

- l₂ → pu tr des gpes.

4 METHODE DES FRAGMENTS APPLIQUEE AUX COMPLEXES OCTAETRIQUES DE METAUX DE TRANSITION.

Niveau: PC 2eme année

Pré-requis: Méthodes des fragments / éléments de symétrie / ~~config elec~~ *config elec des atomes.*
orb frontières

4.1 Introduction

Les complexes organométalliques sont particulièrement utiles pour les synthèses catalysées. Comprendre comment ils fonctionnent est primordial pour une utilisation optimale et raisonnée. la méthodes de frangment est l'un des outils ...

↳ expliquer ac les maîtres com ce qui se passe ds un sys.

4.2 Orbitales moléculaires pour des ligands σ-donneurs

4.2.1 Orbitales moléculaires de MH₆

Fragment et symétrie :

Pour construire qualitativement le diagramme d'OM du complexe octaédrique MH₆, la fragmentation envisagée est :

- Fragment 1 : Centre métallique M
- Fragment 2 : Ensemble des six ligands « H » disposés aux sommets de l'octaèdre.

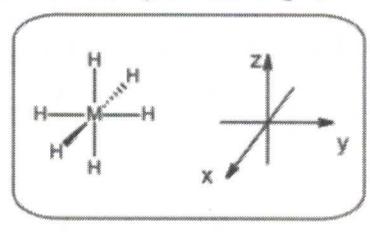
→ Frag doivent garder la sym de l'atome

P



Pour souci pratique de représentation des orbitales, l'édifice sera représenté de telle façon que les axes de liaison définissent un repère orthonomé direct (M,x,y,z) dont le centre métallique M est l'origine :

P



Système d'axes choisi

Choisir un certain nombre d'éléments de symétrie pour discriminer les orbitales de fragments :

- Plan (xy)
- Plan (yz)

) bien montrer & dessiner

Tanabe
Tegome
Tsunago

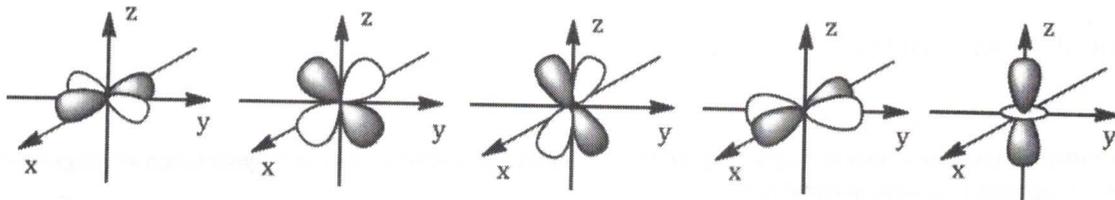
revoir,

Plan (xz)
 Rotation (x)
 Rotation (y)
 Rotation (z) } *rotation ne servent pas - plan bissecteur entre x et y*

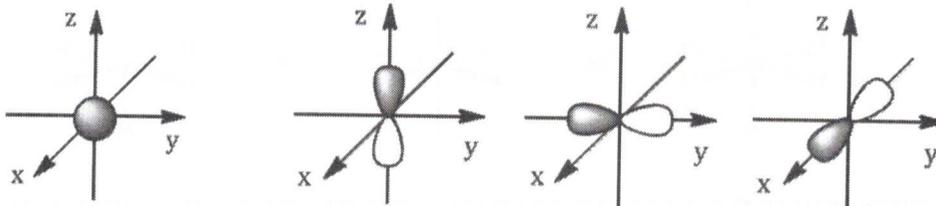
On remplit par S si l'orbital est symétrique par rapport à l'élément de symétrie
 On remplit par A si l'orbital est anti-symétrique par rapport à l'élément de symétrie

Remplir La première colonne puis projeter :

Fragment Métallique : normalement les élèves doivent reconnaître les orbitales du métal.



P

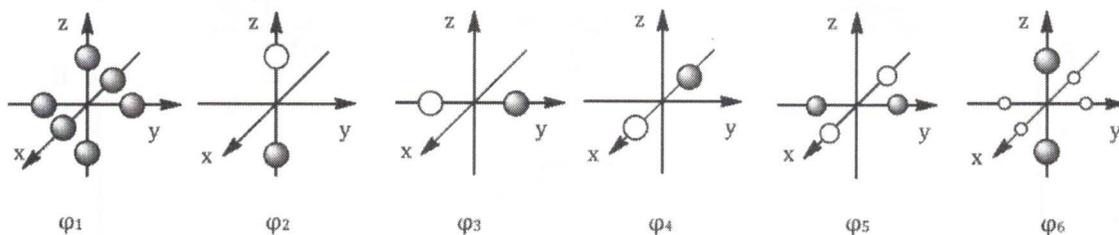


	ns	(n-1)d _{xy}	(n-1)d _{yz}	(n-1)d _{xz}	(n-1)d _{z²}	(n-1)d _{x²-y²}	np _x	np _y	np _z
Plan (xy)	S	S	A	A	S	S	S	S	A
Plan (yz)	S	A	S	A	S	S	A	S	S
Plan (xz)	S	A	A	S	S	S	S	A	S
Rotation (x)	S	A	S	A	S	S	S	A	A
Rotation (y)	S	A	A	S	S	S	A	S	A
Rotation (z)	S	S	A	A	S	S	A	A	S

Fragment H6 :

rotation ne servent pas

Les OM du fragment H_6 sont représentées ci-dessous :



	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
Plan (xy)	S	A	S	S	S	S
Plan (yz)	S	S	S	A	S	S
Plan (xz)	S	S	A	S	S	S
Rotation (Mx)	S	A	A	S	S	S
Rotation (My)	S	A	S	A	S	S
Rotation (Mz)	S	S	A	A	S	S

Bilan des interactions pour maximiser le recouvrement :

Orbital φ_1 avec ns

Orbital φ_5 avec $(n-1)d_{x^2-y^2}$

Orbital φ_6 avec $(n-1)d_{z^2}$

Orbital φ_2 avec np_z

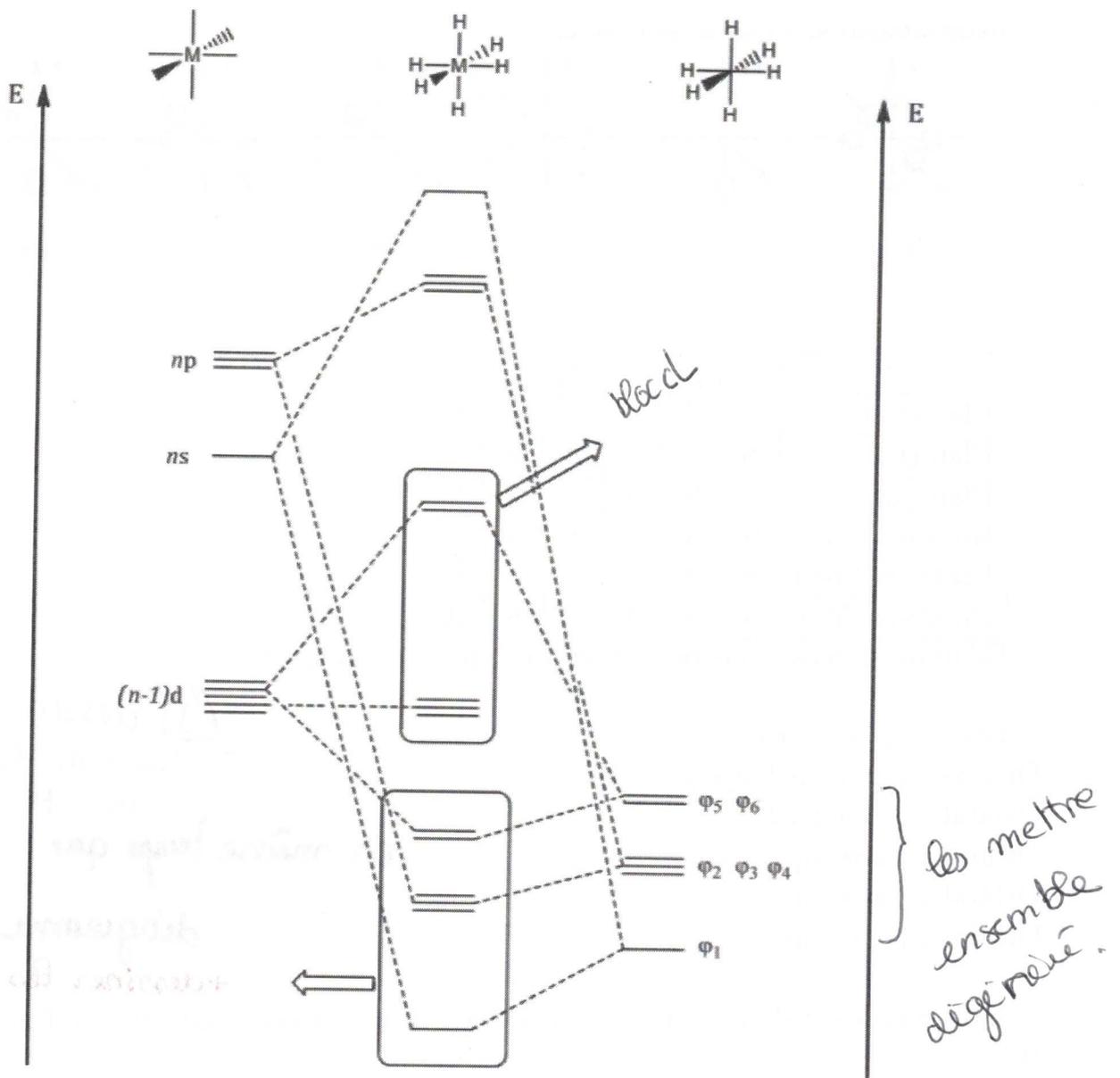
Orbital φ_3 avec np_y

Orbital φ_4 avec np_x

*1 dessin pas
m taille de l'orbite
sur M α ligand
en même temps que
diagramme
+ dessiner les orbitales*

Les orbitales $(n-1)d_{xy}$, $(n-1)d_{yz}$ et $(n-1)d_{xz}$ n'interagissent pas avec le fragment H_6 .

Diagramme d'OM de MH_6 :



On remarque bien la levée de dégénérescence les orbitals d !

Représenter les orbitales :

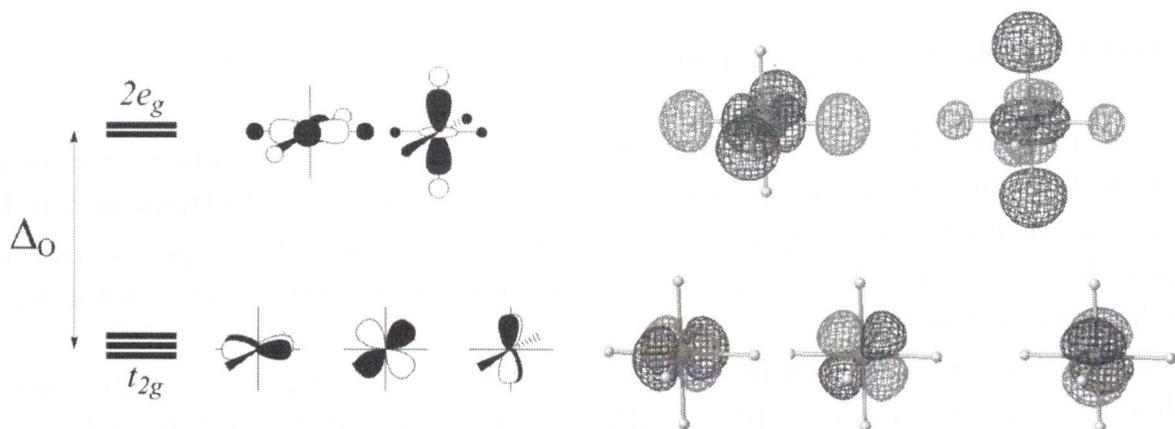
Bloc d du complexe :

