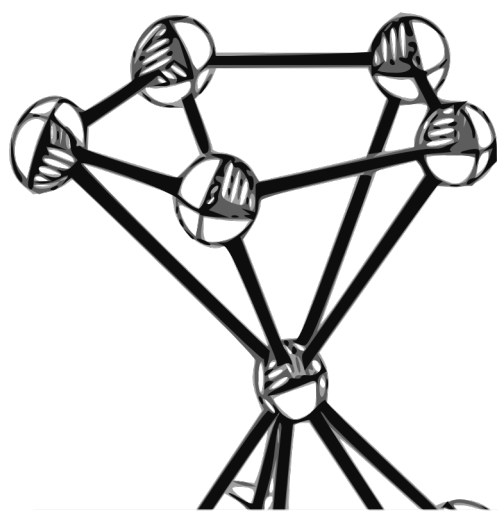




LES COMPLEXES

Description orbitalaire, Structure, Réactivité, Spectroscopie.

Martin VÉROT

Prérequis

- **Théorie des groupes** (groupe irréductible, décomposition etc..)
- Chimie quantique /atomistique (Hamiltonien, spin, moment orbital)
- Spectroscopie
- Orbitales classiques (éthylène, CO, allyl, butadiène, cyclopentadiène, benzène)

Leçons

- LG n° 6 : Les oxydes métalliques. Propriétés physiques et chimiques
- LG n° 12 : Théorie du champ cristallin, applications
- LG n° 13 : Nature de la liaison métal-ligand ; Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand
- LG n° 14 : Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples
- LG n° 30 : Application de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels
- LG n° 32 : Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples
- LG n° 33 : Les éléments du bloc *d* en chimie bioinorganique

Montages

- MG n° 10 : Méthodes non stationnaires en électrochimie : chronoampérométrie et voltamétrie cyclique
- MG n° 11 : Méthodes stationnaires en électrochimie : polarographie et voltamétrie sur électrode tournante
- MG n° 12 : Diagrammes E-pH et E-pL ; applications
- MG n° 22 : Structures et propriétés physicochimiques des complexes des métaux de transition
- MG n° 27 : Catalyse par les métaux de transition et leurs composés
- MG n° 32-37 : Monographies

Prix Nobel

- 1911 : **Marie Curie** - Découverte du radium et du polonium
- 1913 : **Alfred Werner** - Structure des complexes de métaux de transition
- 1966 : **Robert Sanderson Mulliken** - Explication de la liaison chimique à l'aide la théorie des OM
- 1973 : **Geoffrey Wilkinson, Ernst Otto Fischer** - Découvertes de composé «sandwich»
- 1983 : **Henry Taube** - Travaux sur la mécanistique de l'oxydo-réduction
- 1992 : **Rudolph Marcus** - Théorie sur les réactions par transfert d'électron
- 2001 : **William S. Knowles, K. Barry Sharpless, Ryoji Noyori** - Catalyse chirale (hydrogénation, oxydation)
- 2005 : **Yves Chauvin, Richard R. Schrock, Robert Grubbs** - Métathèse et carbènes
- 2010 : **Richard Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki** - Couplages pallado-catalysés

Table des matières

Introduction	7
1 Généralités	9
1.1 Nomenclature et définitions	9
1.1.1 Définitions	9
1.1.2 Nomenclature et formule	10
1.1.3 Isomérisation, Géométrie	11
1.2 Complexation et thermodynamique	12
1.2.1 Effet chélate	12
1.2.2 Effet macrocycle	13
2 Théorie du champ cristallin	15
2.1 Hypothèses du modèle	15
2.2 L'environnement octaédrique et son influence	15
2.3 Géométrie tétraédrique	17
2.4 Spin vs. Ligand : fort ou faible ?	17
2.4.1 Facteurs influençant Δ_O	18
2.4.2 Facteurs influençant P	18
2.5 Stabilité des spinelles	18
2.6 Limites	19
3 Théorie du champ des ligands	21
3.1 Orbitales et symétrie	21
3.1.1 Orbitales du métal	21
3.1.2 Orbitales des ligands	21
3.2 Au delà du champ cristallin	27
4 Spectroscopie des complexes	29
4.1 Hamiltonien d'interaction	29
4.2 L'approche champ faible : diagramme d'Orgel	30
4.2.1 En champ nul : l'ion libre	30
4.2.2 Allumage du champ des ligands	31
4.2.3 Diagramme d'Orgel	32
4.3 L'approche champ fort	33
4.4 Les diagrammes de Tanabe-Tsugano	34
4.5 Lecture des spectres	35
5 Applications en chimie organométallique	37
5.1 Le formalisme de Green	37
5.1.1 Décompte du nombre d'électrons	37
5.1.2 Grandeurs pertinentes	38
5.2 Analyse d'un cycle catalytique	39

