

Chapitre STR 10

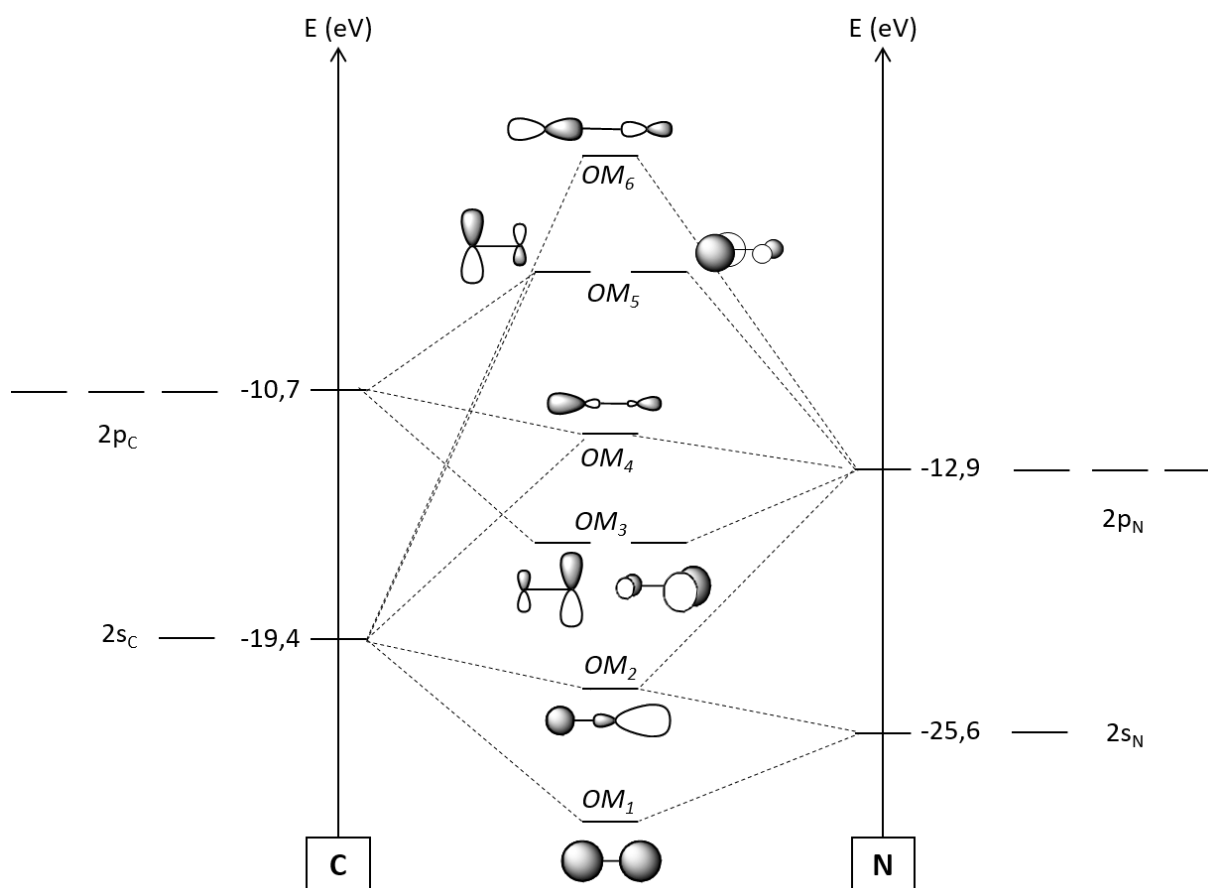
Orbitales moléculaires de complexes

Enoncés

Entraînement 1

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 CN^- à partir du diagramme d'orbitales moléculaires de CN^- représenté figure suivante.



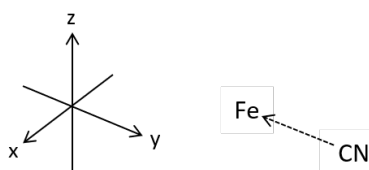
1. Attribuer à chaque orbitale moléculaire son étiquette : σ_1 , π_1 , σ_2 , π_2 , σ_3 , σ_4 et préciser leur caractère liant, non-liant ou antiliant. À partir du diagramme d'orbitales moléculaires, établir la configuration électronique de l'ion CN^- à l'état fondamental.
2. Comparer le modèle de Lewis au modèle des orbitales moléculaires.

