

LC L2 - Propriétés des complexes de métaux

Niveau L3

Prerequis

- * Champ cristallin / ligand
- * Tanabe Sugano
- * SpectroUV
- * Transi^s Spectro
- * Magnétisme
- * Diagramme OI
- * Décompte e^- complexe

Bibliographie

- * Housecroft

Introduction pédagogique

* Cours L3 : besoin bcp connaissance et recul sur chimie et sur complexe

* Séquence sur étude des complexes, vient après cours sur champ cristallin / ligand et étiquette $\pm$ diagrammes Tanabe Sugano

↳ élèves sont familiers avec ces notions, et avec les diagrammes CM

* On a fait le choix de se servir de cette théorie par rationaliser et prédire des prop Spectro et magnét.

↳ permet de rendre les concepts moins abstraits et donner applicat diagrammes

↳ Besoin que les élèves aient des notions de Spectroscopie et sur les règles du trans, $\pm$

* Comme on va faire des remplissages élec, on n'aura pas le temps de refaire les décomptes $e^- \Rightarrow$ élèves savent le faire

* Par manque de temps on ne pourra pas s'arrêter sur la lecture des diagrammes Tanabe, on suppose que les élèves savent le faire

* On a fait le choix de ne pas parler de réactivité et de catalyse dans ce cours

↳ on fera ça dans un cours sur la catalyse avec les complexes

↳ sinon on l'aura déjà abordé dans un cours précédent ou on regardera le

modèle de Chatt-Dewar. Donc on se concentre avec la rétrodonation par expliquer l'hydrogénation

* Difficultés : remplissage élec, trans, $\pm$ + Tanabe Sugano

* TD : lecture diagramme Tanabe, prévisions de propriétés

↳ $\oplus$ complexes TD

* TP : Synthèse complexe $\oplus$ étude UV-vis et mag par décrire sa config e^- .
utilise $\pm$ Tanabe $\Rightarrow$ trouver D et prévision prop.

↳ Ouverture sur réactivité par le cours suivant

Introduction

* En 1893 Alfred Werner a proposé pour la première fois une structure pour des complexes octaédriques.

↳ Prix Nobel 1913

* Les complexes sont utilisés depuis encore plus longtemps comme pigments car les complexes sont très colorés (provo)

* Mais il aura fallu attendre 1957 que Griffith et Orgel exposent la théorie du champ de ligand pour qu'on puisse rationaliser ces propriétés optiques.

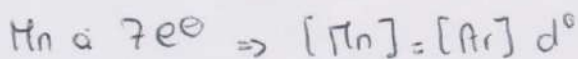
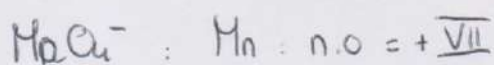
Objectif : Comprendre l'origine de certaines propriétés des complexes grâce à la théorie du champ de ligand.

Transition : Pour commencer on va se rappeler des résultats qu'on obtient avec la théorie du champ de ligand et donner les premières explications.

I - Propriétés opt.

A - Complexes à transfert de charge

- * Un des premier complexe coloré que vous avez vu dans votre séquence c'est le permanganate de potassium (projo)
- * Eh bien il faut savoir qu'expliquer ses propriétés optique n'a pas été évident
- * ~~La première théorie~~ Comme vous le savez les propriétés Spectroscopiques sont dues à des transitions électroniques entre des niveaux d'énergies
- * La première théorie pour avoir les niveaux des orbitales des complexes de transition était la théorie du champ cristallin (projo)
 - ↳ Elle permet d'obtenir les niveaux des OR d du métal
- * Si on fait le décompte électronique pour le permanganate de potassium



- * Il n'y a aucun électrons dans ces niveaux $\Rightarrow$ on ne peut pas l'expliquer, il faut attendre la théorie du champ de ligand pour l'explication (projo)
 - ↳ mais cette fois ce qu'on voit c'est qu'on peut avoir transfert d'un électron localisé sur les ligands vers un niveau localisé sur le métal
 - ↳ on parle de transfert de charge (projo)

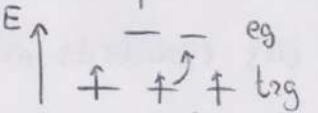
Transition : On arrive déjà ici avoir l'apport de la théorie du champ de ligand pour expliquer les propriétés optiques du MnO_4^-

↳ c'est aussi le cas de HgI_2 qui a une config d^{10}

Complexe

Mais tout les ~~ligands~~ ne sont pas d^0 à d^{10} , comment ça se passe par eux

B. Transition d-d

- * Au sein des complexes ayant la sous couche d partiellement remplie on peut avoir des transitions entre les niveaux d 
- * Mais partant même au sein de 8 complexes possédant des transi^s d-d on voit apparaître des différences (projo)
 - ↳ Les complexes n'ont pas tous la même couleur, cela vient de la différence d'énergie entre les niveaux : $\Delta E = hc/\lambda$.
 - ↳ Les coefficients d'absorption mesurés sont très différents, comment peut-on expliquer ça?
- * Pour avoir des transitions, il faut qu'elles soient autorisées de spin et de symétrie.
 - ↳ pour bien comprendre ça on pourrait regarder les fonctions d'onde, mais on le fera en TD
 - ↳ pour qu'une transition soit autorisée de spin il faut $\Delta S = 0$
 - ↳ " sym il faut $\text{Arg } C \in \Gamma_g \otimes \Gamma_u \otimes \Gamma_i$
- * Si une ~~transi^s~~ transi^s n'est pas autorisée, la probabilité de voir cette transi^s se faire est 0 faible
 - ↳ intensité proportionnelle proba $\Rightarrow$ j've sur E
- * Projo : cela peut nous permettre de déduire des symétries à des configurations
 - ↳ haut spin ou bas spin
- * $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: est d^1 haut spin, Oh $\Rightarrow$ interdit Sym et spin
- * $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: est d^7 : est Oh $\Rightarrow$ interdit uniquement de Sym
- * $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$: est d^7 , Td $\Rightarrow$ autorise Sym et spin.

