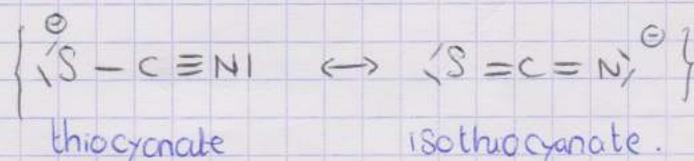
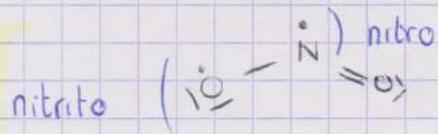


# Fiche révision Complexes I

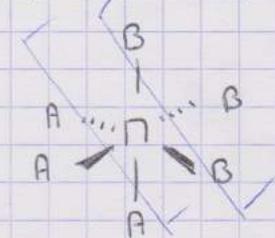
## - Structure des complexes.

- **Complexe**: édifice polyatomique formé par l'association de deux entités chimiques ou plus
- **Complexe de coordination**: liaison coordination entre métal central et ligand (proche énergie) (Werner 1913)
  - ↳ métal est acide Lewis
  - ↳ ligand est base Lewis
- **Denticité**: Nombre de site de coordination sur le ligand
- **Hapticité**: ( $\eta$ ): Nombre atome mis en jeu par site coordination ("L : X : Z")
- **Coordinaance**: nombre liaison formé par métal.
- **Isomérisie**: ligand ambidentale peuvent se fixer par plusieurs atomes

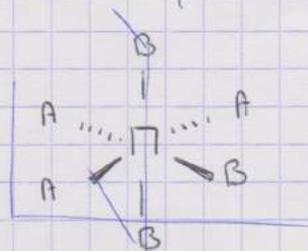


## • Diastereoisomérisie

↳ Plan carré et octaédriques

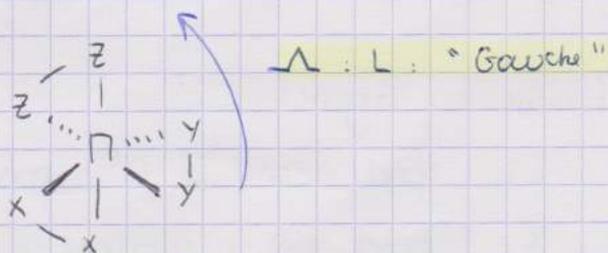
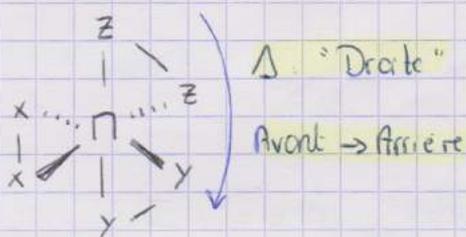


fac = "facette"

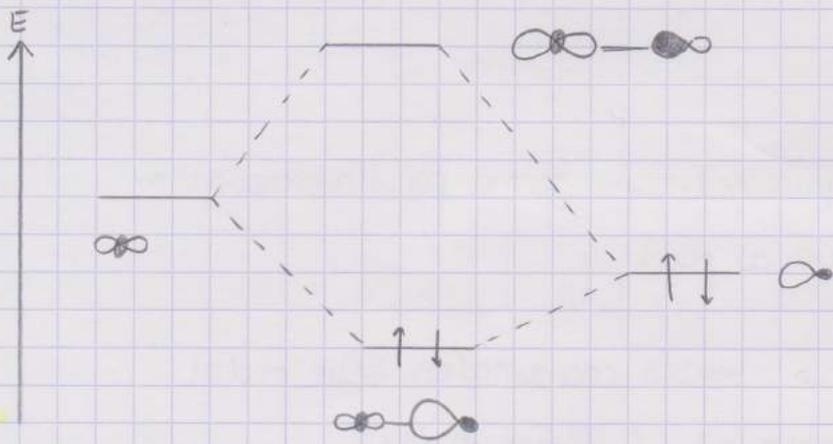


mer = "meridien"

