer par une approche orbitale la coordination du système  $\pi$  du ligand cyanure avec le fer.
- Qualifier, en justifiant la réponse, la nature ( $\sigma$ -donneur ou -accepteur,  $\pi$ -donneur ou -accepteur) du ligand cyanure.
- Identifier parmi les schémas ci-dessous celui qui rend le mieux compte des interactions mises en jeu entre le métal et le ligand cyanure  $\text{L}'$ . Pour cela, il est possible de faire l'approximation qu'on étudie le complexe  $\text{ML}'_6$ .



Identifier, parmi les schémas ci-dessus, celui qui rend le mieux compte des interactions mises en jeu entre le métal et le ligand chlorure  $\text{Cl}^-$ .

Lors de l'échange de ligand, la coloration de la solution change. Les spectres obtenus par spectroscopie d'absorption électronique UV-visible des espèces  $[\text{LFe}^{\text{II}}\text{Cl}]^+$  et  $[\text{LFe}^{\text{II}}(\text{CN})]^+$  ont été enregistrés, avec des concentrations en ion complexe à  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et dans des cuves de 1 cm de trajet optique. Les spectres sont présentés figure suivante.



Les transitions électroniques responsables de la couleur de chacune des deux solutions ont pour origine des transitions électroniques entre les orbitales  $d$  du métal. Cet écart varie en fonction du type de ligand comme il a été vu aux questions précédentes.

9. Calculer l'énergie  $\Delta E$ , en eV, des deux transitions électroniques correspondant au  $\Delta_O$  sachant qu'on a l'égalité  $\Delta_O = \Delta E$ .
10. Attribuer les spectres aux espèces  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})]^+$  et calculer leur coefficient d'absorption molaire dans le tampon phosphate.

Données :  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ;  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ .