

CONSTITUTION ET RÉACTIVITÉ DES COMPLEXES

STRUCTURE ET STABILITÉ DES COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE

Extrait du programme : « Les complexes constituent des systèmes très importants à la fois dans le domaine industriel où ils interviennent dans les procédés de séparation, de dépollution et en catalyse, ainsi que dans celui du vivant au travers des métalloenzymes intervenant dans des processus biologiques. L'étude de la stabilité des complexes prolonge la partie du programme de première année sur les transformations chimiques en solution aqueuse et permet un réinvestissement des capacités correspondantes : utilisation de données thermodynamiques, prévision de l'état final d'un système modélisé par une seule réaction, interprétation d'observations. Elle permet aussi la mise en œuvre de concepts de thermodynamique, d'oxydo-réduction et de chimie orbitale. »

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la structure générale d'un complexe ; dans un premier temps en utilisant le formalisme de Lewis, puis dans un deuxième temps en utilisant le modèle des orbitales moléculaires. Nous nous intéresserons également à la stabilité des complexes en solution aqueuse, notamment en associant à chaque complexe une réaction caractéristique et la constante d'équilibre correspondante.

I. Quelques notions sur les complexes de coordination

Un **complexe de coordination**, ou plus simplement **complexe**, est un édifice polyatomique regroupant autour d'un ou plusieurs atomes métalliques des anions ou des molécules, appelés **ligands**, liées au métal par au moins une liaison chimique dont la rupture nécessite un apport énergétique de l'ordre d'une centaine de kJ.mol^{-1} .

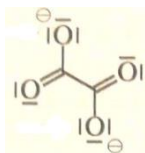
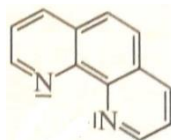
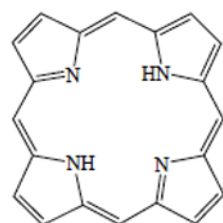
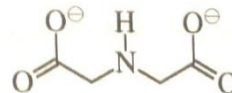
Les liaisons métal-ligand sont appelées **liaisons de coordination** (parfois liaisons datives). La liaison métal-ligand est une interaction de type acide-base de Lewis : le métal est un acide de Lewis et le ligand doit posséder un doublet électronique non liant (base de Lewis) qu'il partage avec le métal.

Dans la suite, nous n'étudierons que des complexes comprenant un seul centre métallique.

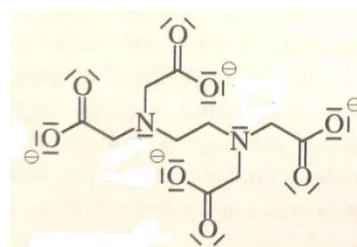
1. Constitution d'un complexe

- ❖ **Le centre métallique** : c'est un atome (neutre) ou un cation (chargé $\oplus$) d'un élément métallique, le plus souvent du bloc d du tableau périodique.
- ❖ **Le ligand** : c'est une molécule (neutre) ou un anion (chargé $\ominus$) qui possède un ou plusieurs doublets non liants.
 - **Ligand monodentate** (ou monodente) : capable de faire une seule liaison ligand-métal. Un ligand monodentate est donneur de 2 électrons (1 doublet non liant).
 - **Ligand polydentate** (ou polydente) : capable de faire plusieurs liaisons ligand-métal. Un ligand polydentate est donneur de plusieurs doublets non liants (un doublet par liaison formée). Selon le nombre de liaisons ligand-métal formées, le ligand sera dit bidentate, tridentate, tétradentate, etc.

Application : pour les ligands représentés ci-dessous, déterminer leur(s) site(s) de coordination en complétant le cas échéant les formules de Lewis :

éthylènediamine (*en*)ion oxalate (*ox*)orthophénanthroline (*ophen*)

porphyrine

ion éthylènediaminetétracétate ou EDTA (noté Y^{4-})

2. Nombre d'oxydation du centre métallique

Afin d'attribuer une charge au centre métallique, il faut dissocier formellement tous les ligands, **en attribuant le doublet d'électrons de la liaison métal-ligand au ligand** (cette méthode est justifiée par le fait que le métal est moins électronégatif que les atomes sites de coordination des ligands).

Il faut connaître la formule de Lewis du ligand pour savoir s'il est alors neutre ou anionique.

Une fois la dissociation réalisée, la charge du centre métallique correspond à son **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**).

Exemples de ligands neutres (type "L") :

Exemples de ligands anioniques (type "X") :

Application : Déterminer les n.o. des complexes suivants :

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

3. Nomenclature des complexes

❖ La formule

- On commence par écrire **le métal central**
- Viennent ensuite **les ligands** en commençant par les espèces anioniques, citées par ordre alphabétique du premier symbole de leur formule, avec leur multiplicité, sans indiquer leur charge. On note ensuite les ligands neutres par ordre alphabétique avec leur multiplicité. Les ligands polyatomiques sont placés entre parenthèses.
- L'ensemble de la formule est normalement encadré par des crochets (ces derniers sont parfois omis) après lesquels on indique la charge totale de l'édifice en exposant.

❖ Le nom

- Les ligands arrivent d'abord, par ordre alphabétique, quelle que soit leur charge. Leur multiplicité est précisée par un préfixe qui n'intervient pas dans la détermination de l'ordre alphabétique.
- Vient ensuite le nom du centre métallique. Si le complexe est anionique, on ajoutera le suffixe « -ate » au nom du métal.
- Le degré d'oxydation du métal est ensuite ajouté en chiffres romains entre parenthèses, sans espace entre le nom et la parenthèse. Aucun espace, aucun tiret n'est requis dans l'écriture du nom.