- Identifier les orbitales frontalières de ce ligand. En déduire, sous contrôle frontalier, par quel atome se lie le ligand CN^- .

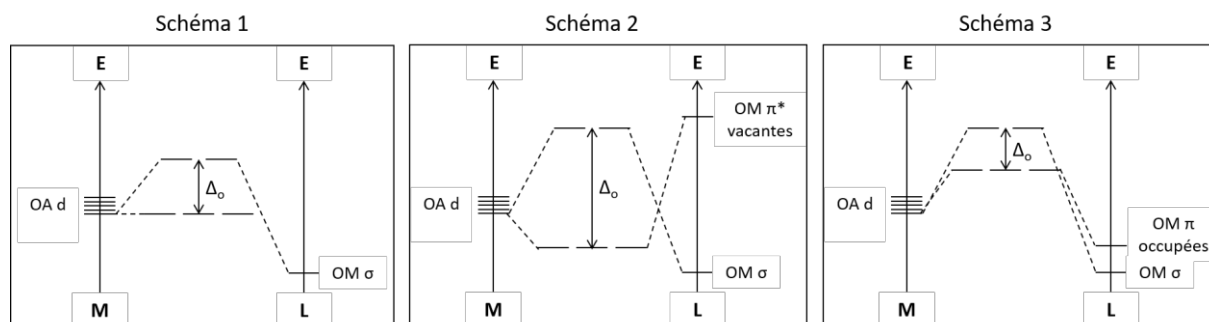
Dans un premier temps, seule l'interaction σ entre le fer et le ligand CN^- est prise en compte, ce qui revient à étudier le complexe FeH où le ligand « hydrogène », placé sur l'axe de coordonnée y , modélise le ligand CN^- . *Les allures des orbitales d du métal sont dans le cours.*

- 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 π lors de sa fixation au fer. On étudie toujours l'interaction entre l'ion Fe^{2+} et l'ion cyanure CN^- approchant selon l'axe y .

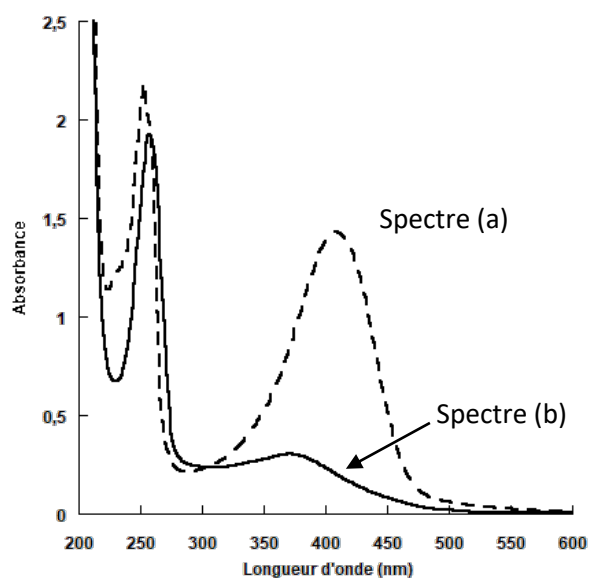


- Identifier les orbitales d du fer susceptibles d'interagir avec les deux orbitales frontalières du ligand CN^- .
- Expliquer par une approche orbitale la coordination du système π du ligand cyanure avec le fer.
- Qualifier, en justifiant la réponse, la nature (σ -donneur ou -accepteur, π -donneur ou -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 L . Pour cela, il est possible de faire l'approximation qu'on étudie le complexe 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 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.

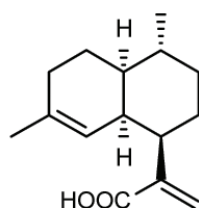
9. Calculer l'énergie ΔE , en eV, des deux transitions électroniques correspondant au Δ_O sachant qu'on a l'égalité $\Delta_O = \Delta E$.
10. Attribuer les spectres aux espèces $[\text{LFe}^{\text{II}}\text{Cl}]^+$ et $[\text{LFe}^{\text{II}}(\text{CN})]^+$ et calculer leur coefficient d'absorption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

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

Entraînement 2

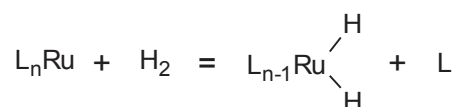
CCINP TPC 2019

L'artémisinine, identifiée comme antipaludique, a donné lieu à l'attribution du prix Nobel de Physiologie ou de Médecine 2015. L'hémisynthèse est un cas particulier de synthèse dont le point de départ est une molécule produite dans la nature qui comporte une partie analogue à celle de la molécule cible. Dans le cas de l'artémisinine, la molécule utilisée pour son hémisynthèse est l'acide artémisinique.