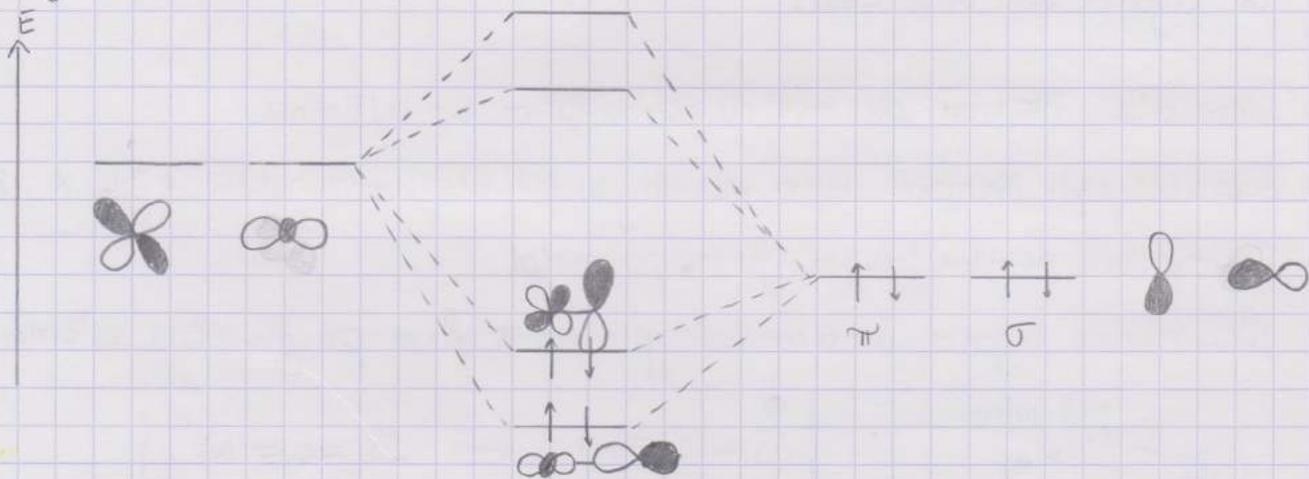
## • Enantiomères



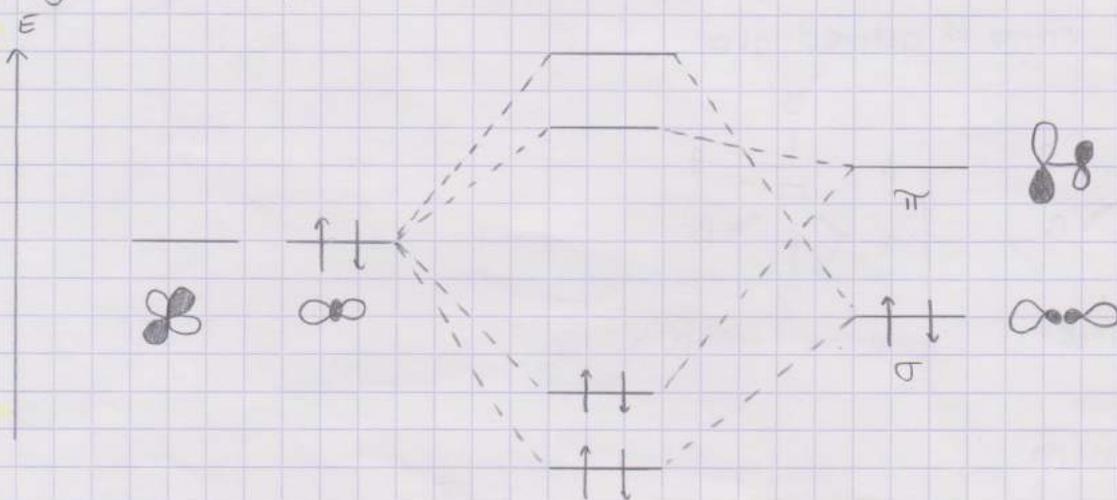
\* Ligand  $\sigma$  donneur:



\* Ligand  $\pi$  donneurs  $\Rightarrow$  Augment ON metal



\* Ligand  $\pi$  accepteurs  $\Rightarrow$  Diminue ON metal

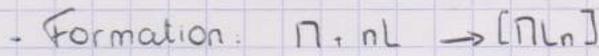


\* Classe de ligands

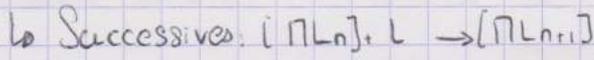
- L: Ligand donne 2  $e^-$  pas de redox
- X: Ligand est en radical une fois décroché : n.o = + I
- Z: n'apporte aucun  $e^-$

# Fiche révision Complexe II.

## Aspect thermodynamique



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$



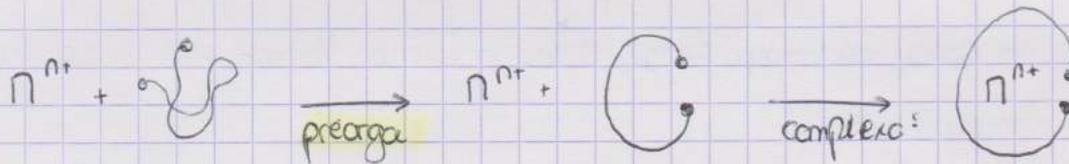
$$Kf_{n+1} = \frac{[ML_{n+1}]}{[ML_n][L]}$$

$$\Rightarrow \beta_n = \prod_{i=1}^n Kf_i$$

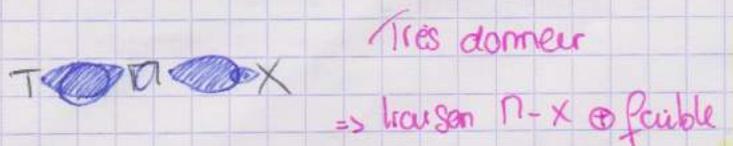
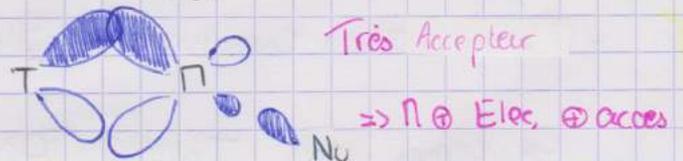
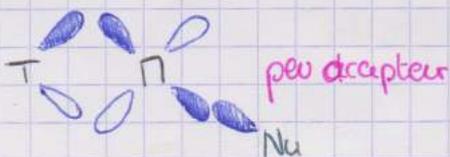
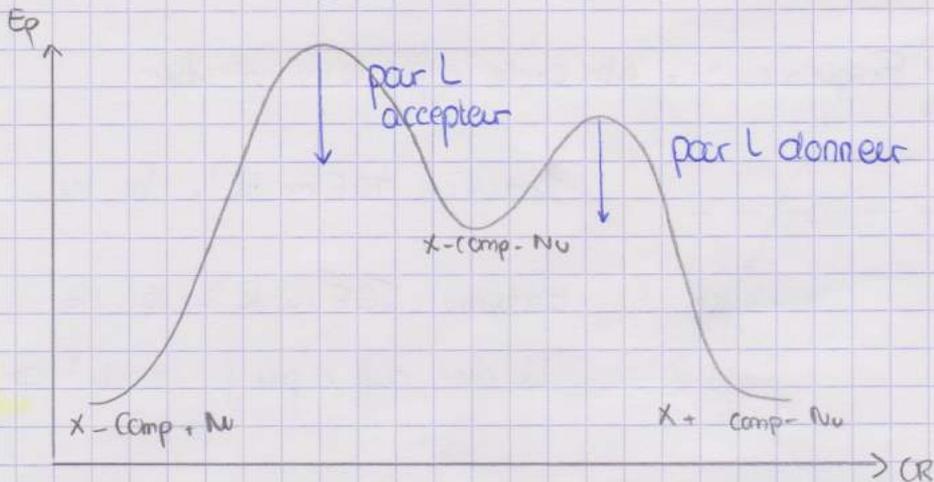
$$Kf_i = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$$