Groupe d'orbitales du complexe qui ressemblent le plus aux orbitales d du métal :

-3 sont des orbitales d purement métalliques (non liantes, elles sont restées intactes)

-2 sont des orbitales anti-liantes plus développées sur le métal que sur les ligands.

P



Remarque : La combinaison de groupes d'orbitales dégénérées conduit à des groupes d'OM dégénérées pour le complexe, d'où l'obtention de niveaux dégénérés dans le diagramme d'OM du complexe MH6.

Le fragment H6 a permis une approche simplifiée puisque l'interaction de ses orbitales avec les orbitales métalliques étaient purement axiales (). Il faut maintenant élargir l'étude à des systèmes d'autres ligands.

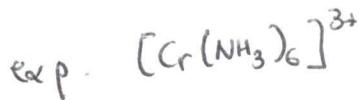
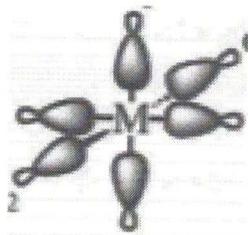
4.2.2 Généralisation pour ML6

- Qu'est-ce qu'un ligands σ -donneur?

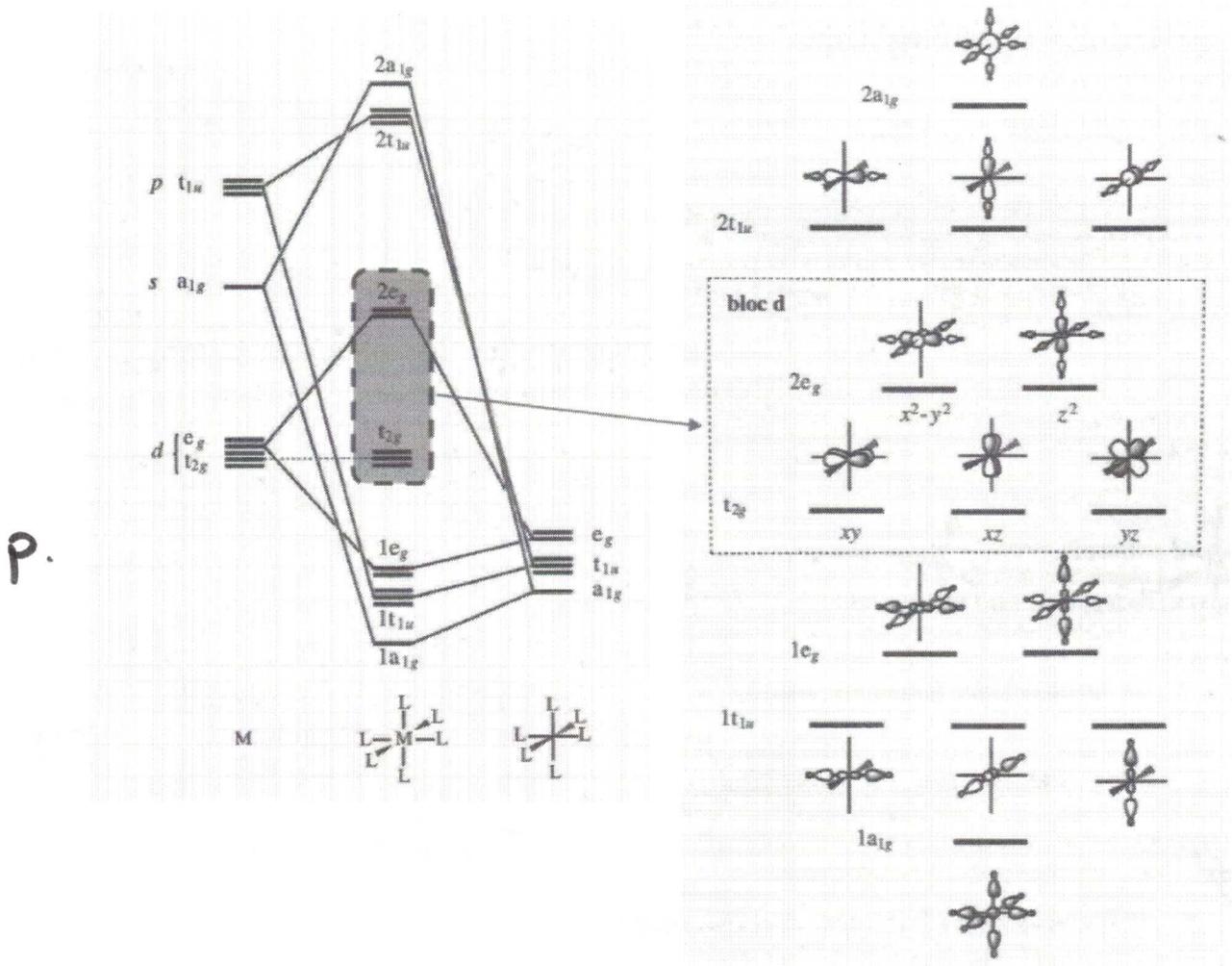
La majorité des ligands classiques sont σ -donneurs (le terme donneur signifie qu'en se liant au centre métallique, ils accroissent la densité électronique sur le métal), mais des ligands importants pour la chimie organométallique comme le monoxyde de carbone CO ou les dérivés éthyléniques établissent des interactions avec le centre métallique.

