

# TD : Complexes.

1.  $[\text{PtBrCl}(\text{PR}_3)_2]$  présente deux isomères, en RMN du phosphore, un des isomères **A** présente un seul pic, l'autre isomère **B** présente une structure de pic dédoublée, chaque pic ayant une structure similaire à celle observée pour le composé **A**. Déterminer quels isomères sont **A** et **B**.
2. À l'aide de la théorie du champ cristallin, expliquez pourquoi l'ion  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  a une très faible coloration.
3. Le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  présente des bandes d'absorption à 19 000 cm, 27 000 cm et 37 000 cm. L'ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  présente une seule absorption à 27 000 cm.
  - (a) Sans Diagramme de Tanabe-Tsugano, prévoir la valeur de  $\Delta_O$  pour les deux complexes.
  - (b) À partir des données, prévoir la couleur de chacun des complexes.
4. Expliquez pourquoi l'ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  présente un léger épaulement. Expliquer pourquoi cette épaulement est plus fort pour  $[\text{Ti}(\text{F})_6]^{3-}$  que  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .
5. Pour l'ion  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , on observe les transitions suivantes en fonction du ligand :

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 130	13 500	25 100
$[\text{Ni}(\text{A})_6]^{2+}$	11 500	18 500	30 000
$[\text{Ni}(\text{B})_6]^{2+}$	12 700	19 300	30 000
$[\text{Ni}(\text{C})_6]^{2+}$	6 460	9 860	17 000

- (a) Sans diagramme de Tanabe-Tsugano, prévoir les valeurs de  $\Delta_O$  pour les différents complexes.
  - (b) Si on passait de  $\text{Ni}^{2+}$  à  $\text{Ni}^{3+}$ , prévoir l'évolution de  $\Delta_O$ .
  - (c) Si on passait de  $\text{Ni}^{2+}$  à  $\text{Pt}^{2+}$ , prévoir l'évolution de  $\Delta_O$ .
  - (d) Sachant que les ligands **A**, **B** et **C** sont les ions iodures, l'ammoniac et CO, associez le complexe à son ligand.
  - (e) Calculez les valeurs de B pour ces complexes, retrouvez une partie de la série néphélauxétique.
6. Proposez un mode de synthèse du *cis* et du *trans* platine à partir d'un complexe  $[\text{PtL}_4]$  de votre choix.

## 1 La géométrie $D_{4h}$

Lorsque le métal est environné par 4 ligands, on peut envisager deux géométries possibles : la géométrie tétraédrique ou la géométrie plan carré. On va ici s'intéresser à la géométrie  $D_{4h}$  qui peut permettre d'expliquer le dédoublement de certaines raies sur le spectre UV-Visible de certains complexes. Cette géométrie est obtenue en partant de la structure octaédrique en étirant ou en compressant les ligands sur l'axe z.

### 1.1 Étude de l'octaèdre déformé.

On va s'intéresser au complexe de cuivre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . La structure par rayons X montre que la distance cuivre azote est de 207 pm pour quatre azote équatoriaux et 262 pm pour les deux azotes apicaux.

1. À l'aide de la théorie du champ cristallin, donnez la configuration électronique de l'ion cuivre en géométrie octaédrique.
2. En appliquant l'effet de la déformation plan carré au niveau du champ cristallin, expliquez l'intérêt de la distorsion pour la stabilité du complexe.
3. Essayez de définir l'effet Jahn-Teller, donnez si possible un exemple tiré de la chimie organique qui présente également une distorsion de type Jahn-Teller.
4. Déterminez les termes spectroscopiques caractérisant les niveaux électroniques et prévoyez l'allure du spectre UV-visible de ce complexe.

### 1.2 Étude de la géométrie plan carré.

Lorsque la distorsion est très élevée, on parle géométrie plan carré le complexe est formellement noté  $ML_4$ .

1. Construire le diagramme pour le cas où les ligands sont  $\sigma$ -donneurs.
2. Idem dans le cas où les ligands sont également  $\pi$ -accepteurs puis  $\pi$ -donneurs.
3. L'effet Jahn-Teller est également marqué pour le Nickel(II) et le Titane(III). Expliquez.
4. Pour de nombreux complexes plan carrés comme  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  on observe une stabilité particulière lorsque le complexe a 16 électrons, expliquez.