• Effet chélate a une origine entropique

• Effet macrocycle = " enthalpique (pas préorganisation)



• Par transfert ligand : effet trans vient cinétique



## - Complexes organometalliques

- Def: au moins une liaison C-M
- Suit la regles des  $18e^{\ominus}$  (ou Sidgwick)
  - ↳  $\Delta$  Tendances avec exceptions
  - ↳ Métaux nobles (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Au) (Stables états métall.  $0$  et  $+2$ )
    - ↳ tendance à faire plan carré
    - ↳  $\oplus$  électronegatif  $\Rightarrow$  ON  $\oplus$  haute en énergie inaccessible  $\Rightarrow 16e^{\ominus}$
    - ↳ métal pauvre ON AL accessible  $\Rightarrow 20e^{\ominus}$  accessibles
    - ↳ encombrement: peut gêner pour  $18e^{\ominus}$

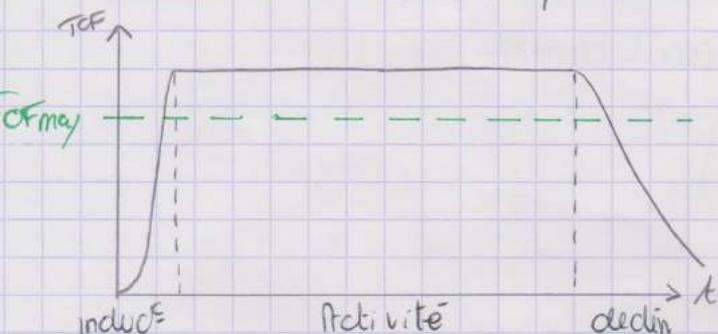
$\Rightarrow$  métaux  $16$  ou  $20e^{\ominus}$  peuvent en avoir  $18$   $\Rightarrow$  bon pour catalyse

Métal de transition (IUPAC):  $ele^{\pm} X$  possédant à l'état fondamental une sous couche d en cours de remplissage et/ou pouvant former ions à sous couche d en cours de remplissage

↳ pas (Hg, Zn, Cd)

## • Paramètres catalytique

- TOF = "Turn Over Frequency" = nb cycle effectués en 1sec



Industrie TOF  $\sim 10^2 - 10$  Hz

Enzyme: TOF  $\sim 10^4 - 10^7$  Hz

↳ cher, diff à purif, condi<sup>s</sup> sp

- TON = "Turn Over Number" = nb cycles réalisables

↳ temps vie:  $T_{cat} = TON / TOF_{max}$

- Spécificité =  $\frac{n_{produit}}{n_{produit} + s_{produit}}$

- Surface spécifique: Charbon  $\sim 100$  m<sup>2</sup>/g    Silice  $\sim 1000$  m<sup>2</sup>/g

