

## LC 8 - Modèle du champ de ligand et applications

Niveau: L3

### Prérequis

- \* Champ cristallin
- \* Orbitales atomiques / moléculaires
- \* Méthode des fragments
- \* Groupe de Symétrie
- \* Notion de complexes / Ligands
- \* bases spectroscopie
- \* Diagramme d'OT
- \* Hydrogénation des alcynes

### Bibliographie

- \* Cours TVerot
- \* Ribeyre PC/PC \*
- \* Chimie<sup>3</sup>

## Introduction pédagogique

- \* Cours au niveau L3 car il nécessite de maîtriser les orbitales moléculaires, la méthode des fragments et d'avoir des notions de théorie des groupes
- \* Il vient dans une partie sur l'étude théorique des complexes, juste après un cours sur la théorie du champ cristallin
- \* Les élèves sont donc familiers avec l'ordre des orbitales par les complexes ainsi qu'une première explication de la couleur des complexes
- \* A la fin du dernier cours on aura mis en avant les problèmes / limites liés à la théorie du champ cristallin. (Stabilité complexe, couleur théor., série spectro.)
- \* Le but de ce cours est d'affiner le modèle déjà mis en place et de répondre à ces questions.
- \* Il peut être difficile pour l'élève de faire le lien entre les orbitales des ligands et l'obtention du diagramme complet
- ↳ On détaillera la première étape par étape et on ira plus vite après
- \* En TD on pourra refaire la construction proprement par les ligands  $\pi$  donc avec
- \* On a fait le choix de ne travailler qu'avec des complexes Ch pour ne pas ajouter de difficultés supplémentaires (les élèves connaissent mieux) mais on regardera Td en TD
- \* On verra à la fin du cours des explications par la spectroscopie, que l'on complètera au prochain cours avec les diagrammes d'Orgel et Tanabe Sugano et sur l'intensité des couleurs (règles Laporte)
- \* On introduira aussi à l'étude de la catalyse avec les métaux sur l'hydrogène<sup>e</sup> et ira plus loin en TD à on verra comment on peut se servir des complexes par faire des cycles addition [2+2] par voie thermique
- \* TP sur synthèse de complexe de nickel avec différents ligands par mettre en avant les résultats sur série spectro
- \* On fait le choix de ne pas parler de propriétés magnétiques, se sera un en M1
- \* Notre objectif: Que les élèves arrivent à reconstruire un diagramme et arrive à en déduire des propriétés

## Introduction

- \* Au cours précédent nous avons vu la théorie du champ cristallin par commencer à expliquer certaines propriétés des complexes
- \* Mais elle n'est pas complète et laisse beaucoup de choses sans explications
  - ↳ Comment peut-on expliquer la série spectrochimique (projo)
  - ↳ pourquoi  $MnO_4^-$  qui est  $d^0$  est coloré
  - ↳ Comment expliquer la stabilité d'un complexe ? (projo)
- \* Aujourd'hui on va affiner la description du complexe en regardant les interactions entre les orbitales des ligands et celles du métal. (Orgel 1957)
  - ↳ on ne regardera que des complexes octaédriques

Objectif : Savoir construire un diagramme orbitalaire pour un complexe Oh.  
Expliquer l'évolution dans la série spectrochimique.

Transition : Commençons par construire le diagramme d'orbitale des fragments.

# I - Diagramme orbitalaire des complexes octaédriques

## A - Etude des fragments

\* Pour regarder l'interaction entre le métal et les ligands on va se servir de la méthode des fragments. On décompose le complexe en 2 fragments. D'un côté le métal, de l'autre les ligands

\* On va commencer par étudier le métal, dans le groupe de symétrie Oh. (projo)

$$\hookrightarrow \Gamma_s = A_{1g} \quad \Gamma_p = T_{1u} \quad \Gamma_d = T_{2g} \oplus E_g$$

\* Pour les ligands on va commencer par 6 ligands  $\sigma$  donneurs

$\hookrightarrow$  on ne regarde que des orbitales s.: il nous faut ses étiquettes de sym de Oh.



| Oh              | E | 8C <sub>3</sub> | 3C <sub>2</sub> | 6C <sub>4</sub> | 6C <sub>2</sub> ' | i | 8S <sub>6</sub> | 3C <sub>2</sub> h | 6S <sub>4</sub> | 6C <sub>2</sub> d |
|-----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|---|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| $\Gamma_\sigma$ | 6 | 0               | 2               | 2               | 0                 | 0 | 0               | 4                 | 0               | 2                 |

$\hookrightarrow$  Méthode des projecteur : on décompose en somme représentations irréductibles

$$a_{A_{1g}} = \frac{1}{48} (6 \times 1 \times 1 + 0 \times 8 \times 1 + 2 \times 3 \times 1 + 2 \times 6 \times 1 + 0 + 0 + 0 + 4 \times 3 \times 1 + 0 + 2 \times 6 \times 1) \\ = 48/48 = 1.$$

$$\hookrightarrow \text{On trouve } \Gamma_\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u} \quad (\text{projo})$$

Transition : On a les étiquettes de symétrie des fragments on peut maintenant les faire interagir.