Quelques ligands courants :

Formule	Nom	Formule	Nom
H_2O	aqua	CO	carbonyl
NH_3	ammine	PH_3	phosphine
H^-	hydruro	CO_3^{2-}	carbonato
F^-	fluoro	CH_3COO^-	acétato
Cl^-	chloro	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ou ox	oxalato
Br^-	bromo	SCN^-	thiocyanato
HO^-	hydroxo	CN^-	cyano

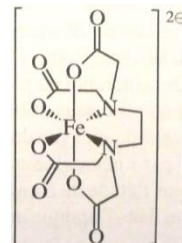
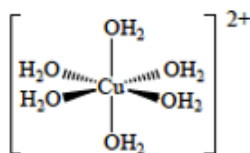
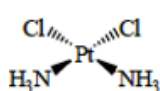
Application : déterminer le nom des complexes suivants :

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$
- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

4. Géométrie des complexes

La méthode VSEPR n'est pas adaptée à la description de la géométrie des complexes. Les géométries des complexes les plus fréquemment rencontrées sont les géométries **plan-carré** (indice de coordination 4) et **octaédrique** (indice de coordination 6). Dans la plupart des cas, l'octaèdre peut être légèrement déformé (allongé ou aplati). Dans ces géométries, les ligands approchent le long des axes Ox, Oy et Oz.

Exemples de géométries de complexes :



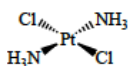
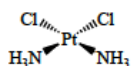
ion $[\text{FeY}]^{2-}$

Des complexes de même formule peuvent présenter des relations de stéréoisomérie :

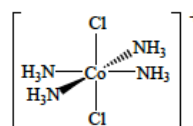
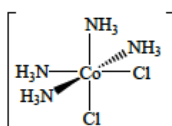
Document – Stéréoisomérie des complexes : quelques exemples

Isométrie géométrique (diastéréoisomères)

$\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ / $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

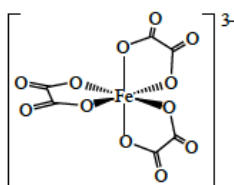
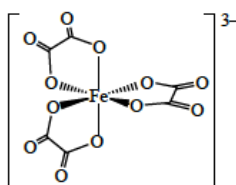


$\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ / $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



Isométrie optique (énantiomères)

$\Delta\text{-}[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ / $\Lambda\text{-}[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$



II. Stabilité des complexes en solution aqueuse

À l'image des autres réactions en solution aqueuse (acido-basiques, d'oxydoréduction, de précipitation), les réactions qui engagent des complexes en solution aqueuse peuvent être interprétées comme des transferts de particules ; souvent, il s'agit d'un transfert de ligand. On définit ainsi des couples donneur/accepteur de ligand. En utilisant les conventions suivantes :

- **M** représente le centre métallique
- **L** représente le ligand
- **ML_n** représente le complexe formé à partir de M et de n ligand L

Alors on définit les couples donneur/accepteur suivants :

- dans le cas d'un complexe à 1 seul ligand (n = 1) : couple **ML/L**
- dans le cas général d'un complexe à n ligands : couple **ML_n/M**

1. Constante de formation et de dissociation

À un couple donneur/accepteur de ligand, on associe une réaction de formation du complexe, ainsi que la réaction inverse : la réaction de dissociation du complexe. À chacune de ces réactions est associée une constante d'équilibre.

Remarque : dans la plupart des cas, les complexes sont **solubles dans l'eau**. On considérera que c'est toujours le cas dans la suite. Toutes les espèces engagées dans les réactions suivantes sont donc des solutés ; on a alors :

Activité d'un soluté A_i : $a_i =$

a. Cas d'un couple ML/M (complexe à 1 ligand)

❖ **Réaction de formation** du complexe ML à partir de M et L :



La constante d'équilibre associée est appelée **constante de formation** du complexe ML et notée β .

Expression de β :

❖ **Réaction de dissociation** du complexe ML en M et L :



La constante d'équilibre associée est appelée **constante de dissociation** du complexe ML et notée K_d .

Expression de K_d :

Exemple : complexe $[FeY]^{2-}$: $\log \beta = pK_d = 14,2$ à 298 K

Remarque : K_d est l'analogie pour le couple ML/L de la constante d'acidité K_a pour un couple acide/base HA/A^- .

b. Cas d'un couple ML_n/M (complexe à n ligands)

Dans le cas d'un complexe à plusieurs ligands, on peut envisager sa formation soit à partir de M, soit à partir de complexes intermédiaires $ML_{n'}$ avec $n' < n$. Dans la suite on ne considère que la formation à partir de M.

❖ **Réaction globale de formation** du complexe ML_n à partir de M et L :



La constante d'équilibre associée est appelée **constante globale de formation** du complexe ML_n et notée β_n .

Expression de β_n :

❖ **Réaction globale de dissociation** globale du complexe ML_n en M et L :



La constante d'équilibre associée est appelée **constante globale de dissociation** du complexe ML et notée K_d .

Expression de K_d :

Exemple : complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $\log \beta_4 = 12,6$ à 298 K

c. Stabilité d'un complexe

En général les constantes globales de formation sont très grandes : $\beta_n \gg 1$.

Conséquence : un complexe est très stable en solution aqueuse et lors d'une réaction de complexation, la formation du complexe est en général quantitative.

Application

1. On introduit dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau pure, $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de sulfate de cuivre (II) et $n_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ammoniac NH_3 . Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.
2. Prévoir qualitativement l'effet d'un ajout d'acide à la solution obtenue.

Données à 298 K : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $\log \beta_4 = 12,6$ $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_a = 9,2$

2. Diagrammes de prédominance et courbes de répartition

Rappel : cas des couples acide/base

Soit un couple acide/base faible, noté HA/A^- ; c'est un couple donneur/accepteur de H^+ , caractérisé par

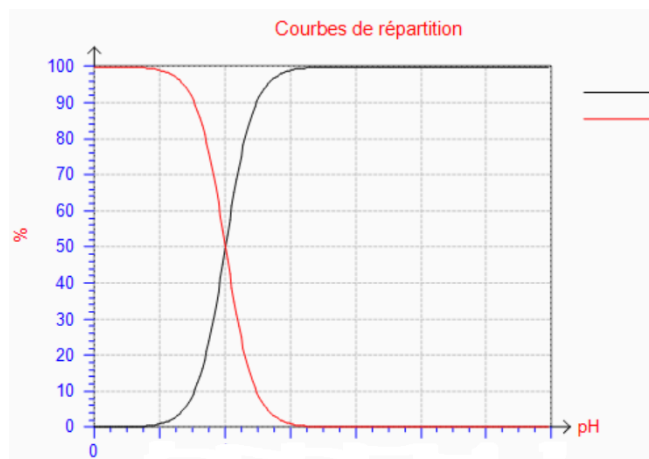
un équilibre de dissociation : $HA = A^- + H^+$