Acide artémisinique

L'hydrogénation catalytique des alcènes, à l'aide de complexes de ruthénium, fait intervenir une étape d'addition oxydante du dihydrogène sur le centre métallique. Cette addition oxydante est précédée de la libération d'un ligand (noté L ci-dessous). La séquence réactionnelle complète est modélisée par l'équation de réaction suivante

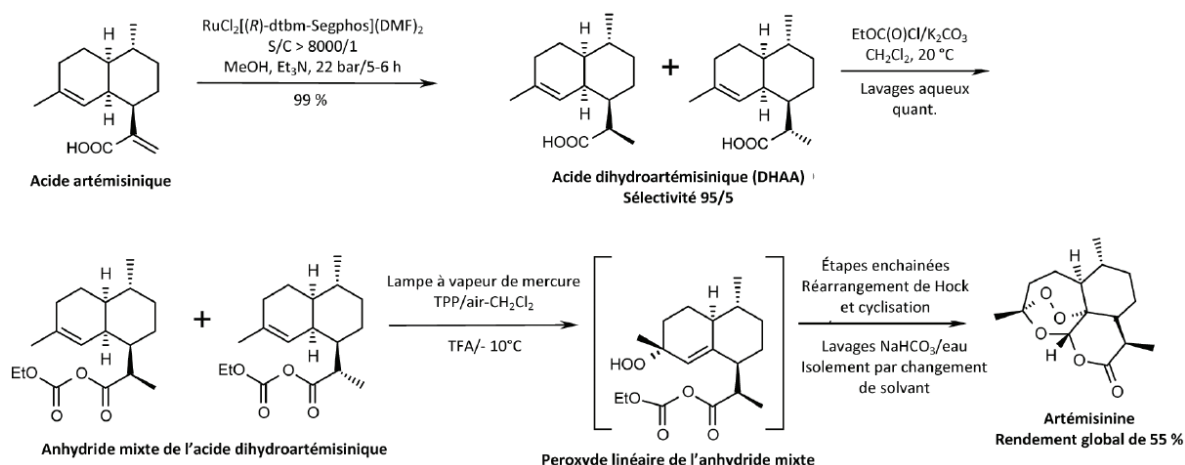


où L représente un ligand neutre lié au ruthénium.

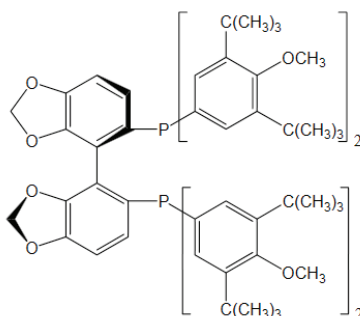
1. Dans cette étape, préciser quel(s) atome(s) est (sont) oxydé(s) et quel(s) atome(s) est (sont) réduit(s).
2. À l'aide de l'analyse des transferts électroniques précédents et des orbitales moléculaires du dihydrogène, expliquer pourquoi l'addition oxydante entraîne la rupture de la liaison H–H.
3. À l'aide du document en annexe 2, comparer l'intensité des interactions de donation et rétrodonation lors de l'approche potentielle, sur le complexe de ruthénium, des deux liaisons C=C de l'acide artémisinique. On considèrera que les recouvrements sont analogues l'un à l'autre. Commenter cette hypothèse au regard de la régiosélectivité observée dans la synthèse en annexe 1.

