

Chapitre STR 10

Orbitales moléculaires de complexes

Sommaire

I. Orbitales de fragment

- I.1. Position du problème
- I.2. Orbitales du métal
- I.3. Orbitales de fragment des ligands

II. Interaction entre orbitales

- II.1. Ligand σ -donneur
- II.2. Ligand π -donneur
- II.3. Ligand π -accepteur

III. Conséquences : propriétés des complexes

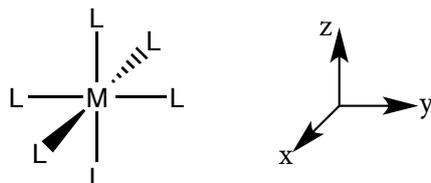
- III.1. Propriétés optiques
 - III.2. Propriétés magnétiques
 - III.3. Propriétés catalytiques
-

I. Orbitales de fragment

I.1. Position du problème

La description de la structure électronique des complexes de métaux de transition est nécessaire pour prévoir certaines de leurs propriétés : optiques, magnétiques, ou de réactivité.

Les complexes peuvent comporter des nombres variés de ligands, et adopter diverses géométries. Une situation très classique consiste en un complexe à 6 ligands disposés selon une géométrie octaédrique.



Afin d'obtenir les orbitales moléculaires d'un tel édifice, la méthode des fragments est pertinente.

Application 1 Proposer une stratégie de fragmentation.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur l'interaction entre une orbitale du métal et une orbitale sur un ligand. Selon la nature de ces 2 orbitales l'effet énergétique de l'interaction sera variable.

Remarque

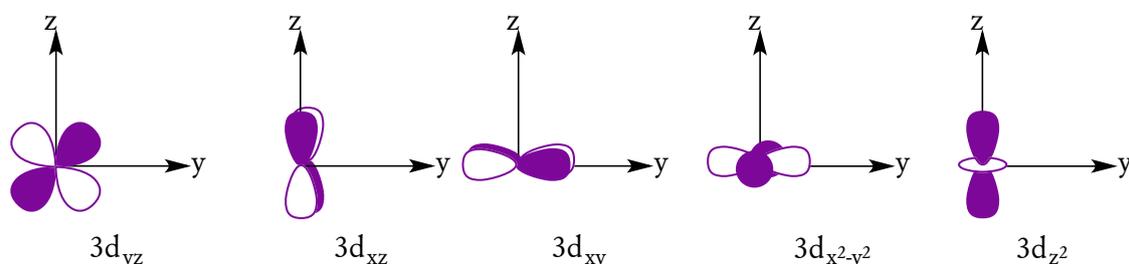
La construction complète du diagramme d'OM pour un complexe octaédrique par la méthode de fragments ($M + L_6$) était dans l'esprit du programme précédent (2014-2022), mais pas dans l'actuel.

I.2. Orbitales du métal

Les orbitales à retenir sur le métal sont celle de valence.

Application 2 Indiquer les orbitales de valence pour le fer ($Z = 26$).

En pratique on se limitera par la suite à l'interaction des OA d du métal, avec le ligand.