Constante d'acidité associée : $K_a =$

Pour ce couple, on peut tracer un diagramme de prédominance et des courbes de répartition en fonction de $pH = -\log [H^+]$:

Diagramme de prédominance

→ pH



Analogie pour les complexes

Par analogie, pour un couple donneur/accepteur de ligand L, on tracera des diagrammes de prédominance et des courbes de répartition en fonction de :

a. Diagrammes de prédominance

❖ Cas d'un couple ML/M

Soit un complexe à un seul ligand, noté ML , de constante de formation β . On a donc :

Diagramme de prédominance : →

Application : diagramme de prédominance du couple $[FeY]^{2-}/Fe^{2+}$, avec $\log \beta = 14,2$ à 298 K :

❖ Cas d'un couple ML_n/M

Soit un complexe à n ligands, noté ML_n , de constante globale de formation β_n . On applique le même raisonnement :

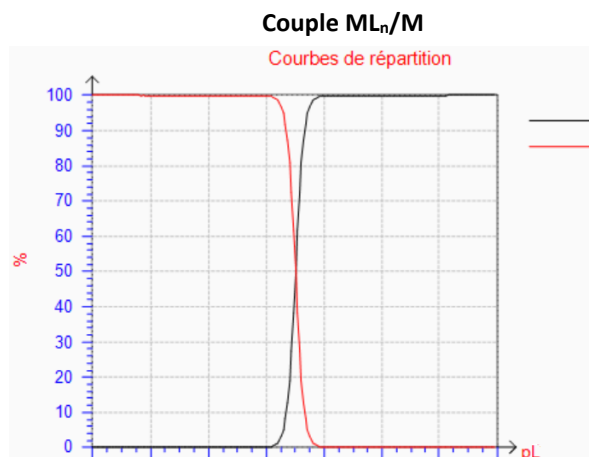
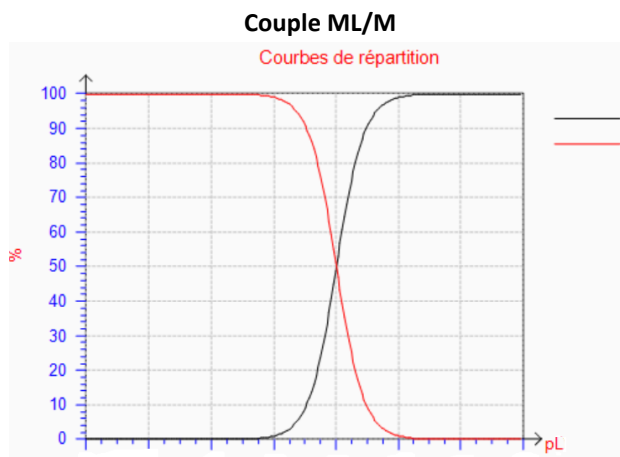
Diagramme de prédominance :



Application : diagramme de prédominance du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}^{2+}$, avec $\log \beta_6 = 24$ à 298 K :

b. Courbes de répartition

On peut, de la même manière, tracer des courbes de répartition des différentes espèces en fonction de pL :

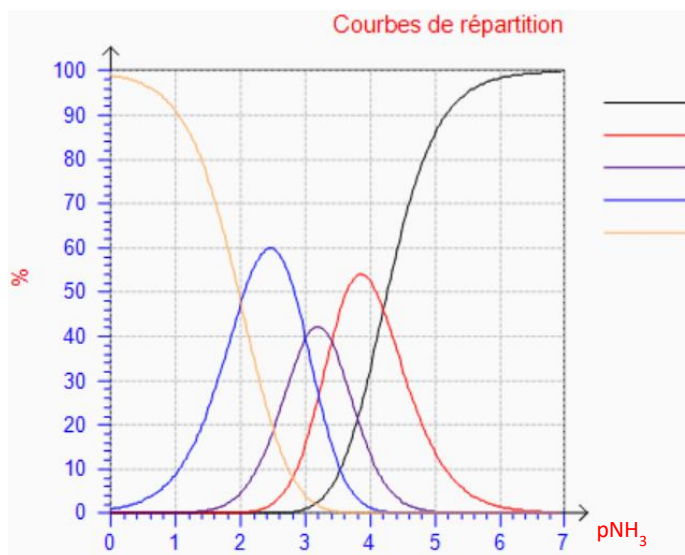


Connaissant les valeurs des constantes caractéristiques (β_n ou K_d), on peut ainsi retrouver l'allure de ces courbes. Inversement, à partir des courbes de distribution ou des diagrammes de prédominance, on peut retrouver les valeurs des constantes caractéristiques.

Application

Grâce aux courbes de distribution, on peut également prendre en compte la formation de complexes intermédiaires. Ainsi, les ions Cu^{2+} peuvent former 4 complexes avec le ligand NH_3 : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$, de constantes globales de formation β_i , avec i variant de 1 à 4. On obtient les courbes de répartition ci-contre.

1. Attribuer une espèce à chaque courbe
2. Déterminer les valeurs des constantes globales de formation β_i à 298 K.



3. Effet chélate

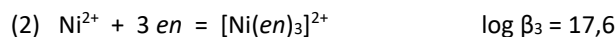
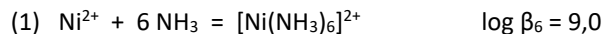
a. Observations expérimentales

La force des liaisons M-L, et donc la stabilité des complexes varie beaucoup d'un complexe à l'autre. Elle dépend notamment de la nature du centre métallique M et du ligand L ; nous en verrons une interprétation sommaire plus loin, lorsque nous étudierons les interactions orbitales entre M et L. Cependant, pour des interactions similaires, i.e. :

- avec même centre métallique M, et même indice de coordination (i.e. de liaisons M-L)
- avec même atome site de coordination de L

On observe une **constante globale de formation plus élevée**, et donc un complexe plus stable, dans le cas d'un **ligand polydentate**. Cet effet est appelé **effet chélate**. Il est à l'origine de la très grande stabilité des complexes formés avec l'EDTA Y^{4-} .

