Décomptes électroniques dans les complexes des métaux de transition (1/4) : définitions générales

Publié le 25.06.18 | Par François Volatron, Patrick Chaquin

Dans les complexes des métaux de transition, le métal M est entouré d'entités que, traditionnellement, on appelle « ligands » : $M(lig)_n$. La liaison entre le métal et les ligands peut être de deux types, selon le schéma de liaison proposé par Lewis : soit le ligand apporte les deux électrons de la liaison (liaison « dative »), soit chaque partenaire apporte un électron à la liaison (liaison « covalente »). L'objet de cet article est d'analyser comment les électrons se répartissent dans le complexe en fonction de la nature du métal et des ligands.

Ce premier article est accompagné de trois autres volets :

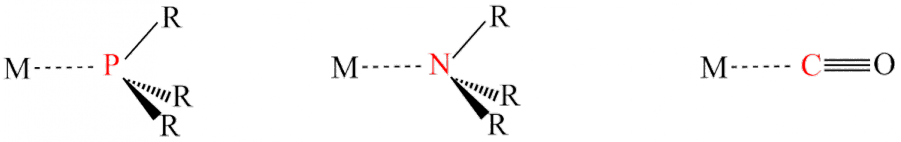
- **2ème volet, apportant des justifications théoriques et se terminant par l'établissement de la règle des 18 électrons ;**
- **3ème volet, montrant les applications des décomptes électroniques aux complexes de borohydrures et au complexe $TiCl_4$;**
- **4ème volet, traitant du phénomène de rétro-donation et des complexes de dihydrogène.**

1. Notion de ligand

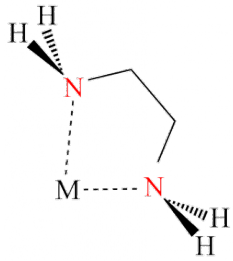
On appelle ligand toute entité chimique susceptible de se coordonner à un métal de transition : il peut s'agir d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. Seuls les autres métaux de transition ne peuvent pas être considérés comme des ligands ; on préférera parler de dimère de métal de transition.

1.1. Site de coordination

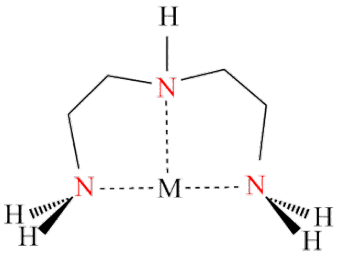
Dans le cas de ligands tels que les phosphines, les amines ou le monoxyde de carbone, le ligand se lie au métal par l'intermédiaire d'un seul atome. Celui-ci est appelé le « **site de coordination** » du ligand.



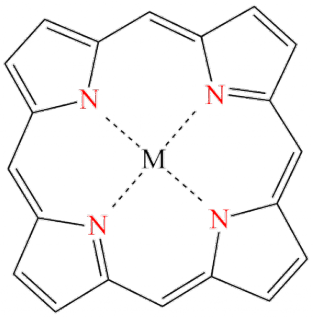
Il peut y avoir plusieurs sites de coordination sur un même ligand. Par exemple l'éthylène diamine $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ peut se lier à un métal par les deux atomes d'azote. On parle dans ce cas de ligand « **bidente** » pour signifier qu'il possède deux sites de coordination distincts. Il existe de même des ligands tridentes, tétradentes etc.



bidente

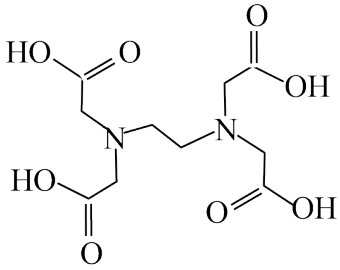


tridente



tétradente

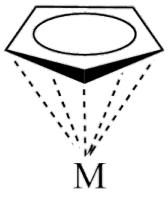
Un exemple très courant est l'EDTA (éthylènediaminetétraacétique) qui est un ligand hexadente sous sa forme tétraanionique :