Annexe 1 : Séquence réactionnelle

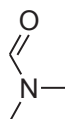
(a) Transformation de l'acide artémisinique en artémisinine (procédé Sanofi)



- S/C : rapport de quantité de matière acide/catalyseur
- (R)-dtbm-Segphos



- DMF (diméthylformamide)
- TFA : acide trifluoroacétique F₃C–COOH
- TPP : tétraphénylporphyrine (photosensibilisateur)

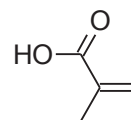


Annexe 2 : Orbitales moléculaires

Les deux groupements alcène de l'acide artémisinique peuvent être modélisés en se limitant à leur environnement local :

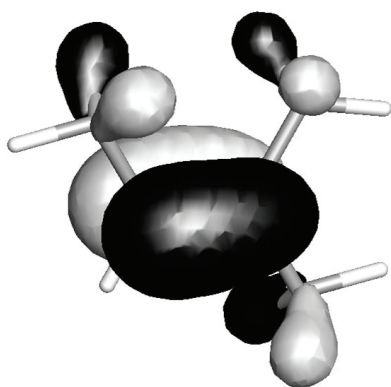
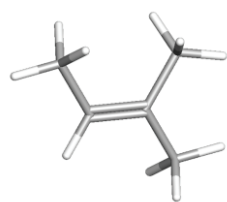
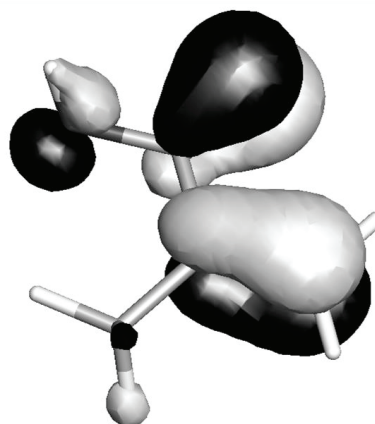
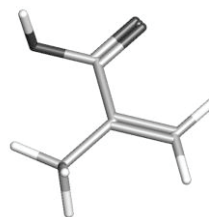
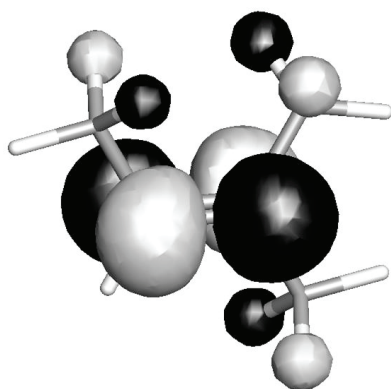
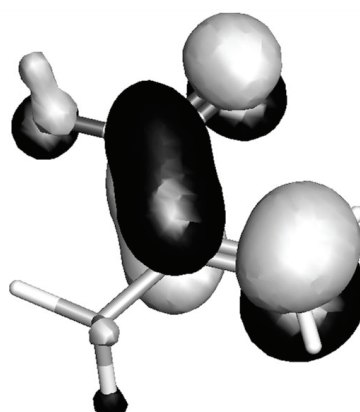


(a)

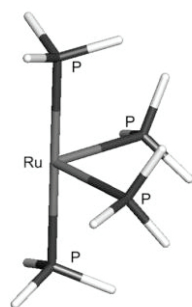


(b)

Les orbitales π_{CC} et π^*_{CC} sont reproduites ci-dessous :

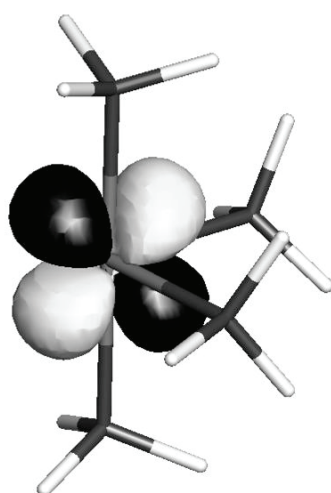
 π_{CC} ; $E = -13,3$ eV π_{CC} ; $E = -14,5$ eV π^*_{CC} ; $E = 2,6$ eV π^*_{CC} ; $E = -3,2$ eV

Orbitales d'un complexe modèle de ruthénium de type RuL_4^{2+} (où les ligands L sont des phosphines modélisées par PH_3)