5.2.1	L'échange de ligand	39
5.2.2	Addition oxydante et élimination réductrice	40
5.2.3	L'insertion	42
6	Des géométries et des liaisons variables	43
6.1	Les géométries	43
6.1.1	La géométrie plan carré et l'effet Jhan-Teller	43
6.1.2	La géométrie pyramide à base carrée et l'hémoglobine	44
6.1.3	La géométrie bipyramide trigonale et la pseudo rotation de Berry . . .	46
6.2	Complexes bimétalliques	47
6.2.1	Liaison quadruple	47
6.2.2	Conformation	48
6.2.3	Ligand pontant	48
6.3	Des ligands originaux	49
6.3.1	Ligands d'haptacité 2	49
6.3.2	Ligand d'haptacité 5 : le cyclopentadiényle	51
6.4	Les carbènes	52
6.4.1	Les carbènes de Pettit	52
6.4.2	Les carbènes de Schrock	53
6.4.3	La métathèse	54
7	Couplage spin-orbite et applications	57
7.1	Un peu de théorie	57
7.1.1	Hamiltoniens	57
7.1.2	Au delà du spectre UV-visible pour V^{3+}	58
7.2	Application aux lasers	60
7.3	Les éléments f	62
7.3.1	Labilité des ligands	62
7.3.2	Spectroscopie et effet d'antenne	63
8	Propriétés magnétiques des complexes	65
8.1	Les différents types de magnétisme	66
8.1.1	Le diamagnétisme	66
8.1.2	Le paramagnétisme	66
8.1.3	Le ferromagnétisme	66
8.1.4	L'antiferromagnétisme	67
8.1.5	Le ferrimagnétisme	67
8.1.6	Récapitulatif	68
8.2	Du microscopique au macroscopique	68
8.2.1	Les mécanismes d'interaction	68
8.2.2	La formule de Van Vleck	69
8.2.3	Mesure de la susceptibilité magnétique	73
	Conclusion	75
A	Les diagrammes de Tanabe-Tsugano	77
B	Tables de caractère	81
C	Bibliographie	82

Introduction

LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie se développe depuis le début du XX^e siècle.

Bien que les premiers complexes aient été synthétisés vers le début du XIX^e siècle – ils étaient très étudiés pour former des pigments colorés – il fallut attendre 1893 et Alfred Werner pour que la notion de coordination apparaisse. Werner fut le premier à concevoir un complexe où l'ion métallique est au centre de sa sphère de coordination. C'est ainsi qu'il fut non seulement capable d'expliquer en 1907 l'existence de deux isomères pour $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$ mais qu'il pu également synthétiser deux complexes énantiomères sans aucun carbone.

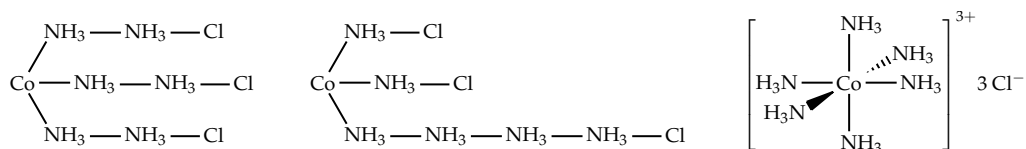


Figure 1 – Structures proposées par Blomstrand et Jorgensen pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, c'est celle de Werner, à droite, qui est correcte.

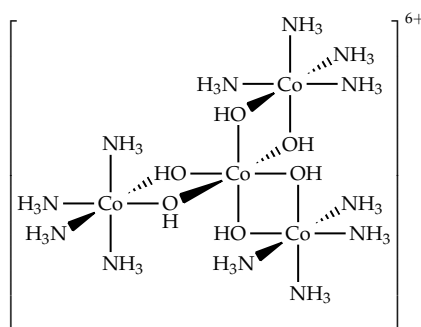


Figure 2 – Complexe $[\text{Co}(\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4)_3]\text{Br}_6$ optiquement actif. (1914)

Sa vision révolutionnaire de la chimie a ouvert le domaine de la chimie de coordination. Cependant, après sa mort, il fallut attendre les années 1930-40 pour que les développements dans ce domaine se poursuivent.

Aujourd'hui, toutes les propriétés physico-chimiques des complexes sont explicables grâce au comportement électronique de ces composés. L'explication de ces propriétés a évolué avec l'apparition de nouveaux modèles de plus en plus raffinés que nous allons étudier tout au long de ce cours.

