

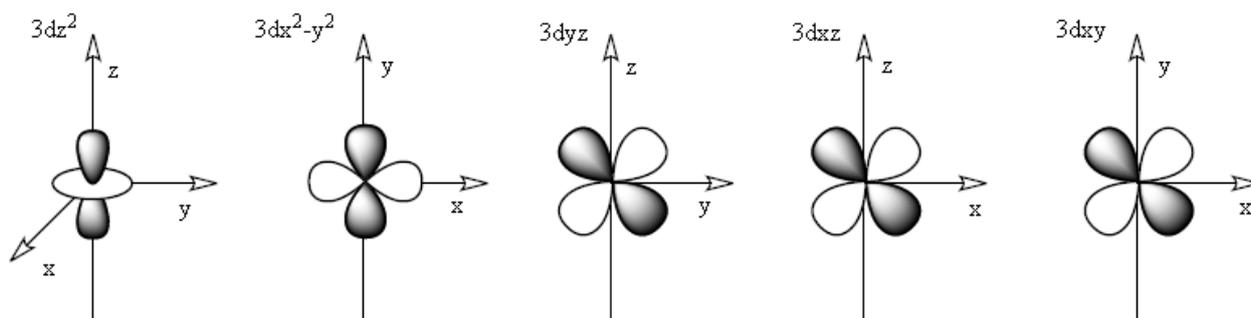
# Nature de la liaison métal-ligand

## Cours – TD

Ce cours-TD est l'occasion d'étudier succinctement la nature de la liaison métal-ligand au sein des complexes tout en révisant, à travers quelques exercices, la construction d'orbitales moléculaires par la méthode des fragments.

### Documents de cours

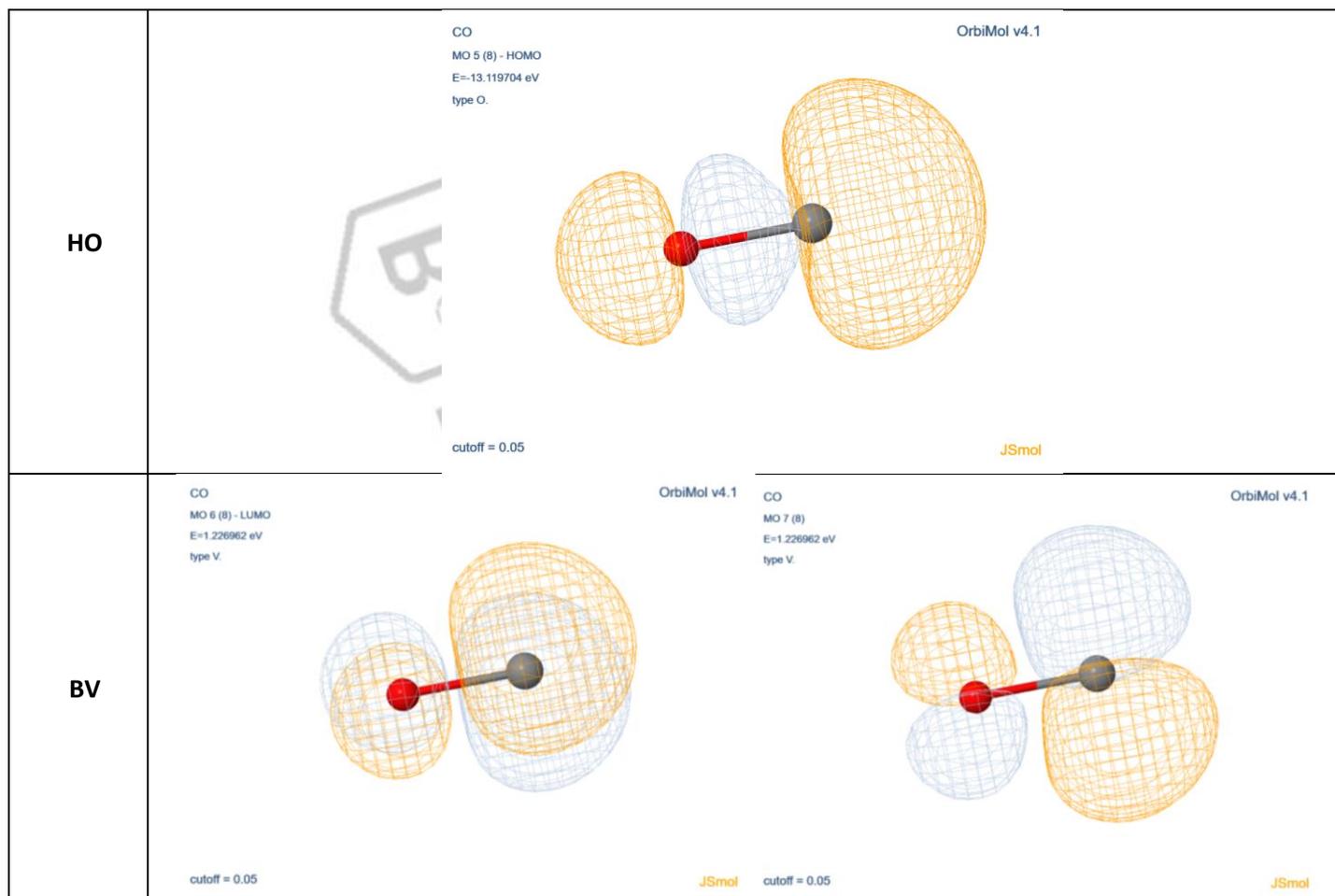
#### Orbitales d à considérer pour l'entité centrale