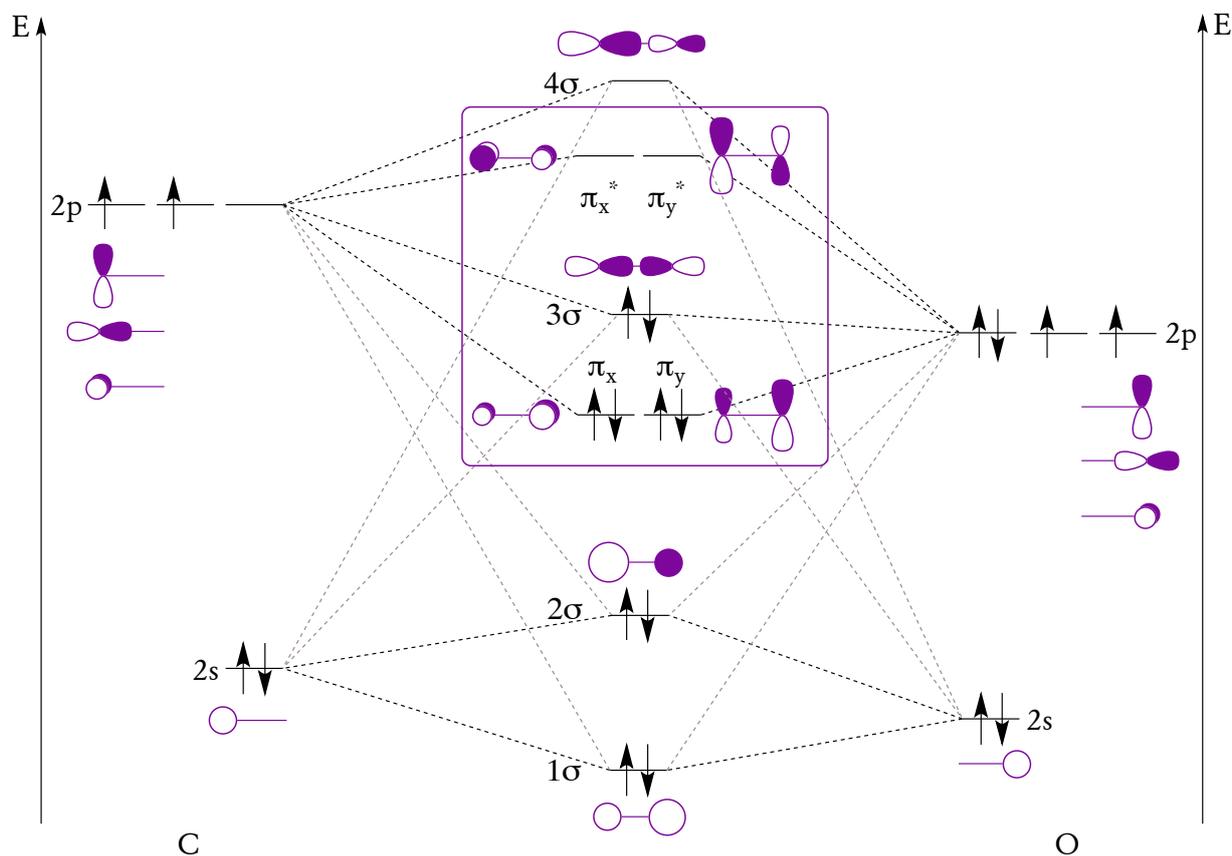


Remarque

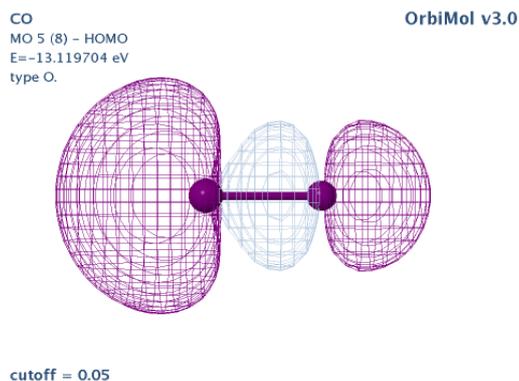
La connaissance de l'allure des orbitales d n'est normalement pas une capacité exigible, leur allure devrait être fournie par l'énoncé.

I.3. Orbitales de fragment des ligands

Nous allons tout d'abord nous intéresser à un ligand qui a été très étudié, le monoxyde de carbone, appelé ligand carbonyle. Un diagramme d'orbitales moléculaires de valence est représenté figure suivante. Il est approximatif car les interactions grisées, entre orbitales $2s$ et $2p_z$, sont négligées pour les représentations graphiques. Les formes plus réalistes peuvent être visualisées sur la base de données OrbiMol : <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>, rubrique diatomiques.



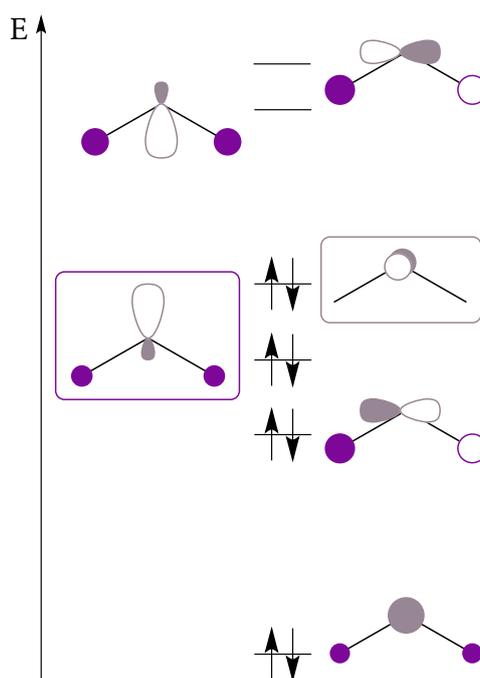
Les orbitales moléculaires les plus intéressantes pour la suite seront celles encadrées sur la figure : orbitales frontalières ou proches en énergie de celles-ci. Une représentation plus réaliste de la HO, obtenue sur la base OrbiMol¹, est fournie figure suivante (l'atome de carbone est à gauche, celui d'oxygène à droite).