Chapitre 1

Généralités

1.1 Nomenclature et définitions

1.1.1 Définitions

Complexe : Combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux.

On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis. Dans le cours, on se restreint à l'association d'un ion métallique avec ses ligands.

L'énergie d'association est en général de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} , c'est entre la liaison hydrogène (10 kJ.mol^{-1}) et la liaison covalente (500 kJ.mol^{-1}).

Chélation – vient du grec «pince» : Si on distingue clairement différents atomes *non contigus* d'un même ligand formant une liaison avec le métal on parle de chélation. On parle alors de ligand mono, bi, tri, hexa, poly-dentate.

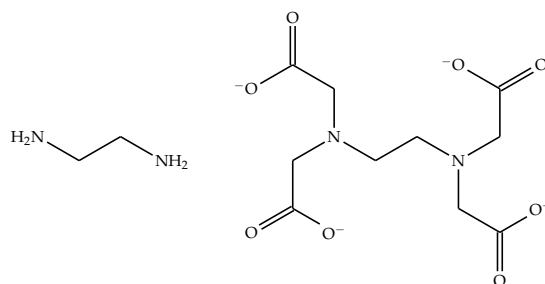


Figure 1.1 – À gauche, l'éthylènediamine (*en*), un ligand bidentate et à droite l'ion éthylènediaminetétraacétate (EDTA), un ligand hexadentate.

Haptacité : Lorsque plusieurs atomes *contigus* forment une liaison avec un métal, on parle d'haptacité multiple. C'est possible en général lorsque le ligand a un système π .

Pour les ligands polyhapto, on précise l'haptacité avec la notation η^n où n est l'haptacité.

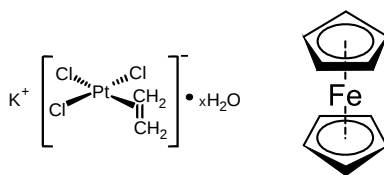


Figure 1.2 – À gauche, le sel de Zeise synthétisé en 1820, à droite le ferrocène.

1.1.2 Nomenclature et formule

Pour écrire la formule on note dans l'ordre :

1. Le métal (et son degré d'oxydation si voulu)
2. Les ligands dans cet ordre :
 - ligands anioniques ;
 - ligands neutres ;
 - ligands cationiques (rares) ;
 par ordre alphabétique dans chaque classe. Si le ligand est polyatomique, il est noté entre parenthèses.
3. Le tout est noté entre crochet avec la charge indiquée en exposant
4. Le contre ion (facultatif) est noté
 - avant si c'est un cation ;
 - après si c'est un anion.

Pour nommer le complexe :

1. On nomme les ligands par ordre alphabétique (indépendamment de la charge). La multiplicité du ligand est donnée par un préfixe : di, tri, quadri, penta ou bis-, tris-, tétrakis-, pentakis- s'il y a ambiguïté.
Exemple : bis-méthylamine et pas biméthylamine, tétrakis-triphénylphosphine et pas quadri-triphénylphosphine.
2. On donne le nom du centre métallique avec le suffixe «-ate» si le complexe est chargé négativement.
3. On note le degré d'oxydation en chiffre romain et entre parenthèse sans espace avec le métal.

Sauf si nécessaire, aucun espace ou tiret.

Pour des complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux. On parle de ligand pontant. Il faut alors indiquer μ_n où n est le nombre de métaux auquel est relié le ligand. Si n vaut deux, il n'est pas donné.

Formule	Nom
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	ion hexaamminecobalt(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	chlorure d'hexaamminecobalt(III)
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$	chlorure de dichlorotétraamminecobalt(III)
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	tétrachloroplatinate(II) de potassium
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	décacarbonyldimanganèse(0)
$[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})] \text{Cl}_5$	chlorure de μ -hydroxo-bis(pentaamminechrome(III))
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	<i>trans</i> -chlorocarbonylbistriphénylphosphineiridium(I)
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	tris(chloro)(η^2 -éthylène)platinate(II) de potassium
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	di- η^5 -cyclopentadiénylfer(II)

1.1.3 Isomérisation, Géométrie

Les géométries octaédrique, plan carré, tétraédrique, pyramide base carrée et bipyramide trigonale sont les plus courantes pour les complexes. Pour certaines de ces géométries, il peut y avoir différents isomères.

Isomérisation *cis-trans* : On parle d'isomérisation *cis* lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents et de *trans* s'ils sont sur des sommets opposés.