Analogie L6-H6 : Les orbitales du fragment L6 (avec L : ligand σ -donneur) sont analogues à celles du fragment H6. Il suffit de remplacer l'orbitale s de ligand H par l'orbitale appropriée du ligand L. Ces orbitales conservent les mêmes propriétés de symétrie que celles de H6

p



En se limitant à des recouvrements σ , la similitude des propriétés de symétries des fragments implique que le diagramme d'OM¹ d'un complexe ML_6 est en tout point analogue à celui obtenu pour MH_6 .



¹ Les notations « e_g », « a_{1g} », « t_{1u} », etc... proviennent de la théorie des groupes qui est un outil puissant pour discriminer les orbitales de fragments et justifier les cas de dégénérescence. Cependant, cette théorie dépasse largement les limites du programme de CPGE d'où le choix d'une discrimination des orbitales par les propriétés de symétrie. Mais par souci pratique, les notations e_g et t_{2g} seront utilisées pour distinguer les deux niveaux d'énergie au sein du bloc d .

4.2.3 Configuration électronique de valence d'un complexe

Donner la configuration électronique de valence d'un complexe consiste à appliquer la même méthode que pour la configuration électronique d'un atome à savoir :

nom de l'orbital *nb d'e - dans l'orbitale*

exemple avec $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

Cr $3+$: $4s^0 3d^3 = 3$ electrons

NH_3 : $2 \times 6 = 12$ electrons

1(electrons

Configuration électronique de valence du complexe :

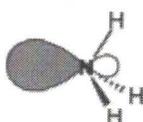
$\text{Pt}(\text{CH}_3)_6$: $1a^2_{1g} 1t^6_{1u} 1e^4_g t^3_{2g}$

Remarque : La configuration électronique du bloc d (= mode d'occupation des OM du bloc d par les électrons) est responsable des propriétés optiques et magnétiques des complexes.