#### Constantes de complexation $\beta$ entre un cation métallique et l'EDTA.

Entité centrale	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$
Électronégativité (échelle de Pauling)	1,55	1,83	1,88	1,91	2,00
$\log \beta$	13,8	14,8	16,3	18,6	18,8

## Orbitales frontalières du monoxyde de carbone (oxygène à gauche)



### Mise en évidence de la rétrodonation par spectroscopie d'absorption infrarouge

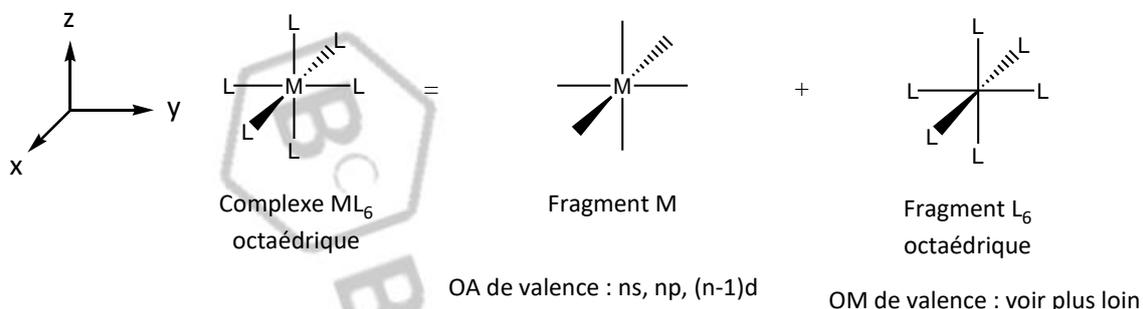
- La rétrodonation évolue avec la densité électronique sur le métal.

Complexe	$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{V}(\text{CO})_6^-$
$\sigma(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	2090	2000	1860

Numéros atomiques :  $Z_{\text{V}} = 23$  ;  $Z_{\text{Cr}} = 24$  ;  $Z_{\text{Mn}} = 25$

## Problème : OM d'un complexe $ML_6$ de géométrie octaédrique

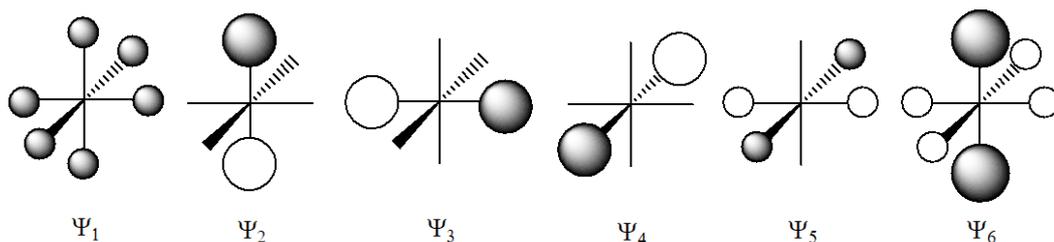
Comme pour la méthode CLOA, les OM d'un complexe  $ML_6$  de géométrie octaédrique seront construites par combinaison linéaire des orbitales de valence du métal et des orbitales des ligands (« CLOM »). On utilise bien sûr la méthode des fragments.