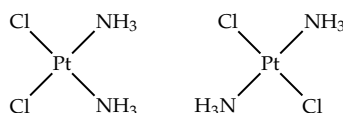


Figure 1.3 – À gauche, le *cis*-diamminedichloroplatine(II) –ou *cis*-platine, à droite l'isomère *trans*.

Isomérisation *fac-mer* : En géométrie octaédrique, on parle d'isomère *fac* si les ligands sont sur une même face de l'octaèdre et de *mer* s'ils sont sur le même méridien.

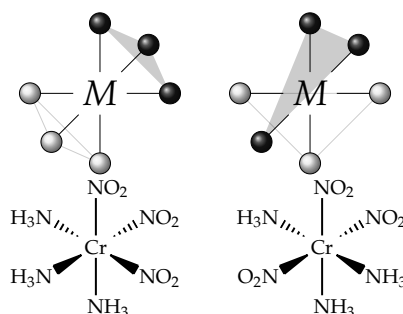


Figure 1.4 – À gauche, le *fac*-trinitrotriethylaminechromium(III), à droite l'isomère *mer*.

Isomérisation Λ - Δ : En géométrie octaédrique il existe deux énantiomères pour l'isomère *fac*. Pour savoir s'il s'agit de l'énantiomère Λ ou Δ , il faut regarder selon l'axe passant par le milieu de la face formée par les ligands identiques. Si pour superposer les deux faces il faut tourner la face supérieure vers la Droite alors le complexe est Delta Δ , sinon, il est Λ .

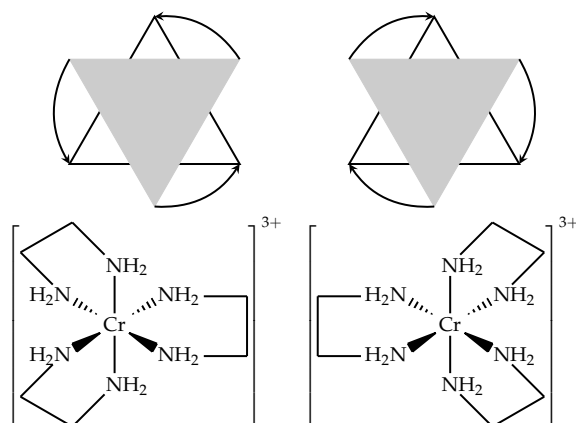
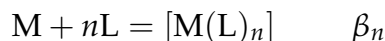


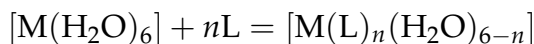
Figure 1.5 – À gauche, le Λ -tris(éthylènediamine)chromium(III), à droite l'isomère Δ .

1.2 Complexation et thermodynamique

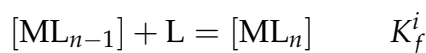
Pour la réaction



Plus β_n est élevé, plus le complexe est stable, cependant, il ne faut surtout pas oublier que l'équilibre considéré en milieu aqueux est :



Au cours des montages, vous serez peut-être amenés à discuter des constantes de formation pas à pas notées K_f^n associées à la réaction :



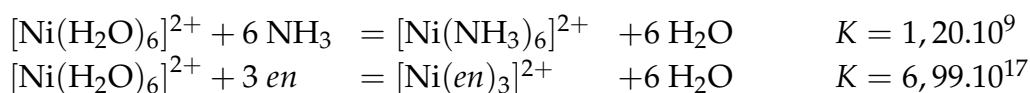
On a alors la relation :

$$\beta_n = \prod_i K_f^i$$

⚠ La constante d'équilibre est un indicateur de la stabilité du complexe mais pas de la labilité du ligand.

1.2.1 Effet chélate

Si on compare les deux équilibres suivants :



On peut constater qu'alors que les termes enthalpiques sont proches, le complexe formé avec le ligand bidentate est beaucoup plus stable que celui formé avec son homologue monodentate. On explique cette observation à l'aide de deux arguments.

Argument thermodynamique

Avec un ligand monodentate, le nombre global de molécules reste inchangé, la variation d'entropie est donc faible. Avec un ligand bidentate, on augmente le nombre de molécules – on passe de 4 à 7 molécules dans l'exemple. L'entropie augmente donc fortement.

Argument microscopique

Un ligand chélatant agit comme une pince : si une extrémité se décoordine, l'autre extrémité la maintient proche du métal. La recoordination est alors favorisée. Le complexe formé avec le ligand polydentate se dissocie donc moins que son homologue.

