

Fiche 1

La liaison métal–ligand, ou liaison de coordination

Ressources utilisées

- Voir la fiche de M. LECONTE (pour le plan typiquement abordé en L3)
- Cours (en ligne) sur les complexes, M. VÉROT
- FOSSET, PC/PC*, p. 557 (pour rester en PC)
- JEAN, Les orbitales moléculaires dans les complexes (pour traiter en profondeur la théorie du champ de ligand)
- Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes

Éléments imposés possibles

Rétrodonation ; effet néphélauxétique ; métaux de transition ; série spectrochimie ; ligands π -accepteurs ; magnétisme des complexes...

Introduction

Pédagogie Où placer la leçon ? Si l'on ne veut pas parler de théorie du champ cristallin puis de théorie du champ de ligands, on peut placer la leçon au niveau L2 porté par le programme de PC. En PC, c'est la théorie du champ de ligand qui est abordée, mais sans la nommer ; il peut cependant être utile d'essayer de l'amener aux élèves comme une théorie parmi d'autres... En PC, le cours s'inscrit naturellement dans une séquence sur l'utilisation des orbitales moléculaires pour décrire différentes entités chimiques ; on aura ainsi déjà traité les diagrammes orbitaux de molécules diatomiques, et il s'agira ici d'introduire la liaison métal–ligand par le biais de la théorie des orbitales moléculaires.

Liaison métal–ligand au niveau L2

Pédagogie La difficulté de cette leçon au niveau L2 est de bien penser à insister sur la liaison M–L que l'on étudie.

En fonction de l'élément imposé et de ce que l'on souhaite traiter dans la leçon (en particulier avec la durée des 30 min), il est peut être judicieux de considérer une partie de la leçon comme déjà traitée. Par exemple, on pourrait considérer reprendre l'étude des complexes après l'établissement du diagramme orbitalaire de MH_6 , que l'on complexifierai au cours de la leçon avec différents types de ligands.

Un complexe est un édifice polyatomique formé par l'association de deux entités chimique ou plus. La restriction usuelle (que l'on fait aujourd'hui) est celle des complexes de coordination. Il s'agit d'un assemblage composé d'un ou plusieurs atomes ou cations centraux entourés d'autres groupes d'atomes, appelés ligands.

Projection

La CPE, les métaux de transition

1.1 Construction du diagramme orbitalaire de ML_6

1.1.1 Fragmentation du complexe MH_6

Transition : l'outil ML_6 est surtout une étape intermédiaire pour l'obtention de complexes plus compliqués, avec des ligands qui ne sont pas simplement des hydrures (espèces par ailleurs assez instables).

Cependant, la description de la liaison métal–ligand est plus compliquée que le simple (mais faible !) recouvrement entre une orbitale s et les orbitales d...

1.1.2 Extension aux ligands σ -donneurs

Cadre de l'étude : les ligands σ -donneurs : ligands et métal interagissent avec un recouvrement axial (donc une interaction σ).

Lors de l'étude d'un ligand σ -donneur, on considère l'orbitale haute occupée de celui-ci, qui est l'orbitale la plus proche des orbitales d du métal.

Exemple NH_3 est un ligand σ -donneur : son orbitale non-liante permet un recouvrement axial avec l'orbital dz_2 du métal. Le montrer avec Orbimol ? Le retrouver par hybridation d'une p et d'une s ?

Pédagogie C'est sur cela qu'il faut insister si le titre de la leçon parle de liaison métal–ligand !

Exemple $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ ou $[Fe(H)_6]^{4-}$

1.1.3 Configuration électronique

Définition du bloc d : ensemble des 5 orbitales principalement développées sur le métal (donc sur les orbitales d du métal). Lorsqu'on regarde la configuration électronique du complexe, on s'intéresse principalement aux orbitales du bloc d de celui-ci.