1. OrbiMol - P. Chaquin et F. Fuster, Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), UPMC Univ Paris 06- UMR CNRS 7616, Paris (France) - 2012

Intéressons-nous maintenant à un autre exemple, un ligand très courant : l'eau. Il est essentiel de pouvoir décrire correctement les complexes "hexaaqua" $[M(H_2O)_6]^{z+}$, car ils correspondent aux cations métalliques en solution aqueuse notés plus simplement $M^{z+}_{(aq)}$. L'abus de notation habituel n'a généralement pas de conséquences, mais dans certains cas (raisonnements sur l'entropie) il faut tenir compte de l'existence de ces molécules d'eau ligands.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'eau est reproduit figure suivante. Dans le cas de l'eau, les deux orbitales encadrées sont particulièrement intéressantes, car ce sont les orbitales occupées les plus hautes en énergie. Elles correspondent pratiquement à des doublets non liants sur l'atome d'oxygène, ce qui est cohérent avec la représentation habituelle de la formation d'un complexe par donation d'un doublet non liant de l'oxygène.



II. Interaction entre orbitales

Dans toute cette partie nous allons étudier l'interaction entre une orbitale sur le métal et une orbitale sur le ligand. Selon la nature du recouvrement et la population de ses orbitales, différents qualificatifs sont employés.

♥ A retenir

Si le recouvrement s'effectue dans l'axe métal-ligand, l'interaction est dite σ . S'il s'effectue de manière latérale, l'interaction est dite π .

Si l'orbitale du ligand est peuplée, il est dit donneur, car l'interaction provoque un transfert d'électrons du ligand vers le métal, donc le ligand donne. Si l'orbitale du ligand est vacante, il est dit accepteur.

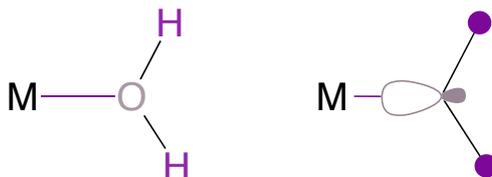
Dans la suite nous allons successivement étudier les effets des ligands σ -donneurs, π -donneurs et π -accepteurs.

II.1. Ligand σ -donneur

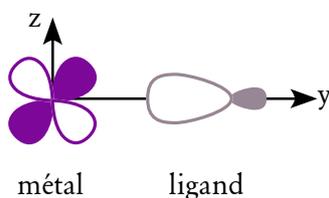
Considérons l'orbitale HO-1 encadrée sur le diagramme d'OM de l'eau. Afin de faciliter les représentations, un schéma approché, figure ci-dessous, sera adopté.



Considérons l'approche de la molécule d'eau telle que l'orbitale pointe selon l'axe métal-ligand, pour étudier l'effet σ -donneur.



Focalisons-nous dans un premier temps sur l'interaction entre cette orbitale et l'orbitale $3d_{yz}$.



Du fait des propriétés de symétrie, le recouvrement entre ces deux orbitales est nul. La présence du ligand est alors sans effet sur le niveau d'énergie de l'orbitale du métal.

Application 3 Effectuer le même raisonnement pour les autres orbitales d sur le métal.

L'interaction avec l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ conduit à un recouvrement non nul. Elle conduit donc à une OM liante entre le métal et le ligand, principalement développée sur le ligand (dont l'orbitale est plus basse en énergie), et à une OM antiliante principalement développée sur le métal.

La densité électronique localisée sur le ligand avant l'interaction a donc été en partie transférée sur le métal, d'après l'allure de l'OM liante. On parle de **donation** du ligand vers le métal. C'est ce qui est symbolisé dans le formalisme de Lewis par le concept de liaison dative, pour laquelle les deux électrons sont fournis par la même entité.

♥ A retenir

Un ligand σ -donneur effectue un transfert de charge du ligand vers le métal, qualifié de **donation**. C'est analogue au concept de liaison dative.

Du fait des différences de symétries les 5 OA d du métal n'interagissent pas de la même manière avec un ligand σ -donneur. Deux groupes peuvent être distingués :

- les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ n'interagissent pas avec le ligand σ -donneur.
- les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ interagissent avec le ligand σ -donneur.