En général, on utilise l'effet chélate pour préformer les ligands dans une position idéale pour former des macrocycles. On parle alors d'effet template.^a

a. Voir Lehn à «sépulcrate», «effet template» et LO n°27

1.2.2 Effet macrocycle

Pour les chimistes inorganiciens, un macrocycle est un cycle à 7 atomes ou plus dont au moins 3 ont des propriétés coordinantes. Un des macrocycle le plus connu est le 18-crown-6^b qui fait partie de la famille des éthers couronnes. Les macrocycles sont très utilisés car ils forment des complexes très stables – certains cryptands sont même appelés sépulcrates : ce sont des cercueils pour le métal. Ils sont plus stables que leurs homologues polydentates à chaîne ouverte. On parle d'effet macrocycle.

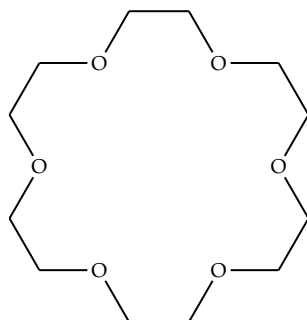


Figure 1.6 – Éther couronne : le 18-crown-6.

$\Delta_r S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	Na^+	K^+	Ba^{2+}
18-crown-6	-33	-71	-13
pentaglyme	-29	-84	-33
$\Delta\Delta_r S^\circ$	-4	13	20

Pour Na^+ la diminution d'entropie est plus faible pour le 18-crown-6 que pour le pentaglyme, le terme entropique n'est donc pas responsable de l'effet macrocycle.^c

$\Delta_r H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	Na^+	K^+	Ba^{2+}
18-crown-6	-35,1	-56,0	-43,5
pentaglyme	-16,7	-36,4	-23,8
$\Delta\Delta_r H^\circ$	-18,4	-19,6	-19,7

Dans tous les cas, le terme enthalpique est plus favorable pour le macrocycle : le coût énergétique pour préformer le ligand a déjà été payé en amont pour le 18-crown-6 alors que pour le pentaglyme il est encore à payer. L'effet macrocycle a donc une origine enthalpique.

b. 18 indique le nombre total d'atomes et 6 le nombre d'atomes coordinants.

c. Le nombre de conformations possibles est beaucoup plus faible pour le macrocycle que pour le ligand ouvert et il faut considérer l'entropie de solvation de toutes les espèces.

Chapitre 2

Théorie du champ cristallin

HANS BETHE ET JOHN HASBROUCK VAN VLECK ont mis au point la théorie du champ cristallin dans les années 1930. Elle a d'abord été utilisée en chimie du solide avant d'être appliquée en chimie de coordination une vingtaine d'année plus tard. Ce premier modèle explique déjà un certain nombre de propriétés physico-chimiques des complexes.

2.1 Hypothèses du modèle

Dans la théorie du champ cristallin, les complexes résultent d'une interaction purement électrostatique entre le métal et les ligands. Les ligands sont considérés comme des charges électrostatiques ponctuelles qui vont perturber la structure électronique de l'ion libre et plus particulièrement ses orbitales d de valence.

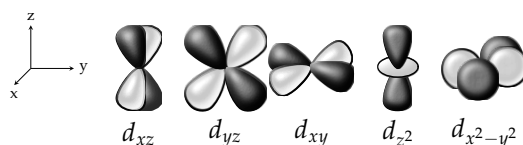


Figure 2.1 – Orbitales d métalliques.

De ces hypothèses découlent plusieurs conséquences :

- La structure électronique du complexe dépend de sa géométrie car la position des charges est importante.
- La liaison est purement ionique car il n'y a aucun partage entre les électrons du ligand et ceux du métal.
- Les phénomènes dus principalement au métal sont plus facilement explicables que ceux liés aux ligands. En effet, les ligands sont moins bien décrits que le métal car ils sont traités avec un niveau de théorie inférieur.

2.2 L'environnement octaédrique et son influence

Pour prendre en compte l'interaction acide-base de Lewis, on modélise le doublet du ligand avec une charge négative. L'approche des charges négatives est prise en compte en découpant l'approche en plusieurs étapes. Dans une première étape, étant donné que l'ensemble des orbitales d a la symétrie sphérique, la charge des ligands est répartie uniformément sur une sphère. Les orbitales d sont alors déstabilisées car on cherche à rapprocher des

charges négatives des orbitales du métal également destinées à recevoir des électrons. Dans une deuxième étape, on corrige l'arrangement spatial en localisant les charges pour passer de la géométrie sphérique à la géométrie octaédrique. C'est la géométrie des orbitales qui va influencer la répulsion électronique. L'énergie des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} diminue car ces orbitales pointent entre les ligands – ce qui diminue la répulsion électronique. À l'inverse, l'énergie des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ augmente car ces orbitales pointent en direction des ligands – ce qui augmente la répulsion électronique.