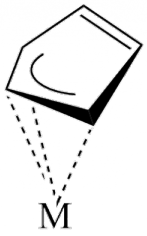
1.2. Hapticité

L'éthylène, ainsi que de nombreuses molécules insaturées, peut se coordonner à un métal de transition. C'est alors la liaison p de l'éthylène (ou éthène) qui interagit avec le métal ; le site de coordination implique ainsi plusieurs atomes. On utilise alors la notion d'« hapticité » (notée η) du ligand qui indique le nombre d'atomes dans la sphère de coordination du métal. Ainsi, l'éthylène est un ligand η^2 ; dans le chrome-dibenzène, le ligand benzène est η^6 etc.

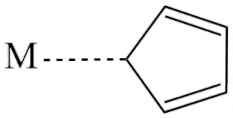
Certains ligands présentent une hapticité variable : par exemple, le ligand cyclopentadiényle peut être un ligand η^5 (tous les atomes de carbone sont dans la sphère de coordination,) ou η^3 ou même η^1.



η^5-C_5H_5



η^3-C_5H_5



η^1-C_5H_5

2. La classification des ligands

2.1. Les deux grandes familles

On distingue principalement deux familles de ligands : les ligands L qui apportent une paire d'électrons au métal et les ligands X qui n'en apportent qu'un. L'établissement de la structure de Lewis du ligand permet le classement des ligands dans l'une ou l'autre famille.

- *Les ligands L* : toutes les bases de Lewis de la chimie sont des ligands L. On trouve par exemple les amines, les phosphines, l'eau, le monoxyde de carbone etc. Dans le cas de complexes éthyléniques, ce sont les deux électrons de la liaison p de l'éthylène qui assurent la liaison métal-ligand bien qu'on ait affaire à une paire liée et non libre comme dans le cas des bases de Lewis. Il est même possible, dans certains cas, que les deux électrons de la liaison proviennent d'une paire de liaison s : c'est le cas des liaisons Si-Cl, Si-H, et même de H_2.
- *Les ligands X* : ce sont tous les radicaux de la chimie : H, CH_3 et tous les radicaux alkyles, OH, Cl etc.

2.2. Site de coordination L_aX_b

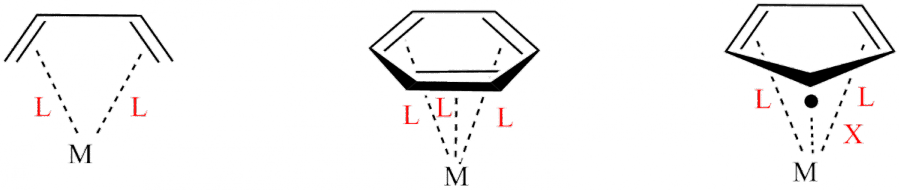
Dans de nombreux cas, un même site de coordination peut engager plus d'un (X) ou de deux (L) électrons dans son interaction avec le métal. Un premier exemple est celui de la molécule d'eau, H_2O dont la structure de Lewis indique qu'elle porte deux paires libres sur l'atome d'oxygène. Formellement, c'est un ligand L_2. Cependant, les quatre électrons qui constituent les deux paires libres ne sont pas toujours utilisés simultanément pour former une double liaison métal-OH_2[1]. En revanche, une paire d'électrons (L) est nécessaire et suffisante pour assurer la liaison avec le métal. C'est le type de cette interaction principale qui est retenu dans la nomenclature du ligand. C'est la seule qui est toujours présente ; les autres interactions possibles, secondaires, peuvent ou non se manifester et seront à considérer au cas par cas.