Exemple : comparaison entre le ligand NH_3 et le ligand $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, désigné dans la suite par *en* :



b. Interprétation

En première approximation, on considère que l'effet chélate est **d'origine entropique**.

Rappel : relation entre la constante globale de formation et les grandeurs standard de réaction :

$$RT \ln \beta_n = - \Delta_r G^\circ = - \Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ$$

L'idée générale est la suivante : $\Delta_r S^\circ$ caractérise la variation du "désordre" dans le système : plus le désordre augmente, plus $\Delta_r S^\circ$ est élevé, et donc plus β_n est élevé.

En reprenant l'exemple donné ci-dessus, comparons les réactions (1) et (2) :

Pour ces 2 réactions, $\Delta_r H^\circ$ est du même ordre de grandeur ; de manière simplifiée, ce terme est principalement lié à la nature des liaisons créées : 6 liaisons Ni-N dans les deux cas.

En revanche, quand on considère $\Delta_r S^\circ$:

- réaction (1) : transformation de 7 espèces en 1 autre espèce : le désordre diminue : $\Delta_r S^\circ_1 = - 162 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- réaction (2) : transformation de 4 espèces en 1 autre espèce : le désordre diminue moins : $\Delta_r S^\circ_2 = - 54 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ainsi, $\Delta_r S^\circ_2 > \Delta_r S^\circ_1$ et donc $\beta_3 > \beta_6$.

III. Modélisation quantique de la liaison M-L dans un complexe de coordination

L'utilisation des métaux de transition en chimie organique est relativement récente. Leur introduction a permis de nombreuses avancées en synthèse. En effet, en se liant, sous la forme d'un complexe, à des molécules organiques, les métaux :

- Modifient la répartition des électrons dans la molécule organique, rendant certaines liaisons plus réactives,
- Positionnent de façon optimale deux réactifs dans l'espace.

L'importance de ces complexes amène aujourd'hui à s'intéresser aux orbitales moléculaires de ces édifices, et donc à la modélisation quantique de la liaison M-L.

On étudie dans cette partie un modèle simple de cette liaison :

- On considère le ligand L comme monodentate, i.e. avec **1 site de coordination**
- On étudie des **interactions à 2 orbitales** : entre 1 orbitale de M et 1 orbitale de L.

Il existe 2 types d'interaction : σ et π .

RAPPEL :

- Quelles sont les caractéristiques d'une interaction :
 - de type σ :
 - de type π :
- À quelles conditions l'interaction (en phase ou en opposition de phase) de deux orbitales est-elle possible ?

Application du critère énergétique :

RAPPEL :

- Quelle est l'influence de l'électronégativité d'un atome sur l'énergie de ses OA ?
- Sachant que le métal M est moins électronégatif que l'atome porteur du site de coordination de L, en déduire la position sur un diagramme énergétique de ses OA de valence par rapport à celles (occupées) de L.

1. OA de valence d'un atome M du bloc d

Configuration électronique des éléments du bloc d :

La configuration électronique de valence des éléments du bloc d est de la forme : $ns^2 (n-1)d^x np^0$

⇒ **Les orbitales atomiques de valence sont au nombre de 9.**

Parmi ces orbitales, on ne va considérer par la suite que celles qui sont les plus proches en énergie des orbitales du ligand L, soit les plus basses en énergie.

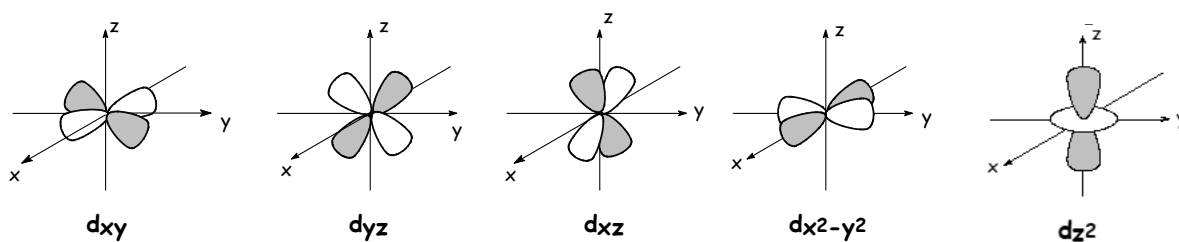
Ci-dessous se trouve un tableau des énergies des OA s et d des éléments du bloc d.

1 ^{re} série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E_{3d}(eV)$	-7,92	-9,22	-10,11	-10,74	-11,14	-11,65	-12,12	-12,92	-13,46	-17,29
$E_{4s}(eV)$	-6,60	-7,11	-7,32	-7,45	-7,83	-7,90	-8,09	-8,22	-8,42	-9,39
2 ^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$E_{4d}(eV)$	-6,48	-8,30	-8,85	-9,14	-9,25	-9,31	-9,45	-9,58	-12,77	-17,85
$E_{5s}(eV)$	-6,70	-7,31	-7,22	-7,24	-7,21	-7,12	-7,28	-7,43	-7,57	-8,99
3 ^e série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$E_{5d}(eV)$	-5,28	-6,13	-7,58	-8,76	-9,70	-10,00	-10,21	-10,37	-11,85	-15,58
$E_{6s}(eV)$	-7,04	-7,52	-8,45	-8,51	-8,76	-8,81	-8,83	-8,75	-9,22	-10,43

En déduire une règle générale pour l'ordre énergétique des OA ns et (n-1)d :

Conséquence : **on ne considère dans la suite que les interactions mettant en jeu une OA d du centre métallique M.**

Représentation des OA de type d :



2. Ligand σ -donneur

a. Orbitale de L prise en compte

On a vu au début de ce chapitre que les ligands classiques possèdent sur leur site de coordination un doublet non liant leur permettant d'établir une liaison simple avec le métal.

Du point de vue orbitalaire, ce doublet non liant correspond au doublet d'électrons occupant la HO du ligand ; c'est cette orbitale, en général la plus proche en énergie des OA d du métal, que l'on considère par la suite.

