

Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Département de Chimie



***Chimie de Coordination : Concepts
Fondamentaux***

Réalisé par Mme KICHOU NOURA

Année : 2024

Préface : *La chimie de coordination occupe une place centrale et fascinante dans le vaste domaine de la chimie inorganique. Depuis ses débuts, elle a captivé les esprits par la diversité et la complexité des structures qu'elle engendre, ainsi que par les applications étendues qu'elle offre dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques.*

Ce support de cours est conçu pour offrir une introduction approfondie et accessible à ce domaine passionnant. Nous avons rassemblé ici les concepts fondamentaux ainsi que les développements les plus récents dans la chimie des complexes métalliques. Nous explorons les principes de base de la liaison métal-ligand, les théories de la structure des complexes dans le premier chapitre.

La couleur a été une des premières préoccupations pour la chimie de coordination : le bleu de prusse – un pigment utilisé en peinture – a été synthétisé par accident au début du XVIII^e siècle. La vaste gamme de couleur disponible provient de la richesse des interactions possibles entre métal et ligand (géométrie, métal, ligand). Les écarts d'énergie sont contrôlés entre les différents niveaux électroniques et forment une vraie carte d'identité que les différentes techniques spectroscopiques vont sonder. Le deuxième chapitre fournira une analyse approfondie de la spectroscopie des complexes.

La chimie de coordination et la chimie organométallique sont étroitement liées, partageant des principes fondamentaux et ayant de nombreuses interactions. Le dernier chapitre développe les Complexes Organométalliques des éléments du bloc d.

Dans ce document pédagogique, la puissance de la chimie de coordination sera illustrée et structurée selon le programme destiné aux Master I, enseigné à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou « U.M.M.T.O » Option : Chimie physique.

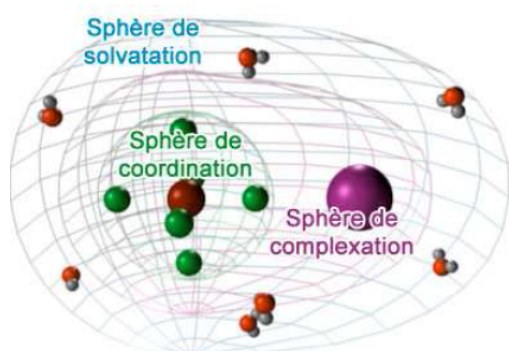
Sommaire

Chapitre I. Généralités et Théories	
1. Rappels	1
1.1. Nomenclatures et formules	1
1.2. Isomérisation	3
1.3. Propriétés magnétiques	8
2. La nature des liaisons dans les complexes de Coordination (Théories)	9
2.1. Théorie de la liaison de valence (Pauling)	9
2.2. Modèle du champ cristallin	11
2.3. Théorie des Orbitales Moléculaires	22
2.3.1. Orbitales et symétrie	22
2.3.2. Classement des ligands	23
2.3.3. Diagrammes dans un champ octaédrique (Oh)	25
Chapitre II : Spectroscopie des Complexes	
1. Termes de Russell – Saunders	30
2. Application du couplage aux spectres électroniques	36
3. Diagramme d'Orgel	37
4. Diagramme de Tanabé – Sugano	41
5. Propriétés optiques des composés de coordination	42
6. Interprétation quantitative des spectres	42
Chapitre III. Notions sur les Complexes Organométalliques des éléments du bloc d	
1. Introduction	52
2. Décompte des électrons dans un complexe et Règle de 18 électrons	53
3. La liaison métal-ligand	60
4. Principales familles de Complexes Organométalliques	61
4.1. Les métaux carbonyle	61
4.2. Phosphanes (PR ₃)	63
4.3. Les complexes hydrures	64
4.4. Les liaisons métal-carbone	66
4.4.1. Métal-Alkyl	66
4.4.2. Les métaux-carbènes	68
4.4.3. Complexes avec les oléfines	69
4.4.4. Complexes métal-alcyne	70
Bibliographie	
Annexe	

Chapitre I. Généralités et Théories

I. Rappels :

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands).



Les sphères sont les différentes couches de molécules entourant le cation central. Ainsi dans un complexe $[M(L)]_n(N)_n \cdot S$, on a du plus proche au moins proche du cation :

- _ la sphère de coordination, formée par les **ligands**, directement liés au cation
- _ la sphère de complexation, contenant les **ions complémentaires** du complexe, attirés par la force électrostatique
- _ la sphère de solvatation, contenant des **molécules de solvant**, elle stabilise et isole le complexe

Une réaction de complexation est une réaction acido basique entre un acide de Lewis qui est le métal qui dispose de cases vacantes et d'une base de Lewis qui est le ligand et qui dispose de doublet libre et c'est cette définition qui est la base de la théorie des liens de valence la TLV



I.1. Nomenclatures et formules

Les règles ci-dessous sont éditées par l'IUPAC (International Union Of Pure and Applied Chemistry) :

1/Atome central

Formules : l'atome central est indiqué en premier, puis dans l'ordre, les ligands négatifs, neutres et positifs : la formule est placée entre des crochets.

Noms : l'atome central est nommé en dernier, les ligands apparaissent dans l'ordre alphabétique quel que soit leur charge.

2/ le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer le caractère formel : Fe(II) ou Fe(III).

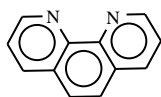
3/Lorsque le complexe est anionique le nom de l'atome central est suivi du suffix -ate-

4/Nom des ligands : Anions : ils se terminent par le suffixe « O »

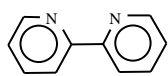
5/ Le nombre de ligands est indiqué par les préfixes : di-tri- tétra-penta,..... Si le ligand à un nom composé on utilise bis-tris-tetrakis- pentakis- hexakis.....

Nous donnons des exemples de ligands courants et la nomenclature de quelques complexes :

H ₂ O	aqua	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺	ion tétraaquacuire(II)
NH ₃	ammine	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	ion hexaamminenickel(II)
Cl ⁻	chloro	[FeCl ₄] ⁻	ion tétrachloroferrate(III)
Br ⁻	bromo	[AlBr ₄] ⁻	ion tétrabromoaluminate(III)
OH ⁻	hydroxo	[Al(OH) ₄] ⁻	ion tétrahydroxoaluminate(III)
O ²⁻	oxo	[ReCl ₃ O ₃] ²⁻	ion trichlorotrioxorhénate(VII)
O ₂ ²⁻	peroxo	[Cr(O ₂) ₃] ⁻	anion triperoxochromate(V)
S ²⁻	thio	[AsS ₄] ³⁻	anion tétrathioarsénate(V)
<u>N</u> O ₂ ⁻	nitro	[Co(NH ₃) ₅ NO ₂] ²⁺	ion pentaamminenitrocobalt(III)
<u>N</u> O ₂ ⁻	nitrito	[Co(NH ₃) ₅ ONO] ²⁺	ion pentaamminenitritocobalt(III)
CN ⁻	cyano	[Ni(CN) ₄] ²⁻	ion tétracyanonickelate(II)
CO	carbonyl	[Ni(CO) ₄]	tétracarbonylnickel(0)
CH ₃ COO ⁻	acétato	[Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂]	tétra-μ-acétatodiaquadicuivre(II)
CO ₃ ²⁻	carbonato	[Co(NH ₃) ₄ CO ₃] ⁺	cation tetraamminecarbonatocobalt(III)
N ₃ ⁻	azoturo	[Ni(en) ₂ N ₃] ⁺	ion bis(éthylènediamine)azoturonicel(II)
NO	nitrosyl	[Fe(CN) ₅ NO] ²⁻	anion pentacyanonitrosylferrate(II)
SO ₄ ²⁻	sulphato	[Cu(en)(H ₂ O) ₂ SO ₄]	diaquaéthylènediaminesulphatocuire(II)
S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	ion bis(thiosulfato)argentate(I)
<u>S</u> CN ⁻	thiocyanato	[Pd(SCN) ₂ (PPh ₃) ₂]	bis(triphénylphosphane)bis(thiocyanato)palladium(II)
NCS ⁻	isothiocyanato	[Ni(NCS) ₂ (py) ₄]	tétrapyridinebis(isothiocyanato)nickel(II)



1,10-phénantroline (phen) [Fe(phen)₃]³⁺ ion tris(phénantroline)fer(III)



2,2'-bipyridine (bipy) [Ni(bipy)₃]²⁺ ion tris(bipyridine)nickel(II)

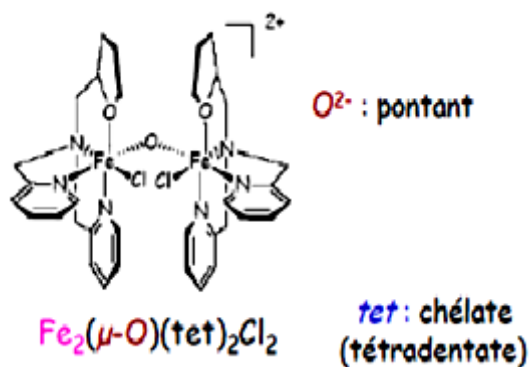
$\text{H}_3\text{C-CO-CH-CO-CH}_3$	$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$	Tris(acétylacétonato)fer(III)
acétylacétonato (acac) ⁻		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (py)	pyridine	$[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$
Peroxydisulphate de tétrapyridineargent(II)		

- Ligands pontants

La plupart des hétéroatomes ligands possèdent plusieurs paires libres et peuvent se lier par une, deux ou trois liaisons à d'autres noyaux métalliques. Ce sont alors des **ligands pontants** et pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe polynucléaire, on définit μ_x , où x indique le nombre de métaux impliqués dans la liaison organométallique (noté simplement μ pour les complexes binucléaires).

Exemples :

- un complexe dimère ou binucléaire



- $[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$: Chlorure de μ -hydroxo-bis(pentaammine)chrome(III)

I.2. Isomérisie

Deux composés ou plus ayant la même formule sont des isomères. On distingue deux types Principaux d'isomères dans les composés de coordination.

1/ Stéréo-isomères :

- a/ Isomérisie géométrique
- b/ Isomérisie optique

2/ Isomérisie structurale :

- a/ Isomérisie de coordination
- b/ Isomérisie d'ionisation
- c/ Isomérisie d'hydratation
- d/ Isomérisie de liaison

I.2.1. Isométrie géométrique

Elle conduit aux formes « cis et trans » et se rencontre dans les complexes octaédriques et complexes plan carré.

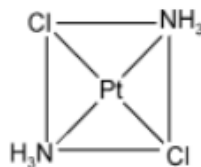
- **Complexes plan carré :**

Exemple : $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: diamminedichloro platine (II)

Exemple : $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: diammine dichloro platine (II)



Cis, orange : anti- cancéreux



Trans, marron : toxique et inactif

Type de composé	Nombre d'isomères
Ma_2b_2	2 (cis- et trans-)
Mabcd	3 (utilise des combinaisons cis- et trans-)

- **Complexes octaédriques :**

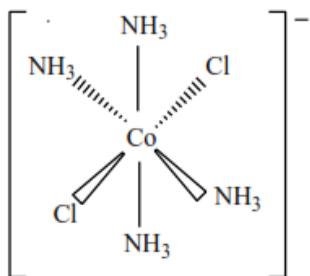
Type de composé	Nombre d'isomères
Ma_4b_2	2 (cis- et trans-)
Ma_3b_3	2 (Fac et mer)
MAA_2b_2	3 (2 cis et 1 trans)

- où a, b, c et représentent des ligands monodentates et AA et un ligand bidentate.

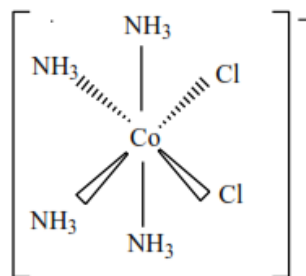
Exemple 1 : tetra ammine dichloro cobalt (III) :

Ma₄b₂

Il existe deux isomères:

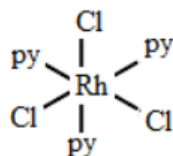


Trans-tetra ammine dichloro cobalt (III)
Trans-[Co(Cl₂)(NH₃)₄]⁺, violet



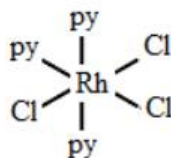
Cis-tetra ammine dichloro cobalt (III)
Cis-[Co(Cl₂)(NH₃)₄]⁺, vert

Exemple 2 : trichlorotripyridine rhodium



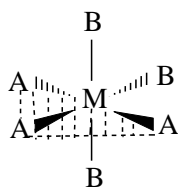
Fac- trichlorotripyridinerhodium (III)
Fac-[RhCl₃(py)₃]

Fac du terme Facial, les 3 groupes se placent sur une face de l'octaèdre.

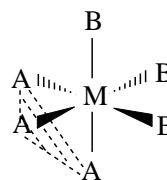


Mer- trichlorotripyridinerhodium (III)
Mer-[RhCl₃(py)₃]

Mer du meridien, les 3 groupes sont placés autour du centre.

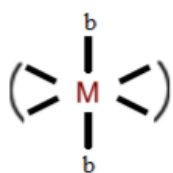


mer

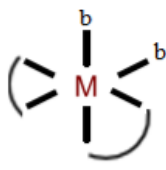


fac

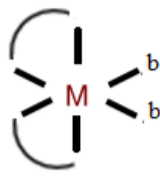
Dans l'exemple MAA_2b_2 : 3 isomères sont observés 2 cis et 1 trans.



Trans



Cis



Cis

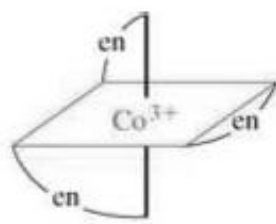
I.2.2. Isomères optiques

Les isomères optiques correspondent à des images dans un miroir non superposables et ils diffèrent par la direction de rotation de polarisation de la lumière. Ces isomères sont considérés comme des énantiomères ou énantiomorphes l'un de l'autre et leurs structures non superposables sont décrites comme étant asymétrique.

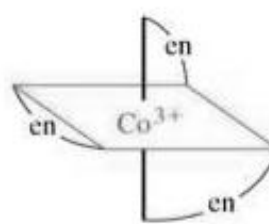
Si un complexe ne possède ni centre de symétrie, ni plan de symétrie, son image dans un miroir est différente, il est optiquement actif.

- Les isomères optiques ont des propriétés chimiques identiques et sont notés **l** (levorotatory) ou **d** (dextrorotatory) selon le cas où ils font tourner le plan de polarisation de la lumière vers la gauche ou la droite. L'IUPAC a introduit cette notation : Δ : Delta: right et Λ : Lambda: left.

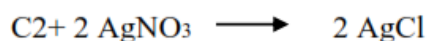
Exemple 1: Cis- $[Co(en)_3]^{3+}$ isomère Cis



Δ delta (right)



Λ lambda (left)



I.2.6. Isomérisation de liaison ou de structure

Ce produit avec les ligands ambidentates, ces ligands sont capables de se lier de plus d'une manière. Les cas les plus connus concernent les ligands $\text{SCN}^-/\text{NCS}^-$ et $\text{NO}_2^-/\text{ONO}^-$.

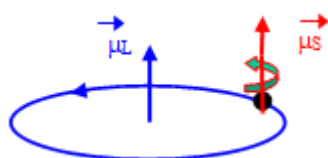
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ Isomère nitrite -O lié

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ Isomère nitro -N lié

L'isomère obtenu dépend du pH de la solution. Il faut noter que les 2 isomères sont en équilibre en solution et que le composé nitro est le plus stable. L'isomère nitrito se convertit lentement à température ambiante en isomère nitro. Il faut accélérer la conversion en chauffant légèrement (100°C).

I.3. Propriétés magnétiques

Les complexes de métaux de transition, avec leurs sous niveaux nd incomplets, possèdent des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.



- Un composé est paramagnétique s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champ magnétique.
- Un composé est diamagnétique si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique.

Le moment magnétique M , qui est un moment induit, est la résultante du moment de spin ($\mu \rightarrow S$) et du moment orbital ($\mu \rightarrow L$).

Pour un élément de transition engagé dans un complexe, le moment orbital $\mu \rightarrow L$ est le plus souvent nul (parce que bloqué) : M ne dépend donc que du moment de spin $\mu \rightarrow S$.

Le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnétons de Bohr (n_{eff}) donné par :

$$n_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{avec } n = \text{nombre d'électrons célibataire}$$

$$\text{ou encore } n_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)} \quad \text{où } S \text{ correspond au spin de l'atome } S = n \times \frac{1}{2}$$

ou μ_B est le magnéton de Bohr ($eh/4\pi me$). Cette expression est valable seulement pour les moments magnétiques venant uniquement du spin.

Magnéton de Bohr : moment magnétique associé à une mole d'électrons :

$$1\mu_B = N \cdot \beta = N(h/e4\pi mc)$$

II. La nature des liaisons dans les complexes de Coordination (Théories)

La chimie de coordination repose sur plusieurs théories qui expliquent la formation, la structure, la stabilité et la réactivité des complexes de coordination. Voici les principales théories utilisées en chimie de coordination :

- Théorie de la liaison de valence (Pauling)
- Modèle du champ Cristallin
- Théorie des Orbitales Moléculaires

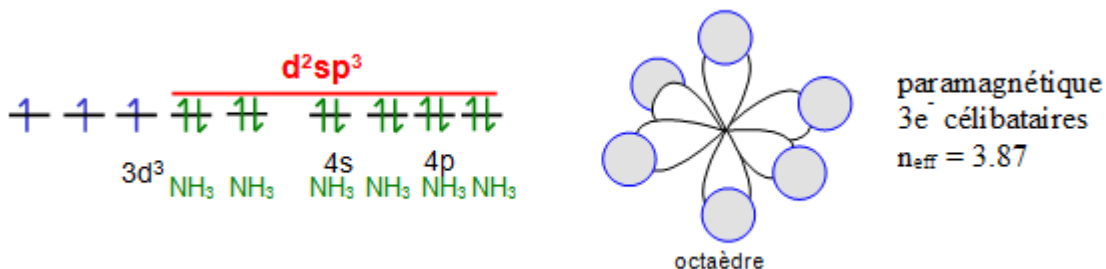
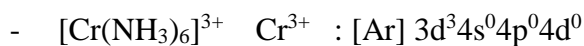
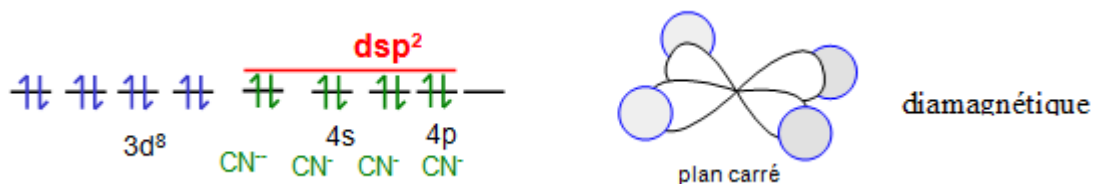
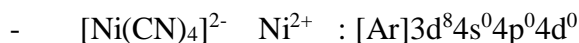
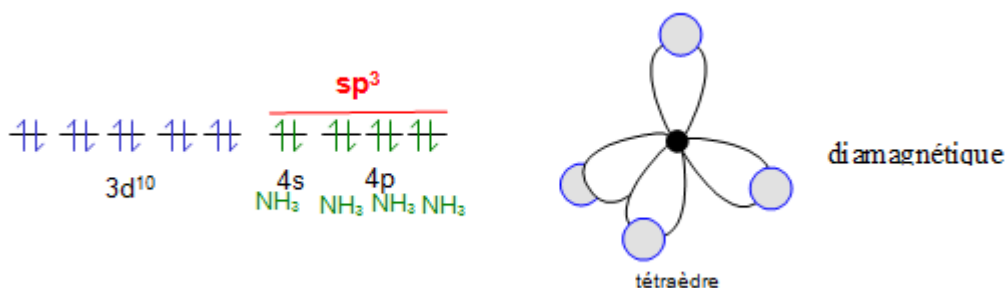
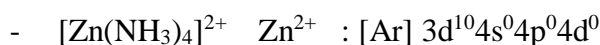
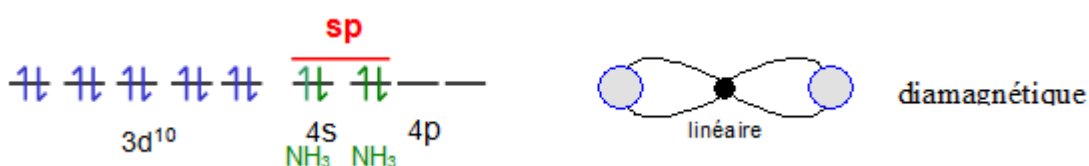
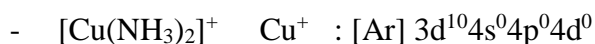
En combinant ces théories, les chimistes peuvent obtenir une compréhension approfondie des propriétés et du comportement des complexes de coordination.