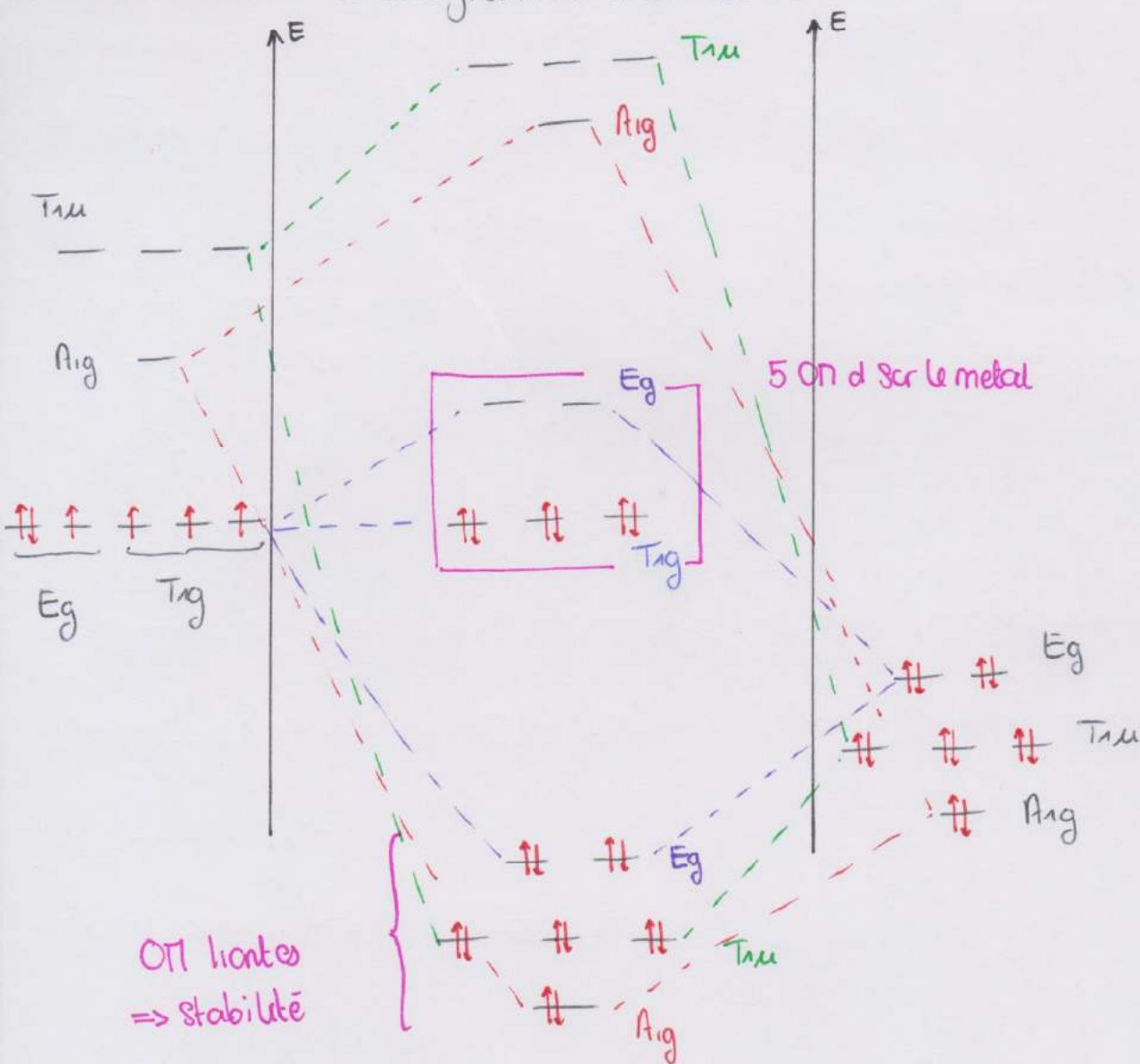
## B. Construction du diagramme complet

\* Pour faire interagir des fragments, on rappelle les règles

• Il faut des recouvrements non nuls  $\Rightarrow$  même sym

• Il faut des énergies proches (ici on fera tout interagir)

\* On va construire le diagramme orbitalaire.