4.3 Interaction π dans les complexes

4.3.1 Ligands à interaction π

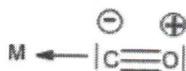
- Le ligand ammine (ammoniac NH_3) ?



la seule qui puisse interagir par syn (rot) à par énergie.

dessiner

- Le ligand carbonyle (monoxyde de carbone CO) ?



HO



2 BV dégénérées

→ en utilisant la th des groupes on retrouve

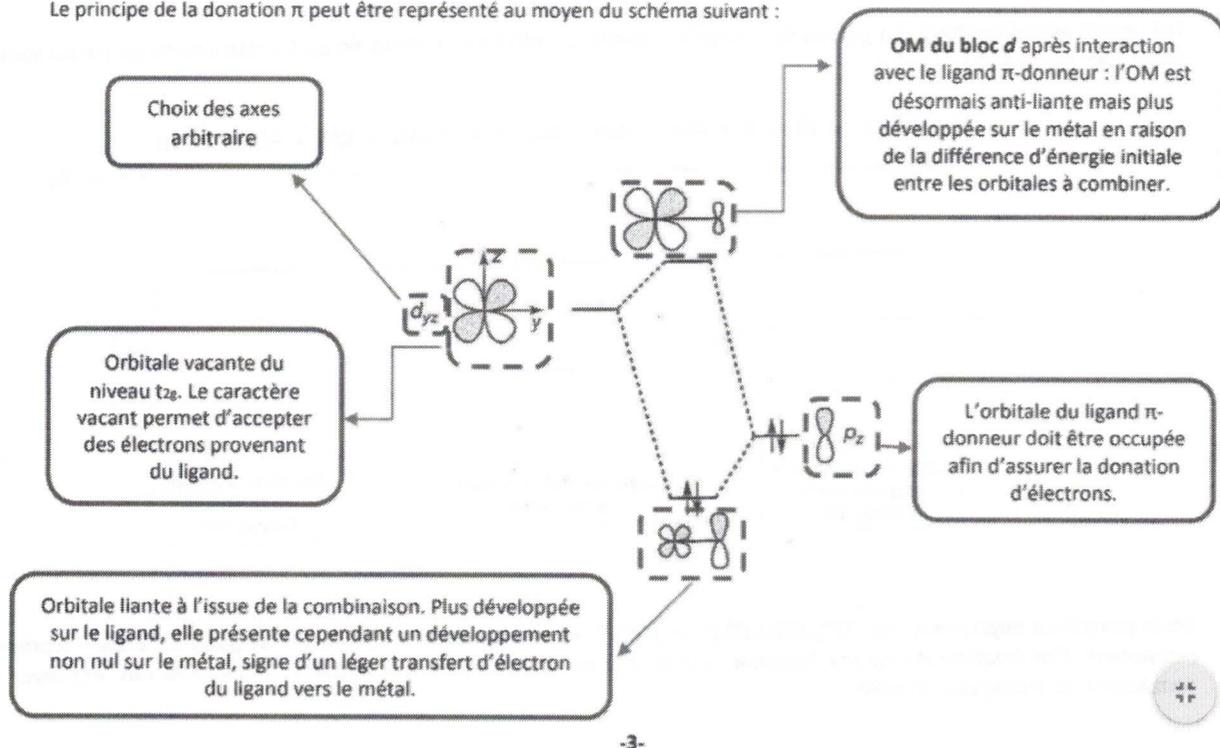
et faire ac $\text{C} \equiv \text{O}$. (pi niveau L_2)

↳ expliquer d'ou sortent les H_6 et CO orbitales

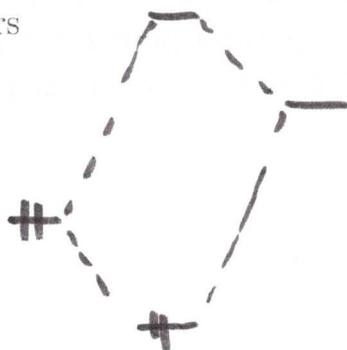
4.3.2 Effet des interactions π sur les niveaux d'énergie du bloc d