Cette HO est « dirigée » vers le centre métallique M : les différentes formes possibles sont les suivantes :



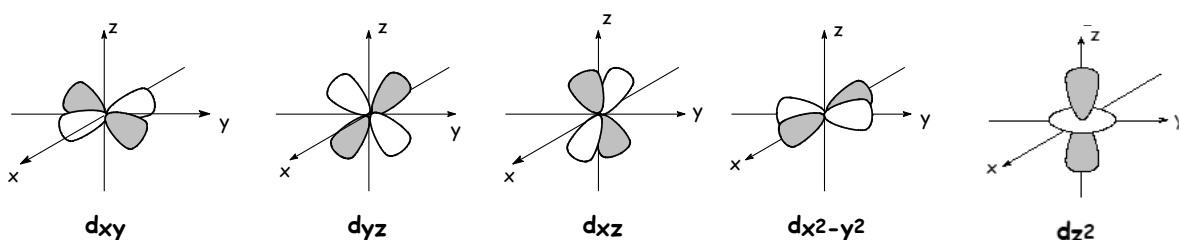
Cette HO va donc conduire à un recouvrement axial, de type σ . Ainsi les ligands classiques sont dits **σ -donneurs**.

b. Interaction entre la HO de L et les OA d de M

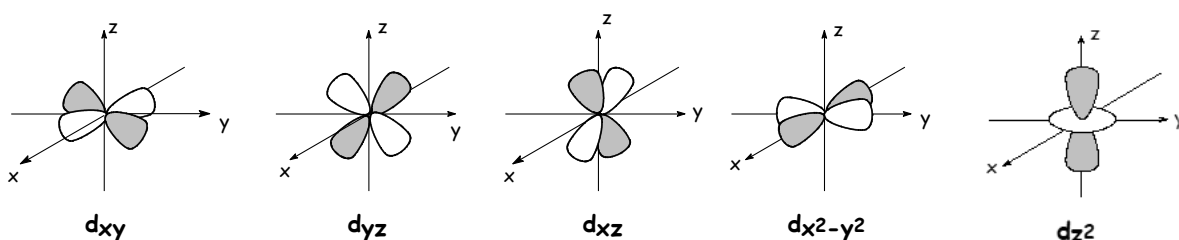
❖ Interactions possibles

Le ligand L approche le centre métallique L selon un des axes Ox, Oy ou Oz. On cherche quelle interaction est possible, en modélisant par exemple la HO de L par la 3^{ème} forme possible.

Approche de L selon Oz



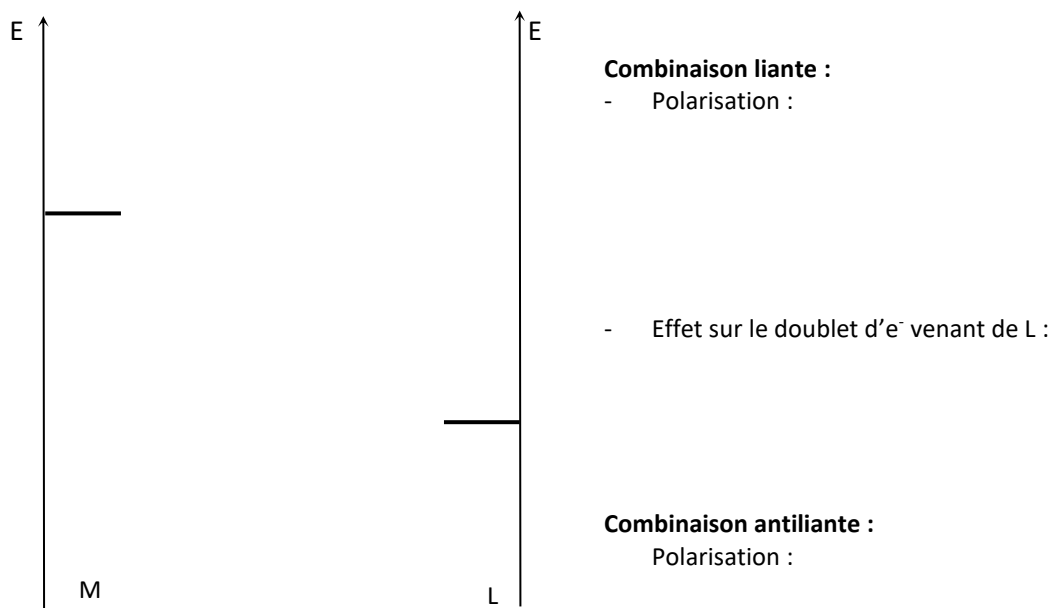
Approche de L selon Ox ou Oy



Conclusion : **OA d de M pouvant interagir avec l'orbitale HO de L :**

❖ **Diagramme d'interaction avec une OA d de M**

On obtient alors le diagramme d'interaction suivant :

❖ **Influence de la nature de M**

La stabilisation du doublet liant (et donc la force de la liaison M-L) est d'autant plus élevée que l'écart énergétique entre les orbitales combinées est faible. Ainsi, pour un même ligand L, le complexe formé est a priori d'autant plus stable que les OA d de M sont basses en énergie. Cela permet en 1^{ère} approximation d'expliquer certaines variations de β_n selon la nature de M. On observe par exemple :

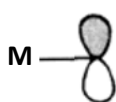
Complexe	$[\text{Fe}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$
E_{3d} (eV)	- 11,65	- 12,92	- 13,46
$\log \beta_2$	7,6	12,8	19,7

3. **Ligands à effet π**

Dans les paragraphes précédents, seule l'interaction σ entre M et L a été envisagée. Cependant, certains ligands peuvent également réaliser des interactions π avec les OA du métal. Cela dit, l'effet de l'interaction σ (recouvrement axial) est toujours plus important que celui d'une interaction π (recouvrement latéral). Ainsi, les effets π sont considérés comme une **perturbation à ajouter à l'effet principal σ** .