D'une façon générale, un site L_n sera donc considéré comme un site L. De même, si un site possède à la fois un électron célibataire et des paires libres (L_nX), seul l'électron célibataire, responsable de l'interaction principale, sera retenu et on parlera de ligand X. C'est par exemple le cas du ligand amino NR_2 qui est un ligand X bien que l'atome d'azote présente à la fois une paire libre et un site radicalaire. En revanche, un site possédant n électrons non appariés sera considéré comme un ligand X_n, car les n électrons sont toujours simultanément engagés dans l'interaction principale. Ainsi, l'atome d'oxygène est un ligand X_2 (ligand oxo comme par exemple dans MnO_4^- ou Cl_3VO) et l'atome d'azote un ligand X_3 (ligand nitrure comme dans $[Cl_5OsN]^{2-}$ ou $[(NH_3)_5OsN]^{3+}$). L'ensemble de ces règles est résumé ci-dessous :

$L_n = L$ $L_nX = X$ $X_n = X_n$ $L_pX_n = X_n$

2.3. Les ligands insaturés

Dans de nombreux cas, le ligand se coordonne au métal par plusieurs atomes : prenons l'exemple du (η^4-butadiène) dont l'interaction avec le métal met en jeu quatre atomes de carbone. Chaque liaison éthylénique interagit avec le métal et le butadiène se comporte ainsi comme un ligand L_2. De même le benzène est un ligand L_3 etc. Le ligand cyclopentadiényle $(CH)_5$ est facilement identifié à l'aide de sa structure de Lewis : il s'agit d'un ligand L_2X qui apporte cinq électrons au métal.



3. Les décomptes d'électrons

3.1. Le nombre total d'électrons

Compte tenu des règles énoncées ci-dessus, chaque ligand pourra être écrit sous la forme L_aX_b. Le complexe pourra ainsi s'écrire $(ML_lX_x)^q$ où q est la charge du complexe considéré. Si le métal de transition possède m électrons de valence, le nombre total d'électrons N_t dans la sphère de coordination du métal (appelé nombre total d'électrons par la suite) se calcule facilement : chaque ligand L apporte deux électrons et chaque ligand X un seul. On a ainsi :

$N_t = m + 2l + x - q$

Plusieurs exemples de ce décompte seront donnés plus loin.

3.2. Le nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (NO) du métal est obtenu de la façon suivante : on brise les liaisons métal-ligand en attribuant à chaque ligand la paire d'électrons de liaison quelle que soit la nature L ou X de celui-ci. Chaque ligand L reste neutre alors qu'un ligand X devient anionique X^-. Cette répartition n'est pas totalement arbitraire car, dans leur immense majorité, les ligands sont plus électronégatifs que le métal. Le nombre d'oxydation est la charge qui reste sur le métal à l'issue de cette fragmentation ; elle est égale à (x + q) afin de respecter la conservation des charges :

$(ML_lX_x)^q \rightarrow 1L + x(X^-) + M^{(x+q)}$

Remarque :

Dans de nombreux cours, la différence entre ligands L et X n'est pas utilisée et chaque ligand est supposé posséder deux électrons. Ainsi, une liaison M-Cl est considérée comme une liaison ionique M^+ Cl^- ; le chlore est alors considéré comme un ligand chlorure L qui a oxydé le métal. Ce décompte dit « ionique », est parfaitement équivalent au décompte présenté.

3.3. La configuration d^n

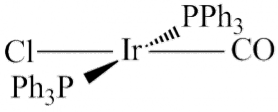
Une fois les deux électrons de la liaison métal-ligand attribués au ligand, les n électrons restant sur le métal sont placés dans les orbitales d du métal. Cette répartition, *a priori* arbitraire, sera justifiée dans le cas d'un complexe octaédrique (voir le deuxième article du dossier, paragraphe 4.2).

$n = m - x - q$

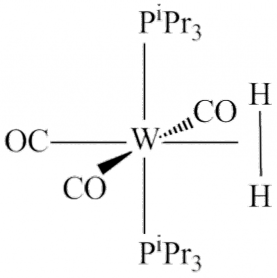
On définit ainsi la configuration d^n du métal dans le complexe.