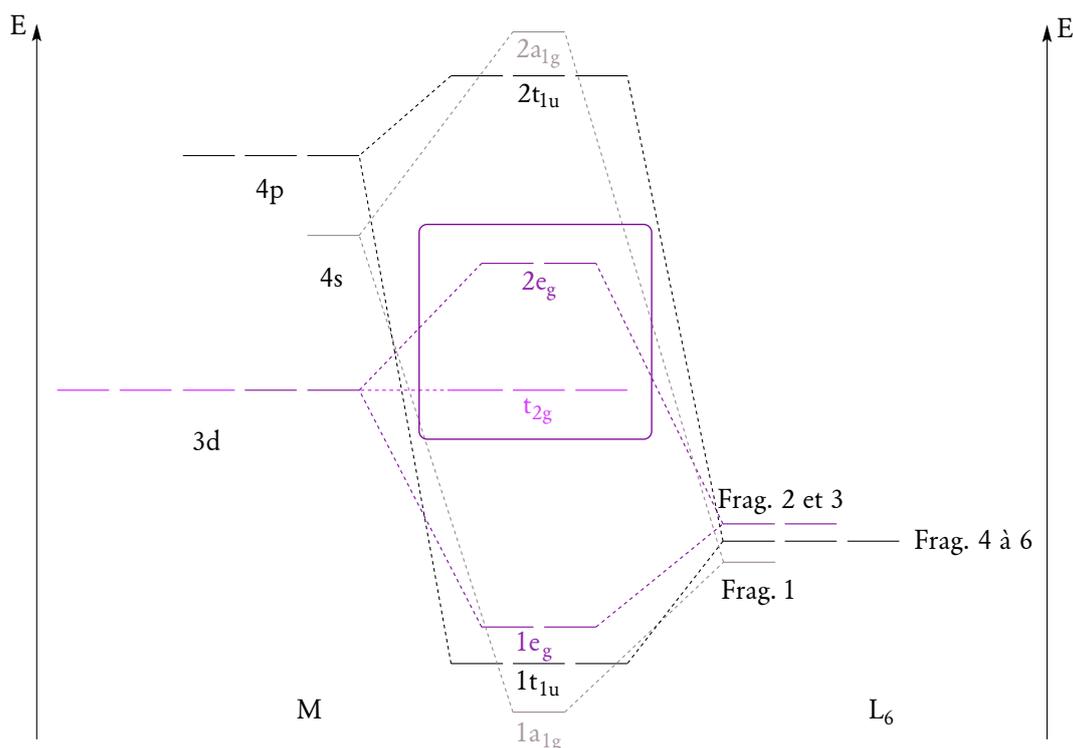
♥ A retenir

La différence de recouvrement entre les OA d du métal et le ligand entraîne une **levée de dégénérescence** des orbitales d du métal : elles possédaient la même énergie dans l'ion métallique isolé, ce qui n'est plus le cas dès l'interaction avec le ligand σ -donneur.

Les orbitales moléculaires antiliantes obtenues par interaction des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ avec un ligand σ -donneur présentent une contribution plus importante sur l'OA d du métal, dont elles sont plus proches en énergie.

De ce fait, il est courant de dire que ces orbitales moléculaires appartiennent au **bloc d** des orbitales moléculaires du complexe, avec les 3 OA d qui n'ont pas interagit et se retrouvent donc inchangées, dans le complexe.

La figure suivante représente l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe ML_6 octaédrique, en prenant en compte une orbitale par ligand, considéré σ -donneur.

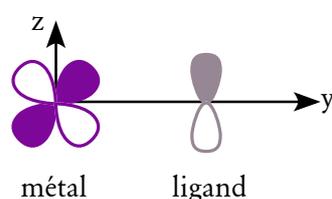


Cette figure (*non exigible*) met en évidence la levée de dégénérescence : les 5 OA d du métal, de même énergie, conduisent à deux groupes d'orbitales moléculaires sur le complexe, d'énergies différentes.

Le groupe noté t_{2g} correspond aux 3 OA qui n'ont pas interagit ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$), le groupe noté $2e_g$ aux combinaisons antiliantes de l'interaction des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ avec le ligand. Ces orbitales forment ensemble le bloc d , encadré sur la figure. C'est celui-ci qui conduira aux principales propriétés des complexes, abordées dans la troisième partie.