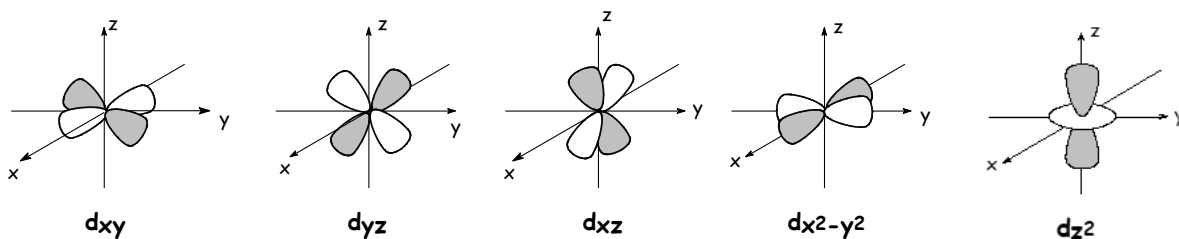
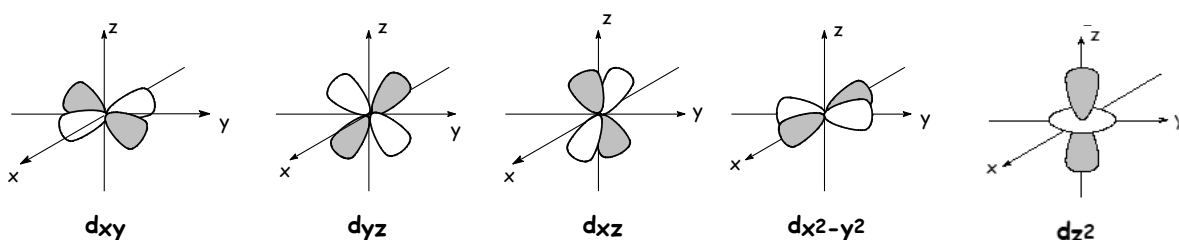
a. Condition sur L pour engendrer des interactions π :

Outre l'orbitale occupée permettant l'interaction σ avec le métal, le ligand doit posséder au moins une orbitale d'un des types suivants :



b. Interactions possibles avec les OA d de M

On étudie les interactions possibles sur l'exemple d'une orbitale de type p (1^{ère} forme possible).

Approche de L selon Oz**Approche de L selon Ox ou Oy**

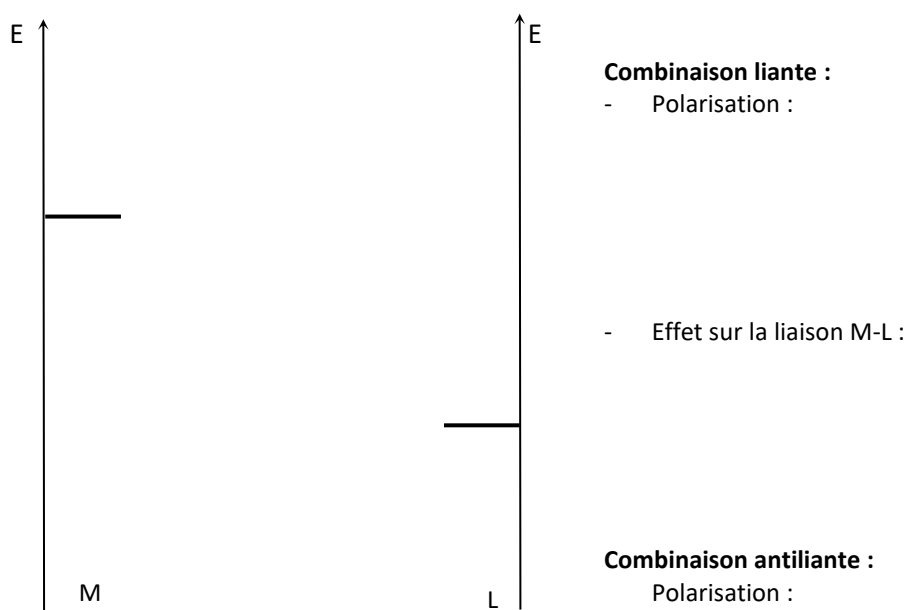
Conclusion : **OA d de M pouvant interagir avec l'orbitale à effet π de L :**

c. Ligand π -donneur

Un ligand π -donneur intervient dans une interaction π par une orbitale occupée ; cette orbitale est soit une OA p, soit une OM π liante. Cette OA ou OM est assez stable, donc plus basse en énergie que les OA d du métal M.

❖ **Diagramme d'interaction avec une OA d de M**

On obtient alors le diagramme d'interaction suivant :



Exemple de ligand π -donneur : le ligand chlorure Cl^-

Configuration électronique de valence de Cl^- : $3s^2 3p^6$. On ne considère que les interactions mettant en jeu les OA 3p car l'OA 3s est trop basse en énergie.

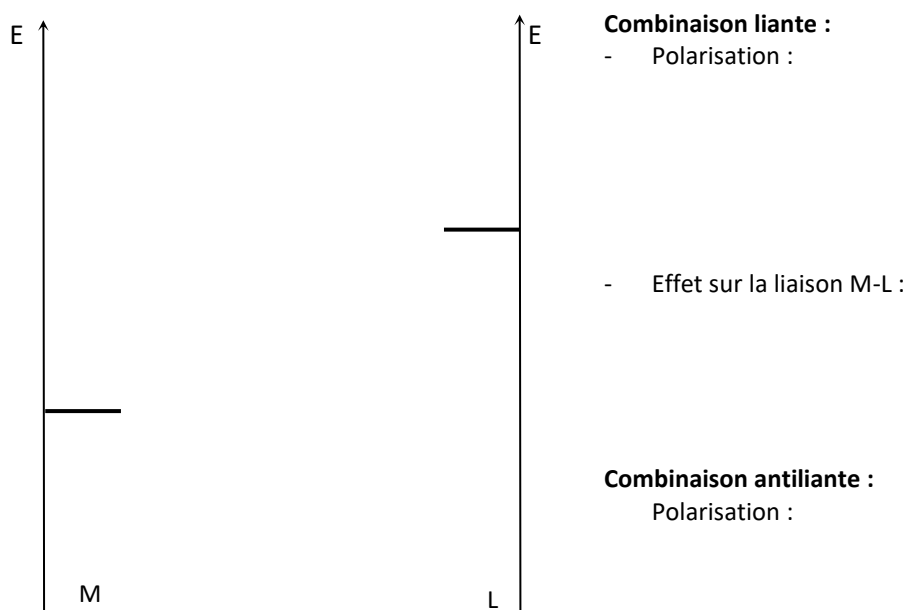
**d. Ligand π -accepteur**

Un ligand π -accepteur intervient dans une interaction π par une orbitale π vacante.