3.4. Exemples

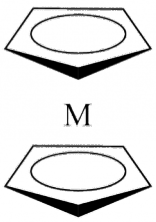
Dans le tableau 1 sont présentés quelques exemples de décomptes électroniques. La première colonne donne la formule du complexe : on y trouve, entre autres, le catalyseur d'hydrogénation de Vaska ($Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$) ; deux métallocènes ($M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ avec M = Fe, Ni) le complexe de Kubas, $W(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$, qui a été le premier complexe de l'hydrogène moléculaire caractérisé. On notera dans ce dernier cas que c'est la molécule de dihydrogène (H_2) qui est liée au métal et non deux atomes d'hydrogène $(H)_2$ comme dans le complexe $Fe(H)_2(CO)_4$.



Complexe de Vaska



Complexe de Kubas



Métallocène

Dans la deuxième colonne on trouve la configuration électronique de valence de l'atome de métal et dans la troisième l'identification du complexe en nomenclature LX ; les autres colonnes sont relatives aux grandeurs présentées plus haut.

Exemples de décomptes électroniques

Complexe			m	2l	x	q	N_t	NO	d^n
$Fe(CO)_5$	$4s^2 3d^6$	FeL_5	8	10	0	0	18	Fe(0)	d^8
$Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$	$6s^2 5d^7$	IrL_3X	9	6	1	0	16	Ir(I)	d^8
$Cr(C_6H_6)_2$	$4s^1 3d^5$	CrL_6	6	12	0	0	18	Cr(0)	d^6
$Fe(H)_2(CO)_4$	$4s^2 3d^6$	FeL_4X_2	8	8	2	0	18	Fe(II)	d^6
$Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$	$4s^2 3d^6$	FeL_4X_2	8	8	2	0	18	Fe(II)	d^6
$Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$	$4s^2 3d^8$	NiL_4X_2	10	8	2	0	20	Ni(II)	d^8
$Ti(PR_3)_2Cl_3(CH_3)$	$4s^2 3d^2$	TiL_2X_4	4	4	4	0	12	Ti(IV)	d^0
$W(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$	$6s^2 3d^4$	WL_6	6	12	0	0	18	W(0)	d^6
$Ni(H_2O)_6^{2+}$	$4s^2 3d^8$	NiL_6^{2+}	10	12	0	2	20	Ni(II)	d^8
CrO_4^{2-}	$4s^1 3d^5$	CrX_8^{2-}	6	0	8	-2	16	Cr(VI)	d^0

m est le nombre d'électrons de valence du métal, l et x désignent le nombre de sites L ou X, q la charge du complexe, N_t son nombre total d'électrons, NO le nombre d'oxydation du métal et n le nombre d'électrons dans les orbitales d.

On remarquera sur ces exemples que la plupart des complexes possèdent au plus 18 électrons, résultat très général qui est connu sous le nom de la « **règle des 18 électrons** ».

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

François Volatron

Chercheur CNRS en chimie théorique

Patrick Chaquin

Chercheur émérite en chimie théorique

RELECTURE SCIENTIFIQUE

Jean-Baptiste Rota

Professeur agrégé de chimie en classes préparatoires

Rémi Le Roux

Professeur agrégé de chimie en classes préparatoires PC/PC* au lycée Sainte-Geneviève de Versailles. Ancien élève de l'École normale supérieure de Paris. Docteur en chimie moléculaire.

RELECTURE SCIENTIFIQUE ET MISE EN LIGNE

Claire Vilain

Responsable éditoriale de CultureSciences-Chimie

PARTENAIRE(S)

Cet article, ainsi que les autres du dossier, a été co-publié dans le Bup, revue de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC).

Le Bup

NOTES

1 Une analyse plus détaillée des sites de coordination L2 sera présentée plus loin dans le cas du ligand H2O.