II.2. Ligand π -donneur

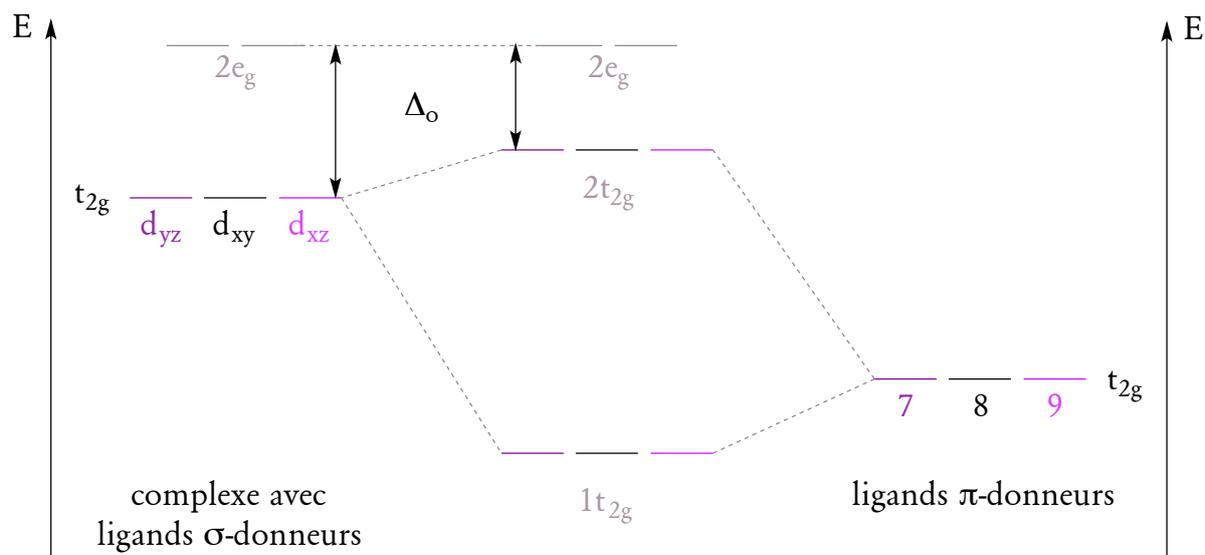
Considérons maintenant la HO de l'eau. Compte-tenu de sa géométrie, cette orbitale peut effectuer un recouvrement latéral avec les orbitales du métal. C'est alors le caractère π -donneur du ligand qui est étudié.



Application 4 Effectuer le bilan des interactions de cette orbitale sur le ligand avec les orbitales d du métal.

L'interaction entraîne alors la formation d'une OM liante principalement développée sur le ligand, et d'une OM antiliante principalement développée sur le métal. Le phénomène de donation, c'est-à-dire du transfert du ligand vers le métal, est toujours présent, puisque l'orbitale sur le ligand est peuplée.

En tenant compte des 6 ligands d'un complexe octaédrique, les 3 OA $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ vont interagir de manière analogue, conduisant au diagramme suivant (*non exigible*).



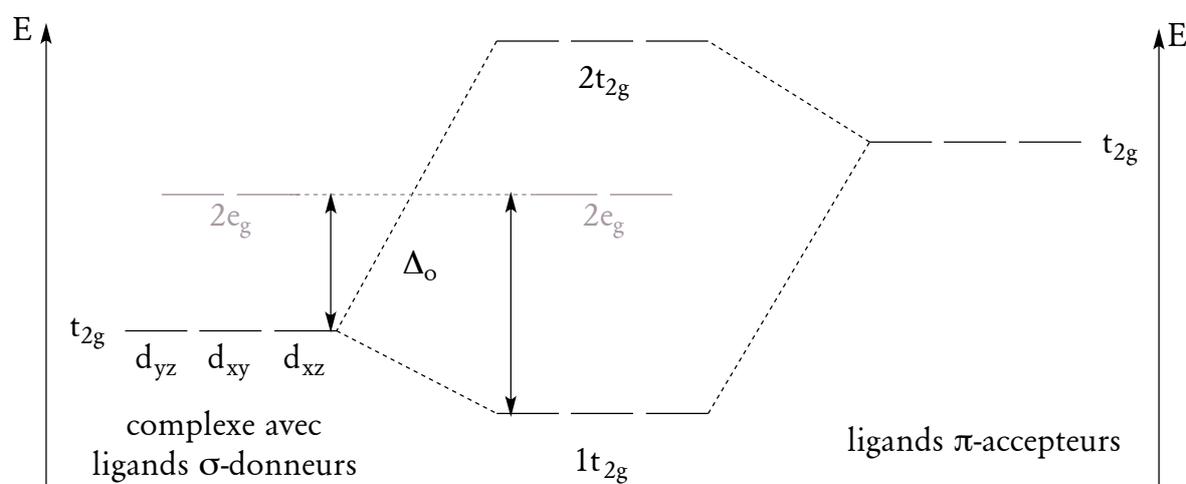
Application 5 En s'appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires fourni, identifier par quelle(s) orbitale(s) le monoxyde de carbone peut être un ligand σ -donneur. Même question pour un ligand π -donneur.

