



C42 – Orbitales moléculaires de complexes



- Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc *d* et une orbitale d'un ligand σ -donneur.
- Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc *d* sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
- Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de ses orbitales de valence.
- Identifier les interactions orbitales principales entre une entité du bloc *d* et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène.
- Interpréter la modification de réactivité d'un alcène, du monoxyde de carbone et du dihydrogène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.

L'utilisation des métaux de transition en chimie organique a permis de nombreux progrès dans la synthèse de molécules complexes. En effet, en se liant à des substrats organiques, les métaux de transition :

- modifient la réactivité des entités organiques en modifiant la répartition de leurs électrons,
- peuvent optimiser le positionnement relatif des réactifs au sein de leur sphère de coordination.

L'importance de ces complexes amène aujourd'hui à s'intéresser à leur orbitales moléculaires. La méthode des fragments est utilisée pour établir le diagramme d'OM et ainsi modéliser la liaison métal-ligand. L'exemple des complexes octaédriques à ligands identiques ML_6 permettra de montrer comment la nature du ligand influence le peuplement des OM du complexe et module ses propriétés.

Les deux fragments envisagés sont d'une part le centre métallique et, d'autre part, l'ensemble L_6 constitué par les 6 ligands. Après une présentation des orbitales des fragments, la construction du diagramme d'OM du complexe ML_6 sera réalisée en se limitant d'abord à des interactions σ . Puis seront présentées les modifications induites par l'existence d'interactions π supplémentaires entre les orbitales du centre métallique et celles des ligands.

Repères historiques

Le premier complexe mettant en jeu un métal de transition lié à une molécule organique, l'éthène, a été découvert par Zeise en 1827. La structure du sel de platine $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ formé n'a pas été bien comprise. Vers 1893, Werner propose une première interprétation de la structure des complexes des métaux de transition. Il a reçu le prix Nobel de chimie en 1913 pour ses travaux.

La catalyse par les complexes des métaux de transition a de nombreuses applications industrielles :

- 1925 procédé Fischer-Tropsch (conversion du monoxyde de carbone et du dihydrogène en hydrocarbures)
- 1938 procédé oxo : production d'aldéhydes à partir de dérivés éthyléniques, de monoxyde de carbone et de dihydrogène
- 1955 polymérisation des oléfines de Ziegler et Natta (prix Nobel 1963)
- 1965 hydrogénation des dérivés éthyléniques à basse température et basse pression à l'aide du catalyseur de Wilkinson $[RhCl(PPh_3)_3]$ (prix Nobel 1973)
- 1971 procédé Monsanto (synthèse de l'acide éthanoïque avec un rendement de 99%)

Quelques prix Nobel récents :

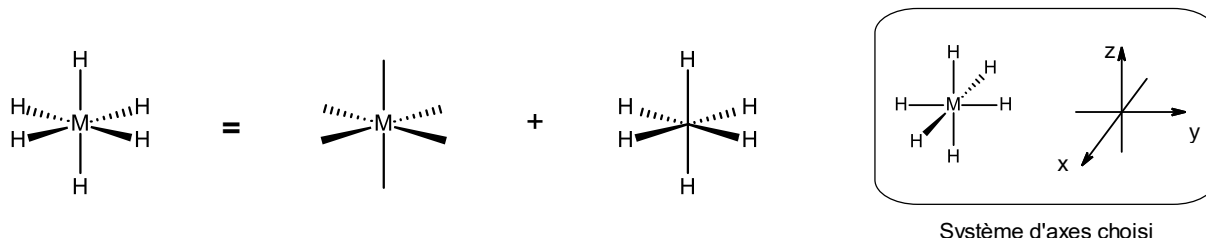
- 2001 Knowles, Sharpless et Noyori : catalyse asymétrique à l'aide de complexes.
- 2005 Yves Chauvin (conjointement à Grubbs et Schrock) : métathèse des oléfines.
- 2010 Heck, Negishi et Suzuki : couplages catalysés par le palladium.

1. Orbitales moléculaires du complexe octaédrique MH_6

1.1. FRAGMENTATION ET CHOIX DES AXES

Pour construire qualitativement le diagramme d'OM du complexe octaédrique MH_6 , la fragmentation envisagée est :

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



Pour souci pratique, l'édifice est représenté de telle façon que les axes de liaison définissent un repère orthonormé direct (M,x,y,z) dont le centre métallique M est l'origine.

Le choix des opérations de symétrie est important pour discriminer les orbitales des fragments en sous-classes orthogonales entre elles. Pour ce faire, on retient les opérations de symétrie communes aux deux fragments mais également à l'édifice construit.

Les plans (xMy) , (xMz) et (yMz) sont des plans de symétrie pour le fragment « centre métallique », pour le fragment « H_6 » ainsi que pour le complexe MH_6 . Nous verrons ultérieurement que l'étude des symétries par rapport à ces plans ne suffit pas à discriminer complètement les orbitales des fragments.

1.2. ORBITALES DU FRAGMENT « CENTRE METALLIQUE »

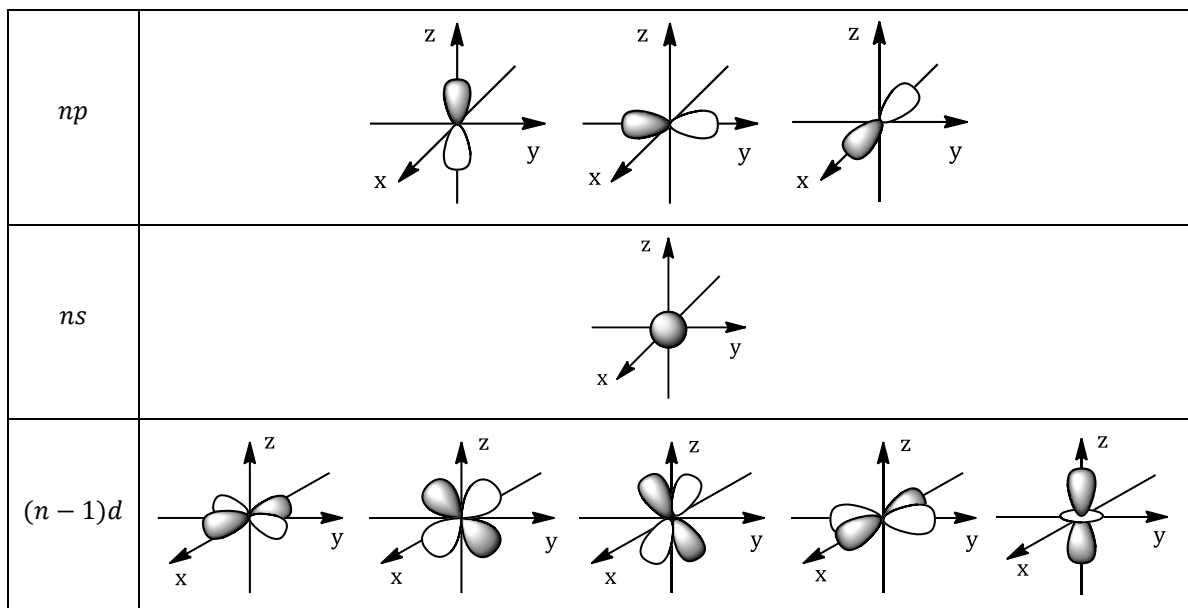
L'élément chimique constituant le centre métallique est ici un élément chimique du bloc d , c'est-à-dire que la sous-couche en cours de remplissage est de type d . Par conséquent, sa configuration électronique de valence à l'état fondamental se met schématiquement sous la forme $[gaz\ noble] ns^2 (n-1)d^x np^0$.