On considère les 6 ligands identiques et que chaque ligand n'intervient que par son orbitale haute occupée de symétrie  $\sigma$ .

### I. Orbitales de fragment de $H_6$ octaédrique

Les six orbitales hautes occupées des ligands ont été préalablement combinées entre elles pour former six orbitales de fragment présentant une symétrie adaptée aux interactions envisagées dans le complexe.



1. À l'aide d'un raisonnement simple, indiquer quelles orbitales du fragment  $H_6$  sont dégénérées et regrouper les par niveau énergétique (il y a trois niveaux d'énergie distincts pour ce fragment).

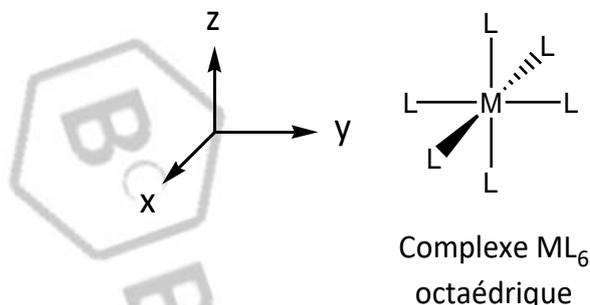
On se propose maintenant de retrouver les OM du fragment  $H_6$  à partir d'un fragment  $H_4$  plan carré et d'un fragment  $H_2$  linéaire.

2. Construire les OM de  $H_2$  linéaire puis en déduire celles de  $H_4$  plan carré.

3. Retrouver alors les OM de  $H_6$  octaédrique.

On étudie maintenant l'interaction entre l'entité centrale et les six ligands  $\sigma$ -donneurs.

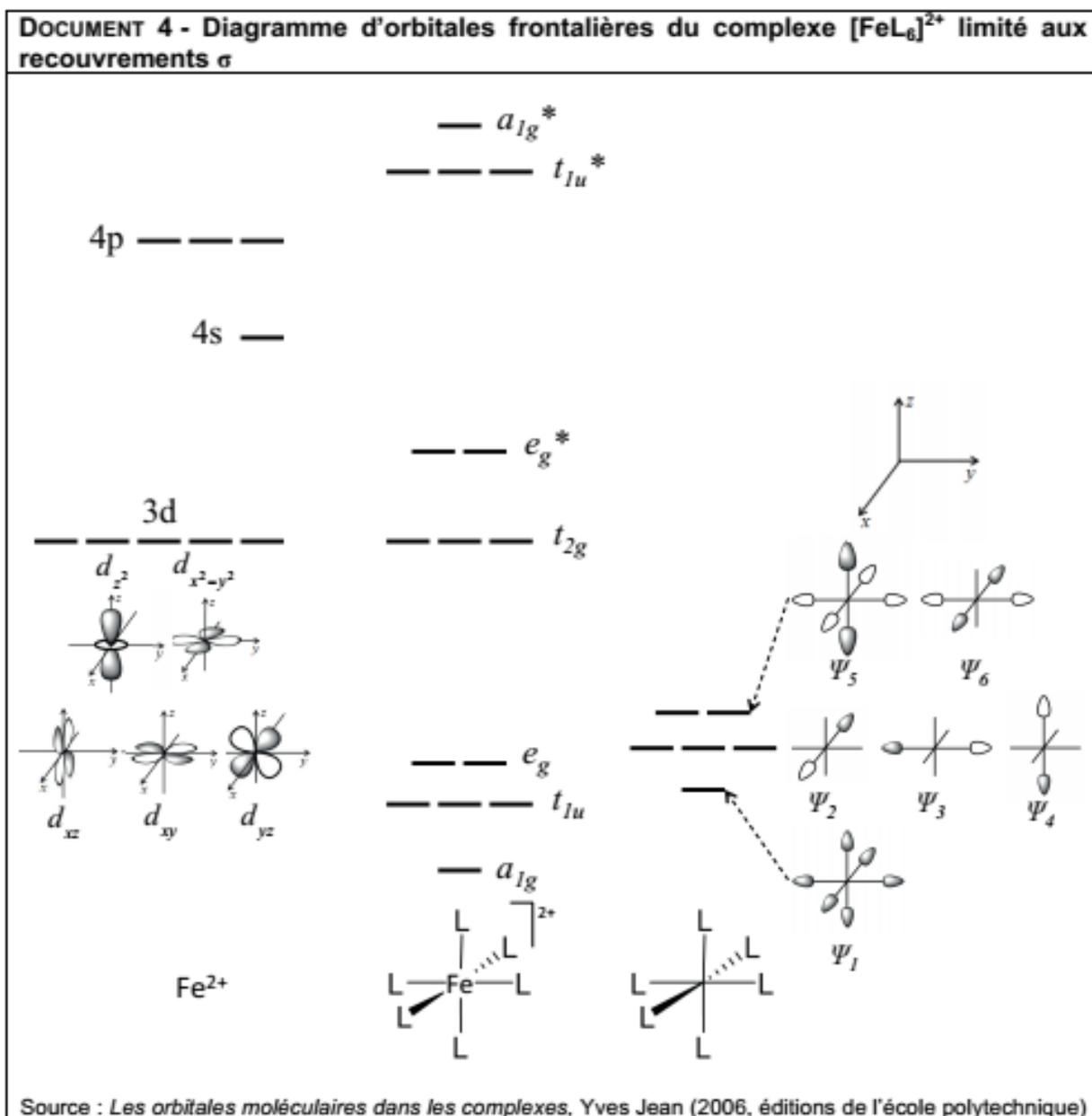
Pour chaque fragment, on étudie la symétrie de chaque orbitale par rapport aux éléments de symétrie indiqués. Les orbitales qui présentent les mêmes propriétés de symétrie par rapport à chaque opération peuvent alors interagir.