II.1. Théorie de la liaison de valence TLV (Pauling) :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd , $(n+1)s$, $(n+1)p$ et $(n+1)d$ de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes. Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	sp (ou ds)	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺ ou [Ag(NH ₃) ₂] ⁺
4	tétraédrique	sp ³ (ou d ³ s)	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
4	carré plan	dsp ²	[Ni(CN) ₄] ²⁻
6	octaédrique	d ² sp ³ (ou sp ³ d ²)	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺

Exemples :

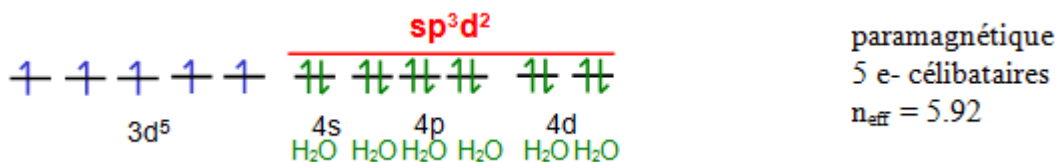


Dans certains cas, on est obligé d'admettre que l'orbitale atomique hybride fait intervenir les orbitales atomiques 4d pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé.

L'ion $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ présente les deux types d'hybridation

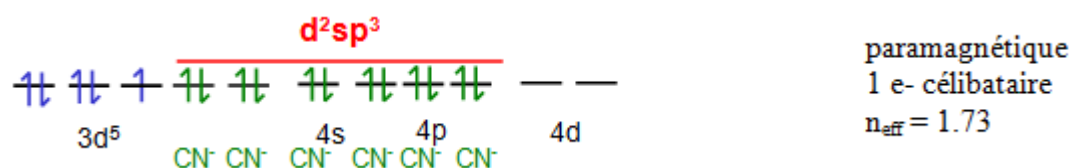
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Utilisation des orbitales 4d complexe à orbitales externes car 4d sont utilisées



- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Utilisation des orbitales 3d 4d complexe à orbitales internes car 3d sont utilisées



Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes.

II.2. Modèle du champ Cristallin CC

Les orbitales atomiques de la sous couche d qui interviennent lors de la formation d'un complexe d'élément de transition sont les suivantes :

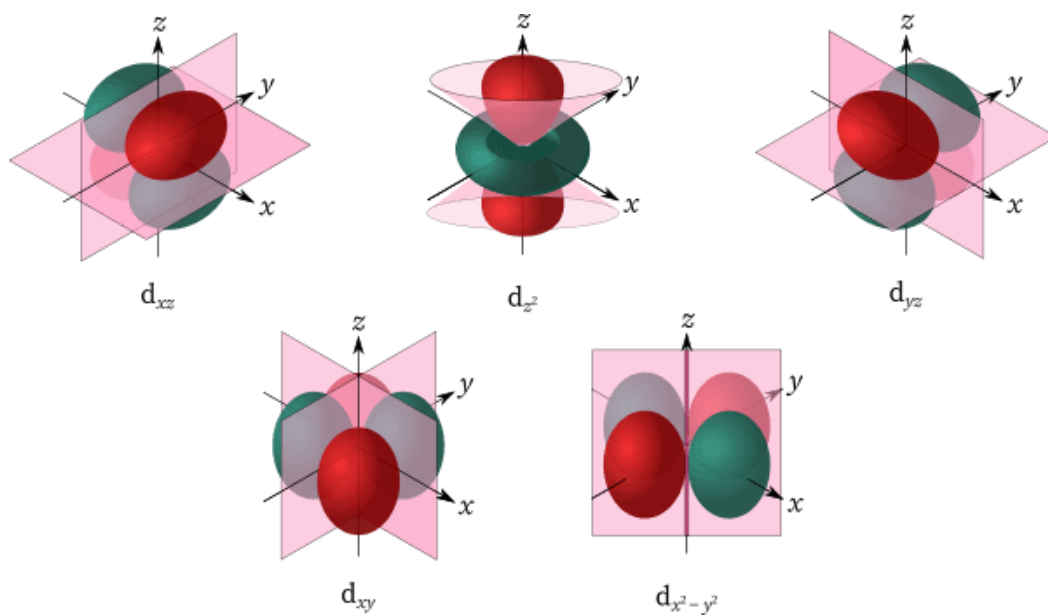


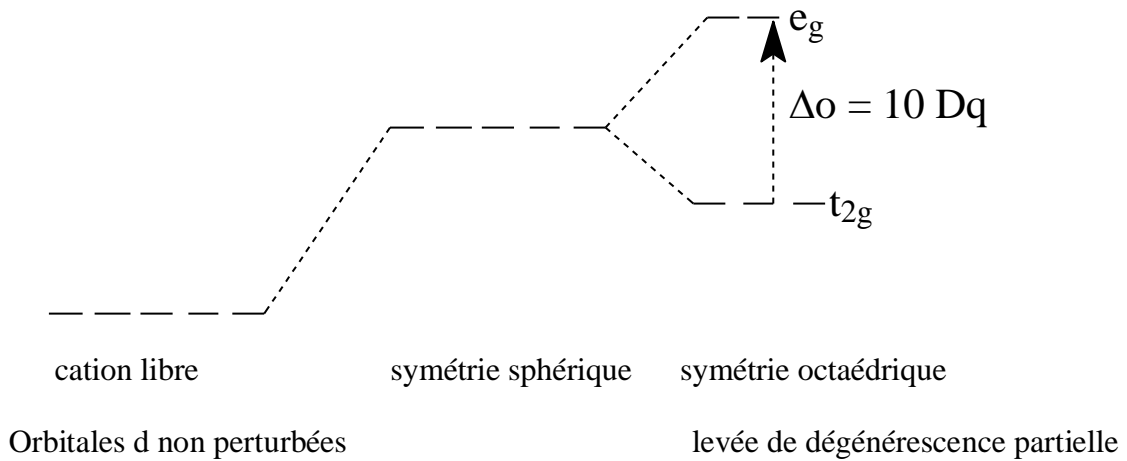
Figure. 1. Les Orbitales atomiques de la sous couche d

Un modèle simple qui permet d'interpréter correctement la formation des liaisons dans les complexes et leurs propriétés est **le modèle du champ électrostatique des ligands**. Ce modèle utilise seulement les interactions de type électrostatique (loi de Coulomb).

Ce modèle suppose que les ligands sont représentés par des charges ponctuelles négatives (par ex. le ligand chloro) ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central (cas du ligand aqua). Ces charges placées autour de l'atome central forment un champ électrostatique dont l'action modifie l'énergie des orbitales atomiques d.

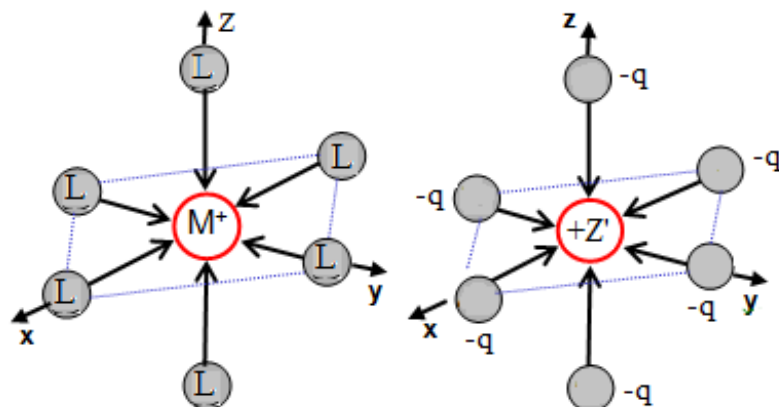
On prend l'atome de métal M et on examine l'action des charges négatives (ligands) sur les orbitales atomiques d dans un **champ octaédrique**.

Dans l'atome, les orbitales d ont une même énergie, on dit qu'elles sont **dégénérées**. Sous l'effet d'un champ électrique les orbitales d sont perturbées et voient leurs énergies changer et éclatent en deux groupes: On parle de levée de dégénérescence.



Les orbitales atomiques d non perturbées présentent une dégénérescence de 5. Si on les place dans un champ sphérique, l'énergie des orbitales d sera plus élevée, mais la dégénérescence ne sera pas diminuée. La situation va changer lorsque les orbitales d seront dans un champ de symétrie **octaédrique**. On observe une **levée partielle de dégénérescence**, trois orbitales d seront stabilisées et les deux autres seront déstabilisées. La stabilisation ou déstabilisation des orbitales atomiques d dépend de leur forme et orientation (qui dépendent du nombre quantique magnétique m_l). Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ont leurs lobes orientés vers les ligands (charges négatives) et comme les orbitales présentent une densité électronique importante (charges négatives), leur niveau énergétique va monter (répulsion). La situation est inverse dans les cas des trois orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , parce que leurs lobes sont orientés vers les directions diagonales (entre les ligands).

L'écart énergétique Δ_o (énergie de dédoublement des orbitales d) sépare les orbitales t_{2g} et e_g . Les orbitales t_{2g} abaissent leur énergie, elles seront plus stables et la stabilisation correspond à $-2\Delta_o/5$ par électron. Par contre, l'énergie des orbitales e_g va monter, la déstabilisation va correspondre à $+3\Delta_o/5$ par électron.



levée de dégénérescence supplémentaire par rapport au cas du champ octaédrique. Pour une élongation de l'octaèdre, l'ordre énergétique des orbitales **d** sera: $d_{xz} = d_{yz}$ (notées e_g), d_{xy} (notée b_{2g}), d_z^2 (notée a_{1g}), $d_{x^2-y^2}$ (notée b_{1g}), donc seulement deux orbitales restent dégénérées. Si les ligands axiaux sont plus proches du centre métallique que les ligands équatoriaux, l'ordre des orbitales sera : d_{xy} (b_{2g}), $d_{xz} = d_{yz}$ (e_g), $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}), d_z^2 (a_{1g}).

Le cas extrême de l'élongation d'un octaèdre est la formation d'une géométrie **carrée** avec 4 ligands placés autour de l'atome central dans le plan équatorial et on considère que les ligands axiaux ont disparu. Dans ce cas l'énergie de l'orbitale d_z^2 diminue très fortement car il n'y a plus d'interaction répulsive avec les ligands manquants, et l'ordre énergétique des orbitales sera alors $d_{xz} = d_{yz}$ (e_g), d_z^2 (a_{1g}), d_{xy} (b_{2g}), $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}). L'écart énergétique important entre les orbitales d_{xy} (b_{2g}) et $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}) explique pourquoi les cations de configuration électronique d^8 forment beaucoup de complexes diamagnétiques avec une géométrie carrée (voir aussi plus loin).

Les valeurs de Δ_o (Dq) sont accessibles par l'expérience alors que les énergies P sont obtenues par le calcul pour l'ion libre.

II.2.1. Remplissage des OA et énergie de stabilisation ESCC

Dans le cadre du modèle du champ cristallin, on peut définir l'Energie de Stabilisation par le Champ Cristallin (ESCC, ou en anglais Ligand Field Stabilisation Energy LFSE) comme la différence d'énergie des électrons **d** entre l'ion en champ électrostatique sphérique et en champ octaédrique. Cela permet de comparer (avec beaucoup de précautions...) des configurations électroniques entre elles, pour des complexes comportant le même nombre de ligands.

Symétrie	configuration	énergie
sphérique	d^n ($n = p+q$)	E
octaédrique	$(t_{2g})^p(e_g)^q$	$E - 2/5 * p * \Delta_o + 3/5 * q * \Delta_o$
tétraédrique	$(e)^p(t_2)^q$	$E - 3/5 * p * \Delta_t + 2/5 * q * \Delta_t$

Pour les configurations d^1-d^3 et d^8-d^{10} il n'y a qu'une manière de placer les électrons donc pas d'ambiguïté. Cependant, pour les configurations d^4 à d^7 , différentes configurations sont possibles.

Le tableau suivant résume les énergies de stabilisation pour un champ octaédrique à champ faible et à champ fort par rapport au champ sphérique. On peut constater que les configurations les mieux stabilisées sont d^3 et d^8 en champ faible et d^6 en champ fort. Par contre, les configurations électroniques d^0 , d^5 et d^{10} ne présentent aucun effet de stabilisation.

L'effet de la stabilisation (ES) dans un **champ tétraédrique** est plus petit, car l'écart énergétique $\Delta_t = 4/9 \cdot \Delta_o$ est plus faible. La stabilisation dans le cas de la configuration d^2 (e^2) est égale à $\Delta E = -6/5 \cdot \Delta_t$, ce qui fait à peu près $-1/2 \cdot \Delta_o$; nous pouvons le comparer avec la valeur approximative de $-3/4 \cdot \Delta_o$ pour le champ octaédrique. On voit, que la stabilisation est plus importante pour le champ octaédrique. Aussi dans le cas du champ tétraédrique les configurations électroniques d^0 , d^5 et d^{10} ne présentent aucun effet de stabilisation.

II.2.2. L'énergie d'appariement P

Lorsque deux électrons occupent la même orbitale, les mêmes charges se repoussent. L'énergie nécessaire pour jumeler deux électrons sur une seule orbitale est appelée énergie d'appariement (P). Les électrons occuperont toujours individuellement chaque orbitale d'un ensemble dégénéré avant l'appariement. L'énergie de P dépend en fait de la force du champ du ligand impliqué dans le complexe, c'est pourquoi on parle de ligand à champ faible et ligand à champ Fort.

Cette force exprimée par cette valeur P, se traduit dans le calcul de l'énergie totale de la configuration électronique (pour une géométrie Oh)

$$E = -4 Dq.x + 6 Dq.y + p.P$$

↑
↑
↑

Nombre d'électrons sur t_{2g} Nombre d'électrons sur e_g Nombre d'électrons appariés

Couplage d'électrons $\Delta_o > P$

bas spin (champ Fort)

Couplage d'électrons $\Delta_o < P$

haut spin (champ faible)

Pour les complexes Td $\Delta_t < P$ donc pas d'appariement d'électrons : complexes à haut spin (spin fort)

Tableau 1. Les énergies de stabilisation pour un champ octaédrique à champ faible et à champ fort par rapport au champ sphérique.

champ faible				champ fort			
d^n	configuration	e^- célibataires	ES	d^n	configuration	e^- célibataires	ES
d^1	t_{2g}^1	1	-4 Dq	d^1	t_{2g}^1	1	-4 Dq
d^2	t_{2g}^2	2	-8 Dq	d^2	t_{2g}^2	2	-8 Dq
d^3	t_{2g}^3	3	-12 Dq	d^3	t_{2g}^3	3	-12 Dq
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	-6 Dq	d^4	t_{2g}^4	2	-16 Dq + P
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0 Dq	d^5	t_{2g}^5	1	-20 Dq + 2 P
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	-4 Dq	d^6	t_{2g}^6	0	-24 Dq + 2 P
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	-8 Dq	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	-18 Dq + P
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12 Dq	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12 Dq
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6 Dq	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6 Dq
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	-0 Dq	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	-0 Dq

II.2.3. Facteurs influençant sur Δ_o :

Quatre facteurs principaux gouvernent la valeur de l'énergie du champ cristallin :

- la nature de l'ion de transition,
- son degré d'oxydation formel,
- la symétrie de l'environnement,
- la nature des ligands.

❖ La nature de l'ion de transition

Le rôle de ce facteur sur la valeur de $10 Dq$ peut être lié à l'accroissement de l'extension des orbitales d lorsque l'on passe de la 1^{ère} série (**3d**) à la 2^{ème} (**4d**) et à la 3^{ème} (**5d**) des éléments de transition.

Cette extension des orbitales d conduit à rapprocher les zones de l'espace pouvant être occupées par l'électron des ligands donc à augmenter la répulsion électrostatique « électron-ligands ».

Il en découle que si on passe d'un élément de la 1^{ère} série à la 3^{ème} série des métaux de transition ($3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$), l'énergie du champ cristallin ($10 Dq$) augmente.

Exemple : Pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($3d^6$), $10 Dq = 20700 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 483 \text{ nm}$) alors que pour $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($4d^6$), $10 Dq = 27000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 370,4 \text{ nm}$).

Les orbitales **4d** sont plus diffuses (volumineuses) que les orbitales **3d**. Par conséquent, l'énergie du champ cristallin du rhodium est plus importante que celle du cobalt.

❖ Le degré d'oxydation $n+$ de l'élément de transition

Accroître le degré d'oxydation formel d'un élément de transition revient à diminuer le nombre d'électrons s et d . Il s'ensuit que, le nombre de protons demeurant constant, l'attraction électrostatique « noyau-électrons » devient plus forte et que la distance moyenne « électron-noyau » est plus courte. La taille de l'ion de transition diminue.

La distance « ion de transition - ligand » diminuant, les forces de répulsion électrostatique augmentent. Par conséquent, l'énergie du champ cristallin augmente. Donc le champ est d'autant plus grand que la charge du métal est plus élevée. Si $n+$ augmente alors $10 Dq$ augmente.

❖ La symétrie de l'environnement des ligands autour de l'ion de transition

La symétrie de l'environnement de ligands joue un rôle important sur la valeur de l'énergie du champ cristallin. Tous les autres facteurs étant identiques, l'énergie du champ cristallin d'un élément de transition en symétrie octaédrique est plus importante que celle du même élément en symétrie tétraédrique. . $\Delta t = 4/9 \Delta o$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $3d^7$ $10 Dq = 10200 \text{ cm}^{-1}$ (980,4 nm) et

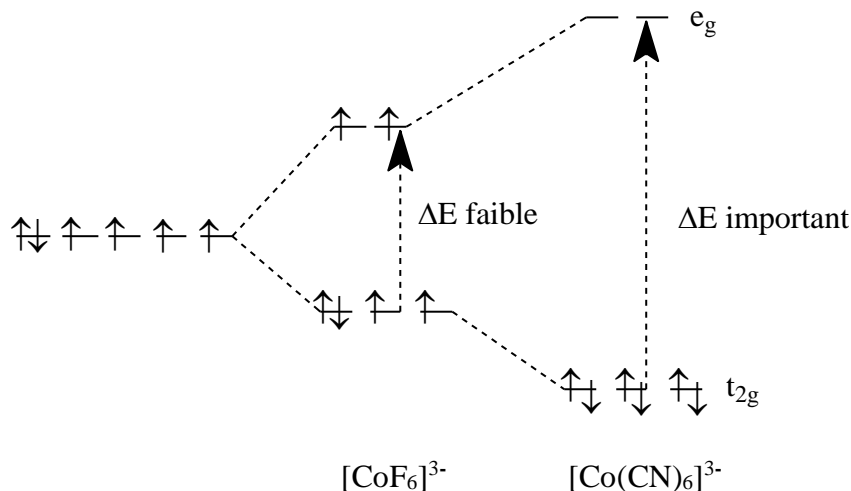
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $3d^7$ $10 Dq = 5900 \text{ cm}^{-1}$ (1695 nm)

❖ La nature des ligands

Le dernier facteur qui a une influence sur l'énergie du champ cristallin est la nature des ligands. L'influence de ce facteur sur la valeur de $10 Dq$ a été évaluée par des mesures spectroscopiques. L'expérience conduit, pour des complexes ne différant que par la nature de leur ligand, à classer ces derniers suivant leur aptitude à augmenter l'écart énergétique $10 Dq$. La valeur de $10 Dq$ décroît selon la série spectrochimique de **Fajans – Tsuchida** qui classe les ligands en fonction de la force de leur champ : $CO > CN^- > NO_2^- > \text{éthylène diamine} > NH_3 > CH_3CN > \underline{NCS}^- > H_2O > C_2O_4^{2-} > OH^- > F^- > NO_3^- > Cl^- > \underline{SCN}^- > S^{2-} > Br^- > I^-$. Cette série s'appelle série spectrochimique car elle est en rapport avec la couleur des complexes.