Par exemple, le cobalt ($Z = 27$) a pour configuration électronique de valence à l'état fondamental $[Ar] 4s^2 3d^7 4p^0$. Cet élément chimique possède 9 électrons de valence. Comme la majorité des éléments du bloc d , il est facilement oxydé pour conduire au cation Co^{2+} de configuration électronique $[Ar] 4s^0 3d^7 4p^0$ (7 électrons de valence).

Si l'on s'intéresse aux énergies des sous-couches ns et $(n-1)d$, on peut constater qu'en dehors des quatre éléments chimiques mis en valeur ci-après, l'ordre d'énergie des sous-couches est tel que $E_{(n-1)d} < E_{ns}$ (ce qui prouve que la règle de Klechkowski n'indique pas l'ordre d'énergie des sous-couches).

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

Les orbitales de valence retenues pour le fragment « centre métallique » en vue de la construction du diagramme d'OM du complexe octaédrique MH_6 sont représentées ci-après :

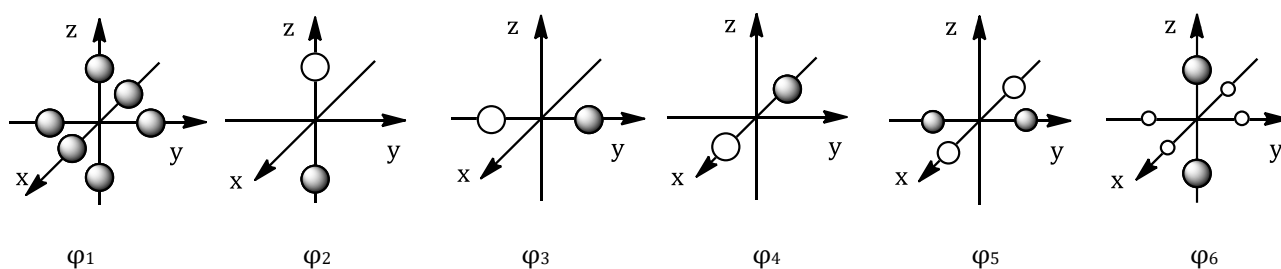


L'étude des symétries des OA du centre métallique par rapport aux trois plans évoqués précédemment permet d'opérer un premier tri.

	s	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	p_x	p_y	p_z
Plan (xMy)	S	S	A	A	S	S	S	S	A
Plan (yMz)	S	A	S	A	S	S	A	S	S
Plan (xMz)	S	A	A	S	S	S	S	A	S
Résumé	SSS	SAA	ASA	AAS	SSS	SSS	SAS	SSA	ASS

1.3. ORBITALES DU FRAGMENT « H_6 »

Les OM du fragment H_6 sont représentées ci-dessous :



L'étude des propriétés de symétries par rapport aux trois plans conduit à identifier les sous-groupes suivants :

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6
Plan (xMy)	S	A	S	S	S	S
Plan (yMz)	S	S	S	A	S	S
Plan (xMz)	S	S	A	S	S	S
Résumé	SSS	ASS	SSA	SAS	SSS	SSS

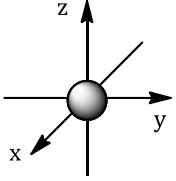
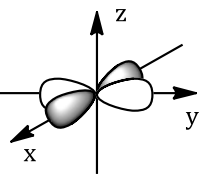
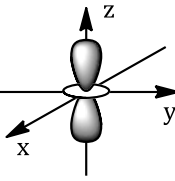
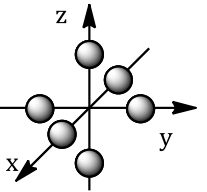
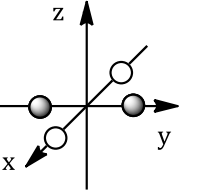
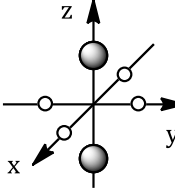
1.4. TRI DES ORBITALES AU SEIN DU GROUPE DE SYMETRIE SSS

L'utilisation exclusive de plans ne permet pas de discriminer complètement les orbitales des deux fragments. En revanche, la représentation des recouvrements permet de constater que certaines de ces orbitales sont orthogonales (elles conduisent à un recouvrement nul) et ne peuvent donc interagir.



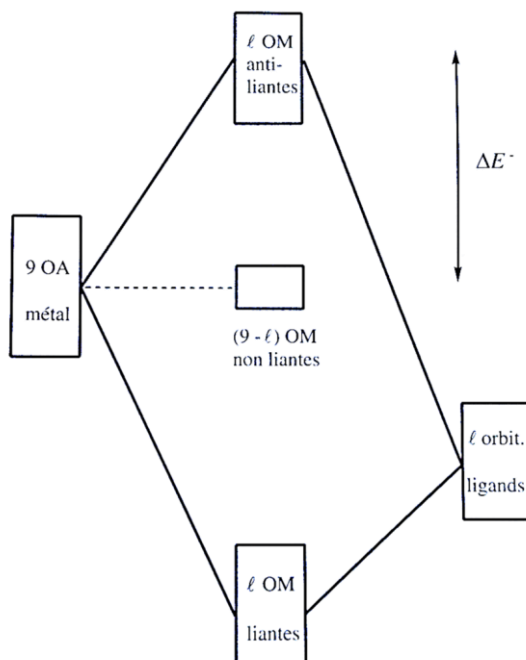
Montrer qu'au sein du groupe « SSS » des orbitales sont orthogonales entre elles.