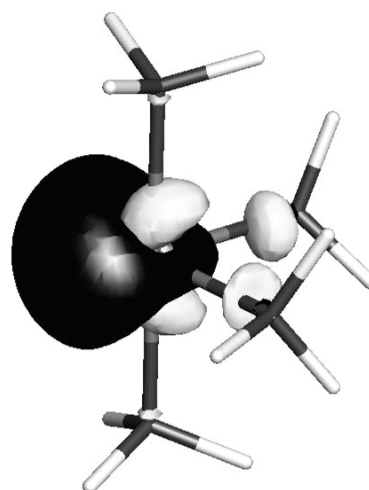
Orbitale moléculaire occupée susceptible d'interagir avec l'orbitale π^*_{CC} d'un alcène

$$E = -12,3 \text{ eV}$$



Orbitale moléculaire vacante susceptible d'interagir avec l'orbitale π_{CC} d'un alcène

$$E = -17,6 \text{ eV}$$

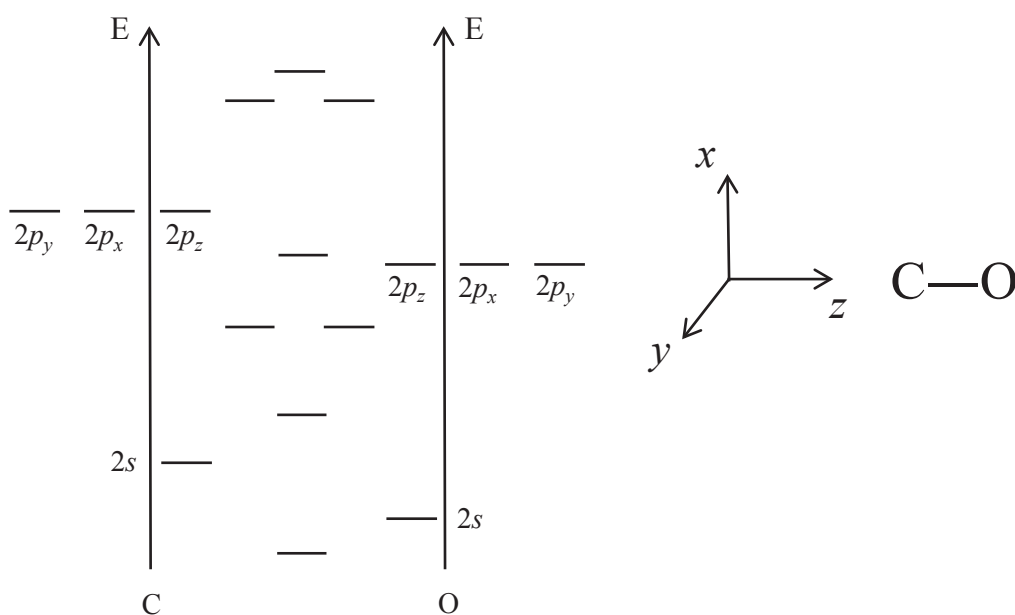


Calculs : Jimp2 - Hall, M. B.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768-779. Bursten, B. E.; Jensen, J. R.; Fenske, R. F. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3320. Manson, J.; Webster, C. E.; Pérez, L. M.; Hall, M. B. <http://www.chem.tamu.edu/jimp2/index.htm>