II.3. Ligand π -accepteur

Un ligand peut aussi interagir par une orbitale qui peut effectuer un recouvrement latéral, et qui est vacante. Il est alors dit π -accepteur. C'est le cas pour l'interaction d'un métal avec l'orbitale π_x^* ou π_y^* pour le monoxyde de carbone.

L'analyse de recouvrement est analogue à celle d'un ligand π -donneur effectuée précédemment. La différence réside dans le fait que l'orbitale vacante sur le ligand est généralement plus haute en énergie que les OA d du métal. Il y a alors transfert d'électrons du métal vers le ligand, phénomène qualifié de **rétrodonation**.

L'allure du diagramme global d'interaction (*non exigible*) pour un complexe octaédrique est représentée figure suivante.



Comme pour le ligand π -donneur, l'écart énergétique entre les deux niveaux du bloc d est modulé par l'existence d'un effet π : augmenté pour un π -accepteur, diminué pour un π -donneur. Cela aura des conséquences sur les propriétés des complexes.

♥ A retenir

Un ligand qui possède une orbitale pouvant effectuer un recouvrement latéral avec des orbitales d de métal est qualifié de π -donneur si cette orbitale est peuplée, de π -accepteur si elle est vacante.

III. Conséquences : propriétés des complexes

III.1. Propriétés optiques

L'existence d'un écart énergétique entre orbitales du bloc d entraîne l'apparition de propriétés spécifiques aux complexes de métaux de transition. Les plus immédiates sont les propriétés optiques : les complexes sont des molécules colorées.

En effet les propriétés optiques d'une espèce sont liées aux transitions possibles entre niveaux énergétiques (STR 06). Dans les complexes, une transition sera souvent possible entre les deux niveaux du bloc d , et correspondra à une longueur d'onde dans le visible, ce qui explique la coloration des complexes de métaux de transition.

Application 6 Comparer la longueur d'onde absorbée au maximum d'absorption pour un complexe avec des ligands σ -donneurs uniquement, avec celle pour des ligands σ -donneurs et π -accepteurs.

Il est possible de quantifier l'effet π -donneur ou π -accepteur d'un ligand en mesurant la longueur d'onde du maximum d'absorption sur le complexe.

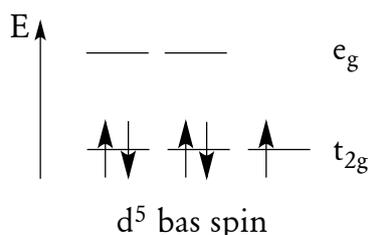
Application 7 Le maximum d'absorption pour le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est répertorié à 286 nm. Celui pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est à 730 nm. En considérant que l'eau est un ligand σ -donneur uniquement, qualifier le ligand cyanure.

III.2. Propriétés magnétiques

Le remplissage des niveaux d'énergie du bloc d s'effectue en plaçant le nombre d'électrons dans les orbitales $4s$ et $3d$ de l'ion métallique considéré.

Par exemple pour l'ion Fe^{3+} (qui conduit à $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, de configuration électronique à l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$, il faut placer 5 électrons.

Par application des règles usuelles, le remplissage est alors :

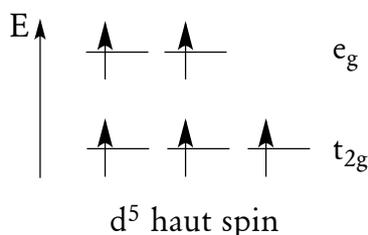


L'énergie totale de cette configuration peut être calculée par la relation :

$$E(\text{tot}, d^5, BS) = 5 \times E(t_{2g}) + 2P$$

P est l'énergie d'appariement, c'est-à-dire la variation d'énergie associée à la formation d'une paire, $E(t_{2g})$ l'énergie associée au niveau t_{2g} .