En déduire que la construction du diagramme d'OM du complexe MH_6 est réduite à l'étude d'interactions à deux orbitales.

Groupe SSS du fragment métal			
Groupe SSS du fragment H_6			

1.5. ANTICIPATION DE QUELQUES TENDANCES


- 1^{ère} idée** De façon schématique, dans l'approche classique, si chaque ligand établit uniquement une liaison avec le centre métallique, il est possible d'anticiper le nombre d'OM liantes/anti-liantes/non-liantes.
- 2^{ème} idée** L'atome du ligand qui se lie au centre métallique est toujours plus électronégatif que le centre métallique. Les orbitales des ligands sont plus basses que les OA du centre métallique. Par conséquent, les OM liantes du complexe présentent une contribution plus forte de la part des orbitales des ligands, alors que les OM anti-liantes sont plus développées sur le centre métallique.

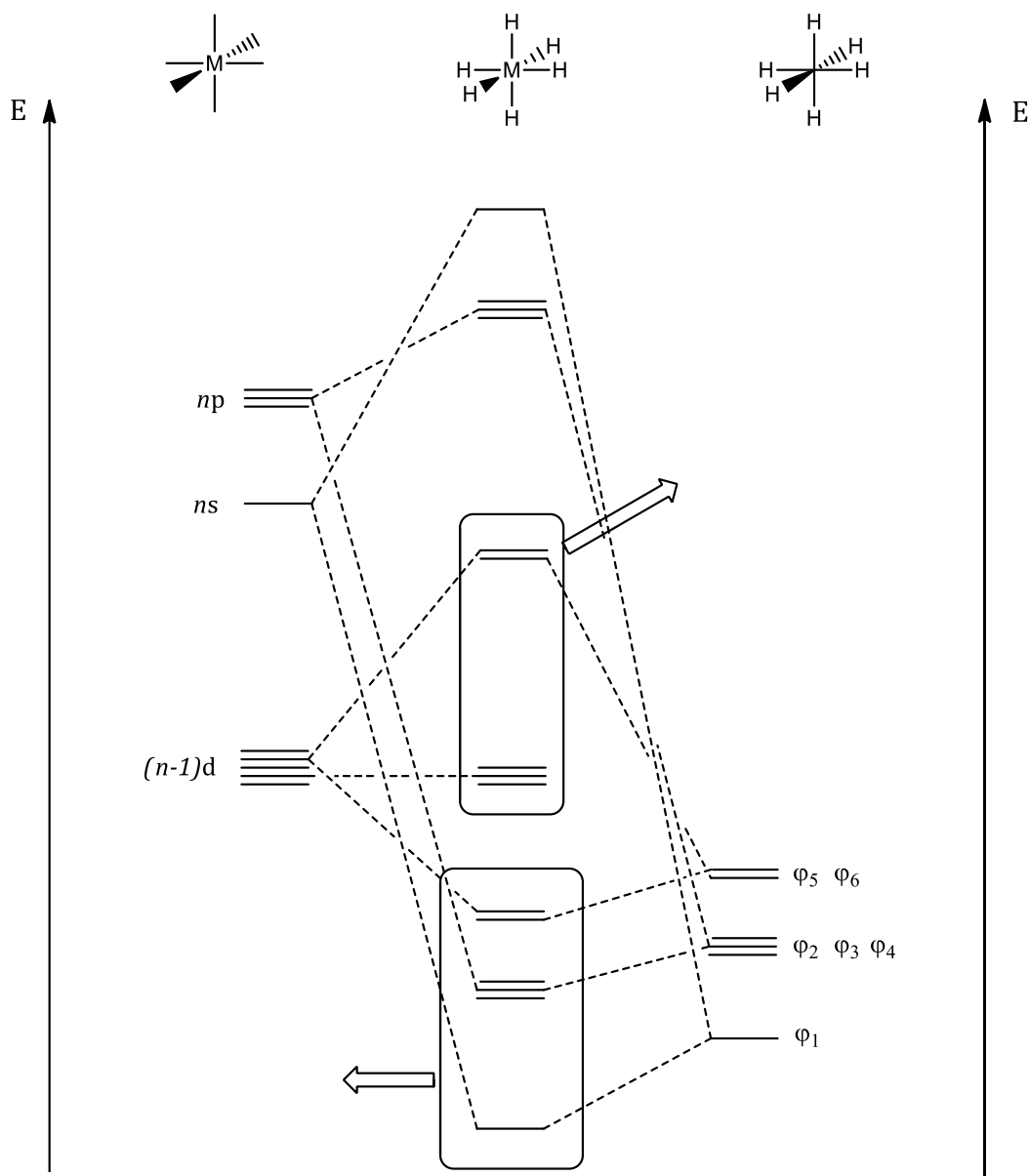


Identifier le caractère liant ou anti-liant des OM représentées. Coloriser si besoin ces orbitales moléculaires.



1.6. DIAGRAMME D'OM DU COMPLEXE MH₆

 Compléter le diagramme d'OM de MH₆.



Remarque La combinaison de groupes d'orbitales dégénérées dans les fragments conduit à des groupes d'OM dégénérées dans le complexe.



Bloc d d'un complexe ML_6

On appelle « bloc d du complexe » l'ensemble des OM du complexe dans lesquelles les OA d du centre métallique ont une contribution prépondérante.

Pour le complexe MH_6 (et plus généralement, pour les complexes octaédriques dans lesquels les interactions métal-ligand sont exclusivement de type σ), ce « bloc d » est constitué de :

- 2 OM anti-liantes mettant en jeu les OA d développées selon les axes de liaison avec les ligands,
- 3 OM non liantes correspondant aux OA d développées entre les axes de liaison avec les ligands.



Représenter les orbitales du « bloc d » du complexe MH_6 .

2. Généralisation : OM des complexes ML_6

Avoir retenu le complexe MH_6 comme exemple d'introduction a permis une approche simplifiée du problème puisque les interactions entre les orbitales du fragment H_6 et celles du métal sont issues de recouvrements axiaux σ . L'étude va maintenant être étendue à d'autres ligands.