Ligands π -donneurs

Le principe de la donation π peut être représenté au moyen du schéma suivant :



Ligands π -accepteurs



*transfert du métal vers le ligand.
= rétrodonation*

Faire le dessin p hautes et d occupé basses

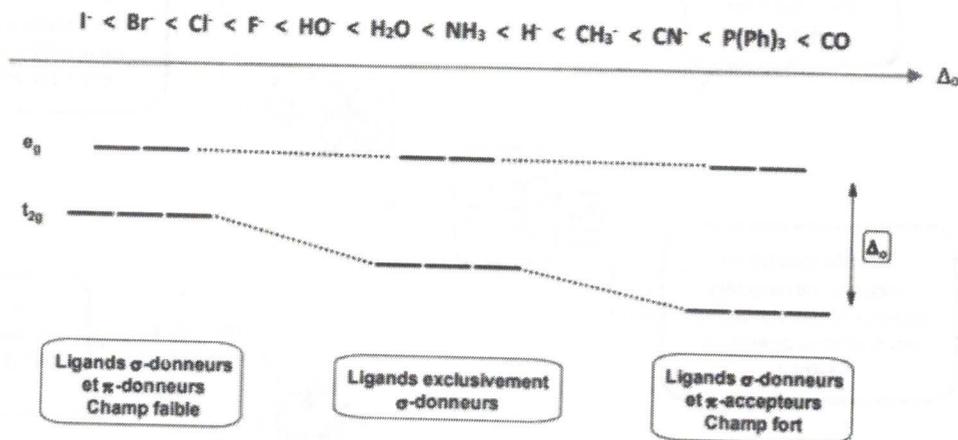
Rétro-donation π du métal vers le ligand:

Rétro-donation : terme utilisé pour qualifier le transfert d'électrons du métal vers un ligand π accepteur qui renforce la liaison métal-ligand car elle s'ajoute à l'interaction de donation σ du ligand vers le métal.

Modification de l'écart énergétique t_{2g} et e_g .

Pour un même centre métallique, modifier la nature du ligand implique un changement de couleur du complexe. En effet, le ligand modifie la valeur du champ Δ_o et par conséquent, l'énergie du photon nécessaire pour effectuer une transition entre les niveaux du bloc d .

Les études expérimentales ont permis de classer les ligands par effet sur la valeur de Δ_o . Ce classement est connu sous le nom de série spectrochimique :



Deux complexes impliquant l'ion Ti^{3+} , $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ et $[TiF_6]^{3-}$, absorbent dans le visible. Les longueurs d'onde absorbées pour la promotion d'un électron du niveau inférieur vers le niveau supérieur du bloc d valent 492 et 546 nm. Attribuer à chaque complexe « sa » longueur d'onde

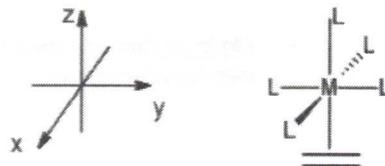
Quand Δ_o augmente longueur d'onde diminue Or H_2O est un ligand a champ plus fort que F donc le Δ_o sera plus important pour H_2O que F donc 492nm est la longueur d'onde associée à $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. et 546 pour le complexe de fluor.

$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda}$$

4.3.3 Complexe π entre M et un dérivé éthylénique

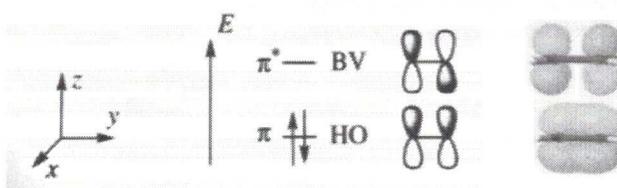
Le terme « complexe π » est utilisé pour désigner les complexes mettant en jeu une liaison entre le centre métallique et un dérivé éthylénique. A la différence des exemples traités jusqu'ici, le métal est lié à plusieurs atomes du ligand.