Exemple à étudier :

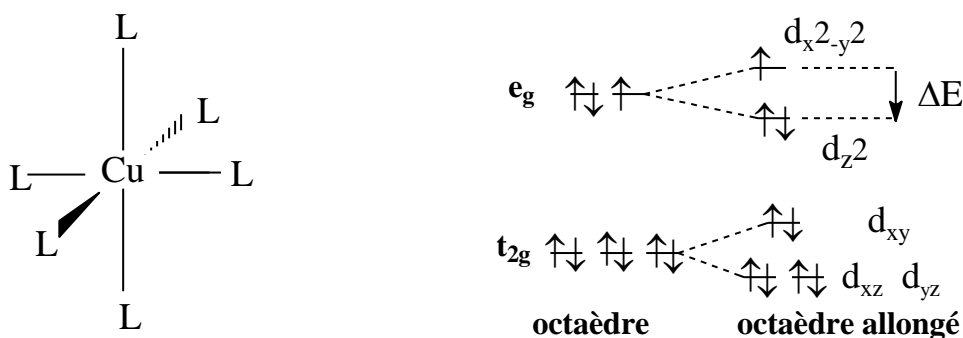
Étudions le cas du complexe $[CoF_6]^{3-}$ (d^6). Le complexe est octaédrique et le ligand fluoro est un ligand à champ faible. Les cinq orbitales **d** se séparent en deux groupes t_{2g} et e_g et l'écart énergétique est Δ_o . Le remplissage des orbitales **d** dépend de la nature des ligands et de **P énergie d'appariement** ou de **couplage** des électrons. Dans le cas des ligands fluoro (champ faible), l'énergie d'appariement est plus grande que l'écart énergétique Δ_o , soit $P > \Delta_o$; le remplissage va suivre la règle de Hund (nombre maximal d'électrons non appariés). La configuration électronique sera $(t_{2g})^4(e_g)^2$. Elle présente 4 électrons célibataires ($S = 4 \cdot 1/2 = 2$) et le complexe $[CoF_6]^{3-}$ est bien paramagnétique. On parle de complexe à **spin élevé** et à **champ faible**.



II.2.4. Effet Jahn et Teller

En 1937, Jahn et Teller ont théoriquement prévu que pour certaines configurations électroniques, l'octaèdre n'est pas la géométrie la plus stable, si une distorsion peut amener un gain énergétique. Si c'est le cas, la symétrie des complexes octaédriques va s'abaisser suivant l'axe z et on observe une levée de dégénérescence. Prenons comme exemple typique le cas du complexe de cuivre Cu(II). Il a neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique est $(t_{2g})^6(e_g)^3$.

Si l'octaèdre est régulier, les orbitales e_g sont dégénérées. Dans le complexe cuivrique d'après le théorème de Jahn-Teller l'octaèdre va se déformer et on a une levée de dégénérescence et formation d'une configuration plus stable (voir schéma ci-dessous). Le plus souvent on observe un allongement des liaisons axiales Cu-L. Le gain énergétique ΔE est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique, pyramide à base carrée).



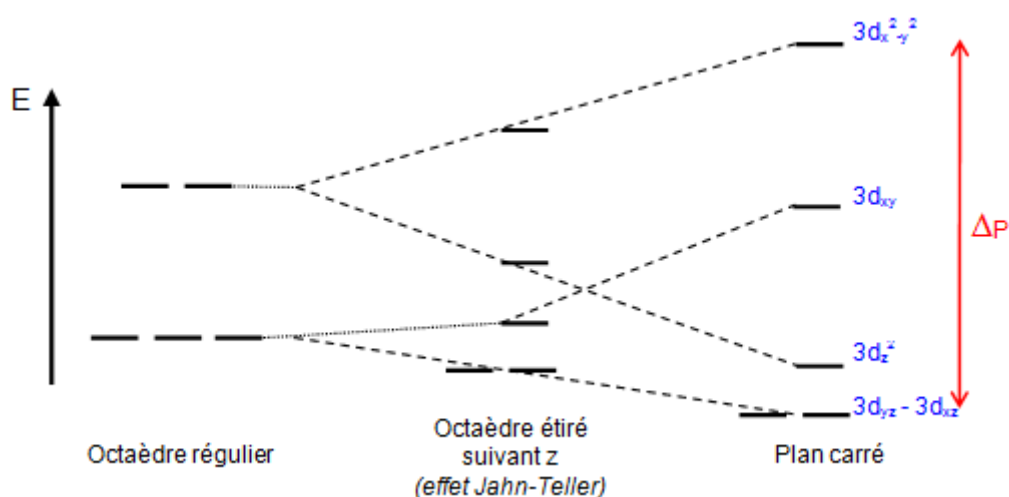
En dehors de la configuration d^9 , l'effet Jahn-Teller est présent aussi pour les configurations d^4 (spin élevé) et d^7 (spin bas) dans la symétrie O_h (un électron dans l'orbital e_g). Dans certains cas, l'effet Jahn-Teller se manifeste aussi dans les spectres électroniques pour les configurations électroniques excitées: c'est le cas de la configuration d^1 qui présente cet effet dans l'état excité $t_{2g}^0 e_g^1$; par exemple le spectre électronique de $Ti^{3+}(aq)$ présente un épaulement.

Dans le cas de la géométrie tétraédrique les distorsions sont prévisibles pour les configurations d^3 , d^4 , d^8 et d^9 mais elles seront plus faibles et se manifestent surtout par la déformation angulaire du tétraèdre.

II.2.5. Champ cristallin plan-carré

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 : Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées.

Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+}) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous.



Malgré de nombreuses avancées dans la description des complexes grâce à la théorie du champ cristallin, le déséquilibre entre la description du métal et des ligands ne permet que de décrire les propriétés essentiellement dues au métal, en particulier, le magnétisme et la couleur. À l'inverse, le modèle ne permet pas encore d'expliquer la série spectrochimique qui est liée à la nature des ligands. De plus, le fait que le complexe soit un édifice stable ne ressort pas encore distinctement, d'où vient la stabilisation ?

La couleur des complexes est en partie expliquée puisqu'elle vient de l'excitation d'un électron d'une orbitale t_{2g} vers une orbitale e_g , cependant, pour MnO_4^- le manganèse est au degré VII, il n'y a donc pas d'électrons dans les orbitales d. On ne peut pas pour l'instant expliquer la couleur violette intense de ce complexe.

C'est la théorie des orbitales moléculaires qui va pouvoir expliquer ces différents phénomènes.

II.3. Théorie des Orbitales Moléculaires TOM

Un modèle de liaisons plus élaboré que le modèle du champ électrostatique des ligands est le **modèle des orbitales moléculaires**. Ce modèle suppose la formation des orbitales moléculaires du complexe par recouvrement des orbitales atomiques de l'atome central avec les orbitales des ligands (atomiques ou moléculaires). Les nouvelles orbitales moléculaires (OM) perdent leur identité purement atomique et sont multicentrées (délocalisées). La formation d'une orbitale moléculaire est conditionnée par des symétries identiques et des niveaux énergétiques proches des orbitales atomiques.

II.3.1. Orbitales et symétrie

- Orbitales du métal

Seules les orbitales de même symétrie vont interagir entre elles. On utilise la théorie des groupes pour pouvoir simplifier l'étude du système complet.

Pour le métal, on se limite aux orbitales de valence : les orbitales nd , $(n+1)p$ et $(n+1)s$. Les orbitales de cœur du métal sont trop basses en énergie pour avoir un recouvrement suffisant avec les ligands. À l'aide de la table de caractère du groupe O_h on repère facilement les étiquettes de symétrie de ces différentes orbitales.

Orbitales	Étiquette de symétrie
nd	$T_{2g} \oplus E_g$
$(n+1)s$	A_{1g}
$(n+1)p$	T_{1u}

• Orbitales des ligands

On se limite aux orbitales frontières suffisamment proches en énergie du métal. En pratique, on se limite à quelques orbitales frontières (HOMO, LUMO). Il y a généralement trois grands types de ligands en fonction des orbitales frontières à considérer : les ligands possèdent des O.M. de symétrie σ , des O.M. de symétrie π et π^* .

• Les effets π

On distingue deux types d'effet π , les effets π donneurs et les effets π accepteurs.

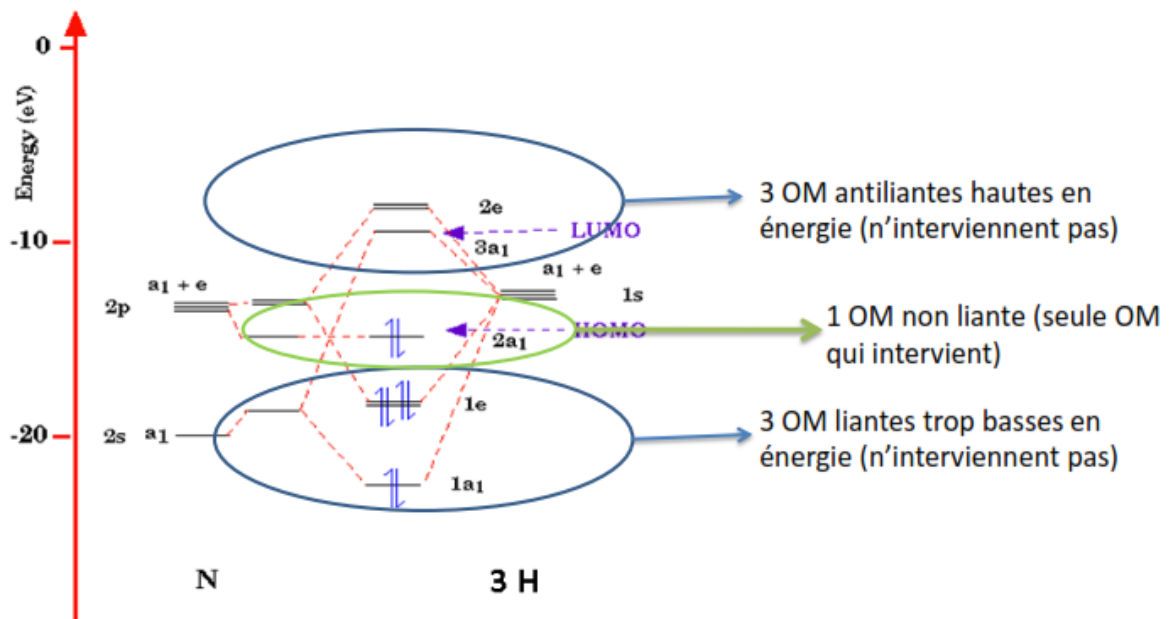
- Les effets π donneurs résultent de l'interaction d'OM π (occupées) sur les ligands avec les OM non liantes du métal.

- Les effets π accepteurs résultent de l'interaction d'OM π^* (vides ou non occupées) de basse énergie sur les ligands avec les OM non liantes du métal.

II.3.2. Classement des ligands

a) **Les ligands (σ donneur) AH_3 ou AR_3** : en général; l'atome central étant un élément du bloc p, il présente donc quatre orbitales atomiques ns, np_x , np_y et np_z et trois OM des trois groupements R (ou 3 OA s des trois H). Exemple NH_3 (diagramme ci dessous) ou PPh_3 .

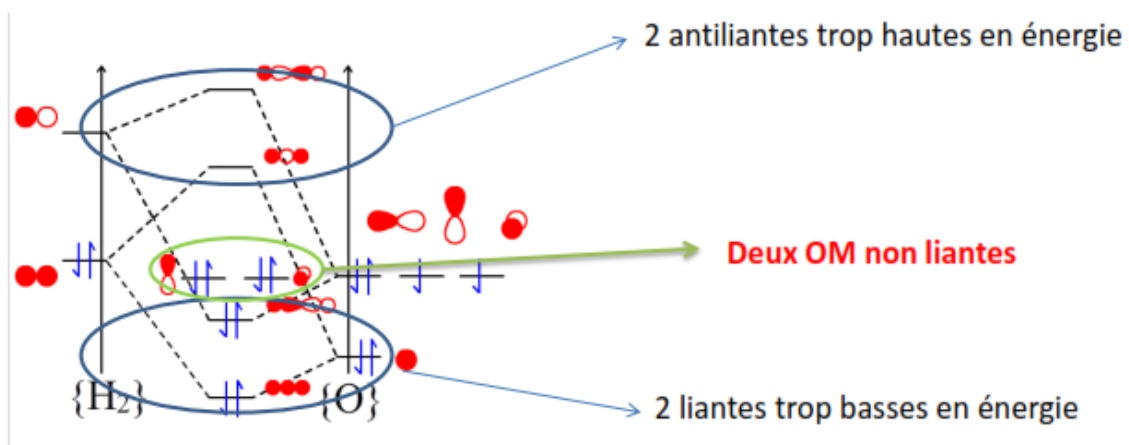
Les orbitales σ sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant.



Molécule NH_3

b) **Les Ligands σ donneur - π donneur :**

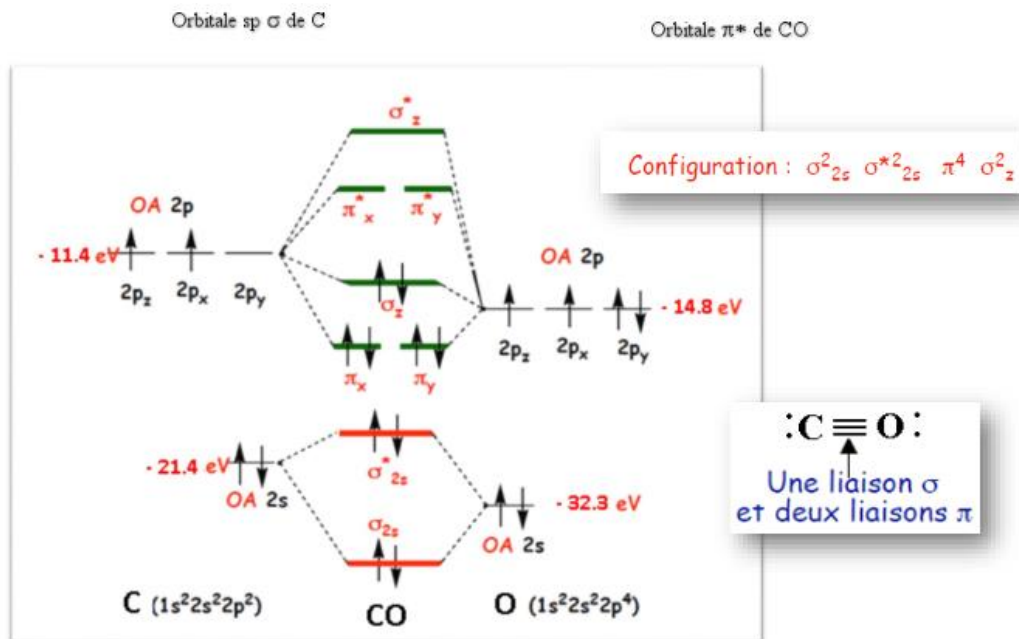
- **Ligands type AH_2** : (Exemples: OH_2 , CH_2 , NR_2 , $PR_2\dots$)
on retient les **2 OM non liantes**



Molécule H₂O

- Ligands de type A : (ex : halogènes).
- c) Les Ligands σ donneur et π accepteurs

Ce sont des ligands possédant des O.M. π^* vacantes. L'exemple le plus significatif est fourni par le ligand C = O



II.3.3. Diagrammes dans un champ octaédrique (Oh)

a) Diagrammes pour les ligands de type σ donneur

La formation des orbitales moléculaires peut être expliquée sur le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ pris comme exemple. La formation des orbitales moléculaires fait intervenir les orbitales de valence de l'atome central : deux orbitales 3d ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} : symétrie e_g), une orbitale 4s (symétrie a_{1g}) et trois orbitales 4p (symétrie t_{1u}), c'est-à-dire au total 6 orbitales atomiques de l'atome central. Les orbitales appropriées des ligands (niveau d'énergie proche et symétrie identique) sont les orbitales atomiques des atomes d'azote correspondant aux paires électroniques libres des ligands NH_3 ; il y a donc au total six orbitales des ligands de symétries

a_{1g} , t_{1u} et e_g . Par recouvrement des 6 orbitales atomiques du métal avec les 6 orbitales des ligands, on a au total 12 orbitales moléculaires (6 liantes et 6 antiliantes). Les orbitales liantes sont occupées par les 12 électrons provenant des six ligands NH_3 .

Les orbitales atomiques d restantes sont les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Elles ne peuvent pas être utilisées dans la construction des orbitales moléculaires de ce complexe, car leurs lobes sont orientés entre les ligands (symétrie non appropriée pour la formation des liaisons du type σ). Elles forment donc des orbitales non liantes occupées par les trois électrons de l'atome central Cr^{3+} . Comme on peut voir sur le schéma ci-dessous, l'écart énergétique Δ_o se situe entre les orbitales non liantes t_{2g} et les orbitales antiliantes e_g^* .

Ce résultat montre que le modèle des orbitales moléculaires a incorporé les résultats du modèle du champ électrostatique.

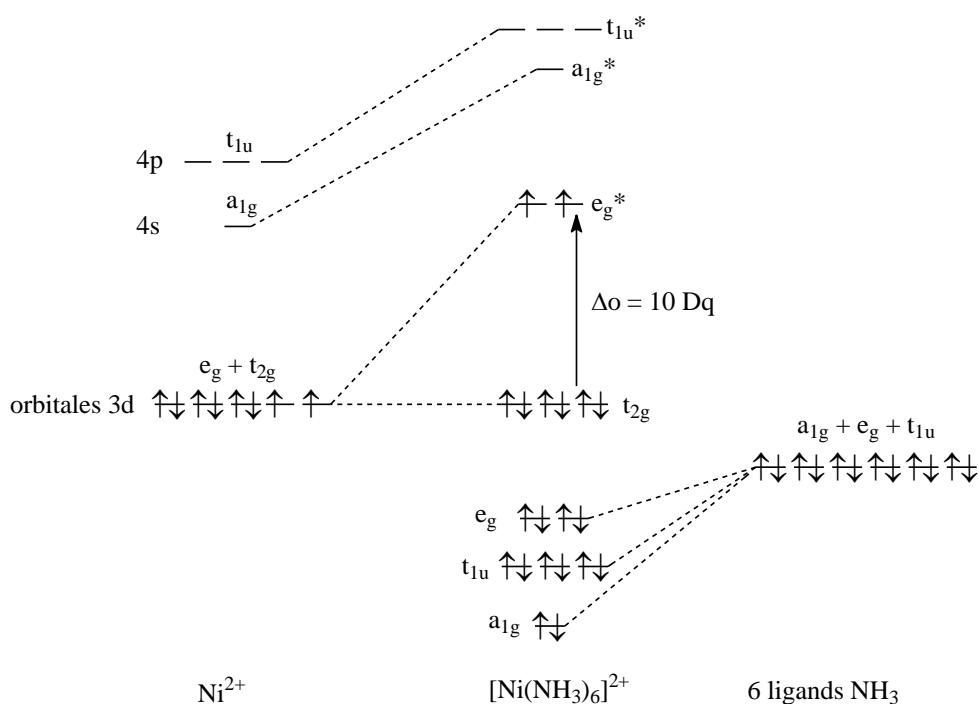


Diagramme Oh pour les ligands de type σ donneur $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

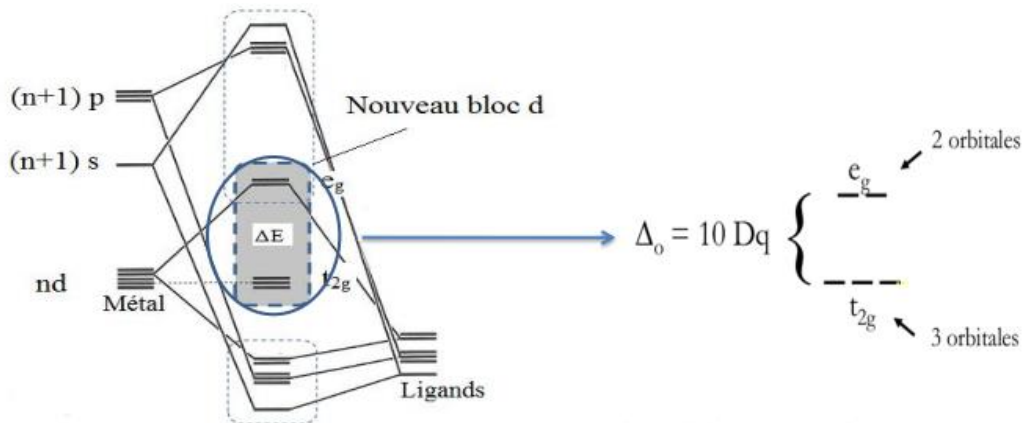


Diagramme Oh pour les ligands de type σ donneur

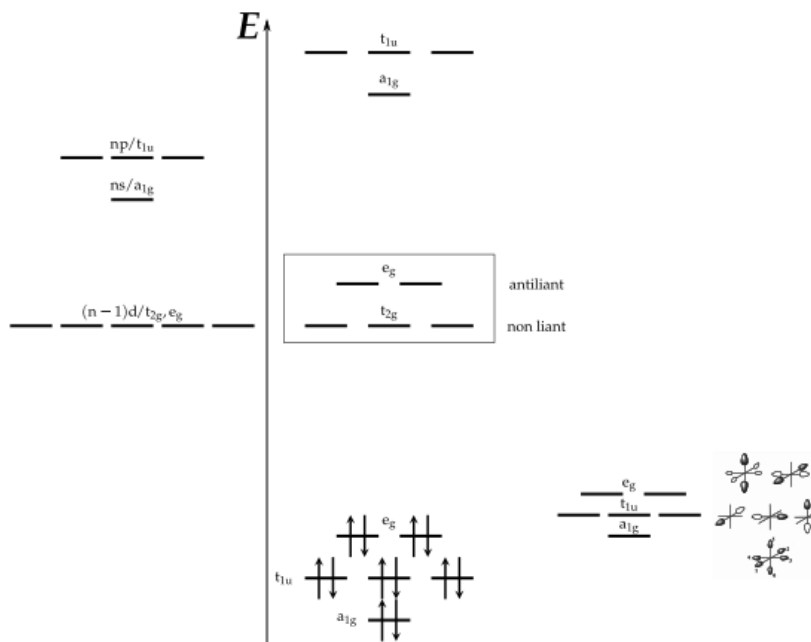


Diagramme Oh pour les ligands de type σ donneur

b) Diagramme pour les ligands de type σ donneur et π donneur

Dans ce cas, les orbitales t_{2g} sont antiliantes, le champ cristallin Δ_o est donc plus faible que pour les ligands σ -donneurs. Il faut faire attention au placement relatif des orbitales : les orbitales occupées des ligands sont en dessous du métal.