2.1. CLASSIFICATION DES LIGANDS

Les orbitales mises en jeu par un ligand lors de l'interaction avec les OA du centre métallique sont généralement ses orbitales frontalières, HO et/ou BV, voire, dans certains cas, sa « HO-1 » c'est-à-dire l'orbitale occupée d'énergie immédiatement inférieure à celle de la HO.

Si l'orbitale du ligand qui est impliquée dans l'interaction est occupée (HO ou HO-1), le ligand est qualifié de donneur. Le terme « donneur » signifie qu'en se liant au centre métallique, ce ligand accroît la densité électronique autour du métal.

Selon la nature du recouvrement entre l'orbitale occupée du ligand et l'OA du centre métallique, le ligand est qualifié de σ -donneur ou π -donneur en lien avec la nature axiale ou latérale de l'interaction.

Lorsque le ligand intervient par sa BV, le ligand est qualifié de π -accepteur¹.

¹ La situation de ligand σ -accepteur n'est pas décrite.

Représentation d'interactions σ faisant intervenir des ligands classiques de la chimie de coordination :

Ligand hydruure H^-	Ligand halogénure X^- (Cl^- , Br^- , I^-)	Ligand H_2A (H_2O , NR_2^- , etc.)	Ligand H_3A (NR_3 , PR_3 , etc.)
OA	OA	HO-1	HO

Les ligands les plus classiques sont σ -donneurs, mais de nombreux ligands importants en chimie organométallique (monoxyde de carbone CO, dérivés éthyléniques) peuvent établir des interactions π avec le centre métallique.

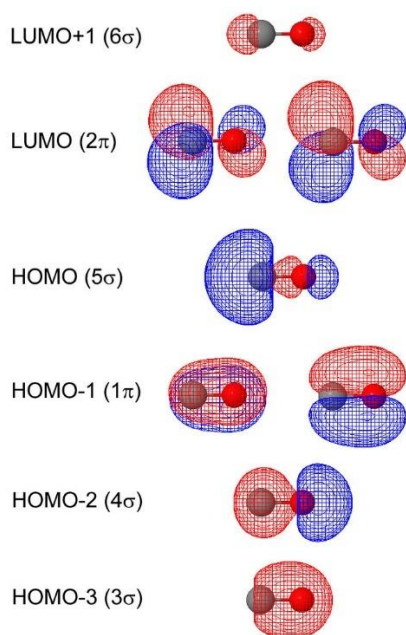


Les OM du monoxyde de carbone sont représentées ci-dessous.

Identifier ses orbitales frontalières et justifier l'appellation σ -donneur et π -accepteur de ce ligand.

En supposant que le ligand approche selon l'axe (My), représenter :

- Une interaction liante entre la HO de CO et une OA d adaptée du centre métallique,
- Une interaction liante entre la BV de CO et une OA d adaptée du centre métallique.

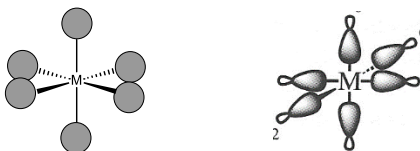


2.2. DIAGRAMME D'OM D'UN COMPLEXE ML_6 DANS LEQUEL L EST UN LIGAND SIGMA-DONNEUR

Soit un ligand exclusivement σ -donneur noté L .

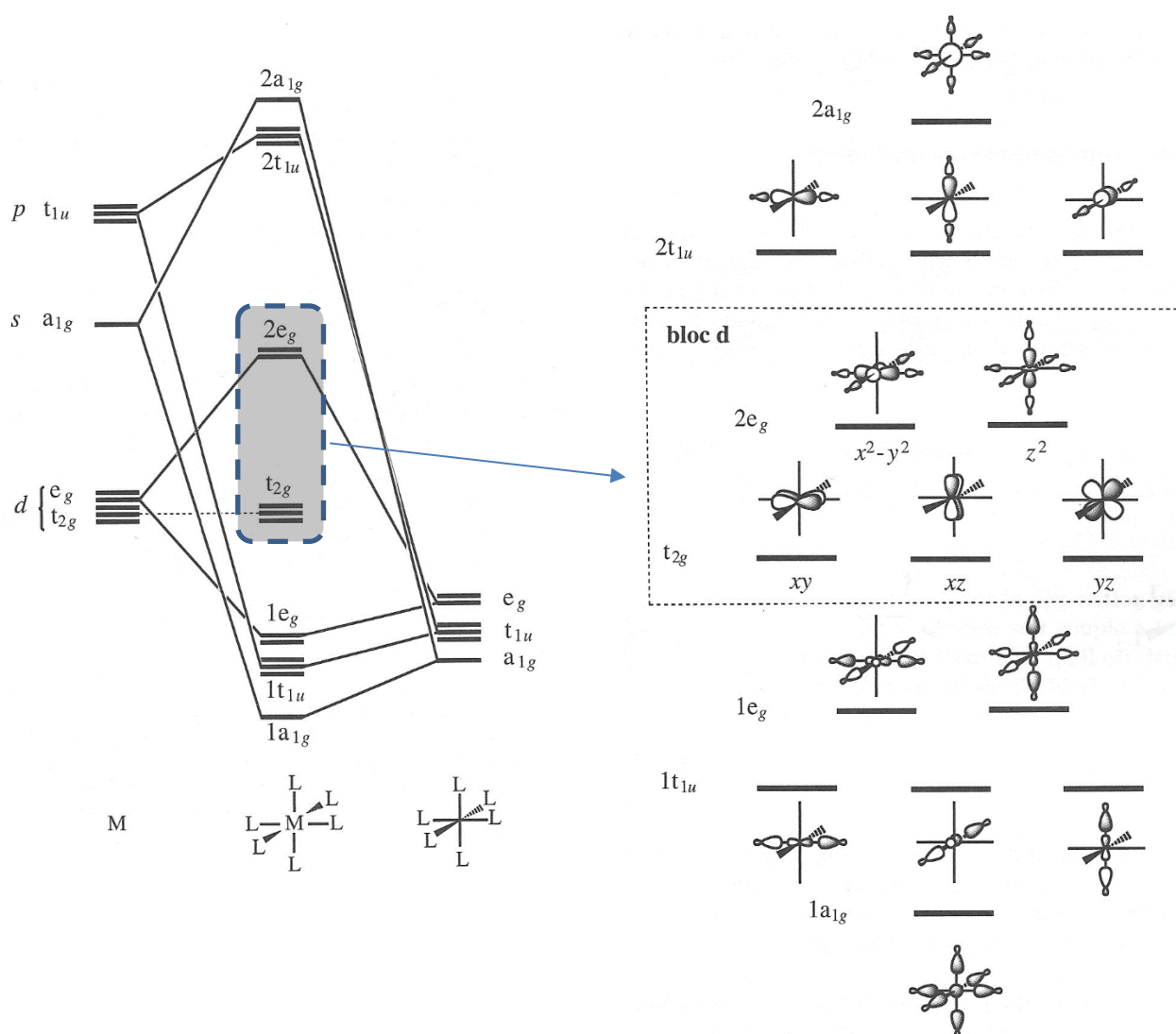
En limitant l'étude à la seule orbitale du ligand impliquée dans l'interaction σ , il est possible de construire six orbitales pour le fragment L_6 par combinaison des six orbitales apportées les ligands,

