

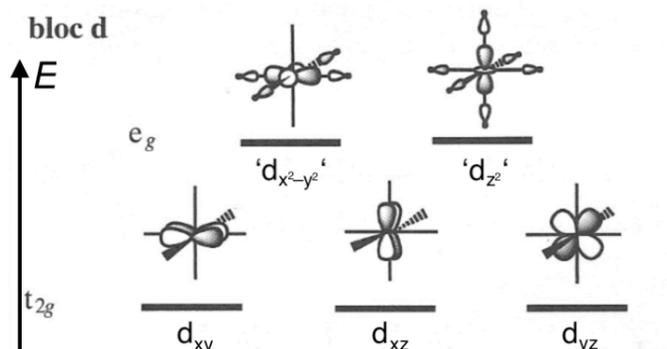
Corrigé du DM n°12 de Chimie : Chimie de coordination

EXERCICE : GEOMETRIE DES COMPLEXES ML_5

1/ La géométrie prévue par la théorie VSEPR est celle qui génère le moins de répulsions entre doublets liants métal-ligand : la **géométrie bipyramidale à base triangulaire**.

2/ Construction du bloc d de la géométrie PBC

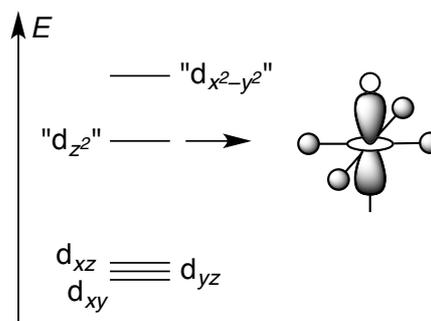
2.a/ Bloc d de ML_6 octaédrique



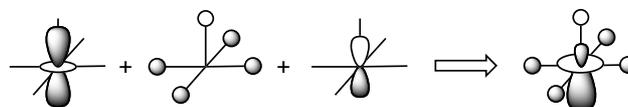
2.b/ L'orbitale σ -donneuse du ligand selon l'axe ($-z$) n'intervient que dans l'OM antiliante « d_{z^2} » du bloc d : **les OM « $d_{x^2-y^2}$ », d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ne sont pas impactés** par le retrait de ce ligand.

Pour la « d_{z^2} », on retire une interaction antiliante, donc **son énergie diminue**.

2.c/



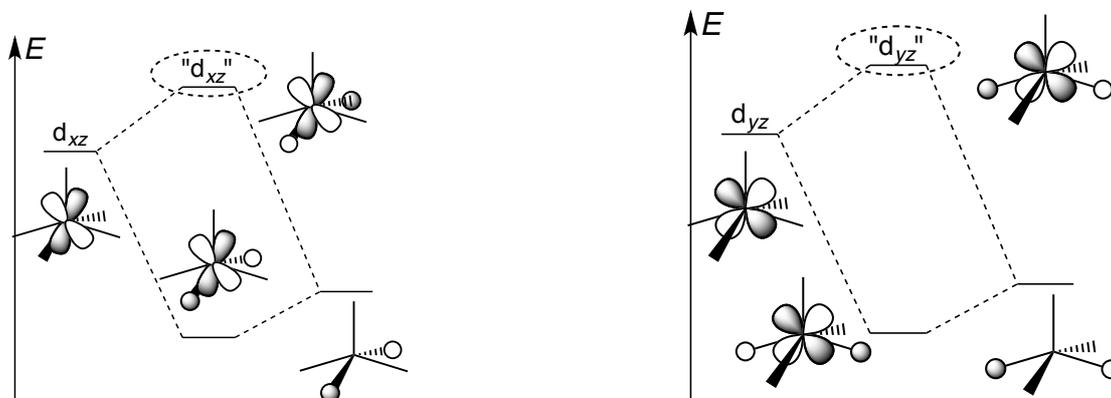
NB : En réalité, le plan (Mxy) n'est plus plan de symétrie du complexe. L'OA p_z , qui était antisymétrique par rapport à ce plan, contrairement à la d_{z^2} , peut désormais interagir avec cette dernière et l'OM de fragment L_5 . Une étude plus complète montre que l'OM du bloc d correspondante inclut une contribution de l'OA p_z qui la rend un peu moins antiliante :



3/ Déformation de la géométrie PBC

3.a/ Les ligands L_1, L_2, L_3 et L_4 restent, lors de leur déplacement, dans l'un des deux plans nodaux (Mxz) et (Myz) de l'OA d_{xy} ; il n'y aura pas d'interaction entre cette OA et les OM du fragments des ligands, **l'OA d_{xy} restera donc non liante**.

3.b/ On a désormais des interactions possibles des OM du fragment des ligands avec les OA d_{xz} et d_{yz} :



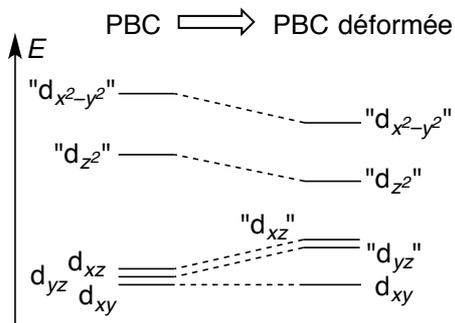
Les nouvelles OM « d_{xz} » et « d_{yz} » du bloc d sont donc légèrement antiliantes, d'où leur déstabilisation.

3.c/ Les ligands L_1, L_2, L_3 et L_4 sortent du plan et les interactions entre les orbitales de fragments adaptées d'une part, et les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ d'autre part, se réduisent. Le caractère antiliant de ces OM du

bloc d sera donc moindre, et leur **énergie sera plus basse** :



3.d/



4/ - $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$:

Il s'agit d'un complexe de Cr(0), donc de configuration d^6 , soit $(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2$ puisqu'il est diamagnétique. Les niveaux d'énergie de ces trois OM du bloc d seront globalement plus faibles dans la géométrie PBC pure que dans une géométrie déformée. Cela explique que **l'angle entre ligand axial et ligands équatoriaux soit très voisin de 90° , géométrie la plus stabilisante.**

- $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$:

Il s'agit d'un complexe de Mn(-I), donc de configuration d^8 , soit $(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2$ puisqu'il est diamagnétique. Les niveaux d'énergie des trois premières OM du bloc d seront plus faibles dans la géométrie PBC pure, mais l'énergie de l'OM " d_{z^2} " est plus basse dans une géométrie déformée. Il s'établit donc un compromis énergétique entre géométrie PBC pure et déformée. Cela explique que **l'angle entre ligand axial et ligands équatoriaux soit notablement plus grand que 90° .**