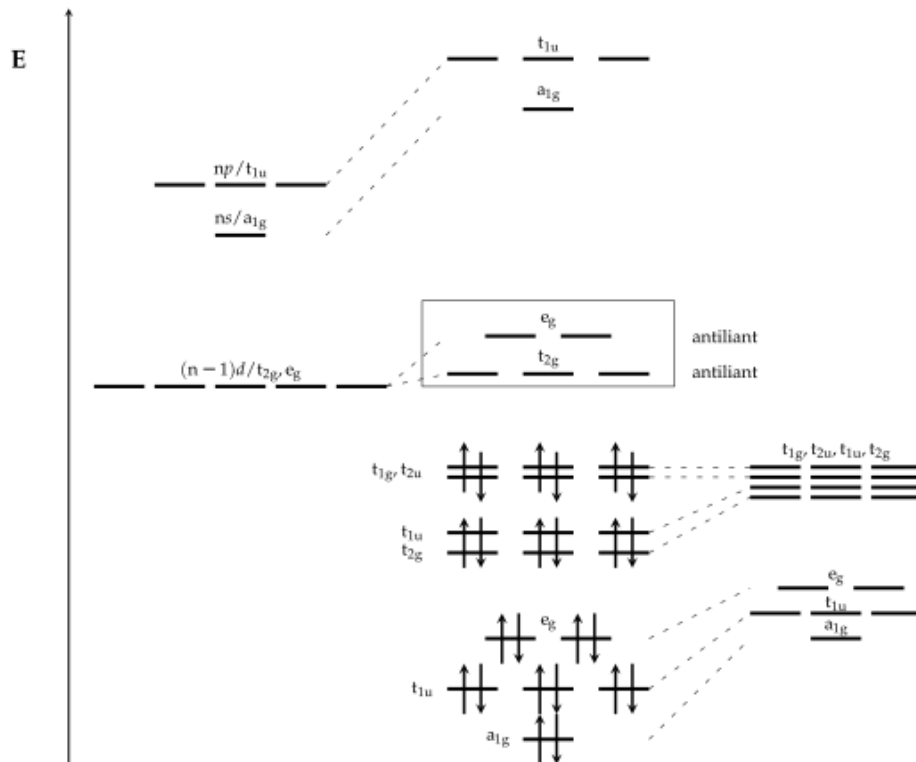
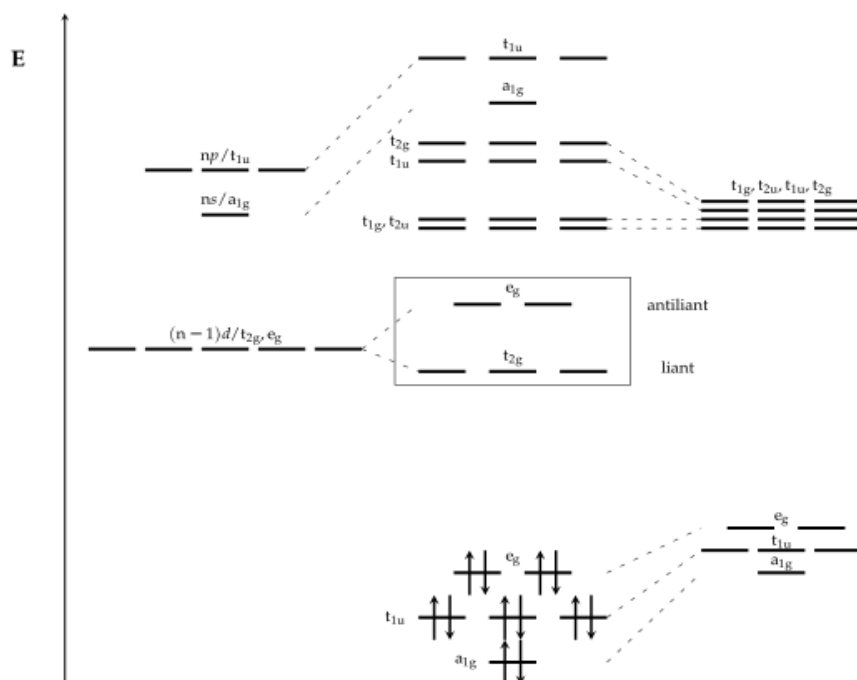


Diagramme Oh pour les ligands de type σ donneur et π donneur

c) Diagrammes Oh pour les ligands de type σ donneur et π accepteur

Contrairement aux ligands π -donneurs, les orbitales t_{2g} sont liantes ce qui va augmenter la valeur du champ cristallin Δ_o . Expérimentalement, on trouve bien que les ligands π -accepteurs favorisent donc les champs forts.

Diagramme Oh pour les ligands de type σ donneur et π accepteur



Au cours de ce chapitre, on a pu voir que la formation des complexes est rendue possible par la stabilisation des orbitales des ligands. En améliorant la description des ligands, on a montré que la formation du complexe est favorisée grâce à la stabilisation des orbitales des ligands; résultat que la théorie du champ cristallin ne pouvait pas expliquer.

La théorie des orbitales moléculaires explique aussi la série spectrochimique : les ligands σ, π donneurs favorisent les champs faibles, les ligands σ donneurs sont intermédiaires et les ligands σ donneurs, π accepteurs favorisent les champs forts.

Chapitre 2 : Spectroscopie des Complexes

1. Termes de Russell – Saunders

Si on considère un atome poly-électronique, le moment magnétique orbital de l'atome sera obtenu en faisant la somme de la contribution des différents électrons. De même, le moment magnétique total de spin sera obtenu en considérant la somme des contributions de chacun des

électrons. Chaque électron a un moment magnétique angulaire orbital individuel et un moment de spin individuel. Ces moments peuvent se coupler de deux façons.

1^{er} cas : Les moments magnétiques individuels d'orbitales se couplent fortement entre eux pour donner une résultante. Les moments magnétiques de spin des différents électrons se couplent fortement entre eux pour donner une résultante. Les deux résultantes se couplent faiblement pour donner un moment magnétique total. On appellera ceci le couplage de **Russell - Saunders**.

2^{ème} cas : Les moments individuels d'orbitales et de spin se couplent très fortement pour donner un moment angulaire total ensuite ces différents moments individuels totaux se couplent faiblement pour donner un moment angulaire total. On appelle ceci un couplage **spin – orbite**. Il a été montré expérimentalement que l'interaction est d'autant plus faible que les atomes sont légers. Ainsi pour les éléments légers nous utiliserons principalement le 1^{er} cas. Quand les éléments sont lourds c'est - à - dire au-delà du chrome il faut nécessairement faire intervenir le couplage spin – orbite.

Pour définir une orbitale, il faut avoir la valeur de l de la sous-couche à laquelle il appartient et la valeur du nombre quantique magnétique m ; mais dans chaque sous – couche, la valeur de l est toujours égale au maximum de m .

On peut déterminer les valeurs possibles des nombres quantiques L et S sachant que pour chaque valeur de L , le nombre quantique M_L peut prendre les $2L+1$ valeurs $L, L-1, \dots, -L+1, -L$ et que pour chaque valeur de S , le nombre quantique M_S peut prendre les $2S+1$ valeurs $+S, S-1, \dots, -S+1, -S$.

Dans le cas des atomes, on sait que l'énergie des sous – couches est liée à la valeur de l (nombre quantique secondaire). Rappelons que pour n donné, l peut prendre les valeurs entières de 0 à $n - 1$. Pour l donné le nombre quantique magnétique m prend les valeurs de $-l$ à $+l$.

Une fois qu'on aura déterminé l'ensemble des valeurs de M_L et de M_S il suffira de combiner à chacune des valeurs de M_L une valeur de M_S . On définit ainsi l'ensemble des combinaisons possibles appelé **micro – états**.

Micro - état : toutes les façons possibles de placer les électrons d'un métal dans les orbitales. A partir de ces derniers, on définira les valeurs de L et de S qui permettent d'obtenir les termes de Russell – Saunders.

On appelle **terme spectroscopique** l'ensemble des micro-états caractérisés par une série de valeurs M_L et M_S définissant une valeur de nombre quantique L et une valeur de nombre quantique S .

Chaque terme est représenté par la notation ^{2S+1}L où $2S+1$ est la multiplicité de spin et L est mis pour S, P, D, F, G, ... selon que L vaut 0, 1, 2, 3, 4, ...

-La dégénérescence d'un terme spectroscopique est donnée par le produit: $(2S+1)(2L+1)$

où $2L+1$ dégénérescence orbitalaire

où $2S+1$ est la multiplicité de spin

-Termes spectroscopique pour $N > 1$ électron

Ecrire tous les micro-états (éliminer ceux qui ne répondent pas au principe d'exclusion de Pauli)

Pour chacun, déterminer M_L et M_S . Rassembler les micro-états correspondant à des valeurs de L et S donnant un terme.

Exemples :

- Li : $1s^2 2s^1$; $M_L = 0$ d'où $L = 0$ on a une orbitale de type S. $M_S = \frac{1}{2}$ d'où 2S .

- Be : $1s^2 2s^2$; $M_L = 0$ et $M_S = 0$ d'où 1S .

- C : $1s^2 2s^2 2p^2$;

La statistique permet d'évaluer le nombre de possibilités de ranger p objets dans n cases, selon :

$$C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

C : est le nombre de micro-états où n est le nombre maximal d'électrons dans la sous-couche et p le nombre d'électrons dans la sous-couche.

Sous-couche p : 2 électrons ; le nombre de micro-états est : 15

$+1 \quad 0 \quad -1$	$\downarrow \quad \quad \downarrow$	$\uparrow \quad \downarrow \quad \quad$
$M_L = 1 + 0 = 1 ; M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$M_L = 1 - 1 = 0 ; M_S = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$	$M_L = 1 + 0 = 1 ; M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$
$\uparrow \quad \uparrow \quad \quad$	$\quad \downarrow \quad \downarrow$	$\uparrow \quad \quad \downarrow$
$M_L = 1 + 0 = 1 ; M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$M_L = 0 - 1 = -1 ; M_S = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$	$M_L = 1 - 1 = 0 ; M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$
$\uparrow \quad \quad \uparrow$	$\downarrow \quad \uparrow \quad \quad$	$\quad \uparrow \quad \downarrow$
$M_L = 1 - 1 = 0 ; M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$M_L = 1 + 0 = 1 ; M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$	$M_L = 0 - 1 = -1 ; M_S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$
$\quad \uparrow \quad \uparrow$	$\downarrow \quad \quad \uparrow$	$\uparrow \downarrow \quad \quad \quad$
$M_L = 0 - 1 = -1 ; M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$M_L = 1 - 1 = 0 ; M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$	$M_L = 1 + (-1) = 0 ; M_S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$
$\downarrow \quad \downarrow \quad \quad$	$\quad \downarrow \quad \uparrow$	$\quad \uparrow \downarrow \quad \quad$
$M_L = -1 + 0 = -1 ; M_S = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$	$M_L = 0 - 1 = -1 ; M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$	$M_L = 0 + 0 = 0 ; M_S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$

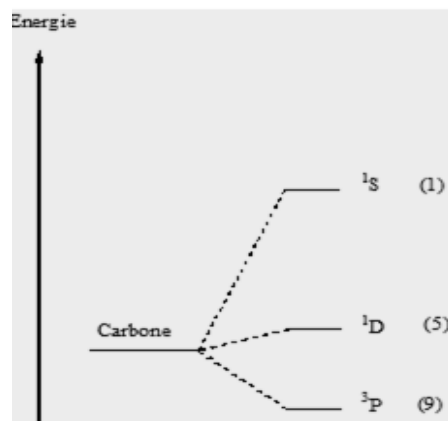
Prenons le micro – état à $M_L = 2$ d'où le terme est **D** et $M_S = 0$ d'où 1D .

$M_L = 1$ d'où le terme est **P** ; $M_S = 1$ d'où 3P .

$M_L = 0$ d'où le terme est **S** et $M_S = 0$ d'où 1S .

Finalement les termes du carbone sont : 1S , 1D et 3P .

Quand un atome a plusieurs termes ; le terme de **Russell – Saunders** de l'état **fondamental** est celui qui correspond à la multiplicité $2M_S + 1$ des **spins, maximal**. Le terme de l'état fondamental est donc 3P . Les termes S et D ont la même multiplicité du spin c'est - à -dire 1. La règle de Hund stipule que lorsque 2 termes de **Russell – Saunders** ont la même multiplicité du spin le terme de plus basse énergie est celui qui correspond à la valeur de L la plus grande donc 1D et enfin 1S . Les termes de **Russell – Saunders** du carbone sont : 3P , 1D et 1S .



Pour une configuration d^2 , on a :

+2 +1 0 - 1 - 2

↑↓				
----	--	--	--	--

$M_L = 4$

+2 +1 0 - 1 - 2

↑	↑			
---	---	--	--	--

$M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ lorsque les électrons sont découplés.

Les 45 micro - états classés de M_L et M_S sont rassemblés dans le tableau suivant :

Les micro - états d'un ion d^2

M_L	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
4		(2 ⁺ , 2 ⁺)	
3	(2 ⁺ , 1 ⁺)	(2 ⁺ , 1 ⁺), (2 ⁺ , 1 ⁺)	(2 ⁺ , 1 ⁺)
2	(2 ⁺ , 0 ⁺)	(2 ⁺ , 0 ⁺), (2 ⁺ , 0 ⁺), (1 ⁺ , 1 ⁺)	(2 ⁺ , 0 ⁺)
1	(2 ⁺ , -1 ⁺), (1 ⁺ , 0 ⁺)	(2 ⁺ , -1 ⁺), (2 ⁺ , -1 ⁺), (1 ⁺ , 0 ⁺), (1 ⁺ , 0 ⁺)	(2 ⁺ , -1 ⁺), (1 ⁺ , 0 ⁺)
0	(2 ⁺ , -2 ⁺), (1 ⁺ , -1 ⁺)	(2 ⁺ , -2 ⁺), (2 ⁺ , -2 ⁺), (1 ⁺ , -1 ⁺), (1 ⁺ , -1 ⁺), (0 ⁺ , 0 ⁺)	(2 ⁺ , -2 ⁺), (1 ⁺ , -1 ⁺)
-1	(1 ⁺ , -2 ⁺), (0 ⁺ , -1 ⁺)	(1 ⁺ , -2 ⁺), (1 ⁺ , -2 ⁺), (0 ⁺ , -1 ⁺), (0 ⁺ , -1 ⁺)	(1 ⁺ , -2 ⁺), (0 ⁺ , -1 ⁺)
-2	(0 ⁺ , -2 ⁺)	(0 ⁺ , -2 ⁺), (0 ⁺ , -2 ⁺), (-1 ⁺ , -1 ⁺)	(0 ⁺ , -2 ⁺)
-3	(-1 ⁺ , -2 ⁺)	(-1 ⁺ , -2 ⁺), (-1 ⁺ , -2 ⁺)	(-1 ⁺ , -2 ⁺)
-4		(-2 ⁺ , -2 ⁺)	

Les termes de Russell – Saunders des orbitales s et p

Configuration	Dégénérescence	Termes
s^1		2S
s^2		1S
p^1 et p^5	6	2P
p^2 et p^4	15	$^1S, ^1D, ^3P$
p^3	20	$^2P, ^2D, ^4S$

Les termes de Russell – Saunders des orbitales d (Termes fondamentaux en gras)

Configuration	Dégénérescence	Termes
d^0 et d^{10}		1S
d^1 et d^9	10	2D
d^2 et d^8	45	$^3F, ^1G, ^1D, ^3P, ^1S$
d^3 et d^7	120	$^4F, ^4P, ^2G, ^2H, ^2P, ^2D, ^2F, ^2D$
d^4 et d^6	210	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
d^5	252	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$

Un couplage spin-orbite se produit si L et S s'associent. On définit le paramètre d'interaction J par la relation : $J = L + S$. Ce couplage non seulement lève partiellement la dégénérescence de chaque terme mais peut aussi coupler les termes n'ayant ni les mêmes symétries orbitales et ni les mêmes multiplicités de spin en mélangeant les états ayant le même J .

- Energie des termes et Paramètres de Racah

Paramètre de Racah : Les paramètres de Racah sont des constantes utilisées en chimie de coordination pour quantifier les effets de la répulsion interélectronique dans les ions métalliques des complexes de transition. Ces paramètres sont essentiels pour analyser et interpréter les spectres électroniques des complexes métalliques, en particulier dans le contexte de la théorie des champs cristallin et de la théorie des champs de ligands.

Paramètre B :

- Le paramètre B est le plus couramment utilisé. Il mesure l'ampleur de la répulsion interélectronique dans un ion métallique.
- En général, une valeur plus faible de B indique une plus grande extension des orbitales électroniques des ligands dans l'espace, ce qui signifie une plus forte interaction entre les électrons du métal et ceux des ligands.
- Le paramètre B est affecté par la nature des ligands, la symétrie du complexe et le nombre d'électrons dans l'ion métallique.

- Si : $B_{\text{complexe}} < B_0$ (B ion libre), l'interactions entre électrons est faible dans un complexe.
- Le paramètre néphélauxétique β avec $\beta = B / B_0$ (B complexe/B ion libre), β compris entre 0.3 et 1 pour les métaux d.
- % covalence liaison = $100(1 - \beta)$, Si β faible la covalence est élevée.

- **Paramètre C :**

- Le paramètre C est également lié à la répulsion interélectronique, mais il est moins souvent utilisé que B. Il représente des termes d'ordre supérieur dans l'expansion des énergies de répulsion.
- Dans certains cas, le paramètre C peut être approximé comme étant environ 4,5 fois le paramètre B, mais cela dépend du système étudié.

- **Paramètre A :**

- Le paramètre A est le moins utilisé et est souvent négligé dans les analyses modernes. Il représente la contribution isotrope à l'énergie totale, qui est souvent moins importante dans le contexte des spectres électroniques.

Energie des termes : Les paramètres de Racah sont utilisés pour décomposer l'énergie des différents termes spectroscopiques d'un ion métallique. Ils permettent de comprendre la distribution des électrons dans les orbitales d'un ion métallique et comment ces électrons interagissent entre eux et avec les ligands.

Chaque état microscopique est caractérisé par un niveau d'énergie : $E = aA + bB + cC$

Exemple : pour d^2

$${}^1S \quad E = A + 14B + 7C$$

$${}^1G \quad E = A + 4B + 2C$$

$${}^1D \quad E = A - 3B + 2C$$

$${}^3P \quad E = A + 7B$$

$${}^3F \quad E = A - 8B$$

- **Effet néphélauxétique**

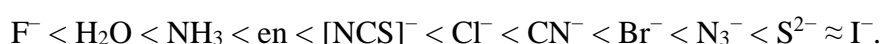
En chimie de coordination, l'**effet néphélauxétique**^a est l'accroissement de la taille des orbitales d d'un métal de transition quand il forme un complexe. Il en résulte que la répulsion entre les deux électrons d'une orbitale d occupée du métal est plus faible dans ces cas où il est associé à un ligand que pour le métal libre, ces électrons se répartissant dans un volume plus vaste. Cela peut avoir deux origines : d'une part le caractère covalent de la liaison de coordination, qui résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques, ce qui accroît leur volume ; d'autre part la réduction de la charge électrique effective du noyau du métal sous l'effet des charges négatives apportées par le ligand, ce qui tend à élargir les orbitales. On peut observer ce même effet néphélauxétique pour les orbitales f des lanthanides, mais il est bien plus faible que pour les orbitales 3d, 4d et 5d des métaux de transition ordinaires.