Ces orbitales sont analogues à celles du fragment H_6 . La seule différence vient du remplacement de l'orbitale s de l'hydrogène par l'orbitale appropriée du ligand L . Par exemple, le schéma ci-dessous met en parallèle l'orbitale φ_1 du fragment H_6 et son équivalent pour un fragment L_6 dans lequel l'orbitale assurant l'interaction σ avec le centre métallique serait une orbitale hybridée s/p .



La forme de l'orbitale change, mais ses propriétés de symétrie sont identiques à celle de son équivalent dans H_6 .

Le diagramme d'OM² d'un complexe ML_6 octaédrique (avec L exclusivement σ -donneur) se déduit de celui de MH_6 .



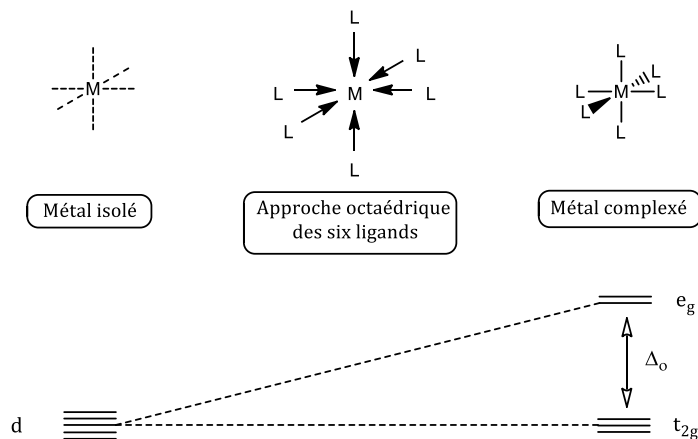
² Les notations « e_g », « a_{1g} », « t_{1u} », etc... qui apparaissent sur ce diagramme proviennent de la théorie des groupes qui est un outil mathématique puissant pour discriminer les orbitales de fragments et justifier les cas de dégénérescence. Cette théorie dépasse largement les limites du programme de CPGE d'où le choix d'une discrimination des orbitales au moyen d'une étude de leurs propriétés de symétrie. Par souci pratique, les notations e_g et t_{2g} seront conservées pour identifier les niveaux d'énergie accessibles au sein du bloc d .

2.4. LEVEE DE DEGENERESCENCE PARTIELLE³ DES ORBITALES *d*



Levée partielle de dégénérescence

Dans l'atome isolé de l'élément métallique, les cinq OA *d* sont dégénérées, alors que dans un complexe octaédrique, celles-ci se répartissent en deux niveaux d'énergie. Cette situation est qualifiée de levée de dégénérescence partielle.



L'écart énergétique entre les niveaux d'énergie au sein du bloc *d* est noté Δ_o « delta o ».

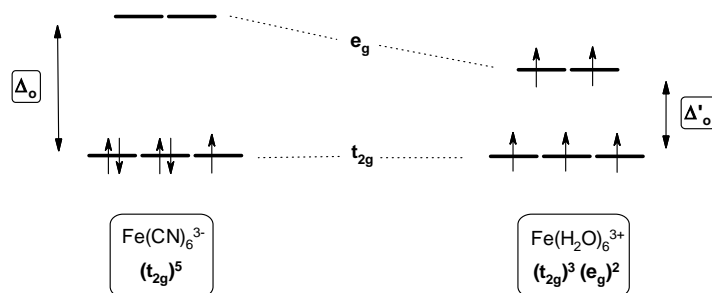
Pour un centre métallique donné, il dépend notamment de la nature des ligands *L* et peut être évalué par spectroscopie d'absorption UV-visible.

3. Configuration électronique de valence d'un complexe

Le mode d'occupation des OM du bloc *d* d'un complexe conditionne une partie de ses propriétés optiques et magnétiques. Considérons deux complexes formés à partir du cation Fe^{3+} : le complexe hexacyanoferrate(III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ impliquant le ligand cyano CN^- et le complexe hexaaquafer(III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ impliquant le ligand aqua H_2O .

La configuration électronique du fer à l'état fondamental est $[Ar] 4s^2 3d^6 4p^0$, celle de l'ion fer(III) est $[Ar] 4s^0 3d^5 4p^0$. Le centre métallique contribue aux OM de valence du complexe par 5 électrons. Les ligands, CN^- comme H_2O , apportent un doublet d'électrons, soit 12 électrons au total.

Le nombre total d'électrons de valence à répartir dans le digramme d'OM du complexe est par conséquent de 17. Cela revient à peupler les 6 OM liantes principalement développées sur les ligands avec 12 électrons, puis à peupler les OM du bloc *d*, principalement développées sur le métal, avec les 5 électrons restants⁴.



³ La levée de dégénérescence serait dite totale si l'interaction avec les orbitales des ligands avait entraîné l'existence de 5 niveaux d'énergie différents.

⁴ Tout se passe comme si les ligands apportaient les électrons peuplant les OM liantes et le métal ceux peuplant le bloc *d*.

Le mode d'occupation des OM du bloc d dans l'aquacomplexe peut interpeler. Il met en lumière le fait que l'état fondamental n'est pas toujours associé au peuplement des orbitales d'énergies plus basses. Ceci s'explique ici par la proximité des niveaux d'énergie au sein du bloc d du complexe.