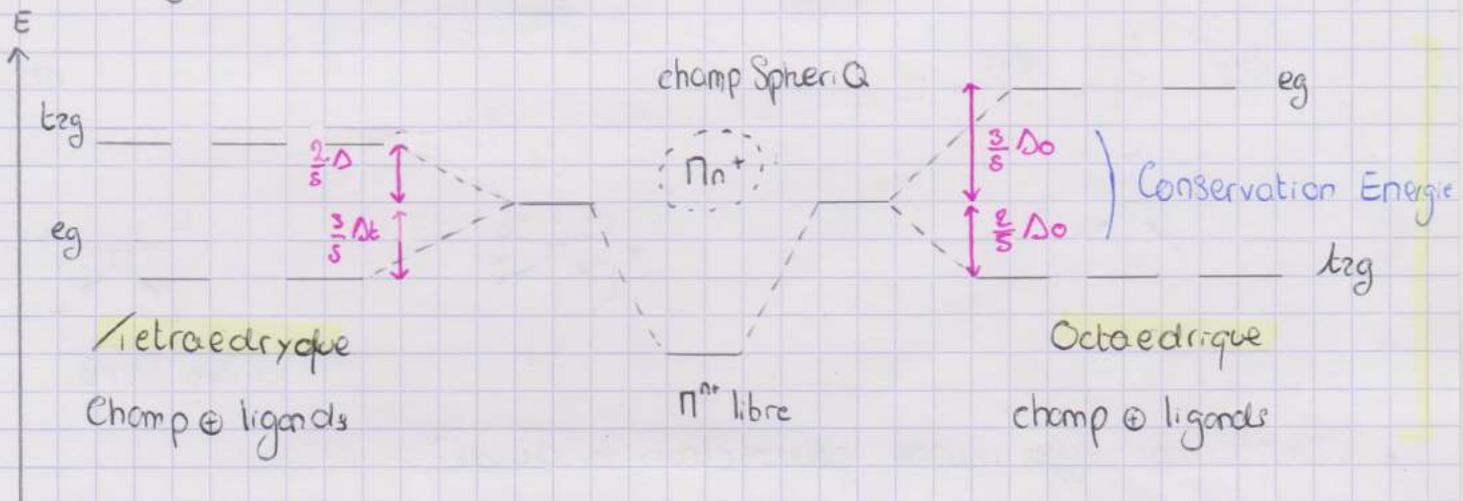
# Fiche révision complexes III

## - Structure électronique des complexes

### • Théorie Champ cristallin (Bethe et Van Vleck vers 1930)

- hypothèses:
    - Métal interagit avec Ond
    - ligand = charge  $\ominus$  qui perturbe métal
    - liaison 100% ionique
    - géométrie éclatement des énergies
- } Centre sur métal

### • Diagramme énergétique:



↳ Augmentation E: en rapproche des charges négatives

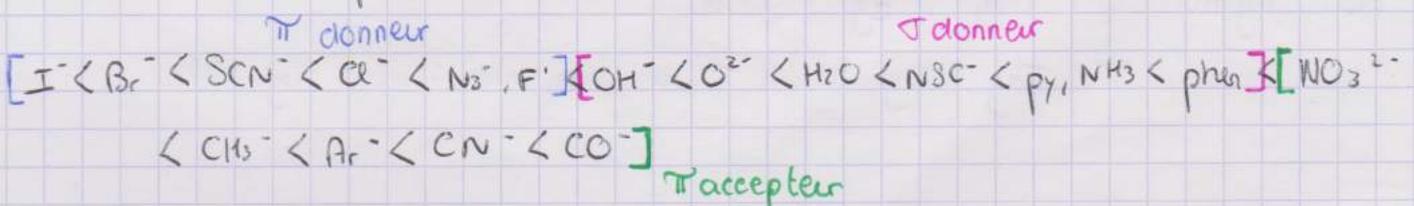
⚠ Ici on ne regarde que le métal: stabilisa<sup>s</sup> si on regarde tt (n + ligands)

↳  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$

- Si  $\Delta > P$ : pas appariement: champ  $\Delta_o$  fort, spin faible
- Si  $\Delta < P$ : appariement: champ  $\Delta_o$  faible, spin fort

### - Facteurs influençant $\Delta_o$ :

- Métal chargé  $\Rightarrow$  ligand  $\oplus$  proches  $\Rightarrow \oplus$  destabilisent  $\Rightarrow \uparrow \Delta_o$
- Ligand: Série spectrochimique:  $\pi$  donneur  $<$   $\sigma$  donneur  $<$   $\pi$  accepteur

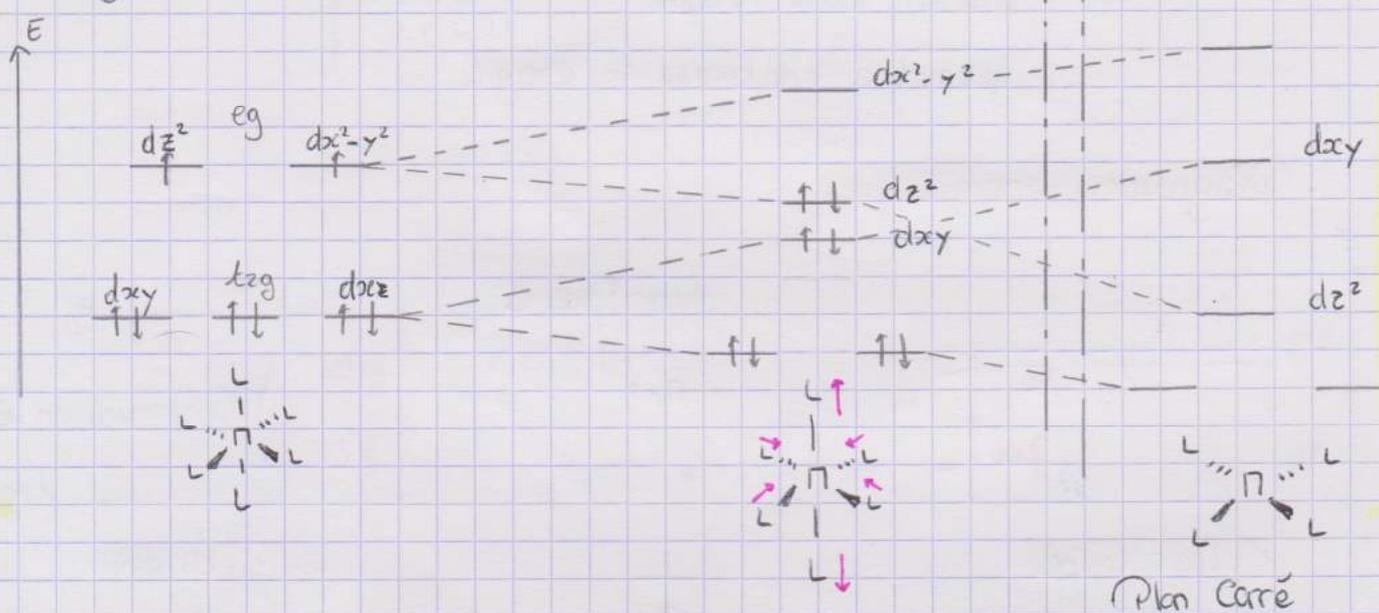


• géométrie :  $\Delta = f \times g$  Jørgensen  
 Ligand  $\nearrow$   $\nwarrow$  métal