Cet effet se traduit par la diminution du paramètre B de Racah, mesurée par le paramètre néphélauxétique β :

$$\beta = B_{\text{métal complexé}} / B_{\text{métal libre}}.$$

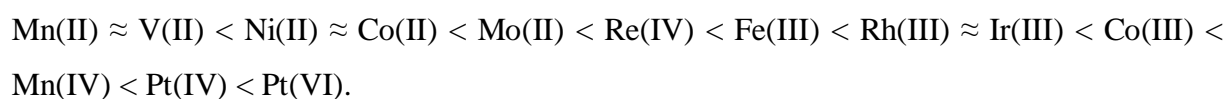
Le paramètre néphélauxétique est inférieur ou égal à 1 : la liaison est purement ionique lorsqu'il vaut 1, et devient de plus en plus covalente lorsqu'il décroît, ce qui correspond à un effet néphélauxétique croissant lié au fait que le nuage électronique du métal se délocalise de plus en plus vers le ligand.

On observe expérimentalement que l'effet néphélauxétique dépend de la nature des ligands ; la liste ci-dessous les classe par effet croissant :



Cette série peut sembler similaire à la série spectrochimique, mais elle en diffère sensiblement, par exemple au niveau de la position des halogénures (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) ; elle montre que le fluor tend à former une liaison ionique tandis que l'iode forme une liaison davantage covalente avec les métaux.

Les métaux eux-mêmes peuvent être classés par effet néphélauxétique croissant :



2. Application du couplage aux spectres électroniques

Les termes de **Russell-Saunders** dans un champ octaédrique éclatent en plusieurs composantes. Les transitions qui peuvent intervenir ne peuvent se faire qu'entre des termes de **même multiplicité** de spin parce que le nombre d'électrons célibataires doit rester le même. C'est pour cela que des composés tels que $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui contiennent un métal en d^5 devraient en principe être incolores tout comme les complexes du zinc.

La couleur d'un complexe est déterminée par les longueurs d'onde non absorbées par ce complexe. Dans le cas de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ il existe la **levée d'interdiction** c'est - à - dire le saut n'est pas permis et s'il peut se faire ce sera avec beaucoup de difficultés. Tout se passe comme si l'électron quitte l'état fondamental et retombe à cet état sans arriver à l'état d'arrivée. Ce saut interdit est permis par les vibrations de la molécule ; pour cela les bandes de ces sauts interdits sont extrêmement faibles.

Les termes éclatent en symétrie O_h de la manière suivante :

$$S \rightarrow A_{1g}$$

$$P \rightarrow T_{1g}$$

$$D \rightarrow E_g + T_{2g}$$

$$F \rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$$

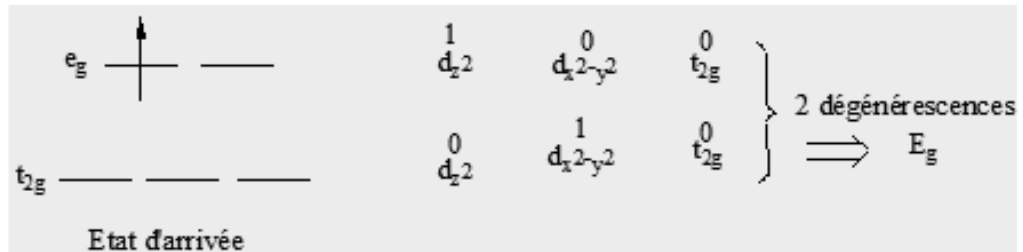
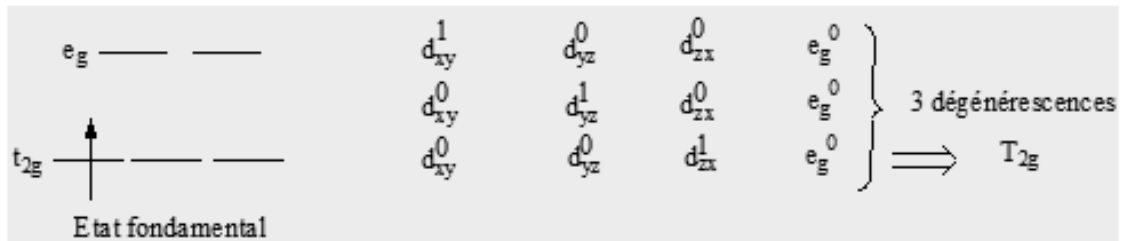
$$G \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$H \rightarrow E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$$

$$I \rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$$

Les composantes peuvent être une fois dégénérées (espèces A), doublement dégénérées (espèces E) ou triplement dégénérées (espèces T). Les indices 1 et 2 pour distinguer les états de dégénérescence semblables.

Exemple : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a une bande ; $\text{Ti}^{3+} (d^1)$ a pour termes de **Russell – Saunders** 2D . Les composantes correspondant à la multiplicité du terme ; ${}^2D \rightarrow {}^2E_g + {}^2T_{2g}$.



Transition : $T_{2g} \rightarrow E_g$

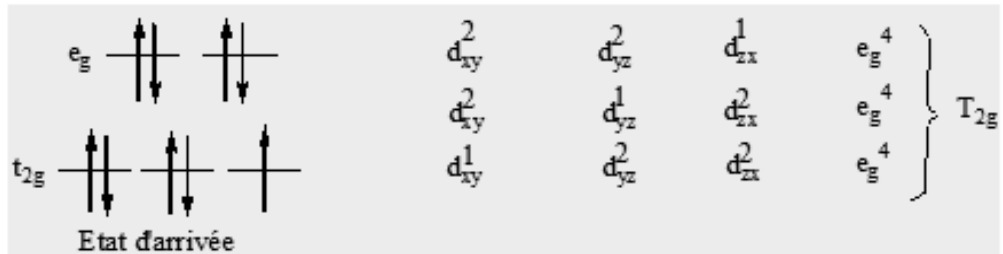
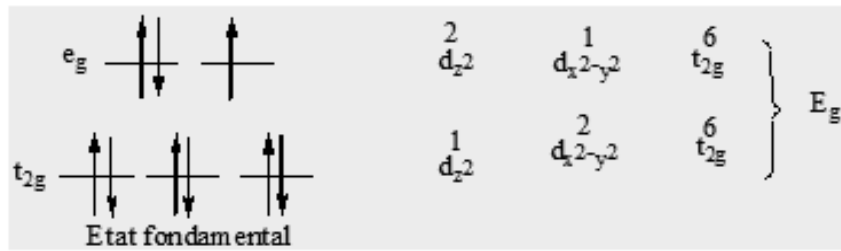
On voit qu'il y a 3 façons d'écrire l'état fondamental et que l'une des composantes de **Russell – Saunders** de l'état fondamental a une dégénérescence d'ordre 3. On peut écrire l'état d'arrivée de 2 façons différentes. L'une des composantes des termes de **Russell – Saunders** de l'état d'arrivée a une dégénérescence d'ordre 2.

C'est donc le nombre de fois qu'il est possible d'écrire l'état fondamental en l'état d'arrivée qui permettra sur la base de la dégénérescence laquelle des composantes est la composante fondamentale du terme fondamental de **Russell – Saunders**. La ou les autres composantes sont les composantes d'arrivée. Il y a qu'une seule composante fondamentale et plusieurs composantes d'arrivée. Au lieu de dire que la bande du spectre de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est dû à une transition des orbitales t_{2g} vers les orbitales e_g on dira que cette transition se fait d'un état T_{2g} à un état E_g .

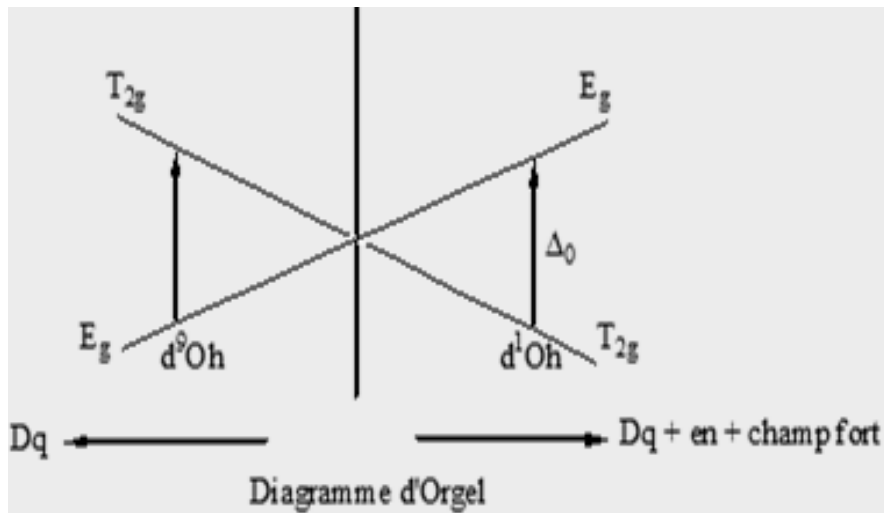
3. Diagramme d'Orgel

Soit le complexe $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$:





Transition $E_g \rightarrow T_{2g}$.

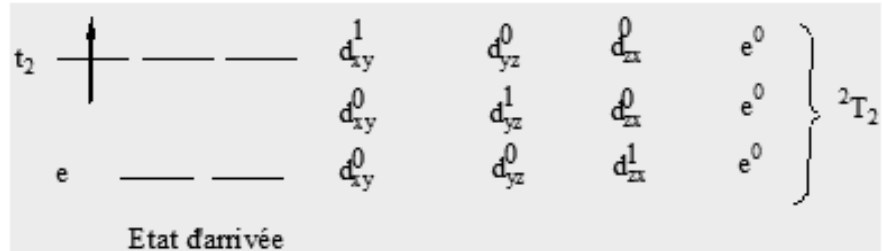
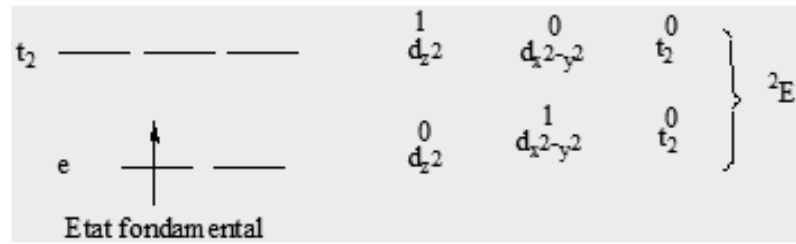


Transition $E_g \rightarrow T_{2g}$.

Si on associe à un métal donné des ligands de plus en plus champ fort, on constate une différence de plus en plus grande entre T_{2g} et E_g .

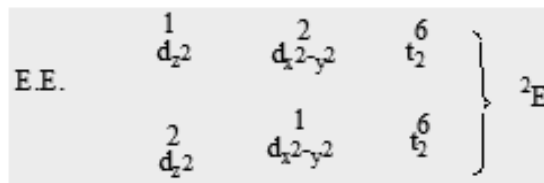
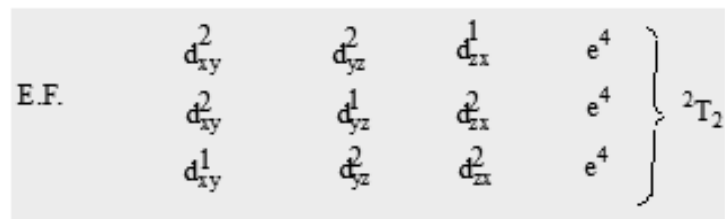
Si on considère Cu^{2+} , de configuration d^9 , on a un diagramme inverse par rapport à celui de Ti^{3+} de configuration d^1 . Un tel diagramme représentant l'énergie en fonction des composantes est appelé diagramme d'Orgel.

Le diagramme d'un d^1 et d^9 tétraédrique est : ${}^2D \rightarrow {}^2E + {}^2T_2$.



Donc pour un d^1 ; ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$.

Pour un d^9 on a :

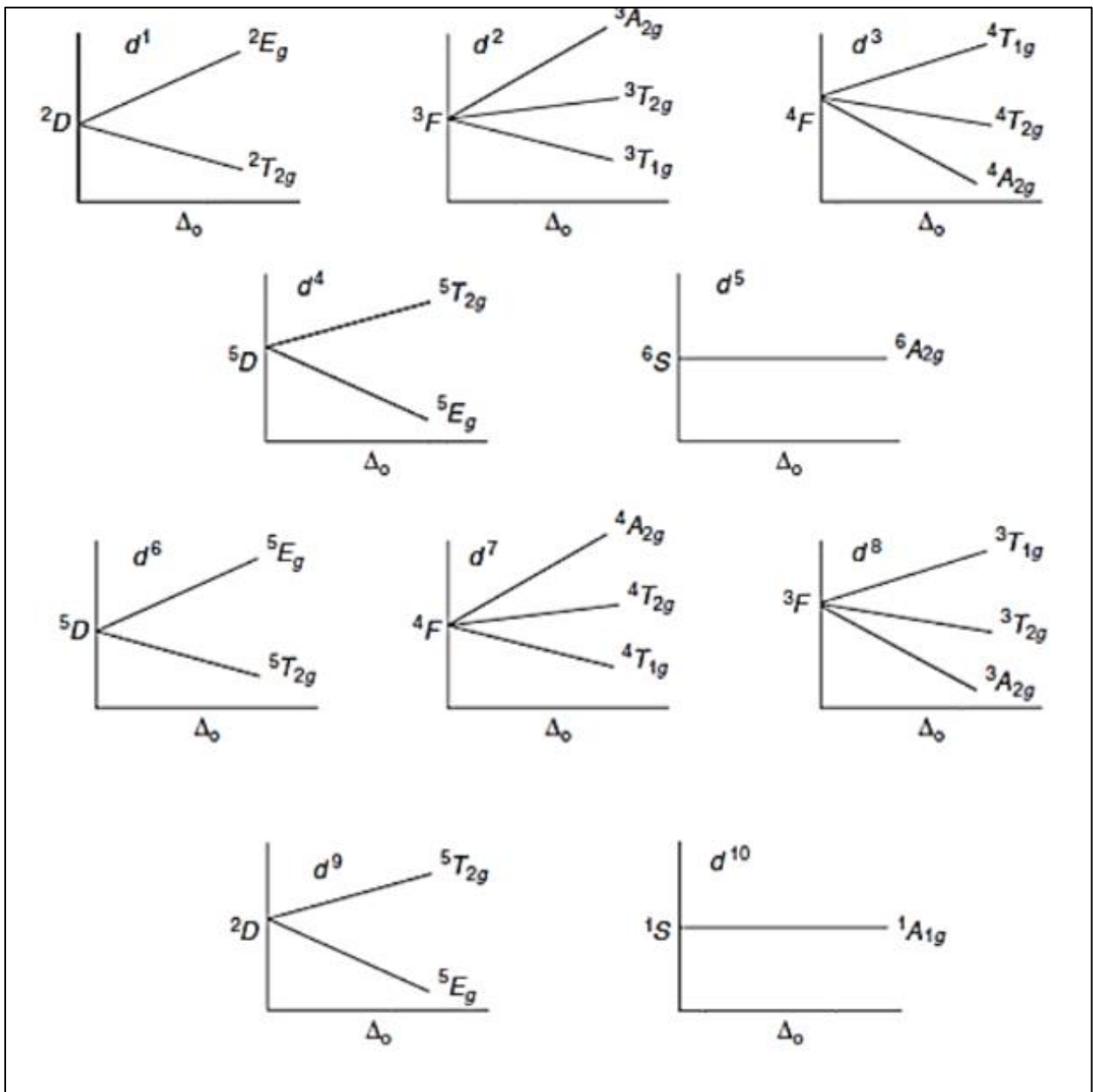


Donc pour un d^9 ; ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$.

Finalement : $d^9 Oh \equiv d^1 Td$ et $d^1 Td \equiv d^9 Oh$

Quand 2 métaux ont sur leur sous – couche d des nombres d'électrons complémentaires le diagramme d'Orgel de l'un en configuration tétraédrique est l'équivalent du diagramme d'Orgel de l'autre en configuration octaédrique, alors que le diagramme d'Orgel de l'un en configuration tétraédrique ou octaédrique est l'inverse du diagramme d'Orgel de l'autre en configuration tétraédrique ou octaédrique.

Les diagrammes de corrélation des toutes les configurations de d^1 à d^{10} , dans un environnement Oh, sont donnés ci-dessous:



Le diagramme d'Orgel est un diagramme de corrélation qui donne les états fondamentaux et excités de même multiplicité d'une configuration donnée. Ils représentent les énergies des états en fonction du paramètre Dq et ne traitent que les cas à **champ faible (Répulsions électroniques l'emportent sur les autres effets)**. Il prévoit les transitions possibles entre le terme fondamental et les états excités.

De plus, rappelons que l'éclatement du terme spectroscopique est le même aussi bien pour une géométrie Oh ou Td et qu'il y'a inversion entre les niveaux énergétiques entre l'environnement Oh et Td (le même principe que la théorie du champ cristallin). Par exemple le diagramme de d^2 (Oh) est le même que celui de d^8 (Td).

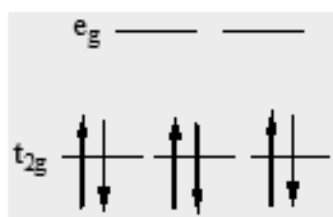
Les diagrammes d'Orgel permettent de rendre compte des spectres des complexes de type « high spin ». Pour les complexes de type « low spin » on fait intervenir les diagrammes de Tanabé – Sugano. Les diagrammes de Tanabé-Sugano traitent tous les cas pas uniquement les "low spin". Pour généraliser l'étude à tous les complexes, quelque soit la nature du complexe, d'autres diagrammes ont été introduits: ceux de Tanabé-Sugano.

4. Diagramme de Tanabé - Sugano

Il n'est plus possible dans le cas des complexes de type « low spin » d'appliquer la règle de **Laporte** ou règle des électrons célibataires (les transitions entre les niveaux énergétiques provenant de la même sous – couche d sont interdites). Il faudra raisonner sur les termes de **Russell – Saunders** correspondant à l'état fondamental en considérant un complexe « low spin ».

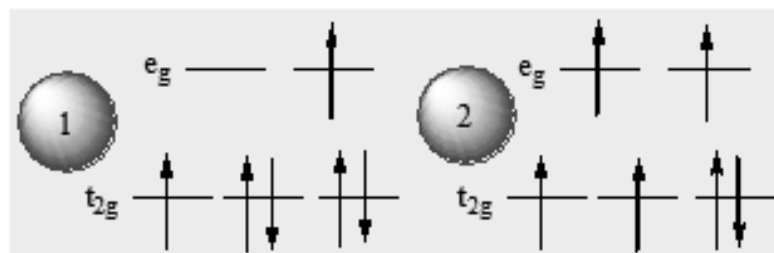
Soit l'exemple de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ qui est un complexe diamagnétique. Les termes de **Russell - Saunders** de Co^{3+} sont : 5D 3H 3F 3G 1I 1G 1S .

Si on considère le diagramme de **Tanabé – Sugano** d'un d^6 on voit qu'il contient le diagramme d'Orgel d'un d^6 « high spin ». C'est la première partie de ce diagramme. On voit en fait que le terme de **Russell – Saunders** à l'état fondamental dans le cas d'un « high spin » est 5D qui éclate en $^5T_{2g}$ et 5E_g . Ceci permet de rendre compte de la bande unique des spectres d'un complexe « high spin » d'un d^6 . Quand le complexe est « low spin » dans le cas d'un d^6 le terme de **Russell – Saunders** à l'état fondamental n'est plus 5D mais 1I . Si on considère le remplissage des orbitales t_{2g} dans un environnement Oh, on voit qu'il n'y a qu'une seule façon d'écrire cet arrangement c'est – à – dire :



C'est pour cela que la composante fondamentale est A_{1g} . Et l'ensemble des transitions partiront de cette composante fondamentale vers les autres composantes dérivant des termes de **Russell – Saunders** de multiplicité -1.

En réalité le spectre de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ comporte 2 bandes. Si on considère une première transition simple on obtient les configurations :



La configuration **1** est triplement dégénérée on l'appelle T_{1g} . Si on considère un double saut électronique on obtient **2** qui est triplement dégénérée et qu'on appellera T_{2g} . Les 2 absorptions présentes sur le spectre de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ correspondant bien aux transitions : $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$; $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$. Les autres transitions bien que possibles théoriquement, ne peuvent pas être décelées par le spectrophotomètre U.V.