Dès lors, si le coût énergétique Δ_o lié à la promotion d'un électron vers le niveau e_g est inférieur à l'énergie P d'appariement⁵ de deux électrons dans une même orbitale, alors l'état fondamental correspond au peuplement du niveau e_g , bien qu'il soit plus haut en énergie.

Selon le mode d'occupation des niveaux t_{2g} et e_g , le complexe est dit à champ fort ($\Delta_o > P$) comme pour le complexe hexacyanoferrate(III) ou à champ faible ($\Delta_o < P$) pour le complexe hexaaquafer(III).

Pour les complexes de configuration d^1 à d^3 , tout comme ceux de configuration d^8 à d^{10} , la question du mode d'occupation ne se pose pas. Elle se pose en revanche pour les configurations intermédiaires d^4 à d^7 : la distinction champ fort/champ faible est alors pertinente.



Représenter les modes d'occupation possibles du bloc d pour les configurations d^4 et d^6 .
Calculer le spin total dans chaque configuration et les qualifier de configuration à haut spin ou bas spin.

	<i>Champ fort</i>	<i>Champ faible</i>
d^4		
d^6		

Remarque : En termes de stabilité, peupler le niveau supérieur e_g revient à peupler des orbitales anti-liantes ce qui contribue à déstabiliser le complexe. Les ligands à champs forts donnent généralement des complexes plus stables en évitant le peuplement des orbitales anti-liantes. Le nombre d'électrons de valence peuplant ainsi le diagramme est de 18 électrons.



Identifier le type de champ dans les complexes hexafluoroferrate(II) et hexacyanoferrate(II).

Données :


- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹
- Énergie d'appariement dans les complexes de l'ion Fe^{2+} : $P = 2,4$ eV.
- Δ_o mesuré à partir de spectres UV-visible : $7,0 \cdot 10^3$ cm⁻¹ avec F^- ; $31 \cdot 10^3$ cm⁻¹ avec CN^-

⁵ Deux électrons peuplant une même orbitale occupent des zones de l'espace identiques ce qui génère des répulsions.

4. Interactions orbitales π entre le métal et le ligand

Pour un centre métallique donné, les exemples précédents ont montré que le ligand avait une influence sur la configuration électronique du complexe, et par conséquent, sur ses propriétés optiques et magnétiques.

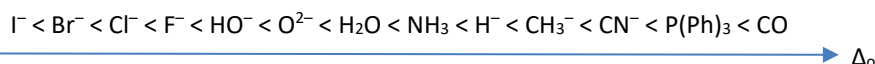
De nombreux ligands ont fait l'objet d'études expérimentales. Par exemple, dans la série ci-dessous, en utilisant l'ion nickel(II) comme centre métallique et en faisant varier la nature du ligand, des solutions aqueuses de six complexes octaédriques ont été préparées. Les photos sont réalisées pour des concentrations équivalentes. Il apparaît clairement que la modification du ligand entraîne une modification de la couleur de la solution.



	2	4	5	6	7	8
Complexe	$\text{Ni}(\text{SCN})_6^{4-}$	$\text{Ni}(\text{pyr})_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{Cl})_6^{4-}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{2+}$
λ_{max} (nm)	653	605	790	690	611	884
ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	5,000	11,32	3,808	1,935	7,970	7,404

La couleur s'explique en partie par la valeur du champ Δ_o . La reproduction de ce type d'expériences avec des centres métalliques différentes a permis de classer les ligands selon leur effet sur la valeur de Δ_o .

Ce classement est nommé **série spectrochimique** :



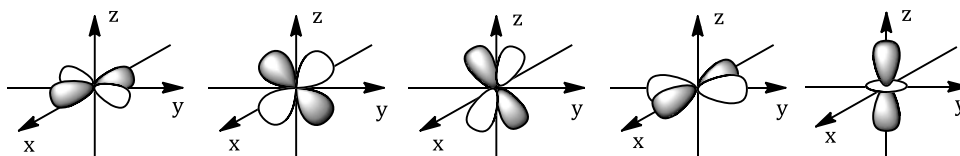
Pour rationaliser l'effet du ligand sur la valeur du champ Δ_o , il est nécessaire de prendre en considération des interactions de type π entre les orbitales de ligand et celles du métal.

4.1. ORBITALES d SUSCEPTIBLES D'ÊTRE IMPLIQUÉES DANS DES INTERACTIONS π

Les conventions d'orientation précédentes sont conservées : les ligands sont positionnés selon les axes de coordonnées. Une interaction est dite π si elle met en jeu un recouvrement latéral par rapport à l'axe de liaison M-L.

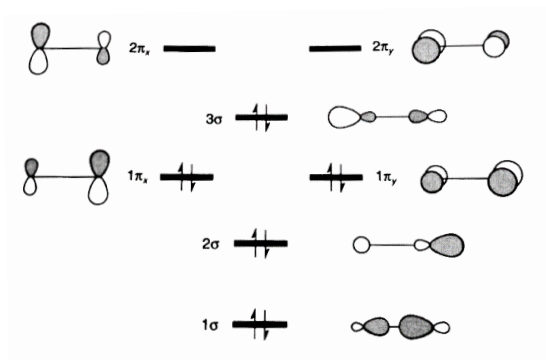


Identifier les recouvrement σ ou π que les orbitales du métal peuvent engendrer avec celles du ligand.



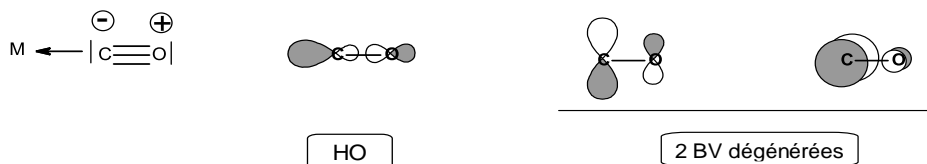
Trois ligands typiques impliqués dans des interactions π

Le monoxyde de carbone CO dont une partie du diagramme d'OM est reproduit ci-dessous :



L'analyse des orbitales moléculaires de CO montre que la HO, par définition occupée, et plus développée sur l'atome de carbone que sur l'atome d'oxygène. Cette OM occupée permet une interaction de type σ avec les OA du centre métallique : le ligand est qualifié de σ -donneur.