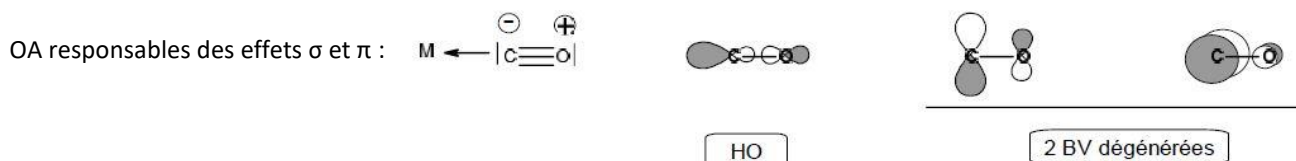
Cette OM π est une OM antiliante (π^*). Elle est peu stable, donc plus haute en énergie que les OA d du métal M.

❖ Diagramme d'interaction avec une OA d de M

On obtient alors le diagramme d'interaction suivant :

**Exemple de ligand π -accepteur : le ligand carbonyle CO**

Pour des critères énergétiques, on ne prend en compte que les OF de CO

**IV. Coordination et modification de la réactivité du ligand**

Certaines espèces organiques peuvent jouer le rôle de ligand ; lorsqu'elles ont des effets π , leur réactivité s'en voit souvent modifiée. Nous allons étudier ce phénomène dans trois cas : le ligand carbonyle, le ligand éthène (ou éthylène) et le ligand dihydrogène.

1. Le ligand carbonyle

Comme vu précédemment, le ligand carbonyle CO est σ -donneur (par sa HO) et π -accepteur (par ses BV).

Conséquence de l'interaction π (rétrodonation) sur la liaison $\text{C}\equiv\text{O}$:

Représentation de la combinaison en phase (ex : entre d_{yz} de M et π_z^* de $\text{C}\equiv\text{O}$)

Conséquence :

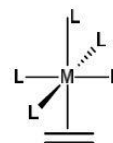
Cet affaiblissement de la liaison C≡O peut s'observer expérimentalement en spectroscopie IR : un affaiblissement de la liaison se traduit par un affaiblissement du nombre d'onde de vibration de la liaison. On a ainsi :

espèce	CO isolé	[Cr(CO) ₆]	[V(CO) ₆]
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	2143	2000	1860

2. Complexe π : le ligand éthylène

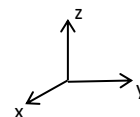
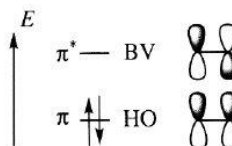
Les molécules éthyléniques peuvent également jouer le rôle de ligand. On ne considère que des alcènes non délocalisés qui seront modélisés par l'éthène (ou éthylène) H₂C=CH₂.

Contrairement aux ligands classiques, l'éthylène ne possède pas de doublet non-liant. Le doublet d'électrons qu'il engage dans la formation d'une liaison avec le centre métallique M est un doublet liant. À la différence des cas étudiés jusqu'ici, le métal est lié à 2 atomes du composé éthylénique.



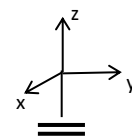
a. Rappel : orbitales frontalières de l'éthène

Les OF de l'éthène sont représentées ci-contre.
(avec xy = plan de la molécule, Oy = axe C=C)



Ces orbitales sont susceptibles d'être combinées avec des orbitales d de M si ces dernières ont la bonne symétrie.

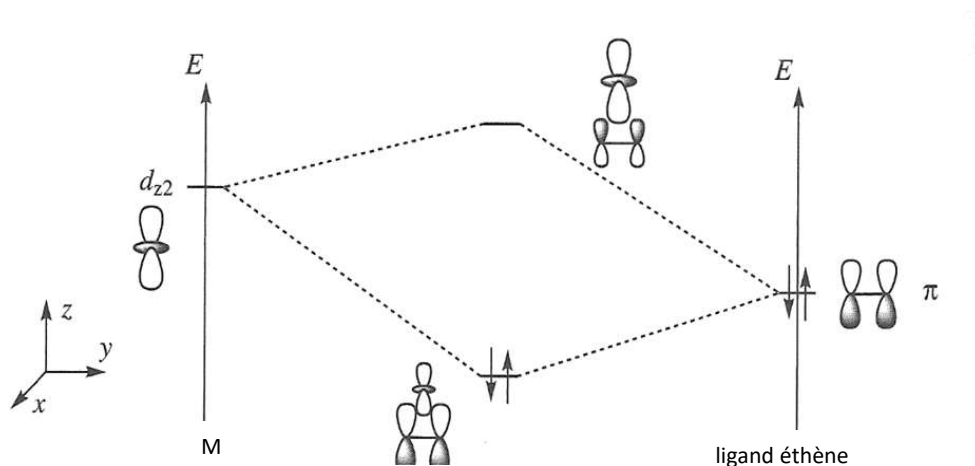
On étudie ces interactions dans le cas d'une approche de l'éthène selon Oz (cf. schéma ci-contre)



b. Interaction de donation

L'interaction de donation met en jeu l'OF occupée de l'éthène, soit sa HO : OM π .