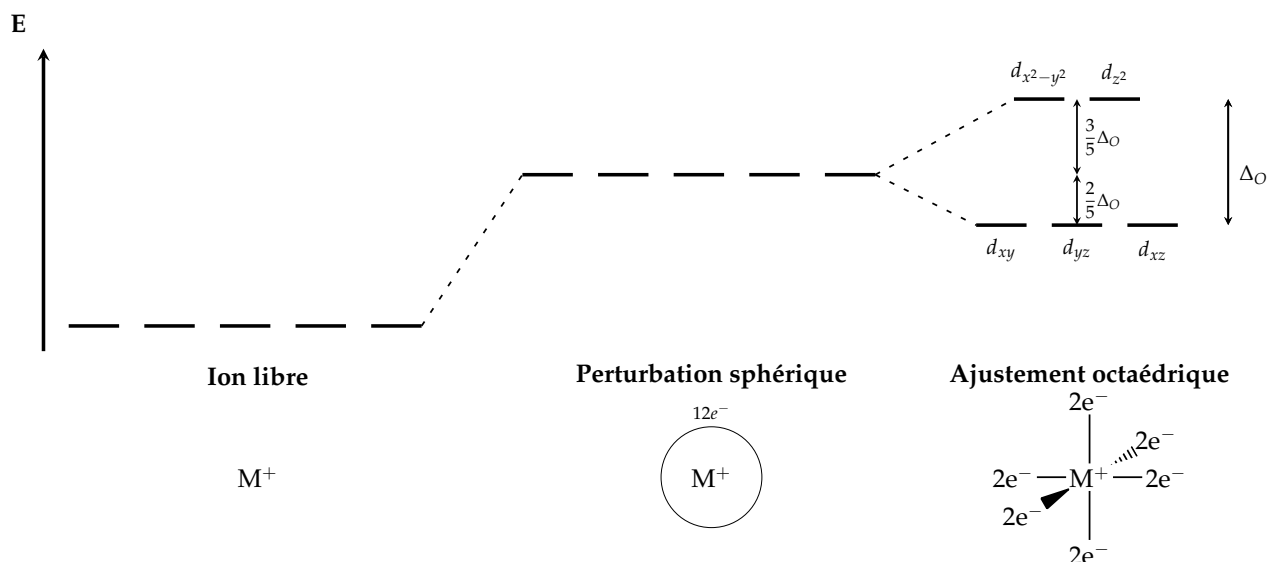


Figure 2.2 – Levée de dégénérescence en symétrie octaédrique.

Suite à la mise en place de la perturbation en géométrie octaédrique on peut déjà faire quelques constatations :

- Bien que la levée de dégénérescence ne soit pas complète, il y a deux groupes d'orbitales qu'on nomme selon leur étiquette de symétrie dans le groupe O_h . Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} appartiennent à la représentation irréductible t_{2g} et les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont de symétrie e_g .
- La différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g est notée Δ_O , c'est l'éclatement du champ cristallin.
- Étant donné que l'ensemble des orbitales d a une symétrie sphérique, l'énergie totale est conservée lors de la correction octaédrique.

Ce diagramme permet d'introduire une nouvelle grandeur : l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) qui est la différence d'énergie entre la symétrie octaédrique et la symétrie sphérique.

$$E_{SCC} = E_{\text{octaédrique}} - E_{\text{sphérique}}$$

⚠ Attention ⚠

La figure 2.2 laisse penser que le complexe est moins stable que l'ion libre et donc qu'il ne se forme pas. Cependant, il y a interaction stabilisante entre un acide et une base de Lewis. Le chapitre suivant explique l'origine de cette stabilisation. Il ne faut pas oublier qu'un complexe est un édifice complet : métal plus ligands et pas seulement les orbitales

d du métal. Le jury *adore* poser cette question piège si vous avez commis l'irréparable en oubliant de préciser ce point au cours de la LG n° 12 ou 13.

2.3 Géométrie tétraédrique

En géométrie tétraédrique, la situation entre les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} et les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ est inversée car ce sont maintenant les orbitales t_2 qui pointent vers les ligands. Les charges étant moins proches des lobes des orbitales, le champ cristallin est plus faible en géométrie tétraédrique et on prend $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_O$. De plus, il n'y a plus d'étiquette «g» pour les deux groupes d'orbitales car le complexe n'est plus centrosymétrique.