- Effet Jahn Teller:

• changement de géométrie pour minimiser énergie

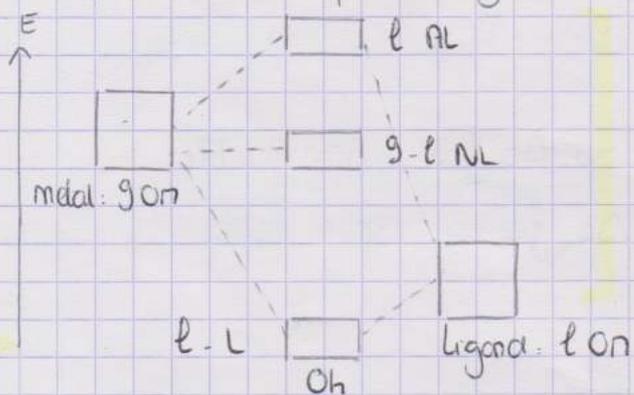
\* Elongation : métaux riches en  $e^-$



\* Compression : effet inverse pour métaux en  $d^4, d^2$

=> Limites: Série Spectrochimique, métaux  $d^0$  ( $MnO_4^-$ ), stabilité

• Théorie du champ de ligand (Griffith et Orgel: 1957)



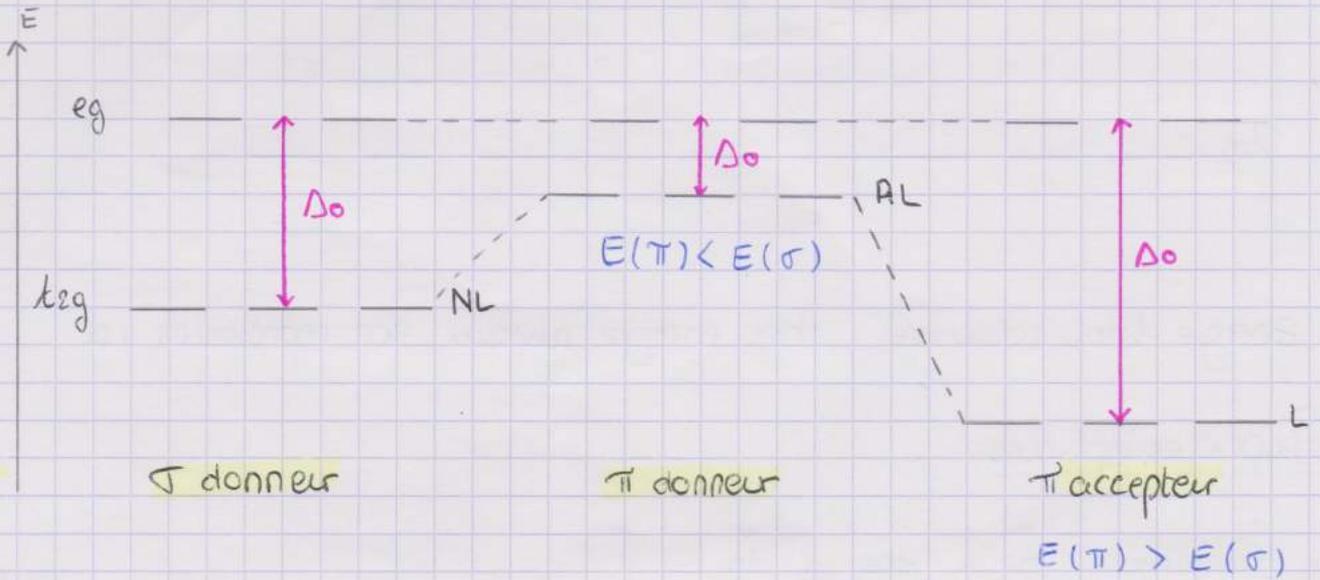
• ON métal: Sym  $A_{1g}$ ;  $T_{1u}$ ,  $E_g$ ,  $T_{2g}$

• ON ligand:  $\sigma$ :  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1u}$

