

## Theorie du champ de ligands

\* Cette theorie, mise en place par Griffith et Orgel en 1957, permet d'inclure les ligands dans la description des complexes.

↳ elle fait interagir les OA des metaux avec les On des ligands

\* On va utiliser la methode des fragments

• Il faut des fragments de même symetrie.

• Les OA de valence du metal sont ; en octaédrique

- nd de Sym  $T_{2g} \oplus E_g$

-  $(n+1)s$  de Sym  $A_{1g}$

-  $(n+1)p$  de Sym  $T_{1u}$

• Par les ligands on commence par des ligand  $\sigma$ -donneurs

↳ dans le groupe On on obtient

↳  $\Gamma_{\sigma} = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g$

⇒ On fait interagir les OI avec la même symetrie

↳ cf "Diagramme ligands sigma donneurs"

↳ On retrouve les mêmes OI qu'avec le champ cristallin

↳ En fonction des energies des ligands, on aura une plus grande destabilisation des niveaux  $e_g$

↳ ⊕ le ligand est  $\sigma$  donneur, plus le champ est fort.

↳ les OI  $t_{2g}$  sont purement metalliques

↳  $e_g$  sont legerement delocalises sur les ligands

## \* Cas des ligands $\pi$ -donneurs

- On regarde la symétrie des  $5d \pi$  dans le groupe  $O_h$

$$\hookrightarrow \Gamma_{\pi} = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

- On va avoir interaction avec les  $5d t_{2g}$  du métal

$$\hookrightarrow cf = \text{Diagramme ligand } \pi \text{ donneur}$$

- Les  $5d t_{2g}$  se rapprochent des  $e_g \Rightarrow \Delta_o$  diminue

$$\hookrightarrow \text{Explication série spectrochimique } (\pi_{don} < \sigma_{don})$$

## \* Cas des ligands $\pi$ -accepteurs

- On a la même chose, mais les niveaux  $\pi$  sont plus haut et vides

$$\hookrightarrow \text{Diagramme ligand } \pi \text{ accepteurs}$$

- Les  $5d t_{2g}$  s'éloignent des  $e_g \Rightarrow \Delta_o$  augmente

$$\hookrightarrow \text{Série spectrochimique } (\pi_{don} < \sigma_{don} < \pi_{acc})$$

- \* Cette théorie nous donne bien cette fois la stabilité des complexes en regardant le diagramme complet

$$\hookrightarrow \text{Surtout stabilisation sur les ligands}$$

- \* On a rationaliser la série spectrochimique

- \* On voit qu'on peut avoir des transferts d' $e^-$  du métal vers les ligands et inversement

$$\hookrightarrow \text{Couleur } [MnO_4]^-$$

- \* On peut aller  $\oplus$  loin en étudiant d'autres géométries

$$\hookrightarrow cf \text{ livre de l'X}$$

- $\Rightarrow$  On ira  $\oplus$  loin en regardant la spectroscopie des complexes