L'exemple de l'éthène ($H_2C=CH_2$) permet d'aborder la nature de l'interaction liant le métal et un dérivé éthylénique.



3.1. Rappel : Orbitales frontalières de l'éthène

Les orbitales frontalières de l'éthène sont reproduites ci-après et accompagnées des représentations de leurs surfaces d'isodensité.



a faire

Ces orbitales sont susceptibles d'être combinées avec des orbitales du bloc d si elles ont la bonne symétrie.

OF de l'éthène	Orbitales d du métal	Schéma d'interaction	Donation ou rétro-donation ?
π	d_{z^2}	$S > 0$	donneur
π^*	d_{yz}	$S > 0$	rétro-donation

Remarque : Dans chaque cas, seule l'interaction liante a été représentée, mais l'OM issue de l'interaction anti-liante est obtenue.

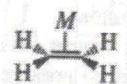
Reactivité :

H_2 à la place de $CO \rightarrow$ affaiblissement de H_2

4.4. Conséquences sur la réactivité des dérivés éthyléniques

la vibration C=O par rétrodo.

- Longueur de liaison : L'affaiblissement de la liaison C=C entraîne une modification de sa longueur. Dans les complexes π , la liaison CC est intermédiaire entre une liaison C-C simple (154 pm) et une liaison double (134 pm).
- Mode de fixation : Dans les cas de forte rétrodonation, la liaison métal-dérivé éthylénique tend se rapprocher d'un cycle métallacyclopropane :



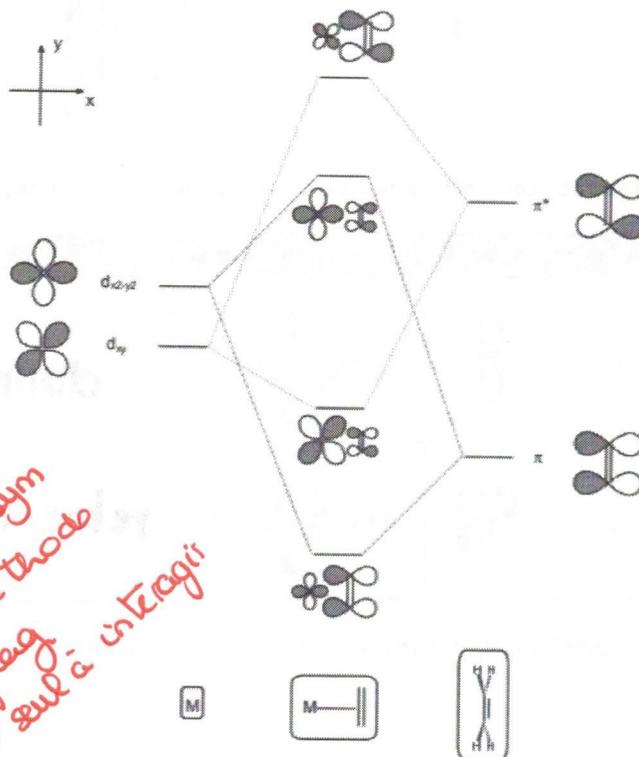
Faible rétrodonation



Forte rétrodonation

Remarque générale : Le choix de la géométrie d'approche n'est pas gênant. Il suffit d'utiliser les orbitales métalliques correctement orientées par rapport au ligand éthylénique.

Exemple pour une approche selon l'axe des x :



par sys de sym de la méthode des frag => seul à intégrer

P

4.4 Conclusion

La méthode des fragments bien que rudimentaire peut nous donner une bonne approximation des liaisons entre M et ligands et comment les moduler pour la synthèse.