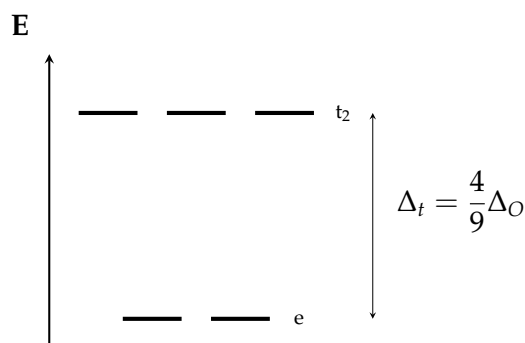


Figure 2.3 – Levée de dégénérescence en géométrie tétraédrique – groupe T_d .

2.4 Spin vs. Ligand : fort ou faible ?

Maintenant que la théorie a permis d'établir le diagramme énergétique, il reste à placer les électrons dans les orbitales. 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.

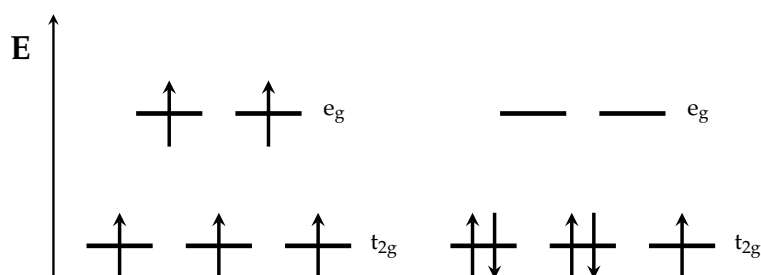


Figure 2.4 – Configurations possibles pour un métal d^5 , à gauche la configuration haut spin, à droite la configuration bas spin.

Deux effets vont permettre de trancher entre les deux situations :

- Soit le coût à payer pour aller peupler les orbitales e_g est compensé par une interaction d'échange plus élevée – qui est liée à la règle de Hund. C'est la situation **spin fort** ou **champ faible**.
- Soit le coût énergétique pour appairer des électrons dans une orbitale t_{2g} est plus faible que celui nécessaire pour aller peupler une orbitale e_g . C'est la situation **spin faible** ou **champ fort**.

Les deux paramètres qui permettent de faire la balance entre ces configurations sont P , l'énergie d'appariement ($P > 0$) et Δ_O .

- Si $P > \Delta_O$ on est en champ faible, spin fort.
- Si $\Delta_O > P$ on est en champ fort, spin faible.

La théorie du champ cristallin ne permet pas de calculer ces paramètres qui permettent pourtant de prédire la valeur du spin pour le métal. Cette incapacité est une des faiblesses du modèle, cependant, certains arguments chimiques permettent de rationaliser les tendances observées.

2.4.1 Facteurs influençant Δ_O

- **Nature du ligand** : Il existe une série empirique qui permet de classer les ligands par valeurs de Δ_O croissantes. C'est la série spectrochimique.
 $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3$
 $< en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$
- **Degré d'oxydation du métal** : Plus le métal est chargé positivement, plus les ligands seront proches. Δ_O sera donc plus grand car les orbitales e_g seront encore plus déstabilisées.

Complexe	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 500

- **Nature de l'ion central** : Δ_O diminue quand on monte dans une colonne et diminue sur une ligne. Les métaux 4 d et 5 d sont donc en général bas spin.

Complexe	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	20 500
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 000

- **La géométrie** : Le champ des ligands est plus faible en géométrie tétraédrique qu'en géométrie octaédrique. Le comportement haut spin est donc généralement observé en géométrie tétraédrique.

2.4.2 Facteurs influençant P

L'énergie d'appariement diminue en descendant une colonne. En effet, les orbitales d sont de plus en plus diffuses ce qui diminue la répulsion électrostatique. Cela favorise également le fait que les métaux d^4 et d^5 soient bas spin.

2.5 Stabilité des spinelles

Les spinelles sont des composés de formule AB_2X_4 comme l'aluminate de magnésium MgAl_2O_4 ou la magnétite Fe_3O_4 . X est généralement de l'oxygène. A est un métal de transition divalent et B un métal de transition trivalent.

Dans cette structure, les atomes d'oxygène forment un réseau CFC et les ions métalliques se répartissent entre les sites tétraédriques et octaédriques. Il y a deux types de structures possibles :

- La spinelle directe : Les ions A occupent un huitième des sites tétraédriques et les ions B la moitié des sites octaédriques.
- La spinelle inverse : les ions B occupent un huitième des sites tétraédriques et un quart des sites octaédriques, les ions A occupent un quart des sites octaédriques.