\* On retrouve bien les 5 orbitales d pour le metal

\* Faisons le remplissage par le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

↳ il a  $6 + 2 \times 6 = 18$  électrons

$\Rightarrow$  On peut déjà expliquer la stabilité des complexes avec les orbitales lentes en bas

Transition : dans les orbitales du metal on peut avoir un remplissage champ fort ou faible : on avait vu série spectro par sa, peut on l'expliquer ?

## II - Influence des ligands sur les propriétés

### A. Propriétés optiques

- \* On l'a vu avec le champ cristallin et la série spectrochimique, certains ligands permettent d'augmenter ou diminuer la valeur du champ
- \* On peut comparer les deux complexes  $d^9$  :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 
  - ↳ ~~hexa~~ hexamminocobalt (III) et hexacyanocobaltate (III)
  - ↳  $\Delta_o([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 22\,900\text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = 436\text{ nm}$  (orange-rouge)
  - ↳  $\Delta_o([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}) = 34\,800\text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = 287\text{ nm}$  (ultraviolet)
- \* Est-ce qu'on peut rationaliser cette différence de champ en fonction du ligand ?
- \* On a uniquement considéré des ligands  $\sigma$  donneurs, mais ils peuvent aussi être  $\pi$  accepteurs ou donneurs
- \* On va refaire le même travail qu'avant
  - ↳ sym des OI  $\pi$  dans groupe Oh
  - ↳ on trouve dans groupe Oh : **projo**
  - ↳  $\Gamma_{\pi} = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$
- \* On peut les faire interagir avec les OI du métal
  - ↳ Ligand  $\pi$  donneur : OI ligand pleines sous celles métal (**projo**) (**projo**)
    - ↳ augmentation des orbitales  $T_{2g} \Rightarrow \Delta_o$  diminue
  - ↳ Ligand  $\pi$  accepteurs : OI vides au dessus de celles métal (**projo**)
    - ↳ diminution OI  $T_{2g} \Rightarrow \Delta_o$  augmente (**projo**)
- \* Ligand CN est  $\pi$  ~~donneur~~ accepteur  $\Rightarrow \Delta_o$  augmente %  $\text{NH}_3$   $\sigma$  donneur

\* On arrive en regardant les ON des ligands à rationaliser la série spectrochimique

\* On peut aussi répondre à une autre question qu'on s'était posée

↳ Pourquoi  $\text{Ti}^{3+}$  est coloré ?

\* Un métal en  $d^0$  n'a pas d'électrons pour faire un transfert en théorie du champ cristallin

\* Mais ici on peut avoir transfert d'un électron depuis les orbitales des ligands vers celles ~~des~~ <sup>avec le métal</sup> du métal

Transition : Les interactions des ligands nous permettent de comprendre pourquoi on a un champ fort ou faible

Si on regarde les diagramme on va peupler des orbitales  $\text{Ti}$  qui sont légèrement ~~les~~ localisées sur le ligand.

Comment cela va impacter le ligand

### B. Application à la catalyse

\* On va s'intéresser à l'éthylène, un ligand  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur

↳ projo

↳ On voit un phénomène de rétrodonation du métal vers un  $\pi^*$  non peuplé, antiliante du ligand

↳ On appelle ce modèle le modèle de Chatt - Dewar - Duncanson.

\* Si on regarde expérimentalement la longueur de la liaison de l'éthylène complexée vaut 140 pm

↳ dans une liaison, simple elle vaut 152 pm  
double = " 132 pm

⇒ La liaison double est affaiblie par la rétrodonation

\* On se sert de ce genre de résultat pour comprendre des cycles catalytiques comme celui de l'hydrogénation d'un alcène

\* En coordonnant l'alcène on affaiblit la liaison

↳ de même avec  $H_2$  (projo)

⇒ on peut faire réagir les deux (projo)

Conclusion : La théorie du champ de ligand nous a permis de reconstruire le diagramme d'orbitales d'un complexe, et de comprendre leur stabilité

En étudiant les ligands on a pu rationaliser la série spectrochimique, et même entrevoir l'apport de la théorie en catalyse, on pourra approfondir cette notion en TD

Et on verra au prochain cours l'utilisation de diagrammes pour mieux comprendre les propriétés spectroscopiques des ~~met~~ complexes