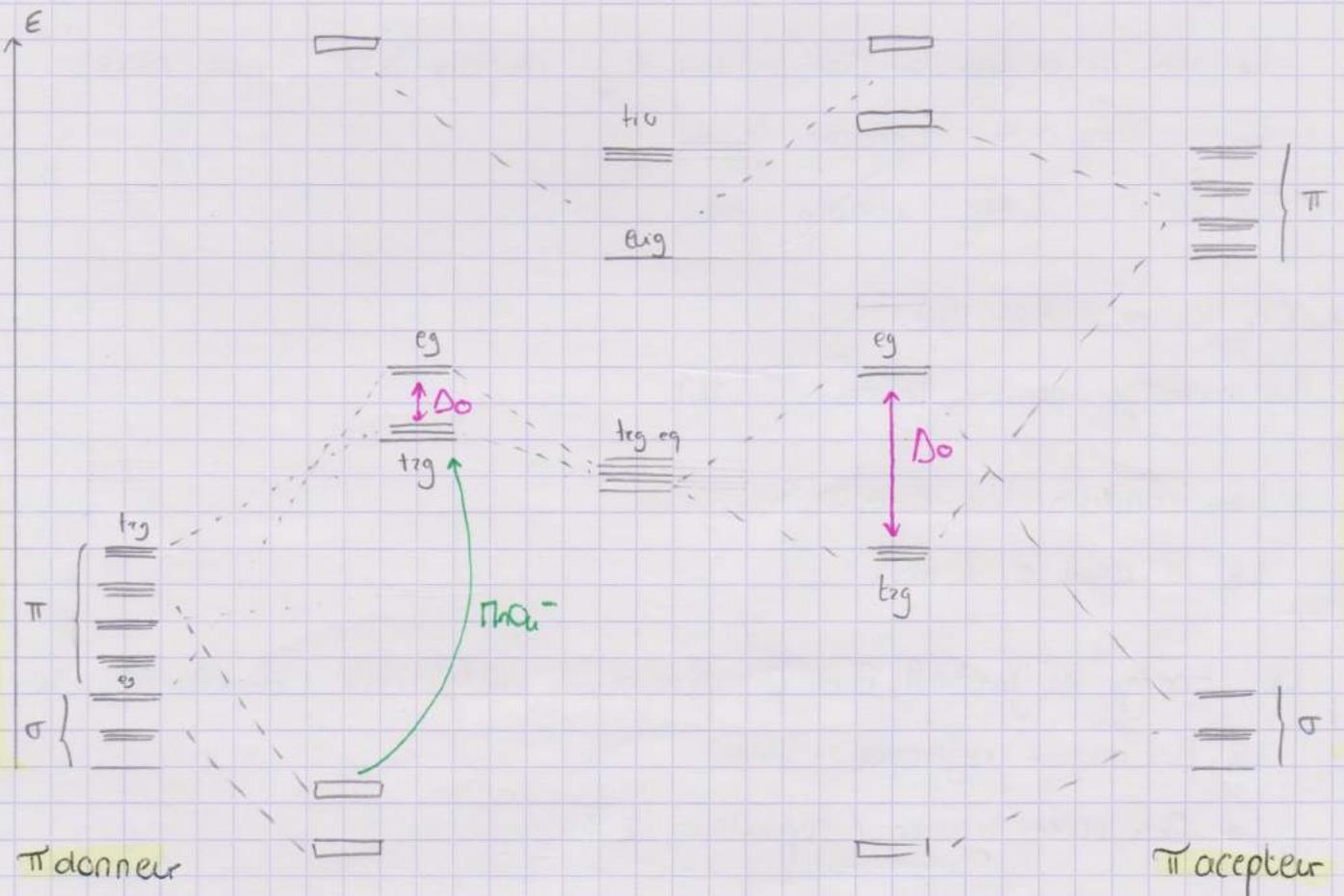
$\pi$ :  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$   $\rightarrow$  intera<sup>s</sup> avec  $T_{2g}$  métal

# Fiche révision complexes IV

## \* Diagramme interaction avec ligands

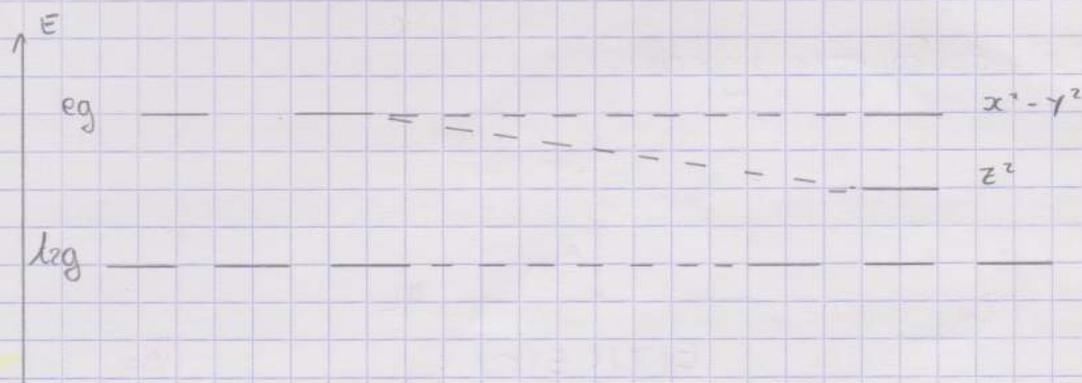


## ⇒ Rationalisation série spectrochimique



⇒ Métal en  $d^0$  ( $MnO_4^-$ ) en a transi<sup>o</sup> d'one On licite vers  $t_{2g}$  a  $eg$

## Passage au plan carré



⚠ Energie totale conservée : chgt energie niveaux non representes ici

## Propriétés optiques

$$\hat{H}_{\text{complexe}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{RE}} + \hat{H}_{\text{CL}} + \hat{H}_{\text{SO}}$$

rep elec    champ lig    Spin-orb

↳  $\hat{H}_{\text{SO}}$  est négligeable par métaux d ; couplage S.O ↑ avec masse

↳ Si  $\hat{H}_{\text{RE}} > \hat{H}_{\text{CL}}$  : champ faible

↳ Si  $\hat{H}_{\text{RE}} < \hat{H}_{\text{CL}}$  : champ fort

## \* Champ nul : l'ion libre :

↳ avec  $\mu$ -etats termes  $2S+1 \{L\}$

↳ Fondamental avec  $S_{\text{max}}$

↳ Si égalite  $L_{\text{max}}$

↳ Energie en fon<sup>n</sup> A, B et C : paramètres de Racah :  $E = \alpha A + \beta B + \gamma C$

↳ A = energie reference

↳ B = nature liaison / repulsion  $e^-$

## \* Champ faible :

↳ Champ ligand abaisse sym  $\Rightarrow$  levée dégénérescence

↳ On ne regarde que les rotations et.

