

1 Structures électroniques de complexes octaédriques de cobalt

1.1 Concepts et objectifs

La structure électronique des complexes des métaux de transition est l'objet d'étude de ce TP qui est intégré dans l'UE de mise en situation. Pour un complexe octaédrique, les orbitales de type d du métal sont séparées en orbitales de symétrie t_{2g} et e_g . La différence en énergie entre ces orbitales, indiquée par Δ_o dans le cadre de la théorie du champ cristallin, est influencée par plusieurs facteurs, comme, par exemple, la nature des ligands.

Objectifs. En utilisant les calculs de chimie quantique et en faisant le lien entre les orbitales moléculaires et la théorie du champ cristallin, nous voulons :

- explorer la structure électronique de complexes octaédriques de cobalt et l'effet de la nature des ligands sur ces espèces.
- réfléchir sur ce fait expérimental : dans une solution aqueuse, les complexes de Co(III) – c'est-à-dire $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – se réduisent facilement pour donner des complexes de Co(II) – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Toutefois, avec certains ligands, les complexes de Co(III) sont stables, mêmes en présence de molécules d'eau.

1.2 Détails techniques

- Tous les calculs de ce TP seront effectués au niveau B3LYP/3-21G. Les différences d'énergies à évaluer seront exprimées en eV (facteur de conversion $1a.u. = 27.2114eV$, indiquer 2 chiffres significatifs dans vos résultats).
- Les structures initiales (non optimisées) des complexes vous sont fournies pour vous permettre de lancer les calculs rapidement.
- Le tableau à la fin du TP résume les calculs à faire et le nombre totale des électrons pour chaque complexe (N_{el}), pour repérer facilement les orbitales occupées et virtuelles.
- Dans ce TP nous ne ferons pas les calculs de fréquence pour éviter des calculs trop longs.

1.3 État fondamental des complexes de Co(III)

Le complexe $\text{trans-}[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]^+$, que vous analysez aussi dans le cadre du TP de chimie inorganique, est traité en tant que système modèle pour identifier une configuration électronique type des complexes octaédriques de Co(III) : l'objectif est d'en établir la multiplicité de spin. Ensuite, vous évaluerez comment les ligands peuvent affecter la structure

électronique des complexes. Pour cela, vous regarderez deux complexes comparables, qui portent la même charge, mais des ligands différents : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$.

Note : Une symétrie 'approchée' de la première sphère de coordination d'un complexe apporte une bonne description de sa structure électronique (et de ses propriétés spectroscopiques). Par exemple, dans le TP de chimie inorganique, vous traitez le système $\text{trans-}[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]^+$ en symétrie D_{4h} . Toutefois, dans le système réel, la symétrie est parfois plus basse.

1.3.1 Procédure

1. À partir des coordonnées fournies, optimiser le complexe $\text{trans-}[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]^+$ en bas spin.

Note : Les consignes suivantes seront utiles pour tous les calculs que vous devez effectuer.

- Pour exploiter les coordonnées qui vous sont fournies et pouvoir ainsi optimiser la structure au niveau requis, dans l'onglet "Submit(Guided)" de ChemCompute, cliquer sur "Open", positionné sous "Paste in atomic coordinates:". Une fois les coordonnées collées, cliquer sur "Read coordinates". Vous pouvez ensuite continuer à établir l'input.
 - Dans "3D Panel", cliquer sur "Use Symmetry" pour vous assurer d'effectuer les calculs en symétrie (C_{2h} en ce cas).
 - Dans "Set Parameters for Quantum Mechanical Calculation", vérifier le niveau de calcul, la charge des complexes et leur multiplicité de spin.
 - Dans "Computer Cluster", activer l'option "expanse" or "bridges2" et choisir 8 "Processor Cores" : ainsi vous vous assurez de faire les calculs sur plusieurs processeurs pour réduire les temps d'exécution.
 - Activer la case "Advanced Options for GAMESS" et cocher l'option "SCF Damping" : cette commande introduit un mot clef dans l'input qui permet de mieux converger les calculs.
2. Une fois le calcul terminé, en utilisant l'option "Do more calculations", optimiser la structure du complexe $\text{trans-}[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]^+$ en triplet.
 3. À partir des coordonnées fournies, optimiser la structure du complexe $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$ en symétrie O_h (bas spin). Visualiser les orbitales et noter l'écart HOMO-LUMO.
 4. À partir des coordonnées fournies, optimiser la structure du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en symétrie T_h (bas spin). Visualiser les orbitales et noter l'écart HOMO-LUMO.

Exemple d'une trame de rapport.

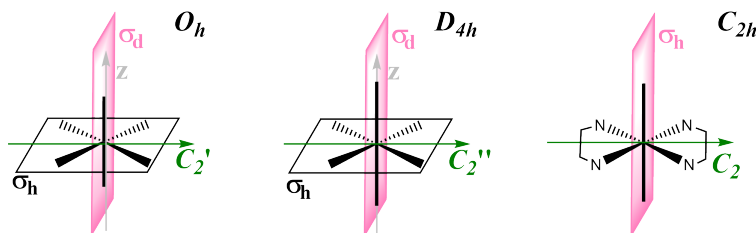


Figure 1: Visualisation de certains éléments de symétrie et leur appellations dans les trois groupes O_h , D_{4h} et C_{2h} . L'opération inversion (i) est conservée dans les trois groupes.

- Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, quel état fondamental est préconisé pour les complexes octaédriques de Co(III) ? À l'aide d'un schéma et en utilisant les orbitales obtenues par le calcul, représenter le diagramme d'orbitales moléculaires simplifié pour un des complexes octaédriques et le discuter en lien avec la théorie du champ cristallin. Ici, vous pouvez exploiter les orbitales issues du calcul du complexe $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$, qui est parfaitement octaédrique.
- Pour le cas spécifique du $\text{trans}-[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]$:

- en vous aidant des orbitales calculées, construire un diagramme qui montre l'évolution des orbitales et de leurs appellations (labels de symétrie) à partir d'un complexe octaédrique, en passant par un complexe D_{4h} , jusqu'à la symétrie C_{2h} . Pour ce faire, vous avez déjà repéré les orbitales de type d dans l'octaèdre parfait ($[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$). Nous vous fournissons aussi un calcul de ce complexe dans le sous groupe D_{4h} (Job 643569) qui vous permet d'identifier les labels de symétrie des orbitales de type d en D_{4h} . Ensuite vous devez repérer les orbitales de type d dans le calcul du complexe $\text{trans}-[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]$. Par "chance", l'opération inversion est conservée dans tous les groupes que nous avons à utiliser. Et les orbitales de type d sont inchangées par cette opération (elles sont "gerade").

Note : vous pouvez faire ce travail aussi à partir de la Table des caractères des groupes ponctuels de symétrie. Toutefois, pour se retrouver, il faut se rappeler que les repères changent en fonction du groupe de symétrie. Dans la figure 1 nous vous proposons une aide pour identifier certains éléments de symétrie et leur appellations dans les trois groupes O_h , D_{4h} et C_{2h} .

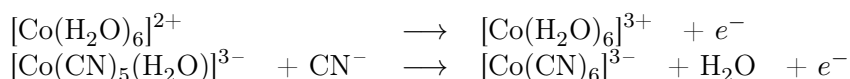
- Indiquer de manière lisible les différences remarquables sur les structures des complexes bas spin et haut spin.¹ Sont-elles cohérentes avec le changement de l'état électronique ? Indiquer aussi les différences en énergie, et donnez la multiplicité de spin de l'état fondamental.

¹Une variation de 10 nm est tout à fait notable.

- Dans un tableau, présenter les écarts HOMO-LUMO des complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$. Discuter les résultats sur la base de la série spectroscopique et de la théorie des orbitales moléculaires.

1.4 État fondamental du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et comportement en solution

Pour répondre à la question posée dans les objectifs de ce travail, calculer l'énergie de ces demi réactions :



1.4.1 Procédure

1. Établir l'état d'oxydation des complexes de cobalt dans les deux demi réactions, pour vous rendre compte qu'elles sont écrites dans le sens de l'oxydation.
2. À partir des coordonnées fournies, optimiser la structure du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Pour ce faire, il faut réfléchir à son état fondamental. Optimiser la géométrie dans l'état quartet.
3. Une fois le calcul terminé, en utilisant l'option "Do more calculations", optimiser la structure du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en doublet.
4. À partir des coordonnées fournies, optimiser la structure du complexe $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, avec la multiplicité de spin qui convient.
5. Optimiser l'anion CN^- et H_2O .
6. L'optimisation de la structure de $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ est fournie (Job 621903). Quelle est sa multiplicité de spin ?
7. Calculer les énergies des deux demi réactions (il faut choisir le bon état fondamental pour le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$!).

Exemple d'une trame de rapport.

- Quel est l'état fondamental de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, pourquoi ? Comparer les complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en terme de géométries (distances Co-O et symétrie) et structures électroniques.
- Comparer les états fondamentaux des complexes $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ et $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- Comparer les énergies des deux demi réactions et interpréter les résultats. Quel degré d'oxydation est-il le plus stable ?

1.5 À retenir

Concepts :

- Théorie du champ cristallin
- Théorie des orbitales moléculaires

Techniques :

- optimisation

Voici la liste des calculs à effectuer :

Système	2S+1	N _{el}	Commentaire
trans-[Co(Cl) ₂ (en) ₂] ⁺	1	128	Géometrie initiale fournie (C _{2h})
trans-[Co(Cl) ₂ (en) ₂] ⁺	3	128	
[Co(CO) ₆] ³⁺	1	108	Géometrie initiale fournie (O _h)
[Co(CO) ₆] ³⁺	1	108	FAIT (D _{4h}) : job 643569
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	1	84	Géometrie initiale fournie (T _h)
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	4	85	Géometrie initiale fournie (D _{2h})
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	2	85	
[Co(CN) ₆] ³⁻	1	108	Géometrie initiale fournie (O _h)
[Co(CN) ₅ (H ₂ O)] ³⁻	4	105	FAIT : job 621903
H ₂ O	1		
CN ⁻	1		

Ref. : Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity, J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, 1993 by HarperCollins College Publishers.