5. Propriétés optiques des composés de coordination (transitions d-d et interprétation qualitative des spectres)

La couleur des complexes résulte de transitions intraconfigurationnelles entre orbitales **d**. En effet, la différence d'énergie entre orbitales t_{2g} et e_g égale à Δ varie entre $12\,500\text{ cm}^{-1}$ et $25\,000\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire une gamme d'énergie correspondant au spectre visible du rayonnement électromagnétique ($800\text{ nm} > \lambda > 400\text{ nm}$). Une transition électronique correspond au passage d'un électron du niveau fondamental vers un niveau excité. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond rigoureusement à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Elle suit également des règles de sélection : l'une liée au moment orbital et l'autre liée au moment de spin. Une transition autorisée a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$.

Les transitions **d - d** sont interdites selon la première règle car $\Delta l = 0$, mais elles sont observées grâce à des mécanismes de relaxation liés essentiellement à des couplages électrons-noyaux (rôle des vibrations). Par contre une transition **d - d** avec changement de spin est interdite selon

les deux règles. Là encore, elle peut être observée grâce à des mécanismes de relaxation beaucoup moins efficaces liés aux couplages entre moments de spin et moments orbitaux des électrons. Par conséquent, ces transitions sont beaucoup moins intenses que les transitions $d-d$ permises de spin. Nous ne parlerons que des transitions permises de spin dans la suite.

Le spectre électronique (mesure de la variation de l'absorbance d'une solution en fonction de λ) peut être formé d'une ou de plusieurs transitions électroniques.

Si un complexe ne présente qu'une seule transition, alors la couleur de ce complexe correspond à la couleur complémentaire de la couleur absorbée pendant la transition.

5.1. Spectres à une bande : interprétation de la couleur des complexes

Cette situation se produit dans les complexes des ions Ti^{3+} de configuration d^1 . Une solution aqueuse de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est rouge. Le spectre d'absorption est formé d'une seule bande avec $\lambda_{max} = 510$ nm. La couleur absorbée est le vert, le complexe apparaît de la couleur complémentaire à savoir le rouge. La bande observée est interprétée comme la transition de l'électron de l'orbitale t_{2g} vers l'orbitale e_g . L'énergie de cette transition est égale à Δ . On obtient donc la valeur de Δ à 510 nm, soit en unités cm^{-1} , $19\,607\,cm^{-1}$.

Un cas similaire est celui de l'ion hexa-aqua de cuivre (II) : $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ de configuration d^9 . Dans ce cas, le composé est bleu-vert, et son spectre est constitué d'une seule bande située à 840 nm. Il absorbe le rouge, et apparaît donc de la couleur complémentaire. Le spectre s'analyse de façon semblable. On peut voir cette transition comme le passage de l'électron d'une orbitale t_{2g} à une orbitale e_g . La transition possède toujours l'énergie Δ . Dans ce cas, Δ vaut $12\,000\,cm^{-1}$ ($\lambda = 833,3$ nm).

De l'analyse de ces deux spectres, on donne une preuve expérimentale que le champ cristallin Δ augmente avec la charge de l'ion de transition. De manière générale, $\Delta_{M^{3+}} > \Delta_{M^{2+}}$.

5. 2. Spectre à deux bandes : rôle de la répulsion « électron-électron » :

Examinons maintenant le spectre visible du complexe $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ dont la configuration de plus basse énergie est $t_{2g}^3 (d^3)$. Celui-ci est formé de deux bandes d'intensités semblables à $17\,400\,cm^{-1}$ ($\lambda = 575$ nm) et $24\,600\,cm^{-1}$ ($\lambda = 406,5$ nm), dont l'origine est à chercher dans des transitions $t_{2g} \rightarrow e_g$. Une façon de réaliser cette transition est de promouvoir l'électron de l'orbitale d_{xy} vers l'orbitale d_z^2 . Dans ce cas, la densité électronique est relocalisée au cours de

la transition d'un plan xy dans une direction z déjà riche en électron (les orbitales d_{zx} et d_{yz} sont occupées). Mais il existe une autre façon de réaliser cette transition en faisant passer l'électron de l'orbitale d_{zx} vers l'orbitale d_z^2 . Dans ce cas, la densité électronique sera simplement relocalisée selon un axe z déjà riche en électrons avant la transition. On conçoit aisément que pour le premier cas la répulsion électronique va beaucoup augmenter au cours de la transition, et beaucoup moins dans le second cas. Par conséquent, les deux transitions envisagées apparaissent à des énergies différentes.

Les autres possibilités de transitions $t_{2g} \rightarrow e_g$ seront similaires à l'un ou l'autre cas, si bien que le complexe possède deux bandes dans son spectre d'absorption.

Dans le premier cas, la densité électronique se déplace fortement vers les ligands sur l'axe z . Dans le deuxième cas, le déplacement est beaucoup plus faible.

6. Interprétation quantitative des spectres

Pour comprendre l'origine de la deuxième transition pour le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, il faut étudier plus en détail la structure électronique des ions de transition et tenir compte de la répulsion électron-électron. Jusqu'à présent celle-ci a été introduite dans le cas où elle est maximum, c'est-à-dire quand deux électrons occupent la même orbitale, sous la forme d'une quantité énergétique P . Lorsque P est beaucoup plus grand que Δ_0 , la structure électronique de l'ion considéré est profondément modifiée : le complexe à champ fort préfère associer tous ses électrons dans des orbitales t_{2g} par souci de gain en énergie. Lorsque deux électrons occupent deux orbitales différentes orientées dans l'espace dans une direction commune, la répulsion électron-électron est plus faible mais elle existe. Elle aura pour effet de créer à partir d'un état dégénéré issu d'une configuration plusieurs niveaux d'énergies différentes.

Une configuration donnée $(t_{2g})^a(e_g)^b$ donne naissance, à cause de la répulsion « électron-électron », à plusieurs niveaux d'énergie différents, représentés par un terme spectroscopique. Les transitions entre termes spectroscopiques ont des énergies couvrant le domaine du visible. Les spectres optiques des composés de coordination ne s'interprètent donc pas comme un saut électronique $t_{2g} \rightarrow e_g$, mais comme une transition entre termes spectroscopiques ($T_{2g} \rightarrow E_g$).

De la même manière que nous avons comparé P et Δ_0 ($= 10 Dq$) jusqu'à présent, nous allons comparer la **répulsion électron-électron** traitée dans sa globalité (qui sera notée par la suite **RE**) et le champ cristallin. Commençons par examiner deux cas limite : la situation champ faible $\Delta_0 \ll \text{RE}$ et la situation champ fort $\Delta_0 \gg \text{RE}$.

6.1. Structure électronique des complexes à champ faible

Le champ cristallin est faible, les effets de la **RE** dominant : $\Delta_0 \ll \text{RE}$. Nous considérons d'abord l'effet de la **RE** sur les niveaux d'énergie de l'ion libre. Les cinq orbitales d (ou si l'on tient compte du spin les dix spin-orbitales) sont toutes de même énergie. Pour la configuration d^3 , il faut placer trois électrons (ou trois objets) parmi dix spin-orbitales (ou dix cases).

Il existe 120 possibilités de ranger 3 électrons sur 10 spin-orbitales. La configuration d^3 regroupe 120 états d'énergie équivalente égale à trois fois l'énergie d'une orbitale d . La **RE** va lever cette dégénérescence en créant huit niveaux d'énergie différents qui sont les termes spectroscopiques.

6.2. Structure électronique des complexes à champ fort

$\Delta_0 \gg \text{RE}$, le champ cristallin est fort, et ses effets sur les niveaux d'énergie dominant.

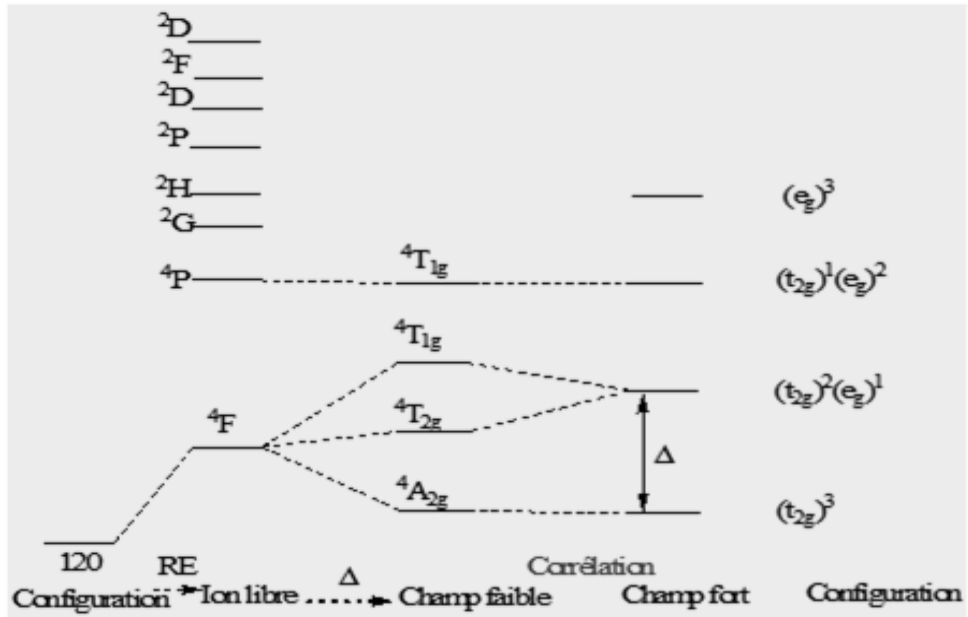
L'effet du champ cristallin sur une configuration d^n est traité dans un premier temps. Ainsi les orbitales d deviennent en champ octaédrique les orbitales t_{2g} d'énergie $-2/5 \Delta_0$ et les orbitales e_g d'énergie $3/5 \Delta_0$. A partir de la configuration d^3 , on obtient les configurations d'énergie et de dégénérescence différente :

- $(t_{2g})^3$ d'énergie égale à $3(-2/5 \Delta_0) = -6/5 \Delta_0$,
- $(t_{2g})^2(e_g)^1$ d'énergie égale à $2(-2/5)\Delta_0 + 3/5\Delta_0 = -1/5 \Delta_0$,
- $(t_{2g})^1(e_g)^2$ d'énergie égale à $-2/5\Delta_0 + 2(3/5\Delta_0) = 4/5 \Delta_0$,
- $(e_g)^3$ d'énergie égale à $3(3/5\Delta_0) = 9/5 \Delta_0$.

La **RE** a pour effet de lever partiellement cette dégénérescence pour créer les séries de termes spectroscopiques déjà identifiés dans la première situation. Cette situation donne accès à l'énergie des termes.

6.3. Corrélation « champ faible-champ fort ». Diagrammes de Tanabé-Sugano

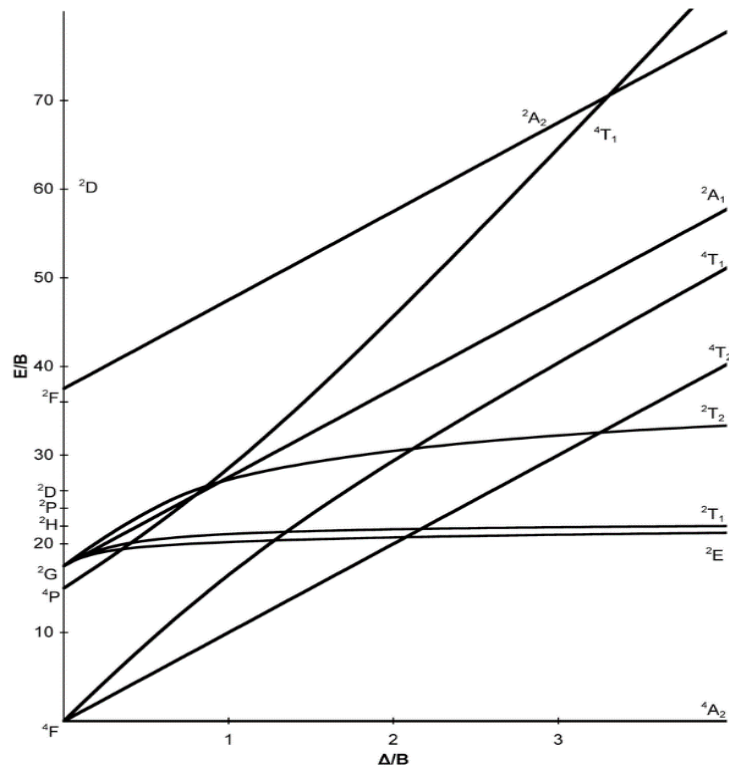
La réalité étant très souvent intermédiaire entre un champ faible et un champ fort, on établit une corrélation termes à termes de l'approche champ faible vers l'approche champ fort (figure suivante).



Termes spectroscopiques de l'ion complexé d³ champ faible et champ fort.

Sous chaque terme est indiquée en rouge la dégénérescence associée à chaque niveau.

Cette corrélation aboutit à la construction d'un diagramme de **Tanabé-Sugano** (figure ci-après), où l'énergie des termes est portée selon $E/B = f(\Delta/B)$, B (terme relatif à la répulsion électronique) étant le paramètre de **Racah**. Le terme fondamental est ainsi confondu avec l'axe des abscisses.



Ce diagramme représente la variation de l'énergie en fonction du champs des ligands mais en tenant compte des répulsions électroniques donc du paramètre B.

Comment se trace le diagramme?

- Tracé pour $B/C = 4$ (éléments d).
- Axe **X** représente l'état fondamental 3F
- Unité des axes ($x = \Delta/B$; $y = E/B$)
- Les remarques établies avec les diagrammes d'Orgel restent valables pour les diagrammes de Tanabe-Sugano, càd $d^n(O_h) = d^{10-n}(T_d)$ et $d^n(O_h)$ inversion $d^n(T_d)$.

6.4. Interprétation

Interpréter un spectre signifie que l'on est capable d'identifier les termes excités atteints lors de chacune des transitions en considérant le diagramme de **Tanabé - Sugano** décrivant la configuration étudiée. Une interprétation **qualitative** du spectre de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; (configuration d^3 , diagramme figure précédente) est la suivante :

Le terme fondamental est $^4A_{2g}$, terme issu de la configuration de plus basse énergie $(t_{2g})^3$.

La configuration excitée de plus basse énergie est $(t_{2g})^2(e_g)^1$. La **RE** va créer deux termes spectroscopiques de même multiplicité de spin que le terme fondamental $^4T_{2g}$ et $^4T_{1g}$. On obtient deux transitions dans le domaine du visible :

- 1^{ère} transition : $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$;
- 2^{ème} transition : $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$;

A priori, une troisième transition devrait être observée, correspondant à la transition entre l'état fondamental $^4A_{2g}$ et le terme excité $^4T_{1g}$ le plus haut en énergie. Dans les faits, cette transition est trop haute en énergie pour être observée dans le domaine du visible.

On remarque que l'on a volontairement négligé la transition vers les termes excités 2E_g , $^2T_{1g}$. En effet la transition du terme fondamental $^4A_{2g}$ vers ces deux termes de même énergie est une transition qui modifie le spin du système. Ce type de transitions est interdit selon les règles de sélection, donc à priori non observable. Or, si on examine le spectre de manière attentive, il existe un épaulement dans le pied de la bande correspondant à la transition $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$; situé en dessous de $16\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 625\text{ nm}$).

Cet épaulement correspond à la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g, {}^2T_{1g}$ peu intense masquée par la transition permise de spin. Une fois l'analyse qualitative effectuée, l'interprétation **quantitative** du spectre permet de déterminer Δ et B. Pour cela, nous allons effectuer une résolution graphique.

Pour déterminer les deux inconnues Δ et B, nous allons effectuer une résolution graphique. Nous remarquons sur le diagramme que la pente du premier terme excité ${}^4T_{2g}$ est égale à un. Par conséquent, on a pour ce terme $E_2/B = 1 \cdot \Delta/B$, soit $E_2 = \Delta$. La première transition nous donne directement la valeur de Δ , soit $\Delta = 17400 \text{ cm}^{-1}$. Pour estimer B, nous calculons le rapport $(E_2/B)/(E_1/B) = E_2/E_1$, soit $24600/17400 = 1,41$. Cette astuce nous permet d'éliminer l'inconnue B sur un des axes. On cherche alors graphiquement le rapport correspondant $E_2/E_1 = 1,41$ sur l'axe des ordonnées, et quand il est trouvé, il suffit de lire sur l'axe des abscisses la valeur de Δ/B , soit dans ce cas 25. On trouve donc pour $B = 700 \text{ cm}^{-1}$.

6.5. Interprétation d'un spectre d'absorption du complexe de Coordination $[V(H_2O)_6]^{2+}$

L'absorption d'énergie provoque des transitions électroniques qui se traduisent sur le spectre, par une bande. Cette dernière est caractérisée par sa position λ_{max} exprimée en nm et son coefficient d'absorption molaire ϵ_{max} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$).

Dans l'étude des complexes, on procède par comparaison des spectres des chélates avec ceux des ligands en identifiant **les bandes intraligand** $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ (situées dans le domaine de l'UV avec des coefficients d'absorption molaire très élevés), **les bandes de transfert de charges** (ligand-métal ou métal-ligand) et **les transitions d** $d \rightarrow d$, caractéristiques de l'environnement du métal central.

La valeur de ϵ entre 10 et $100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ permet d'identifier une bande correspondant à une transition d----d.

Dans le cas où il y a possibilité de couplage entre les orbitales du métal et du ligand, il y a un gain d'intensité des bandes d-d; ϵ peut alors atteindre une valeur de $10^2 - 10^3$. Plus la liaison est covalente entre M et L, plus les bandes d-d sont intenses.

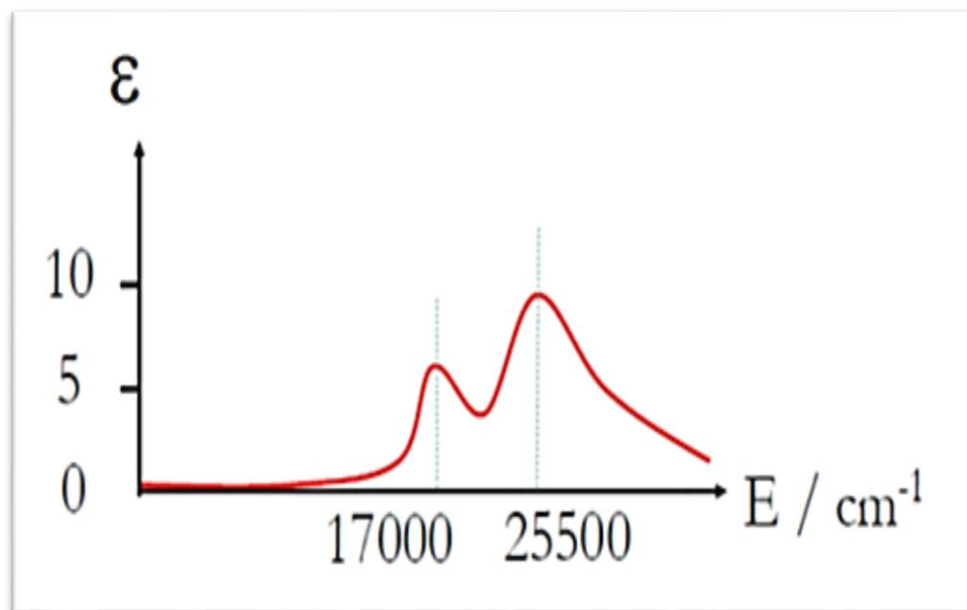
Interpréter un spectre signifie que l'on est capable d'identifier les termes excités lors de chacune des transitions en considérant le diagramme de Tanabe-Sugano décrivant la configuration étudiée.

Le diagramme de Tanabe-Sugano permet :

- D'attribuer les transitions.
- De calculer de paramètre de Racah B et de déduire ensuite la valeur de β , le paramètre néphélauxétique et le caractère covalent ($\% \text{ covalent} = 100(1 - \beta)$)
- Si $\beta < 1$, cela indique une réduction de la répulsion électronique par rapport à l'ion libre, ce qui signifie que le ligand a un effet stabilisant.
- Si $\beta > 1$, cela indique une augmentation de la répulsion électronique, ce qui est très rare.
- Si $\beta = 1$ indique que le ligand n'a pas d'effet sur la répulsion électronique par rapport à l'ion libre.
- Et enfin calculer la valeur de Δ le paramètre de dédoublement du champ cristallin.