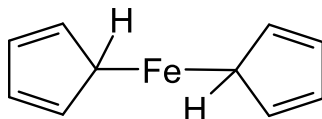
Expérimentalement, les complexes des Nickel(II), Palladium (II) ou Platine(II) ont une géométrie plan carré alors que les complexes de Zinc(II) ont une géométrie tétraédrique. La structure tétraédrique du zinc est mise à profit dans les protéines à doigt de zinc qui jouent un rôle structural très important.

5. En construisant le diagramme de Walsh représentant le passage d'une géométrie plan carré à une géométrie tétraédrique, expliquez cette observation expérimentale.
6. Pour des ions  $d^8$ , en géométrie tétraédrique, les liaisons métal-ligand sont plus longues que dans la structure plan carré correspondante. Expliquez.

## 2 Les métallocènes : le ferrocène et sa structure

### 2.1 1951 : Pauson et la structure fautive de $\text{Fe}(\text{cp})_2$

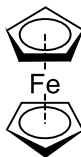
En 1951, en voulant synthétiser un fulvalène à partir du cyclopentadiényl en présence de fer, Pauson et Kealy n'obtiennent pas le composé attendu mais un complexe de fer pour lequel ils proposent la structure suivante :



1. Donnez l'haptacité du ligand cyclopentadiényl dans la structure proposée. Dans le formalisme de Green, de quel type est ce ligand ?
2. En appliquant la théorie du champ cristallin, donner la structure du bloc  $d$ . On se placera en symétrie  $C_{2v}$ .
3. En pratique, le ferrocène est un composé très stable et diamagnétique. Expliquez en quoi ces deux observations sont en contradiction avec le résultat obtenu à la question précédente.

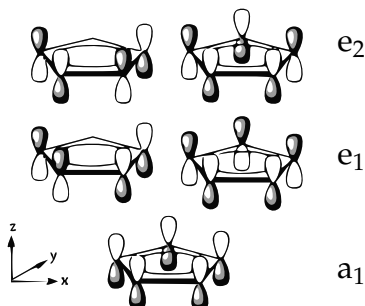
### 2.2 1952 : Wilkinson, Woodward et Fischer corrigent la structure

En s'inspirant du modèle de Chatt-Dewar-Duncanson, plusieurs scientifiques proposent la structure correcte du ferrocène. Le groupe de symétrie de cette molécule est  $D_{5d}$ .



1. Indiquer l'haptacité du cyclopentadiényl dans la structure proposée. Donner le type de ligand dans le formalisme de Green.

Les orbitales du ligand cyclopentadiényl sont données ci contre.



Dans le groupe de symétrie  $D_5$ , les orbitales du cyclopentadiényl sont de symétrie  $a_1$ ,  $e_1$  et  $e_2$ .

2. Construire le diagramme orbitalaire du fragment  $(\text{cp})_2^{2-}$  sachant que l'interaction est faible entre les fragments. Attribuez les étiquettes de symétrie correspondantes. (S'appuyer sur les opération d'inversion et  $\sigma_d$  pour attribuer les étiquettes)

- Placez les orbitales du métal dans le fragment  $(cp)_2^{2-}$ . En analysant le recouvrement des orbitales en interaction, discuter du caractère liant antiliant ou non liant des différentes orbitales.
- Qualifiez le type de liaison créée ( $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $\delta$ ). Comment qualifieriez vous le ligand cyclopentadiényl en terme de ligand donneur ou accepteur.
- Expliquez en quoi cette structure explique le magnétisme et la stabilité du ferrocène.
- En électrochimie, on utilise le couple ferrocène/ferricinium ( $[Fe(cp)_2]^+$ ), expliquez la stabilité du ferricinium et pourquoi il sert de référence en électrochimie.

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E_g$	2	0	2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$	

	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$i$	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1		$z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	$R_z$	
$E_{1g}$	2	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	0	2	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	0	2	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_{1u}$	2	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	0	-2	$-2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	0	-2	$-2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	$-2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	0		