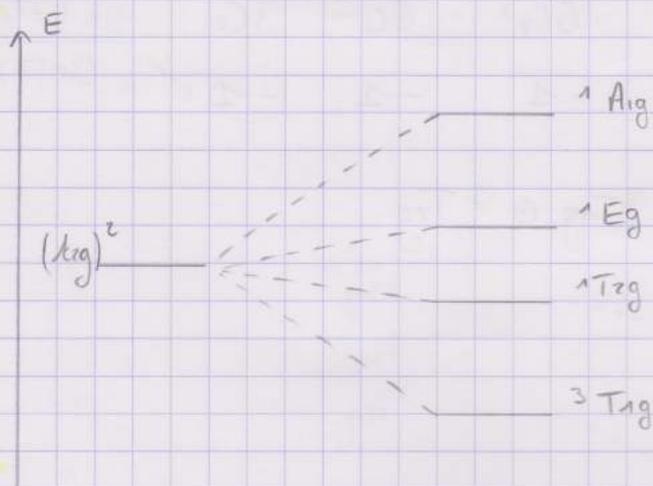
$$\chi(\varphi) = \frac{\sin((L+1/2)\varphi)}{\sin(\varphi/2)}$$



## \* Champ fort:

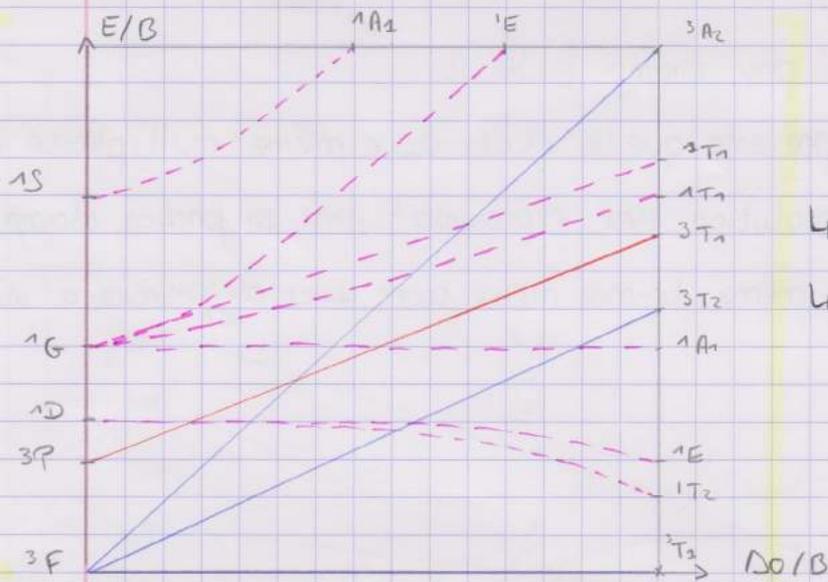
↳ On étudie d'abord Champ Ligand ensuite Répulsion Elec

$$\text{↳ } \Gamma(t_{2g})^2 = T_{2g} \otimes T_{2g} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$$



## \* Diagramme Tanabe-Sugano

↳ évolution des niveaux en fonction  $\Delta$  (fort ou faible)



$$\beta = \frac{B}{B_{ion}} = \text{coef nephelauxétique}$$

↳  $\beta \ll 1$ : liaison covalente

↳  $\beta \approx 1$ : liaison ionique

↳ Fondamental sert de ref

↳ échelle rapporte à valeur de B  $\Rightarrow$  on peut connaître B

⚠ Explique transfert d-d mais pas transfert de charges

⚠ Barre verticale donne passage champ faible - champ fort

# Fiche révision complexes VI

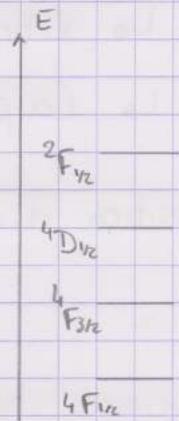
## \* Couplage spin Orbite

$$\hat{H}_{so} = \gamma \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{et} \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$= \frac{1}{2} \gamma (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

$$\Rightarrow E_{so} = \frac{\gamma \hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

- ↳ Fondamental : • ⊖ moitié remplie ⇒  $J_{min}$  ( $S_{max}, L_{max}$ )  
 • ⊕ moitié remplie ⇒  $J_{max}$  ( $S_{max}, L_{max}$ )



## • Lecture des spectres :

- Bandes absorptions complexes

↳ Transi<sup>s</sup> d-d (peu coores)

↳ Interne aux ligands (CN, CO ds UV)

↳ Lies aux contre-ions (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

↳ Transfert de charge (Métal-ligand par d<sup>10</sup>; ligand métal par d<sup>0</sup>)

Symétrie	Spin	E	Exemple
x	x	10 <sup>-3</sup> - 1	métal en d <sup>5</sup>
x	✓	1 - 10 <sup>3</sup>	d-d dans centro sym
x	✓	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>6</sup>	transfert charge

• Proba transi<sup>s</sup> :  $I \propto P = \| \langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle \|^2$

$$\propto \underbrace{\langle \psi_{elec f} | \psi_{elec i} \rangle}_{\text{Spin}} \cdot \underbrace{\langle \psi_{orb f} | \vec{\mu} | \psi_{orb i} \rangle}_{\text{Sym}} \neq 0$$