Remarque Pourquoi? Les ligands apportent, à première vue, 2 électrons chacun et donc un total de 12 électrons pour un complexe octaédrique. Ainsi, les 6 premières orbitales moléculaires, développées plutôt sur les ligands, sont occupées par ces électrons. Pour étudier un complexe en fonction de son centre métallique, il est donc pratique de ne raisonner que sur les électrons apportés par sa sous-couche d, qui peuplent les orbitales du bloc d!

L'éclatement des orbitales d du métal est caractérisé par Δ_O , le paramètre de champ (cristallin). Si Δ_O est grand (resp. petit), on parle de champ fort (resp. faible).

Remarque Il dépend du métal mais aussi du ligand ; on peut analyser plus facilement en L3 avec la théorie plus simple du champ cristallin la dépendance par rapport au métal.

On compare usuellement le paramètre de champ à l'énergie d'appariement, d'est à dire l'énergie à fournir pour que deux électrons soient décrits dans la même orbitale.

Exemple $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, montrer qu'il est en d^5 , remplir alors à champ fort et champ faible. Faire le lien avec bas spin/haut spin.

1.2 Extension aux ligands π -donneurs et accepteurs

Les ligands précédemment considérés n'apportent qu'une orbitale (haute occupée) permettant un recouvrement σ seulement entre elle-même et les orbitales du métal pour la formation de la liaison de coordination.

Pourtant, une grande variété de ligands existent, comme on l'a vu avec la série spectrochimique, qu'il convient par ailleurs de rationaliser : c'est l'objet de cette partie, en plus de la description de la liaison métal-ligand là où le ligand se complexifie.

1.2.1 De MH_6 vers MH_5L

Dans la suite, le ligand sera toujours considéré au moins comme σ -donneur, c'est à dire qu'il y aura toujours un recouvrement σ permettant l'établissement de la liaison métal-ligand.

Ligands π -donneurs Le ligand possède en plus une orbitale remplie (haute occupée en général, possiblement HO-1) d'énergie proche de celle des OA du métal. L'interaction en résultant est une interaction π .

Ligands π -accepteurs Le ligand possède en plus une orbitale vide (basse vacante) d'énergie proche de celle des OA du métal. L'interaction en résultant est aussi une interaction π , mais l'effet sur la configuration électronique n'est pas le même.

1.2.2 Conséquence sur la configuration électronique

1.2.3 Le cas de CO

Affaiblissement de la liaison C=O, visible en spectroscopie infrarouge (loi de HOOKE).

Exemple FOSSET :

Espèce	CO isolé	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
$\sigma(\text{C}=\text{O}), \text{ en cm}^{-1}$	2143	2000	1860

Rétrodonation... transfert d'électron du métal vers le ligand, renforce la liaison métal-ligand mais affaiblit la liaison CO dans le cas présenté.

1.2.4 Le cas de l'éthylène

Approche de l'éthylène sur le complexe, quelle est la nature de la liaison métal-ligand ? Contrairement à ce qui est vu pour les orbitales frontalières de CO, celles de l'éthylène sont symétriques, il n'y a donc pas d'approche privilégiée de la double liaison C=C sur le centre métallique !

Histoire Sel de ZEISE. Formule à peu près $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)]^-$. Il s'agit du premier composé organométallique rapporté, découvert en 1830 !

On pourra remarquer qu'il y a deux écritures possibles pour l'éthylène sur le centre métallique : avec rupture de liaison ou sans.

Modèle de DEWARE, CHAT, DUNCANSON. Effet sur la réactivité : alors que les alcènes engagent habituellement des additions électrophile (l'alcène étant nucléophile), lorsqu'on le lie à un métal, on peut observer qu'il subit une addition nucléophile (l'alcène est alors électrophile).

Exemple Retour sur le complexe de ZEISE.

Mesures spectroscopiques, toujours en IR :

Liaison	C=C isolée	C=C dans le complexe
Longueur (pm)	134	138
Vibration associée (cm^{-1})	1623	1516

S'explique par le fait qu'on peuple par rétrodonation une orbitale moléculaire π^* de l'éthylène, ce qui affaiblit la liaison C=C !

1.3 Application en synthèse : catalyse

Conclusion