En revanche, les BV, par définition vacantes, sont susceptibles d'interagir latéralement avec des OA d du métal. Le ligand est qualifié de π -accepteur.



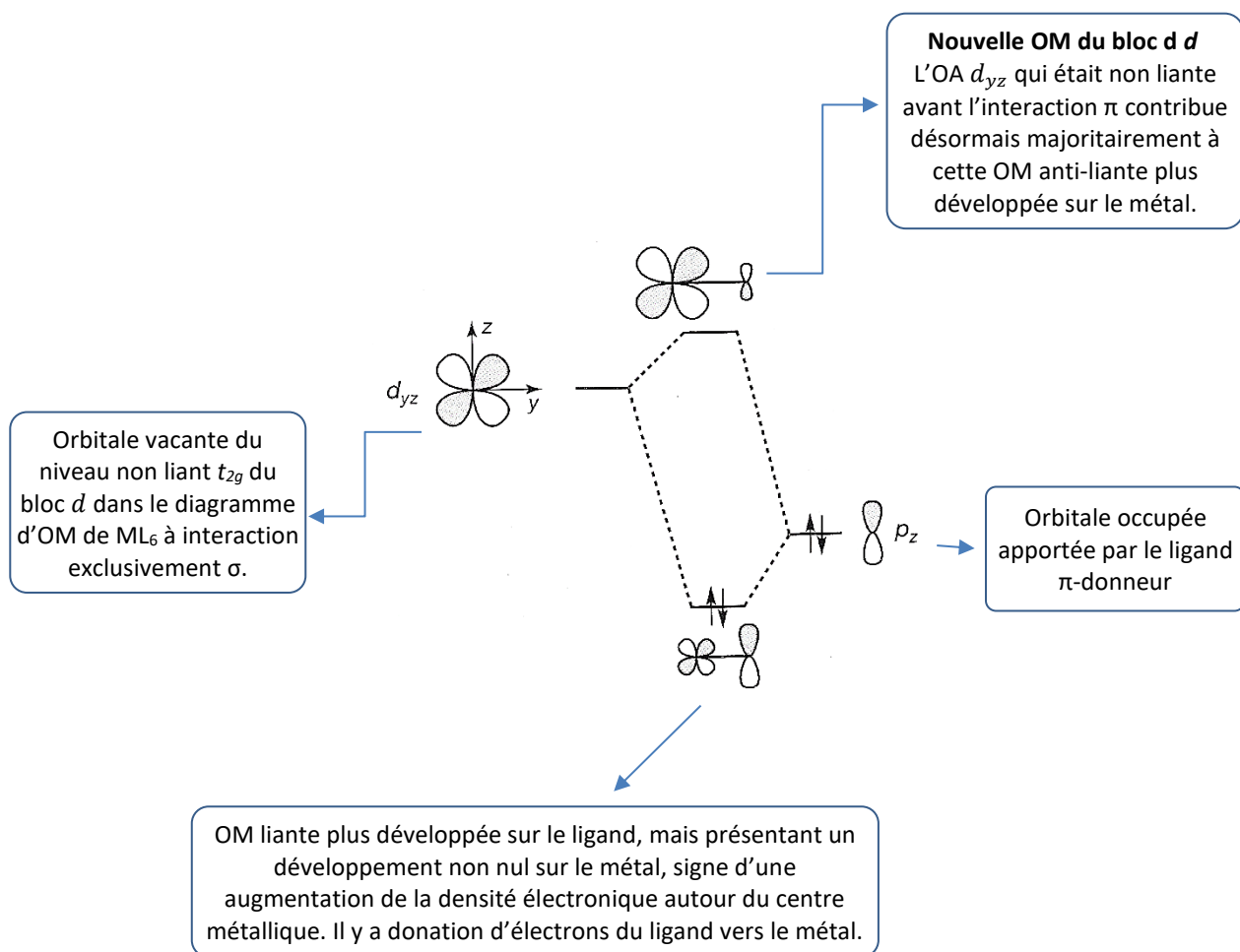
L'ion chlorure Cl^- (configuration électronique de valence : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$) est un ligand σ -donneur et π -donneur : les OA p_x , p_y et p_z sont occupées : une des OA p est développée selon l'axe de liaison M-Cl ce qui engendre une interaction axiale σ avec une OA du centre métallique, alors que les deux autres OA p sont développées latéralement par rapport à l'axe de liaison, ce qui implique des interactions latérales π avec les OA du centre métallique.



Rappeler la forme des orbitales frontalières du dihydrogène H_2 (σ/σ^*) et de l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (π/π^*). Justifier le caractère σ -donneur et π -accepteur de ces ligands.

4.2. INTERACTION METTANT EN JEU UN LIGAND π -DONNEUR

Un ligand est qualifié de π -donneur lorsqu'il augmente la densité électronique sur le métal par suite d'une interaction π . Cela suppose que le ligand intervienne par un orbitale pleine. L'interaction est qualifiée de **donation π** . Son principe est présenté dans le schéma d'interaction orbitalaire ci-dessous.



Schématiser l'effet d'un ligand π -donneur sur le champ Δ_o dans un complexe octaédrique.

4.3. INTERACTION METTANT EN JEU UN LIGAND π -ACCEPTEUR



Rétro-donation π du métal vers le ligand

Ce terme désigne un transfert d'électrons du métal vers un ligand π -accepteur. Cette interaction renforce la liaison métal-ligand car elle s'ajoute à l'interaction de donation σ du ligand vers le métal.

Cette situation est essentielle en chimie organométallique car elle modifie la réactivité du ligand : en apportant des électrons dans une orbitale anti-liante du ligand, la rétro-donation π affaiblit certaines liaisons du ligand.