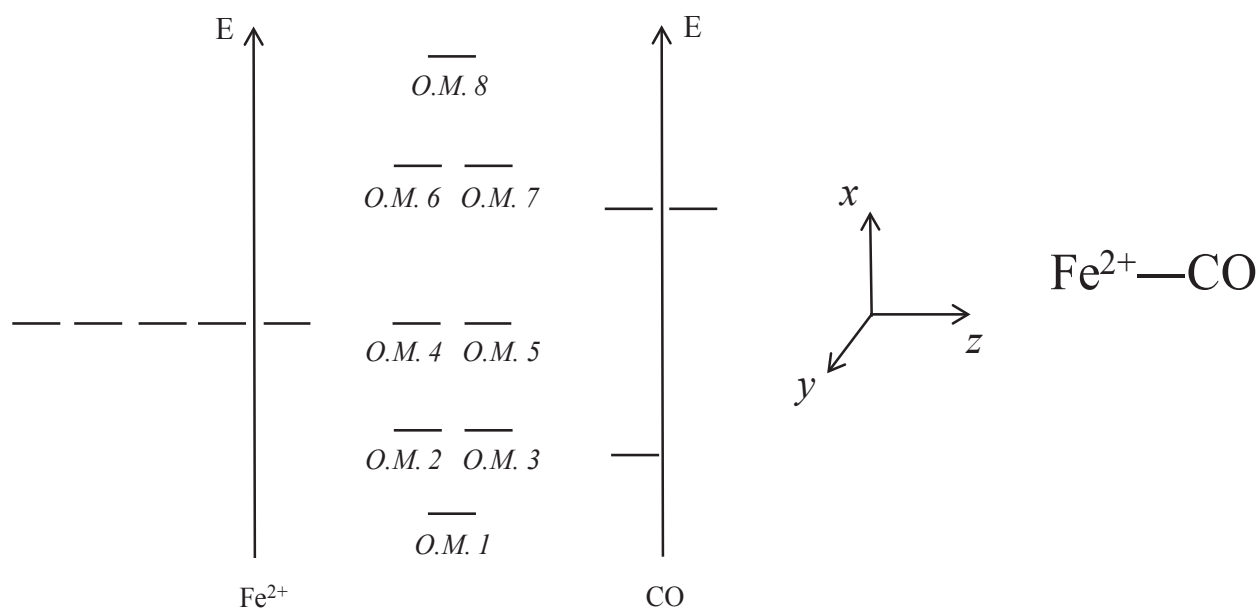
Entraînement 3

CCINP PC 2019

1. Donner la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène et y repérer les électrons de valence.
2. Proposer deux formules mésomères pour le monoxyde de carbone. La longueur de la liaison CO dans le monoxyde de carbone vaut 113 pm. Commenter cette valeur.
3. On trace le diagramme des orbitales moléculaires (O.M.) du monoxyde de carbone en combinant les orbitales atomiques (O.A.) de valence des atomes C et O. Reproduire ce diagramme sur la copie. Relier par des lignes pointillées les O.A. permettant d'obtenir chacune des O.M. représentées sur le diagramme d'énergie par combinaison linéaire et identifier la symétrie σ ou π de chacune de ces O.M. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque O.M. Placer les électrons dans ce diagramme.



- Expliquer si la formule mésomère la plus représentative de CO est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des O.M.
- Identifier l'orbitale la plus haute occupée (H.O.) et l'orbitale la plus basse vacante (B.V.) de CO et proposer pour chacune une représentation conventionnelle simplifiée.
- Donner la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} . On approche un ion Fe^{2+} du ligand CO le long de l'axe (Oz) défini dans le document 1. En détaillant votre raisonnement, identifier et nommer les O.A. *d* de Fe^{2+} conduisant à un recouvrement non nul avec la H.O. et la B.V. du monoxyde de carbone, sachant que ce dernier interagit via son atome de carbone.
- L'allure du diagramme d'O.M. simplifié obtenu par interaction des O.A. *d* de Fe^{2+} avec la H.O. et la B.V. de CO est représentée dans la figure suivante. Expliquer de façon détaillée l'allure du diagramme en précisant notamment les différents types de recouvrement mis en jeu, le caractère liant, non liant ou antiliant des O.M. obtenues.



8. En utilisant les notions de donation et de rétro-donation, expliquer quels transferts d'électrons ont lieu entre le fer et le monoxyde de carbone et qualifier le ligand en termes de σ/π donneur/accepteur.

Données :

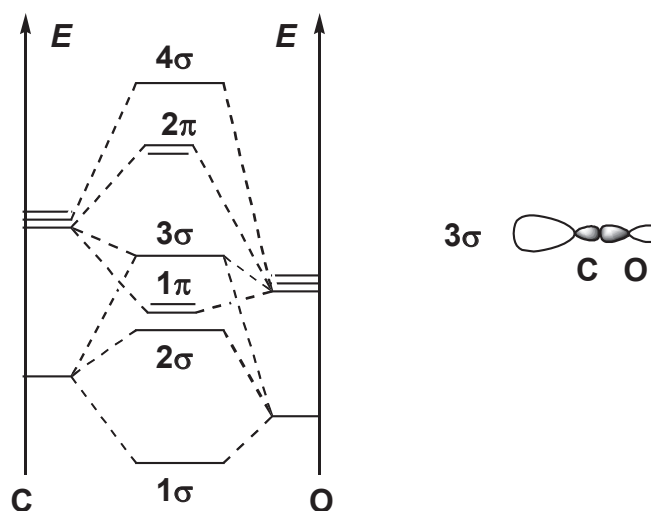
Numéro atomiques : $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$.

Longueurs de liaisons covalente : $d(\text{C}-\text{O}) = 143 \text{ pm}$; $d(\text{C}=\text{O}) = 122 \text{ pm}$; $d(\text{C}\equiv\text{O}) = 112 \text{ pm}$

Entraînement 4

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.