4. Dans le tableau ci-après, indiquer les symétries (S = symétrique ; A = antisymétrique ; - = aucun des deux) des orbitales de chaque fragment par rapport aux plans xy, xz, yz et aux axes de symétrie  $C_4^x, C_4^y, C_4^z$  ( $C_4^x$  désigne par exemple une rotation de  $360/4 = 90^\circ$  autour de l'axe x). En déduire les interactions à considérer pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de  $ML_6$  en géométrie octaédrique.

Orbitale	Plan xy	Plan xz	Plan yz	Axe $C_4^x$	Axe $C_4^y$	Axe $C_4^z$
<b>METAL</b>						
4s						
4p <sub>x</sub>						
4p <sub>y</sub>						
4p <sub>z</sub>						
3d <sub>xy</sub>						
3d <sub>yz</sub>						
3d <sub>xz</sub>						
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>						
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>						
<b>FRAGMENT L<sub>6</sub></b>						
$\psi_1$						
$\psi_2$						
$\psi_3$						
$\psi_4$						
$\psi_5$						
$\psi_6$						

5. On donne dans le document suivant le diagramme d'OM du complexe  $\text{FeL}_6^{2+}$  limités aux recouvrements  $\sigma$ . Sur ce diagramme, indiquer par des pointillés les relations entre les orbitales des fragments et les OM du complexe (lignes de corrélation). Indiquer également le remplissage électronique et le spin correspondant. Identifier les orbitales frontalières (OF) du complexe. Représenter les orbitales  $e_g^*$ . On donne le numéro atomique du fer :  $Z_{\text{Fe}} = 26$ .



On considère désormais les recouvrements  $\pi$  au sein du complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ . La Phen (orthophénantroline) étant un ligand  $\pi$  accepteur et bidenté.

6. Rappeler la définition d'un ligand  $\pi$  donneur et d'un ligand  $\pi$  accepteur. Donner un exemple dans chaque cas.

7. L'interaction avec le système  $\pi$  des ligands est à l'origine de la stabilisation des orbitales  $t_{2g}$ . Les orbitales  $t_{2g}$ , qui sont non-liantes en ne considérant que le système  $\sigma$ , deviennent liantes en prenant en compte les recouvrements de type  $\pi$ . Expliquer.