Notons comme précédemment Δ_O l'écart d'énergie entre le niveau t_{2g} et le niveau e_g . Considérons la répartition électronique suivante :



L'énergie totale de cette configuration peut être calculée par la relation :

$$\begin{aligned} E(\text{tot}, d^5, HS) &= 3 \times E(t_{2g}) + 2 \times E(e_g) \\ &= 3 \times E(t_{2g}) + 2 \times (E(t_{2g}) + \Delta_O) \\ &= 5 \times E(t_{2g}) + 2\Delta_O \end{aligned}$$

Si $\Delta_O < P$ cette configuration possède une énergie plus faible et sera donc privilégiée. Elle est dite haut spin car la somme des nombres quantiques magnétiques de spin m_s est plus élevée ($\frac{5}{2}$ contre $\frac{1}{2}$ pour la configuration précédente).

Du fait du faible écart énergétique entre les niveaux du bloc d , une compétition peut exister entre deux configurations :

- celle classique qui peuple les niveaux par ordre croissant d'énergie, dite bas spin ;
- celle qui privilégie le maximum de spins parallèles et minimise le nombre d'électrons appariés, dite haut spin.

Selon la valeur de l'écart énergétique entre niveaux du bloc d une configuration ou l'autre sera privilégiée. Cet écart dépend de la nature du ligand. Les propriétés magnétiques des complexes (qui sont liées au spin total) dépendent donc de la nature des ligands.

Application 8 Pour quels nombres d'électrons à placer les deux configurations sont-elles identiques ?

III.3. Propriétés catalytiques

Le dernier point important concernant les réactions de complexation est que l'interaction avec un ion métallique modifie la réactivité du ligand.

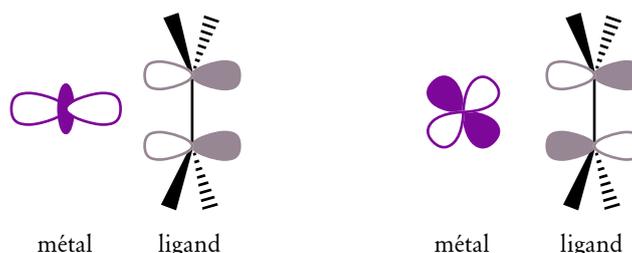
Un exemple possible est le pK_a de l'eau. Le couple H_2O/HO^- possède un pK_a de 14. Le tableau suivant fournit le pK_a pour déprotoner une molécule d'eau qui joue le rôle de ligand dans un complexe $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

M	Ca	Mn	Cu	Zn
pK_a	13,4	11,1	10,7	10,0

Il est donc bien plus aisé de déprotoner l'eau ligand dans $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ que l'eau libre.

La modification de réactivité concerne aussi les molécules organiques qui jouent le rôle de ligand, et dont les propriétés électrophiles ou nucléophiles sont ainsi modifiées. Cela ouvre la voie à la catalyse par les complexes de métaux de transition, développée dans le chapitre TRF 18.

Considérons par exemple l'interaction entre un alcène et un ion métallique, selon le modèle dit Dewar-Chat-Duncanson.