A partir de ce spectre, on peut :

- Attribuer les transitions électroniques
- Calculer B
- Calculer Δ_0



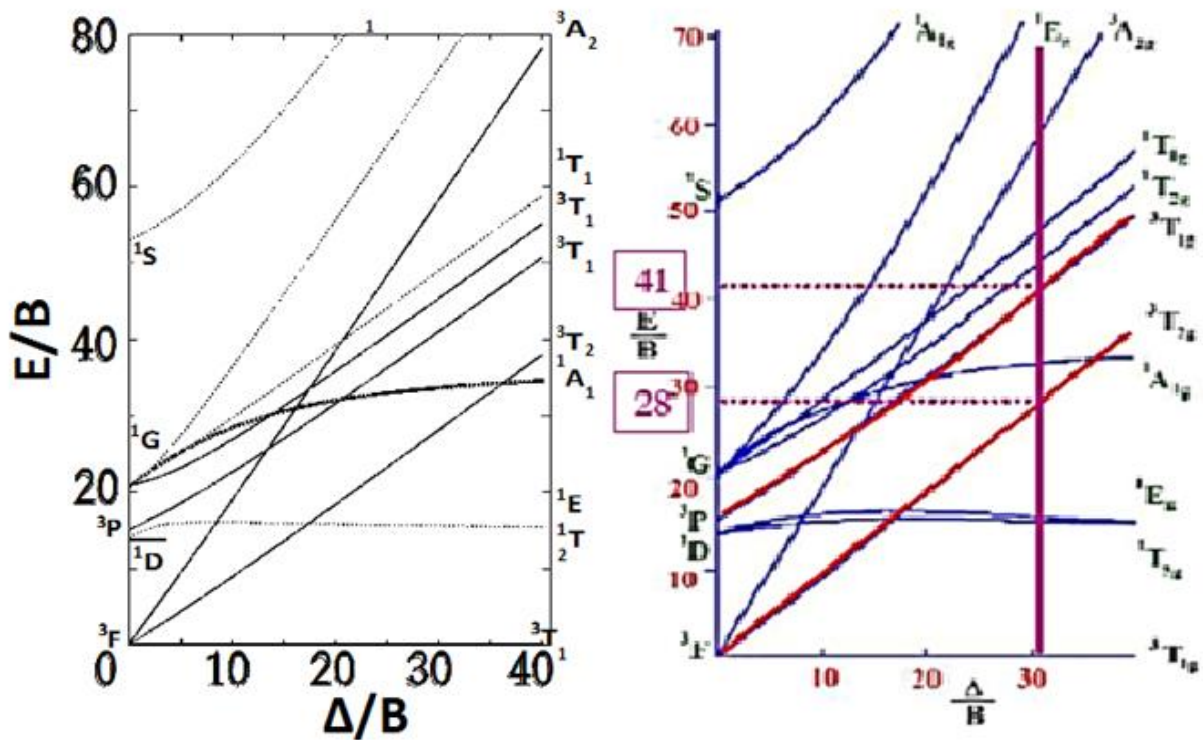


Diagramme de Tanabe-Sugano de la configuration d^2

On voit deux bandes d'absorption à $17\,500\text{ cm}^{-1}$ et $26\,000\text{ cm}^{-1}$, Les coefficients d'absorption molaire sont proche de 10, il s'agit bien de transitions d-d interdites de symétrie et autorisées de spin. On a un ion vanadium au degré III. En regardant le diagramme de Tanabe-Tsugano correspondant, on voit que le terme fondamental est ${}^3T_{1g}(F)$.

Il y a trois transitions possibles qui gardent le spin inchangé : ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$.

Pour exploiter le diagramme de Tanabe-Tsugano, il faut maintenant utiliser la démarche suivante :

1. Calculer le rapport des énergies : $E_2 / E_1 = 26\,000 / 17\,500 = 1,49$
2. Chercher la valeur de Δ_0 / B pour laquelle on a le bon rapport entre les deux transitions :
 - Si on suppose que les deux transitions observées correspondent pour E_1 à ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ et pour E_2 à ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. En se plaçant à $\Delta_0 / B = 31$, le rapport des deux énergies est respecté. On lit $E_1 / B = 27$, $E_2 / B = 43$.
3. En déduire la valeur de B : Connaissant E_1 / B et E_2 / B , on en déduit $B = 625\text{ cm}^{-1}$

4. De la valeur de B déduire la valeur de Δ_0 : On a Δ_0/B et la valeur de B, on en déduit $\Delta_0 = 15\ 800\ \text{cm}^{-1}$.

Ces valeurs nous permettent de calculer la valeur du coefficient néphélauxétique β et le pourcentage covalent de la liaison V(III)- H_2O en appliquant la relation:

$$\% \text{ covalent} = 100(1 - \beta) \text{ Avec } \beta = B/B_0 \text{ (} B_0 \text{ pour V(III)} = 860\ \text{cm}^{-1}\text{)}$$

$$\beta = 615 / 860 \text{ ou } 548 / 860 \text{ (selon la méthode utilisée)}$$

$$\beta = 0,715 \text{ ou } 0,637$$

$$\% \text{ covalent} = 28,50\ \% \text{ ou } 36,28\ \%$$

% covalence < 50%, on peut conclure que la liaison est peu covalente donc liaison relativement faible, le ligand H_2O peut être considéré comme ligand à champ faible vis-à-vis de V(III).

Pour conclure: nous pouvons dire que les diagrammes de Tanabe-Sugano permettent **l'interprétation** de tous les spectres électroniques aussi bien en symétrie octaédrique que tétraédrique.

Outre l'interprétation des spectres, ces diagrammes permettent d'évaluer la **force du champ de ligand** par estimation du caractère covalent de la liaison à partir des valeurs de **β et Δ** , déduites des spectres.

Plus le caractère est covalent, plus **β** est petit, plus le champ est fort (**Δ élevé**). Le ligand considéré est alors situé à droite de la série spectrochimique et à gauche de la série néphélauxétique.

Chapitre 3. Notions sur les Complexes Organométalliques des éléments du bloc d

1. Introduction

Un complexe organométallique est par définition un complexe contenant une liaison M-C, toutefois des doubles (carbène) et triples (carbyne) liaisons métal-carbone sont également observées. Parmi les ligands couramment rencontrés, on trouve le monoxyde de carbone, des molécules organiques telles que des alcènes, des alcynes, des arènes ou des groupes alkyles. Ces ligands sont souvent présents avec d'autres ligands plus familiers tels que des halogénures ou des phosphines.

Les applications des composés organométalliques sont diverses telles que : ce sont des réactifs pour la synthèse organique, Catalyseurs, Modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électroniques, médicaments et les complexes organométalliques ont une capacité à emprisonner des intermédiaires à courte durée de vie.

Il existe quelques exemples de composés organométalliques présents dans les organismes vivants comme la coenzyme **B12**(**fig.1**).

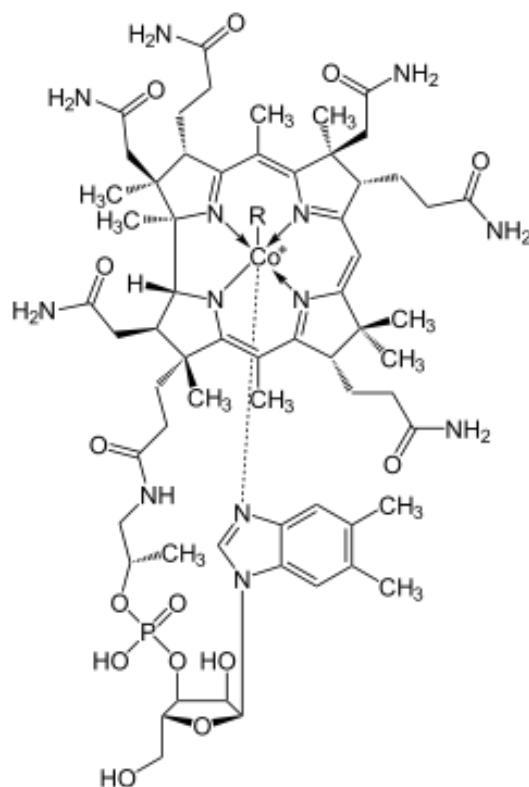


Figure1. La coenzyme **B12**.

2 .Décompte des électrons dans un complexe et Réglé de 18 électrons

2.1. Modèle covalent (Formalisme de M. L. H. Green)

2.1.1. Classification des ligands (L, X et L_n X_x)

Considérons un complexe monométallique dans lequel le métal de transition M est lié à un certain nombre de ligands, ces derniers pouvant être des atomes ou des molécules. Il est important de noter que, dans le modèle covalent, on considère toujours les ligands sous leur forme neutre (H, Cl, O, CO, CN, PR₃, CH₃, etc.).

Pour effectuer la répartition formelle des électrons dans ce complexe, il est nécessaire, dans un premier temps, de différencier les ligands selon la nature de leur structure électronique.

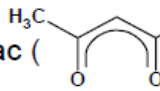


La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type **L**, s'il apporte un seul électron, un ligand de type **X**. Les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal.

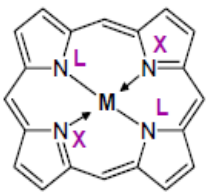
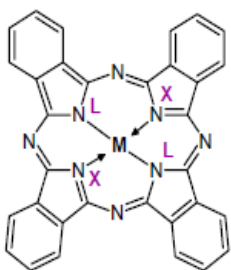
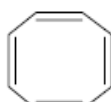
Toutefois, certains Ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, Introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands L_n X_x.

Les ligands courants en Chimie Organométallique sont donnés dans le tableau 1.

D'autres ligands, non répertoriés ci-dessous, sont parfois observés dans des complexes organométalliques. Il est possible de déterminer le nombre d'électrons donnés par un ligand à l'aide d'une simple approche d'électrons de valence.

Tableau 1: Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green.

$n_{\text{électrons}} \text{ donnés au métal}$	Type de ligand	Exemples
0	Z	$\text{BH}_3, \text{AlCl}_3, \text{PF}_5$
1	X	H, Cl, OH, NR_2 (R : H, alkyle, aryle, vinyle, etc.), CR_3 , C_6H_5 (Ph), OR, CN, NO (coudé), NO_2
2	X_2	$=\text{O}$ (oxo), $=\text{S}$, $=\text{CR}_1\text{R}_2$ (carbène nucléophile de Schrock), $=\text{NR}$ (nitrène), -O-O- (peroxo)
	L	CO, OH_2 , NH_3 , $=\text{CR}_1\text{R}_2$ (carbène électrophile de Fischer), PR_3 , $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$, C-H(agostique)
3	X_3	$\equiv\text{C-R}$ (carbyne de Schrock), $\equiv\text{N}$ (nitrures), $\equiv\text{P}$ (phosphures)
	LX	NO (linéaire), acac () , η^3 -allyle ()
4	L_2	η^4 -butadiène, 1,10-phénantroline, diamines, diphosphines, diarsines
5	L_2X	diényles : η^5 -Cp; C_6H_7 (cyclohexadiényle ))

$n_{\text{électrons}} \text{ donnés au métal}$	Type de ligand	Exemples
6	L_2X_2	Porphyrine 
		phtalocyanine 
	L_3	C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, triamines, trisphosphines, trisulfures
7	L_3X	η^7 - C_7H_7 (cycloheptatriényle)
8	L_4	Cyclooctatétrène (cot) 

2.1.2. Les Caractéristiques du Métal de Transition dans les Complexes et la Règle des dix-huit électrons :

➤ Nombre d'électrons de Valence (NEV)

La forme générale d'un complexe est $[ML_nX_xZ_z]^q$ avec :

- q : charge
- L : ligand donneur d'une paire d'électrons
- X : ligand donneur d'un électron
- Z : ligand non donneur d'électron (acide de Lewis)

Chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron. En ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte.

Compte tenu de la charge globale q du complexe, le nombre total d'électrons de valence NEV d'un complexe est :

$$\text{NEV} = n_M + 2n + x - q$$

Avec n_M : nombre d'électrons présents dans la couche de valence du métal(**Tableau 2**)

Tableau 2. Configuration électronique et nombre d'électrons de valence, m, des métaux de transition du bloc d.

1 ^e série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
2 ^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
3 ^e série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Par exemple pour ; $[\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})_2]$ NEV = 16, $[\text{W}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$ NEV= 18, $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]^+$ NEV = 14, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ NEV = 16.

➤ **Le nombre d'électrons non liants (NENL)**

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. On dit que l'on a un complexe d^{NENL} ou dⁿ.

$$\boxed{\text{NENL} = n_M - x - q = n_M - \text{DO}}$$

Exemple : [FeCp(CO)₂]⁻ ; NENL = 8, on dit que c'est un complexe d⁸.

[Cu(η⁵-C₅H₅)(PMe₃)] : d¹⁰.

Le nombre d'électrons non liants est important pour définir la réactivité d'un complexe.

Le **NENL** sera également utile pour définir la géométrie d'un complexe (les électrons non liants rentrant en compte dans la répartition d'espace autour du métal).

➤ **Degré d'oxydation (DO)**

Le degré d'oxydation (DO) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe :

$$\boxed{\text{D.O} = x + q}$$

Exp : [Ti(PR₃)₂(Cl)₃(CH₃)] : DO = 4 et on écrit Ti(IV).

[W (PR₃)₂(CO)₃(η²-H₂)] : DO = 0

[Fe(CO)₄]²⁻: DO = -2

➤ **La coordinence (C)**

C'est le nombre de sites de coordination occupés par les ligands dans le métal (liaisons métal – ligand). Pour un complexe sous la forme ML_nX_p, la coordinance est donner par :

$$\boxed{\text{C} = x + n + z}$$

Un ligand L ou X occupe un site, un ligand L₂ ou LX occupe deux sites. un ligand L₃ ou L₂X occupe trois sites,

Exemple : [FeCp(CO)₂]⁻ , on a (FeL₄X)⁻ et C = 4 + 1 = 5.

Les géométries correspondants aux coordinences courantes (1 à 7) sont représentés sur le **tableau 3**, il existe aussi des coordinences supérieurs pour les polyhydrures tel que Re(H)₉⁻² : C = 9) et les poly fluorures tel que (TaF₈³⁻ : C = 8) et les complexes inorganiques de lanthanides et d'actinides.

Remarque importante

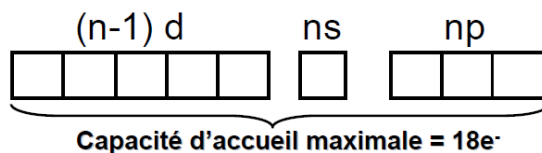
On ne peut pas appliquer la formule $C = n + x$ dans le cas d'un complexe qui porte plusieurs ligands de type X_2 ou X_3 . dans ce cas il faut compter un site pour chaque ligand X_2 ou X_3 .

Tableau 3: Coordinence

C			Example
2	linéaire		$[\text{NC-Ag-CN}]^-$
3	trigonale		$\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pt}-\text{PPh}_3$
	forme de T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tétraèdre		CH_2Ph
	plan carré		Cl
5	bipyramide trigonale		
	pyramide à base carrée		$[\text{Co}(\text{CNPh}_5)_2]^{2+}$
6	octaédrique		
	pseudo octaédrique		
	antiprisme		$[\text{WMe}_6]$
7	octaèdre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
	biprisme pentagonal		$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$

2.1.3. Règle des 18 électrons, Tendances et Exceptions

La règle des 18 électrons affirme que: « 18 électrons doivent être fournis par le métal et ses ligands associés pour atteindre la configuration électronique d'un gaz noble ». Les 18 électrons correspondent au remplissage de 9 orbitales moléculaires.



Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition, la plupart du temps, confère, une grande stabilité aux complexes organométalliques. Cette règle est surtout une tendance et il existe de nombreuses exceptions.

Tendance et Exceptions

- Les métaux situés à **gauche** dans le tableau périodique n'ont que peu d'électrons au départ et il est souvent difficile de compléter leur couche de valence à 18 électrons. [Ti(CH₂Ph)₄], NEV = 8 ; [TaMe₅], NEV = 10 ; [Cr(CH₂SiMe₃)₆], NEV = 12. Cependant, dans ces complexes, il existe d'autres interactions (notamment des liaisons agostiques) qui augmentent le NEV.
- Plus le Métal est situé à **droite** dans le tableau périodique, plus il est riche en électrons d au départ et, donc, plus il lui sera aisé de compléter sa couche de valence à 18 électrons (règle fréquemment respectée).
- **Les métaux nobles** : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et dont les complexes sont d'excellents catalyseurs, ont souvent une géométrie plan-carrée et un NEV de 16. Ceci est dû au fait que l'orbitale p_z ne peut pas être occupée dans la géométrie plan-carrée, elle est d'énergie très élevée. Les complexes deviennent alors stables avec un doublet d'électron au moins par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. Exemples : [RhCl(PPh₃)₃], [Pt(PPh₃)₃].
- Les complexes organométalliques (les plus à droite), ceux de la colonne du cuivre ont souvent un NEV de 14, on rencontre beaucoup de complexes linéaires de structure MLX avec NEV = 14. exemple : [AuCl(CO)].

2.2. Décompte des électrons dans un complexe : modèle ionique

Il existe une seconde méthode pour dénombrer les électrons dans un complexe, Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et de ligands qui agissent tous comme des bases de Lewis en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons.

Ces ligands se comportant déjà comme des bases de Lewis dans le modèle covalent, on les considère toujours sous leur forme neutre L (ou L_n) dans le modèle ionique.

Par contre, un ligand X du modèle covalent est une espèce radicalaire qui n'apporte qu'un seul électron au métal. Pour le « transformer » en base de Lewis, il faut lui ajouter un électron et donc le considérer sous sa forme anionique X⁻.

Cela se généralise aux ligands L_nX_x du modèle covalent qui deviennent tout naturellement des ligands L_nX_x⁻ dans le modèle ionique. Ainsi, (Cp) est considéré sous sa forme monoanionique (Cp⁻ avec six électrons π). Le tableau 3 résume les nombres d'électrons attribués aux principaux ligands considérés jusqu'à présent dans les modèles covalent et ionique.

L'ensemble métal-ligand se décrit alors comme un ligand X⁻ en interaction avec un cation métallique M⁺, donnant ainsi une description purement ionique de la liaison métal-ligand. En conséquence, un complexe qui était noté ML_nX_x dans le modèle covalent s'écrit, dans le modèle ionique, sous la forme d'un cation métallique de charge (x) lié à (n + x) bases de Lewis.

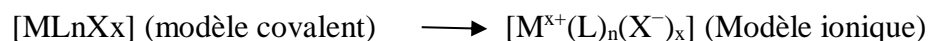








Tableau .4 : Nombre d'électrons attribués aux principaux ligands dans le modèle covalent et ionique.

Modèle covalent		Modèle ionique	
Ligand (<i>type</i>)	Nombre d'électrons	Ligand	Nombre d'électrons
H, Cl, OR, NR ₂ , CR ₃ , CN (<i>ligands X</i>)	1 e	H ⁻ , Cl ⁻ , OR ⁻ , NR ₂ ⁻ , CR ₃ ⁻ , CN ⁻	2 e
CO, NR ₃ , PR ₃ , H ₂ , R ₂ C = CR ₂ (<i>ligands L</i>)	2 e	CO, NR ₃ , PR ₃ , H ₂ , R ₂ C = CR ₂	2 e
O, S, NR (<i>ligands X₂</i>)	2 e	O ²⁻ , S ²⁻ , NR ²⁻	4 e
 η ² -diène (<i>ligand L₂</i>)	4 e	 η ⁴ -diène	4 e
 η ⁵ -Cp (<i>ligand L₂X</i>)	5 e	 η ⁵ -Cp ⁻	6 e
 η ⁶ -arène (<i>ligand L₃</i>)	6 e	 η ⁶ -arène	6 e
μ-Cl (<i>ligand LX</i>)	3 e	μ-Cl ⁻	4 e
μ-O (<i>ligand X₂</i>)	2 e	μ-O ²⁻	4 e

3. La liaison métal-ligand

La liaison métal-ligand est de nature :

- a. une liaison covalente σ forte** (mise en commun de deux électrons)

Les liaisons covalentes σ sont de deux types :

- Soit le métal et le ligand engage chacun un électron dans la liaison (liaison purement covalente) *Ex : M-Cl, M-CH₃, M-H ...*
- Soit le métal se contente de recevoir deux électrons du ligand (liaison dative).

Ex : M-PR₃, M-(alcène), M-(CO), ...

Dans les deux cas, il s'agit d'un recouvrement axial d'orbitales et d'une liaison σ.

On se limite ici au mode de coordination terminal.

La HOMO de CO est pratiquement non-liante (en toute rigueur, elle est faiblement antiliante); Elle correspond essentiellement au doublet libre de l'atome de carbone. La LUMO est π antiliante est largement localisée sur l'atome de carbone.

La liaison M-CO comporte deux composantes (**figure.**) :

- interaction σ par recouvrement entre la HOMO de CO et une orbitale du métal vacante et de symétrie appropriée (par exemple d_{z^2} , p_z , s , ou toute combinaison de ces orbitales, la liaison M-CO étant choisie comme axe z). Il y a transfert électronique (donation) du ligand (base de Lewis) vers le métal (acide de Lewis).
- interaction π par recouvrement entre la LUMO de CO et les orbitales du métal occupées et de symétrie appropriée (d_{xz} et d_{yz} , compte tenu du choix de z). Il y a transfert électronique (rétrodonation) du métal (celui-ci joue ici le rôle de base de Lewis) vers le ligand (acide de Lewis).