L'interaction est possible avec l'orbitale d_{z^2} :



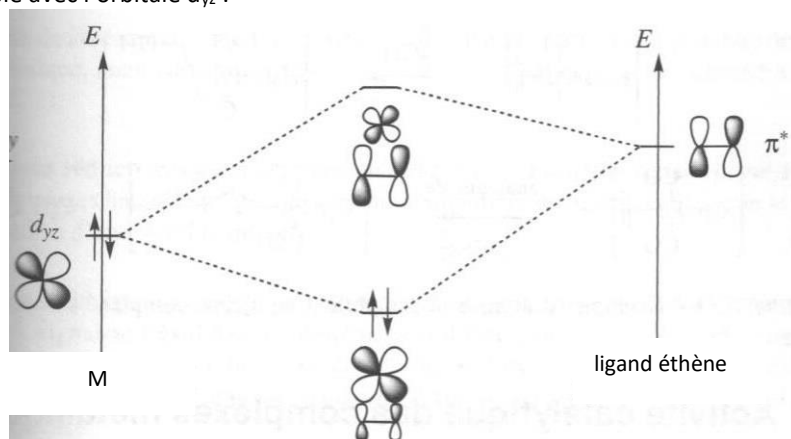
Le recouvrement entre l'orbitale d_{z^2} et l'OM π de l'éthène est intermédiaire entre un recouvrement σ et un recouvrement π , assimilé à un recouvrement σ .

L'orbitale liante est principalement développée sur le ligand : l'éthène ; cependant, il y a un (faible) transfert d'électrons vers le centre métallique.

c. Interaction de rétro-donation

L'interaction de rétro-donation met en jeu l'OF vacante de l'éthène, soit sa BV : $\text{OM } \pi^*$.

L'interaction est possible avec l'orbitale d_{yz} :



L'orbitale liante est principalement développée sur le métal ; cependant, il y a un (faible) transfert d'électrons vers le ligand : il y a rétro-donation et la liaison métal-ligand est renforcée.

Ce faible transfert d'électrons vers le ligand tend à peupler légèrement l'orbitale anti-liante π^* de l'éthène.

Remarque : on a envisagé dans les schémas précédents une approche du ligand selon Oz ; on peut aussi envisager une approche selon Ox ou Oy (avec toujours le plan de l'éthène perpendiculaire à la direction d'approche).

On observe dans tous les cas :

- interaction de donation : π (éthène) / d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ (M)
- interaction de rétro-donation : π^* (éthène) / d_{xy} , d_{xz} ou d_{yz} (M)

d. Conséquence sur la réactivité des dérivés éthyléniques**Force de la liaison C=C :**

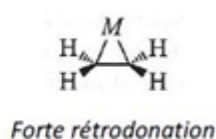
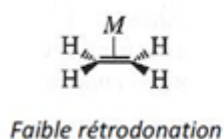
La complexation des dérivés éthyléniques par les métaux met en jeu 2 interactions, 1 de donation (assimilée à une interaction de type σ), l'autre de rétro-donation (de type π).

- Interaction de donation :
- Interaction de rétrodonation :

Conséquence :

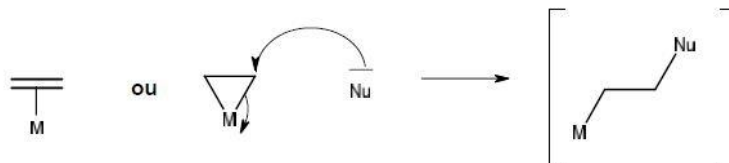
Longueur de liaison : l'affaiblissement de la liaison C=C entraîne une augmentation de sa longueur de liaison. Dans les complexes π , la liaison CC est intermédiaire entre une liaison simple ($d_{\text{C-C}} = 154 \text{ pm}$) et une liaison double ($d_{\text{C=C}} = 138 \text{ pm}$).

Mode de fixation sur le métal : dans les cas de forte rétro-donation, la liaison métal-dérivé éthylénique tend à se rapprocher d'un métallacyclopropane :



Réactivité : l'affaiblissement de la liaison C=C permet de modifier sa réactivité :

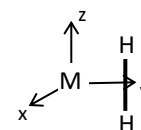
- non complexés, ceux-ci réagissent uniquement en tant que nucléophile. Ils ne peuvent réagir qu'avec des électrophiles (selon une A_E).
- complexés, ils peuvent réagir avec un nucléophile et subir une A_N , ouvrant la possibilité d'allongement de chaîne carbonée :



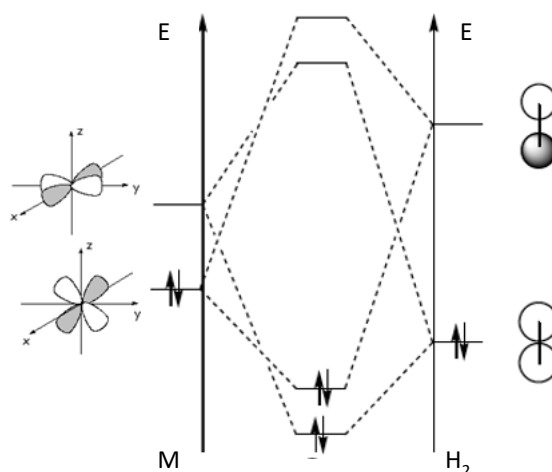
3. Le ligand dihydrogène H_2

Le dihydrogène est un ligand surprenant dont la coordination a été démontrée dans les années 80 (travaux de Kubas en 1984 et la formation du complexe $[W(CO)_3(PiPr_3)_2(H_2)]$). Le mode de raisonnement permettant d'expliquer la formation de ce type de complexe est tout à fait similaire à celui utilisé pour la formation du complexe métal-éthylène.

Les OM de H_2 intervenant sont sa HO (orbitale σ) et sa BV (orbitale σ^*). On applique donc le même type de raisonnement que précédemment, en envisageant cette fois une approche de H_2 selon Oy (molécule H_2 orientée selon Oz, cf. ci-contre).



On obtient alors, en représentant sur un même diagramme l'interaction de donation et celle de rétrodonation :



On observe alors les mêmes conséquences que dans le cas du ligand éthylène :

Force de la liaison H-H :

Mode de fixation sur le métal :

Faible rétrodonation

Forte rétrodonation

Remarque : dans le cas de forte rétrodonation, la liaison H-H est rompue et il se forme un complexe dihydrure. Cela entraîne une oxydation du centre métallique M (réaction d'addition oxydante, qui sera vue dans le chapitre suivant).