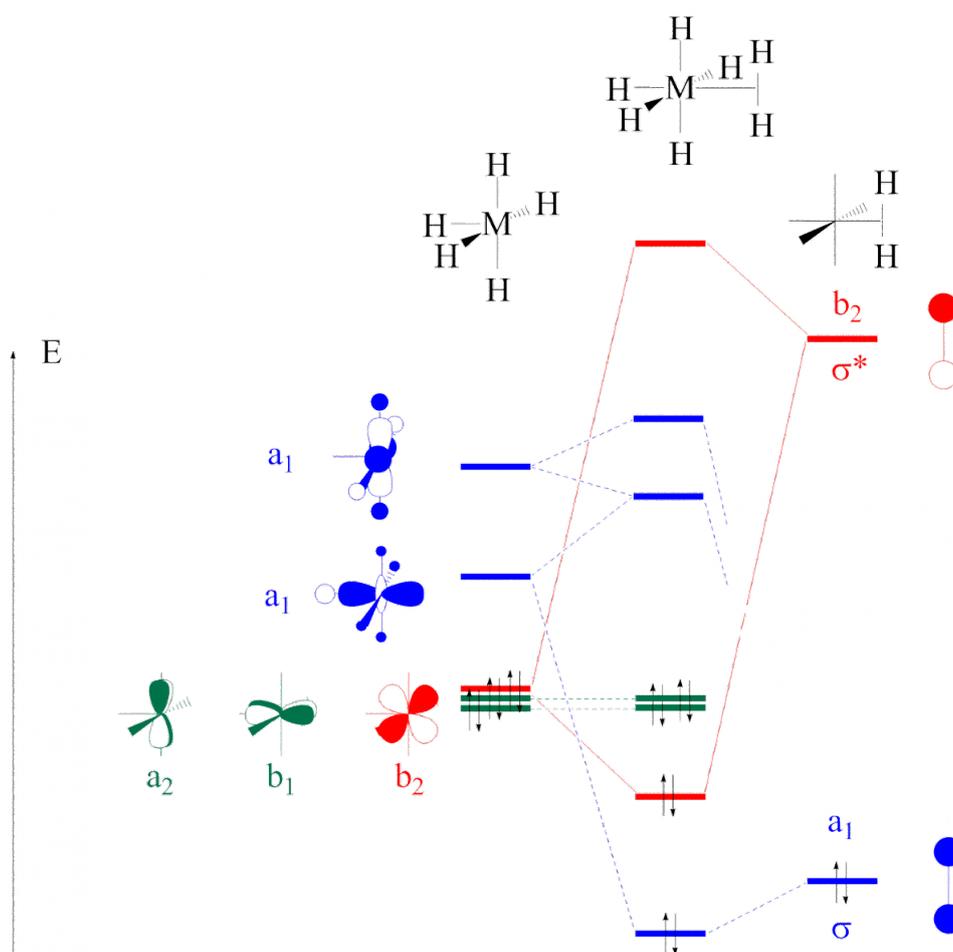


L'orbitale π de l'alcène peut interagir avec l'orbitale $3d_{z^2}$ du métal comme représenté sur la figure. La densité électronique qui était initialement localisée entre les deux atomes de carbone est maintenant partiellement délocalisée entre l'ion métallique et les deux atomes de carbone.

La liaison double carbone-carbone est donc affaiblie par la complexation, ce qui modifie la réactivité de la molécule.

De manière tout à fait analogue, le dihydrogène peut interagir par son orbitale σ . La rupture de la liaison hydrogène-hydrogène est donc considérablement facilitée par rapport à la molécule libre. La présence d'ion métallique ouvre donc la voie à la catalyse des réactions d'hydrogénation.

La figure suivante² montre l'interaction d'un système modèle MH_5 avec un ligand dihydrogène H_2 . L'interaction entre orbitales notées b_2 entraîne un affaiblissement de la liaison hydrogène-hydrogène puisque l'orbitale peuplée (la combinaison liante entre métal et ligand) est antiliante entre les deux atomes d'hydrogène.



Application 9 Commenter l'effet de l'interaction avec l'orbitale molécule liante σ sur le dihydrogène.

♥ A retenir

L'interaction entre l'ion métallique et le ligand modifie la réactivité de ce dernier.

2. François Volatron et Patrick Chaquin dans <https://culturesciences.chimie.ens.fr/>

Corrections

Application 1 Le complexe ML_6 peut être séparé en un fragment M d'une part et un fragment L_6 d'autre part. Ce fragment L_6 peut lui même être construit à partir des 6 fragments L.

Application 2 Configuration électronique à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
OA de valence (dernière couche occupée + sous-couche en cours de remplissage) : $4s, 3d, 4p$.

Application 3 Recouvrement nul pour $3d_{xy}$ et $3d_{xz}$, non nul pour $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$.

Application 4 L'orbitale orientée selon l'axe z qui approche selon l'axe y présente un recouvrement non nul seulement avec l'orbitale $3d_{yz}$.

Application 5 σ -donneur par l'orbitale 3σ , π -donneur par les orbitales π_x et π_y .

Application 6 L'écart énergétique, noté Δ_O sur les figures, est plus grand dans le cas d'un ligand π -accepteur. La longueur d'onde est alors plus faible.

Application 7 La longueur d'onde du maximum d'absorption est plus faible donc l'écart énergétique dans le bloc d est supérieur pour le complexe avec les ions cyanure. Ceux-ci exercent donc un effet π -accepteur.

Application 8 Pour 1, 2, 3, 8, 9 et 10 électrons il n'y a qu'une seule manière possible de disposer les électrons.

Application 9 Les électrons initialement localisés entre les deux atomes d'hydrogène sont partiellement délocalisés entre le ligand et l'ion métallique donc la liaison est affaiblie.