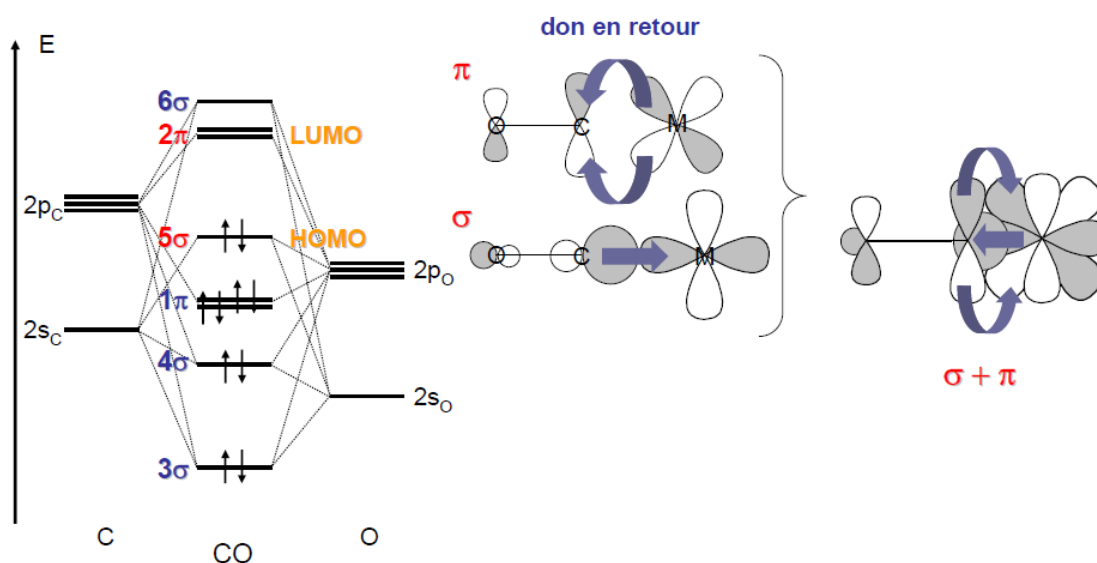


Figure.6. Mode de coordination terminal de CO

Si le métal est riche en électrons (densité électronique élevée), la ν_{CO} et la longueur de la liaison CO aussi et la fréquence de vibration diminue.

d^x	Complexe	$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$
d^{10}	$[\text{Ag}(\text{CO})]^+$	2204
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060
	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890

	$\text{Fe}[(\text{CO})_6]^{2-}$	1790
d^6	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$	2000
	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860

4.2 .Phosphanes (PR_3)

Les phosphane divisent en phosphine ($\text{R} = \text{alkyle ou aryle}$) et phosphites ($\text{R} = \text{OR}'$). Les phosphines sont parmi les ligands les plus importants en chimie organométalliques, en particulier en catalyse.

Les phosphines sont de bons donneurs σ , par le doublet libre de l'atome de phosphore, et de médiocres accepteurs π .

4.2.1. Effets électroniques

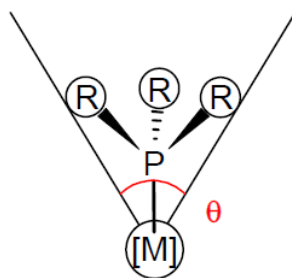
Les effets électroniques ont été quantifiés par Tolman à partir de la variation des fréquences $\nu(\text{CO})$ dans la série des complexes $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ (les fréquences d'absorptions des carbonyle constituent un excellent critère de comparaison en IR) . Comme NH_3 , les phosphines tertiaires sont donneurs σ . Mais contrairement à NH_3 , ce sont des ligands accepteurs π . Ce caractère accepteur a été attribué aux orbitales d vacantes sur l'atome de phosphore, mais on considère désormais qu'il est dû principalement aux orbitales σ^* associées aux liaisons P-X. Lorsque l'électronégativité de l'élément lié au phosphore augmente, l'énergie de l'orbitale σ^* de la liaison diminue et cette orbitale devient plus accessible.

Le caractère accepteur π augmente dans l'ordre :



4.2.2. Effets stériques (cône de Tolman)

L'une des particularités des phosphines est leur facteur stérique ajustable : L'angle de cône de Tolman est une mesure des propriétés stériques, on peut ainsi moduler la géométrie et la stéréochimie du complexe, en choisissant judicieusement les substituants R . On définit θ l'encombrement stérique d'une phosphine en mesurant θ , l'angle de Tolman :



L'aptitude des phosphines à se dissocier d'un métal est directement liée à leur taille :
 PH_3 (θ : 87) < P(OMe)_3 (107) < PMe_3 (118) < PEt_3 (132) < PPh_3 (145) < PCy_3 (170) < $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (182) < $\text{P}(\text{mésityl})_3$ (212).

Cette modulation est d'une importance capitale en catalyse pour la libération de sites vacants sur le métal.

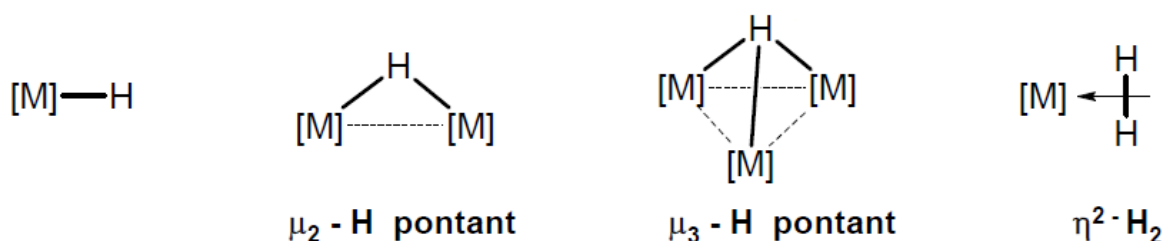
La RMN du ^{31}P est une technique de caractérisation qui permet d'étudier les complexes des ligands phosphorés.

4.3. Les complexes hydrures

Les hydrures des métaux de transition occupent une place essentielle dans la chimie des métaux en raison de l'originalité du ligand H (petite taille) et de la grande utilité des réactions d'insertion dans la liaison M-H en synthèse et dans la majorité des cycles catalytiques.

Le ligand H est la plupart du temps terminal, mais on peut trouver de nombreux complexes dans lesquels H pontage deux ou trois métaux.

4.3.1. Mode de coordination



En IR la bande d'élongation M – H est dans l'intervalle $1500 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ et d'intensité trop faible.

μ_2 - H pontant : $1600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$

Par ailleurs, on peut utiliser la RMN du proton pour caractériser ce type de complexes. En effet, selon le métal, l'hydruire sortira entre -5 et -25 ppm.

Certains hydrures se comportent comme des hydrogènes acides, comme l'indique la valeur des pKa de ces complexes suivants : $\text{HMn}(\text{CO})_5$: pKa = 5.1 dans l'acétonitrile, $[\text{HV}(\text{CO})_6]$ acide fort (dans H_2O) , $[\text{HV}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$: pKa(H_2O) = 6,8.

4.3.2 Les complexes de dihydrogène $\text{M}(\text{H})_2$

La découverte par Kubas des complexes de $\text{M}(\text{H})_2$ a constitué une avancée très importante dans la connaissance de la chimie moléculaire des métaux de transition.

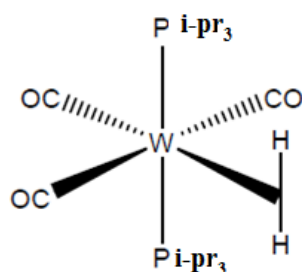
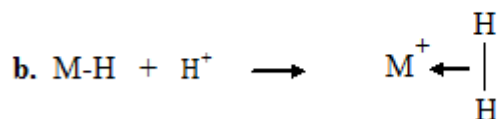
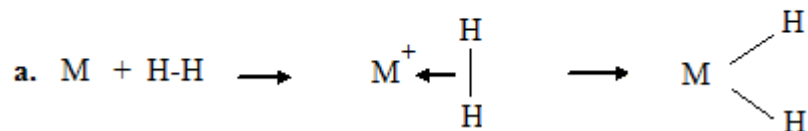


Figure.7. Premier Complexe de H_2 caractérisé comme tel par Kubas en 1984.

Les complexes de dihydrogène $\text{M}(\text{H})_2$ de liaison σ , possèdent des propriétés originales et présentent un intérêt théorique en tant qu'intermédiaires **(a)** de l'addition oxydante et de la coupure hétérolytique de H_2 **(b)** :



l'orbital d_z^2 du métal qui est géométriquement bien placée pour recevoir cette liaison σ . Il existe un retour π latéral comme pour la liaison métal-oléfine. Le retour π vers les orbitales anti liantes

σ^* de ligand et non d'une orbitale π^* , l'orbitale σ^* est beaucoup plus haute en énergie et par conséquent le retour π est plus faible que pour l'éthylène. (**figure.8**)

Le retour π important provoque la dissociation de ligand H_2 en dihydruure par addition oxydante.

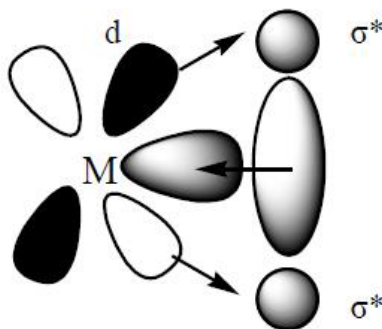


Figure.8. Le retour retour π latéral

4.4. Les liaisons métal-carbone

4.4.1 Métal- Alkyl

Stabilité des complexes Métal- Alkyl

Plusieurs synthèses des complexes de métal de transition–alkyle ont été échouées pendant la première moitié de XX^{ème} siècle. Ces échecs synthétiques sont de nature cinétiques et non thermodynamiques, provoqués par l'effet de β -élimination.

Pour éviter cet effet, le métal de transition doit soit ne pas avoir d'hydrogène en position β (ligands méthyle, benzyle, néopentyle triméthyl silyl- methyl,.....), soit avoir 18 électrons de valence, ou les deux critères à la fois.

La β -élimination peut aussi être inhibée, même si les deux critères ci-dessus sont remplis, quand les contraintes stériques empêchent le ligand d'amener le H en β de façon coplanaire avec le plan M-C-C.

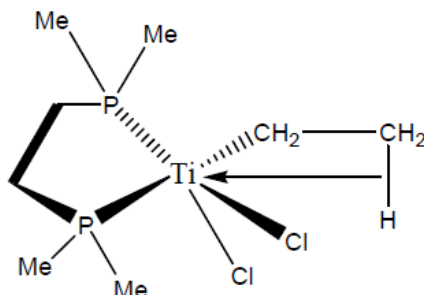
Il existe encore, pour les complexes métal- alkyl d^0 , quelques facteurs importants de stabilisations : **Liaisons M-H-C agostique.**

Liaisons M-H-C agostique : Découvert par Bookart et Green, la liaison agostique consiste formellement à utiliser le doublet d'une liaison C-H d'un ligand comme ligand supplémentaire à 2 électrons par le métal.

Cette liaison n'est donc possible que si le complexe a moins de 18 électrons, avant comptabilisation de la liaison agostique et si la liaison C-H appartient déjà à un ligand.

La liaison agostique joue un rôle important dans la stéréochimie de la polymérisation.

La liaison agostique est plus fragile pour les complexes d^0 que pour les complexes d^n ($n \neq 0$) car les premiers n'ont pas d'électrons disponibles pour le retour π dans l'orbitale σ^* de liaison CH.



4.4.2. Les métaux-carbènes

Les carbènes sont des ligands neutres ou cationiques, où le carbone divalent est porteur d'un doublet d'électrons. L'atome de carbone hybridé sp^2 est donc, de géométrie plane. Les deux électrons célibataires peuvent être soit dans un état singulet, soit dans un état triplet.

Etat singulet : Les deux électrons sont dans l'orbitale σ .

Etat triplet : Si les deux électrons sont placés dans chacune des orbitales σ et $p\pi$ et les spins sont parallèles, le carbène est triplet.

La multiplicité de spins du carbène est fondamentale et conditionne sa réactivité. En effet, un carbène singulet possède, à la fois, une orbitale vacante et une orbitale occupée. Ceci lui confère un caractère ambivalent d'acide et de base de Lewis.

Le carbène triplet, quant à lui, possède deux orbitales occupées, chacune par un seul électron. Il est, généralement, considéré comme un diradical.

Dans tous les cas, le carbène peut réagir avec un métal de transition. Deux types de liaison métal-carbène ont été mis en évidence.

➤ La liaison de type Fischer

Le carbène est dans un état singulet et les deux électrons se trouvent dans l'orbitale σ . La liaison de type Fischer est une interaction donneur-accepteur où le carbène enrichit fortement le métal en électrons par effet σ -donneur. Le métal à son tour peut être donneur vis-à-vis de l'orbitale $p\pi$ vacante du carbène (**figure.9**).

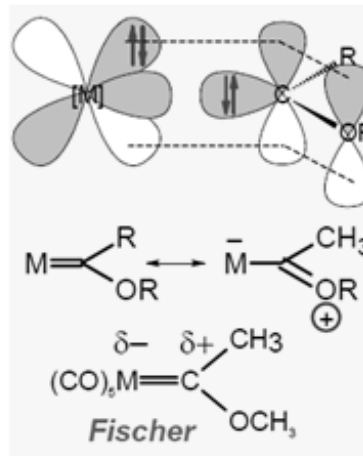


Figure.9. Carbène Electrophile ; Liaison carbène – métal de type Fischer

➤ La liaison de type Schrock

La liaison métal-carbène s'apparente, dans ce cas, à une liaison σ résultant de l'interaction du carbène triplet avec un métal triplet (**figure.10**).

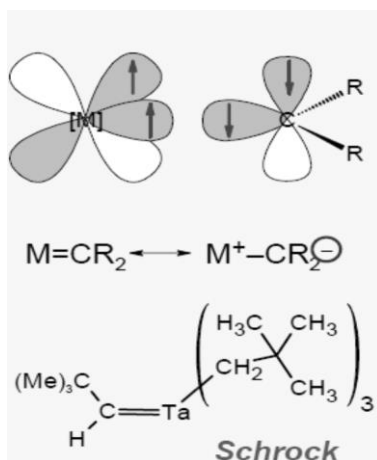


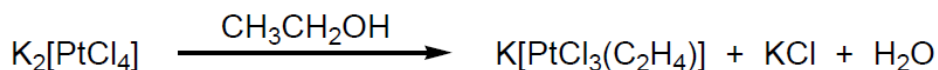
Figure.10 .Carbène nucléophile (Liaison carbène – métal de type Schrock).

Ce sont, principalement, les substituants du carbène qui, par leurs effets stériques et électroniques, définissent la nature de la liaison avec le métal.

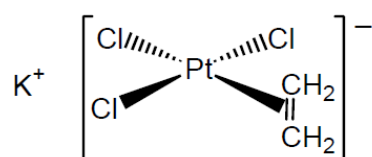
L'état singulet est favorisé par des substituants σ -électroattracteurs. L'orbitale non liante σ du carbène est stabilisée par ces substituants car ils augmentent son caractère "s" et n'interagissent pas avec l'orbitale $p\pi$, ce qui accentue la différence d'énergie entre les deux orbitales. En revanche, les substituants σ -électrodonneurs induisent l'effet inverse et favorisent donc, l'état triplet.

4.4.3. Complexes avec les oléfines

Les complexes d'alcènes ont été découverts pour la première fois par Zeise en 1827 (premier complexe organométallique de transition).



La manière dont l'éthylène se lie au platine est restée inconnue jusqu'à la détermination de la structure cristallographique du sel de Zeise par diffraction des rayons X en 1950.



4.4.3.1. Le mode de liaison dans les complexes d'alcènes (le modèle de Dewar-Chatt-Ducanson)

La liaison π de l'oléfine est donnée au métal, c'est le don σ (ligand L) tandis que les orbitales d pleines du métal redonnent une certaine densité électronique à l'oléfine par le retour π . Ceci nécessite que le métal ait des électrons d non liants. Par conséquent, les complexes d^0 tels que Sc(III), Ti(IV) ou V(V) ne peuvent donner des complexes stables avec les oléfines (figure.11).

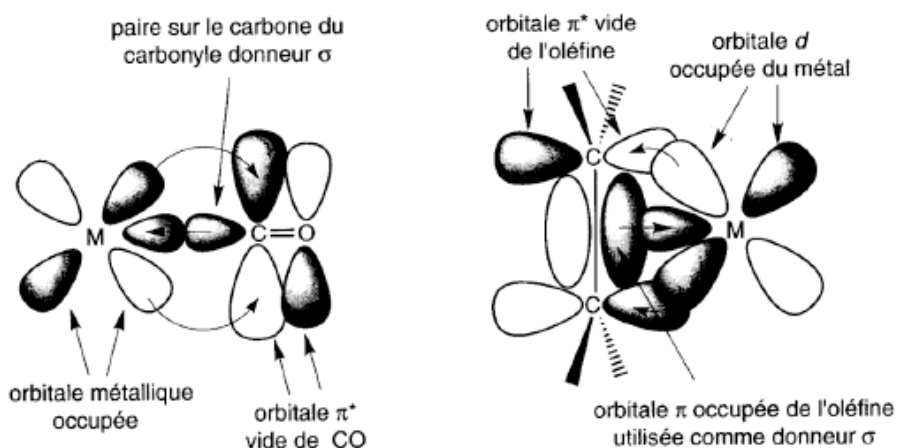
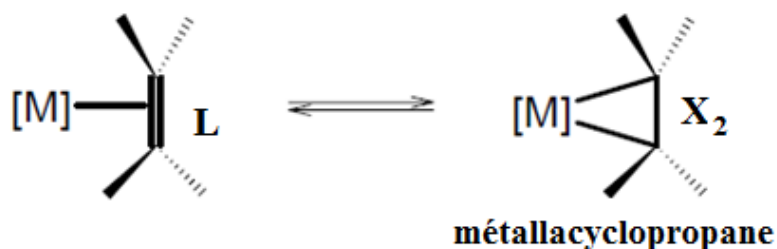


Figure.11 .Modèle de Dewar-Chatt-Ducanson

Quand le métal est dans très bas degré d'oxydation avec les ligands donneurs, le retour π est tellement important que l'on formalise le complexe comme un métallacyclopropane.

Les deux atomes de carbone sont en géométrie tétraédrique. Dans ces conditions l'oléfine a subi l'addition oxydante du métal.

Les substitutions électroattracteurs sur l'oléfine favorisent le retour π et la structure de métallacyclopropanique.

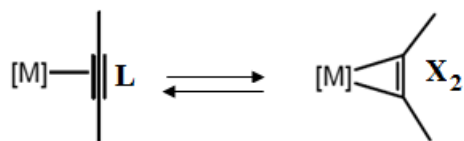


Dans la structure métal-oléfine, le don σ de l'oléfine vers le métal, faiblement compensé par le retour π crée une fraction de charge positive sur les carbones de l'oléfine, ce qui pour conséquence de les rendre sensibles aux attaques nucléophiles.

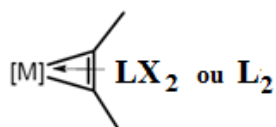
4.4. Complexes métal-alcyne

La liaison est similaire à celle d'un complexe métal-alcène, mais les alcynes :

- sont de plus fort π -accepteurs que les alcènes
- ont deux systèmes π orthogonaux; donc peuvent donner 2e- ou 4e-
- peuvent se cyclotrimériser en arènes :



Si le métal a un site vacant, on aura :



Bibliographie :

- Chimie Organométallique et Catalyse, Didier Astruc, édition 2020.
- Chimie Inorganique, SHRIVER. ATKINS, De Boeck Université, édition 2001.
- Physico-chimie Inorganique, une approche basée sur la chimie de Coordination, SIDNEY F.A.KETTLE. De Boeck Université, édition 1999.
- **Chimie de coordination des métaux de transition,**
[https://query.libretexts.org/Francais/Chimie_1e_\(OpenStax\)/19%3AM%C3%A9taux_de_transition_et_chimie_de_coordination/19.2%3A_Chimie_de_coordination_des_m%C3%A9taux_de_transition](https://query.libretexts.org/Francais/Chimie_1e_(OpenStax)/19%3AM%C3%A9taux_de_transition_et_chimie_de_coordination/19.2%3A_Chimie_de_coordination_des_m%C3%A9taux_de_transition).

Annexe : Les diagrammes de Tanabe-Sugano