Transi^s

Grâce aux règles sur les transi^s et en étudiant le remplissage électronique on peut réussir à rationaliser des résultats expérimentaux

* Dans le cas de $Mn(H_2O)_6^{2+}$ s'il avait été champ fort on aurait eu des transi^s autorisés de spin

↳ La valeur du champ est un paramètre important sur les propriétés des complexes : comment peut-on le déterminer ?

C. Diagramme de Tanabe-Sugano

* Progo : Ce sont des diagrammes qui nous permettent d'avoir l'évolution des niveaux énergétiques en fonction du champ

↳ sur le diagramme en d^6 la ligne rouge correspond au passage du champ fort au champ faible

* Connaissant la valeur de Δ et B pour un complexe on peut prévoir les transi^s qu'on va avoir, mais souvent on va se servir des transi^s qu'on obtient expérimentalement pour trouver B et Δ

* Prenons l'exemple de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$: configura^s d^8 , géométrie Oh (progo)

↳ expérimentalement on obtient ces deux transi^s

↳ on calcule les rapports : $E_2/E_1 = 1,63$ $E_3/E_1 = 2,62$

* La transi^s permise est : $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ et $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ (spin OK)

* On cherche sur le diagramme par quelle abscisse on obtient les bons rapports (progo)

↳ on obtient $E_2/B = 13,18 \Rightarrow B = 802 \text{ cm}^{-1}$

$E_3/B = 21,4 \Rightarrow B = 817 \text{ cm}^{-1}$

$\Rightarrow$ On fait la moyenne et on déduit $B = 810 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta = 10\,900 \text{ cm}^{-1}$

↳ on peut prédire la troisième transi^s et on trouve $35 \times 810 = 28\,350 \text{ cm}^{-1}$

↳ plutôt bon accord

Transition : Les diagrammes de Tanabe-Sugano nous permettent de mieux comprendre ce qu'il se passe d'un point de vue Spectroscopique $\Rightarrow$ on le étudiera plus en TD pour mieux les comprendre

↳ Valeur du champ a une importance sur propriétés opti^q, mais pas que

II - propriétés magnétiques (à approfondir ? cf fiche)

* Comme vous l'avez vu avec le dioxygène quand vous avez construit les diagrammes orbitaux, (projo)

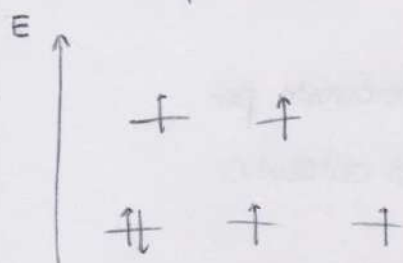
↳ on explique ses propriétés magnétiques avec ses deux électrons célibataires

* On peut faire la même chose avec les complexes

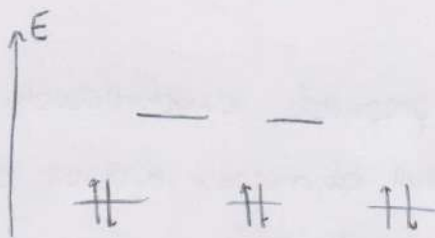
↳ mais c'est plus compliqué comme on a 2 configurations électroniques possibles

* Si on prend $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ il a une configuration en d^6

↳ deux possibilités



haut spin / champ faible



bas spin / champ fort

⇒ premier paramagnétique, 2nd diamagnétique ⇒ prop diff

* Pour savoir si le complexe est à champ fort ou faible on peut mesurer son moment magnétique avec une balance d'Evans

↳ remonter au nombre e^- célib (Hosecroft p36)

* On peut mesurer $\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$ avec n le nombre d' e^- célibataires

↳ on trouve $\mu_{\text{eff}} = 0,1 \mu_B$

↳ avec $n = 4$ on aurait eu $\mu_{\text{eff}} = 4,9 \mu_B$

⇒ on a un complexe à champ faible

↳ peut avoir des appliques en IRT (agent contraste), téléphones

Conclusion

- * Dans ce cours on a vu comment grâce à la théorie du champ de ligand on pouvait étudier et comprendre certaines propriétés spectroscopiques et qu'on pouvait aller très loin grâce aux diagrammes du Tanabe Sugano et même connaître la valeur du champ
- * Les complexes ont aussi des propriétés magnétiques qui peuvent dépendre du champ au sein du complexe
 - ↳ on peut déterminer si un complexe est champ fort ou faible grâce à la balance d'évans
- * Les complexes ont aussi des propriétés oxydo-réductrices très intéressantes par la réactivité car elles permettent au métaux d'avoir des propriétés catalytiques, mais on abordera ça dans un autre cours