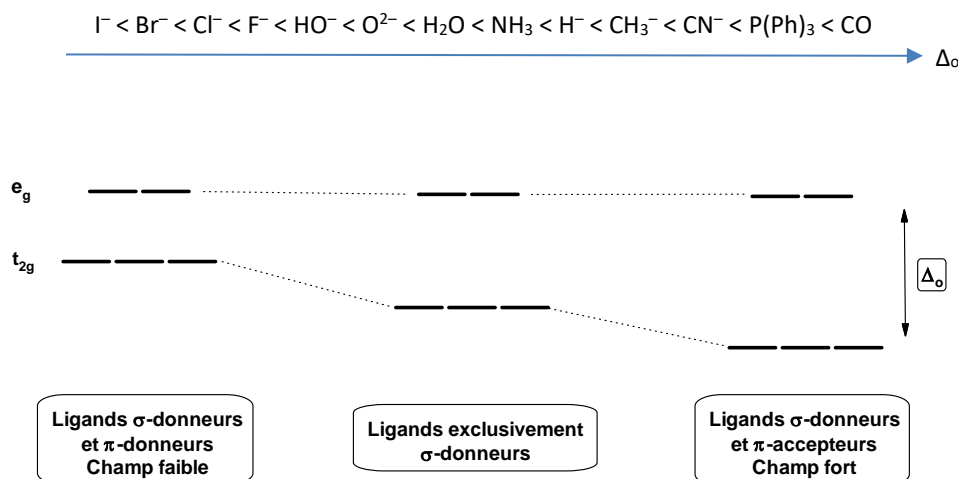
Représenter le diagramme d'interaction π impliquant une orbitale occupée d du métal et une orbitale vacante d'un ligand.

En déduire l'effet d'un ligand π -accepteur sur le champ Δ_o .

4.4. APPLICATION AUX COULEURS DES COMPLEXES : SERIE SPECTROCHIMIQUE

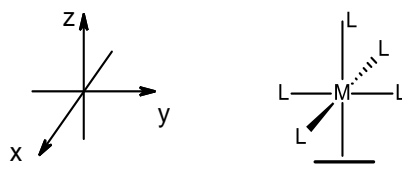
La série spectrochimique présentée au début du paragraphe 4. peut désormais être analysée sous l'angle des interactions π induites par les ligands. Comme nous l'avons montré, les ligands π -donneurs tendent à réduire le champ Δ_o alors que les ligands π -accepteurs tendent à l'augmenter. Les transitions électroniques entre les deux niveaux du bloc d sont ainsi impactées par les effets π des ligands.

Les ligands à gauche de la série spectrochimique sont π -donneurs, eux à droite sont π -accepteurs.

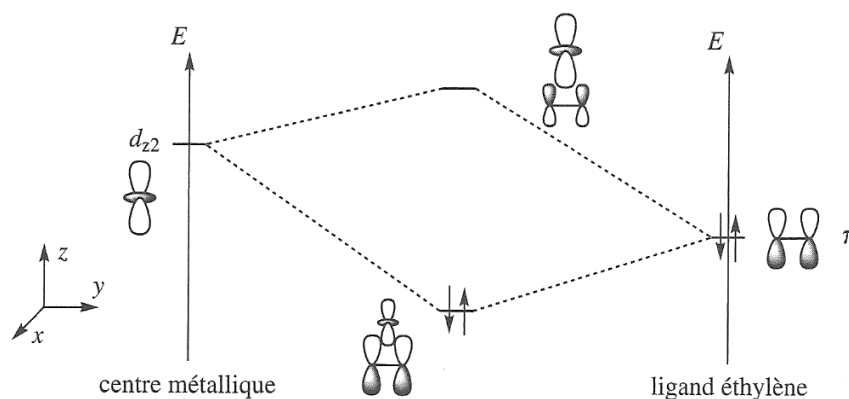


4.5. CONSEQUENCES DE LA RETRO-DONATION SUR LA REACTIVITE DE LIGANDS π -ACCEPTEURS

Le terme « complexe π » est utilisé pour désigner les complexes mettant en jeu une liaison entre le centre métallique et un dérivé éthylénique. À 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.



Le diagramme d'interaction entre la HO de l'éthène et l'OA d_{z^2} montre une interaction σ entre le métal et le ligand.





Construire le diagramme d'interaction illustrant l'interaction de rétro-donation entre le centre métallique et l'OM π^* de l'éthène. Représenter les orbitales moléculaires formées. Prévoir l'évolution de la « force » de la liaison C=C et celle de la liaison métal-éthène.

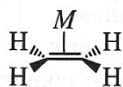


Complexation d'un dérivé éthylénique sur un centre métallique

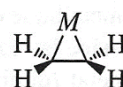
La complexation des dérivés éthyléniques par les métaux met en jeu deux interactions π , l'une de donation, l'autre de rétro-donation.

Affaiblissement de la liaison C=C : la rétrodonation contribue à renforcer la liaison entre le centre métallique et le dérivé éthylénique, tout en affaiblissant la liaison C=C. Cela peut être mis en évidence par la mesure de la longueur de la liaison C=C qui augmente après complexation (sa valeur est alors intermédiaire entre celle d'une liaison C-C simple (154 pm) et celle d'une liaison C=C double (134 pm)).

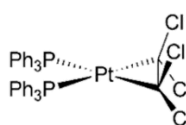
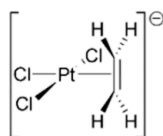
Mode de fixation : en cas de forte rétrodonation, le doublet π est rompu ce qui tend à modifier le mode de fixation du dérivé éthylénique sur le centre métallique.



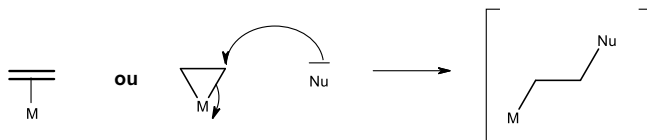
Faible rétrodonation



Forte rétrodonation



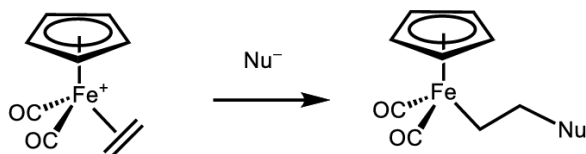
Réactivité : l'affaiblissement de la liaison C=C permet de modifier la réactivité des dérivés éthyléniques. Généralement nucléophiles, ils peuvent devenir électrophiles après fixation sur un centre métallique.



Longueur de liaison CC dans l'éthène et dans le complexe de Zeise $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$:

	d_{CC} (en pm)	σ_{CC} (en cm^{-1})
Éthène libre C_2H_4	134	1623
Éthène complexé $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$	138	1516

Exemple de fonctionnalisation d'un dérivé éthylénique par action d'un nucléophile après complexation :



$\text{Nu}^- = \text{OR}^-, \text{SR}^-, \text{R}_2\text{NH}$, énolate, énamine ...



Justifier que la complexation du dihydrogène sur un centre métallique du bloc *d* puisse entraîner la rupture de la liaison H–H.