⇒ Règle selection :  $\Delta S = 0$

Laporte

$$\underline{A_1} \quad \underline{C} \quad \underline{\Gamma_j} \otimes \underline{\Gamma_{\vec{\mu}}} \otimes \underline{\Gamma_i} \Rightarrow \Gamma_j \text{ et } \Gamma_i : \text{un } u, \text{ un } g$$

↓  
u

$$\Rightarrow \underline{\Gamma_j} \otimes \underline{\Gamma_i} \text{ de sym } u$$



## Fiche révision Complexe V

• Blocage du moment orbital

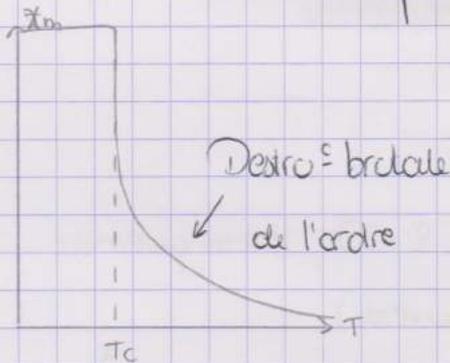
↳ par A et E  $\Rightarrow L=0$

$$\Rightarrow \mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{n(n+2)} \quad (n = \text{nb } e^{\ominus} \text{ célibataires})$$

$$\Rightarrow \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = 797,7 \sqrt{\chi_m T}$$

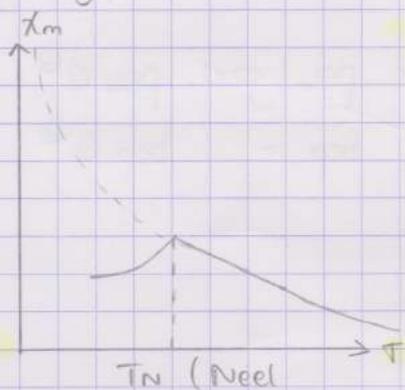
### \* Ferromagnétisme

• Domaine de Weiss où les spins sont alignés



$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c}$$

### \* Antiferromagnétisme $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$



$$\chi_m = \frac{C}{T + \theta}$$

Cerami Q ; oxydes sel feres

### \* Ferrimagnétique $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$ ferrofluides

## \* Balance de Gouy

↳ Champ B déplace échantillon  $\Rightarrow$  force  $\sim$  masse

## \* Balance Evans

↳ Échantillon fixes, aimants bougent

$$\text{↳ } \chi_m = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{et}}} \cdot \frac{m_{\text{et}}}{m} \cdot \frac{l}{l_{\text{et}}} \cdot \chi_{\text{et}}$$

## Étude de cycles catalytiques

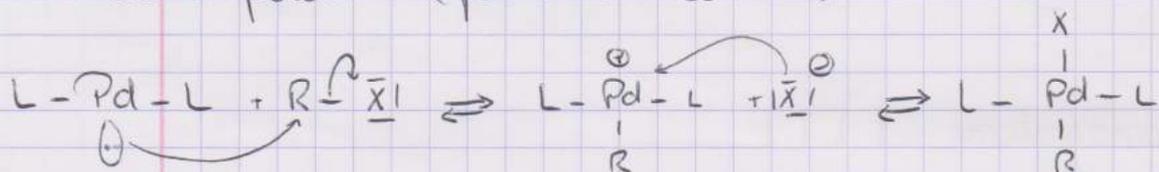
### \* Addition oxydante et élimination réductrice

• Addition  $\oplus$  facile que l'élimination

↳ Substituents en position cis

↳ métal permet (0n) faire [2+2] thermiquement

• Nucléophile polaire (peu réaliste souvent)



↳ Addition : métal peu oxydé avec peu ligand, peu  $e^-$

↳ Élimination : " oxydes, " bcp = bcp  $e^-$

### \* Substitution ligand

• Concerté  $n\text{LsX} + \text{Y} \rightarrow n\text{LsY} + \text{X}$

• Associatif  $n\text{LsX} + \text{Y} \rightarrow n\text{LsXY} \rightarrow n\text{LsY} + \text{X}$

• Dissociatif  $n\text{LsX} \rightarrow n\text{Ls} + \text{X} + \text{Y} \rightarrow n\text{LsY} + \text{X}$

↳ Associatif  $\Delta V^\ddagger < 0$  ;  $\Delta S^\ddagger < 0$

Dissociatif  $\Delta V^\ddagger > 0$  ;  $\Delta S^\ddagger > 0$

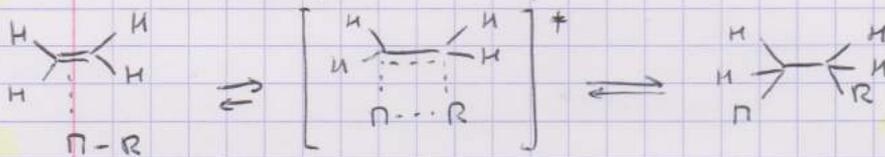
## Fiche révision complexe VI

### • Aspect cinétique

- ↳ ligand donneur  $\Rightarrow$  cinétique favorable (effet trans)
- ↳ métal précoce (ON vides)  $\Rightarrow$  associatif (d<sub>0</sub>, d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>)
- ↳ métal tardif (ON pleines)  $\Rightarrow$  dissociatif (d<sup>7</sup>, d<sup>8</sup>, d<sup>9</sup>, d<sup>10</sup>)
- ↳ passage par un autre état d'oxydation.

### \* Insertion - Migration

- ↳ métaux précoces (polymerisation)



### \* $\beta$ -elimination

- ↳ métaux tardifs