Les ions O^{2-} forment un champ faible. On a les paramètres suivant pour l'ESCC :

<i>Ion</i>	<i>Site</i>	<i>ESCC</i>
Fe^{2+}	octaédrique	$-\frac{2}{5}\Delta_O$
	tétraédrique	$-\frac{3}{5}\Delta_t = -\frac{12}{45}\Delta_O$
Fe^{3+}	octaédrique	$0\Delta_O$
	tétraédrique	$0\Delta_O$

Pour la spinelle directe, on a donc : $ESCC = -\frac{12}{45}\Delta_O + 2 \times 0\Delta_O = -\frac{12}{45}\Delta_O$

Pour la spinelle inverse, on a : $ESCC = 0\Delta_O - \frac{2}{5}\Delta_O + 0\Delta_O = -\frac{2}{5}\Delta_O$

On prévoit grâce à la théorie du champ cristallin une structure spinelle inverse pour la magnétite, c'est bien cette structure qui est observée expérimentalement.

2.6 Limites

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 – le magnétisme, 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 du champ des ligands qui va pouvoir expliquer ces différents phénomènes.

Chapitre 3

Théorie du champ des ligands

DANS LA THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDS, on élargit la description quantique aux ligands de manière à rétablir l'équilibre entre la description des ligands et celle du métal. On considère donc l'interaction entre les orbitales des ligands et les orbitales du métal afin de former le diagramme orbitalaire complet. Tout au long du chapitre, on verra que comme en chimie organique, seules les orbitales de même symétrie vont interagir entre elles. On va donc largement utiliser la théorie des groupes pour pouvoir simplifier l'étude du système complet.

3.1 Orbitales et symétrie

3.1.1 Orbitales du métal

On ne considère que les orbitales pertinentes pour le complexe. 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}

3.1.2 Orbitales des ligands

En toute rigueur, on devrait prendre toutes les orbitales pour les ligands. Cependant, on se limite aux orbitales frontières suffisamment proches en énergie du métal. En pratique, on se limite donc à quelques orbitales frontières (HOMO-1, HOMO, BV, BV+1). Il y a généralement trois grands types de ligands en fonction des orbitales frontières à considérer.

Ligands σ -donneurs

Dans (presque) tous les cas, il y a une orbitale de type σ responsable de la liaison. Les orbitales σ sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant.^a La construction du diagramme d'interaction est simple et se fait en étudiant les orbitales du ligand ayant un recouvrement non nul avec le métal.



Figure 3.1 – Orbitales ayant un recouvrement de type σ pour l'eau et l'ammoniac.

On voit dans la figure 3.2 que l'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale antiliante est développée sur le métal. On parle de ligand σ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison σ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal.

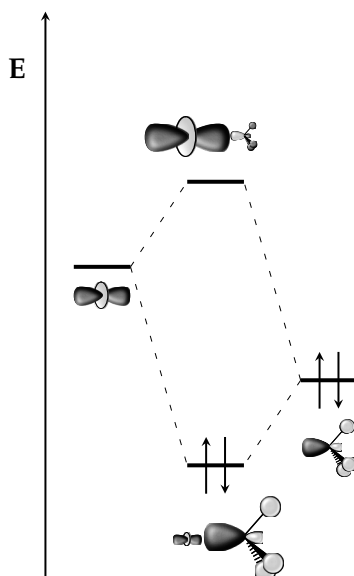


Figure 3.2 – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand σ -donneur. Tous les ligands d'haptacité 1 (η^1) sont σ -donneurs.

Pour construire le diagramme complet, il faut faire interagir les orbitales du fragment métallique avec le fragment des ligands. La représentation Γ_σ du fragment des ligands est obtenue en regardant le nombre de ligands inchangés par chaque opération de symétrie.

$\mathcal{O}_h$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

Il faut ensuite décomposer la représentation réductible Γ_σ en représentations irréductibles.

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

$$a_{E_g} = \frac{1}{48} (2 \times 1 \times 6 + 2 \times 3 \times 2 + 0 \times 6 \times 2 + 2 \times 3 \times 4 + 0 \times 6 \times 2) = 1$$

a. Il faut tout de même vérifier que ces orbitales sont développées sur l'atome coordonnant.

En continuant, on trouve $\Gamma_{\sigma} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$. Pour retrouver les orbitales du fragment des ligands, on peut soit être rusé et avoir une idée de leur forme, soit appliquer méthodiquement la méthode des projecteurs pour trouver leur expression analytique.

Maintenant, il faut faire interagir les deux fragments en faisant interagir les orbitales de même symétrie.

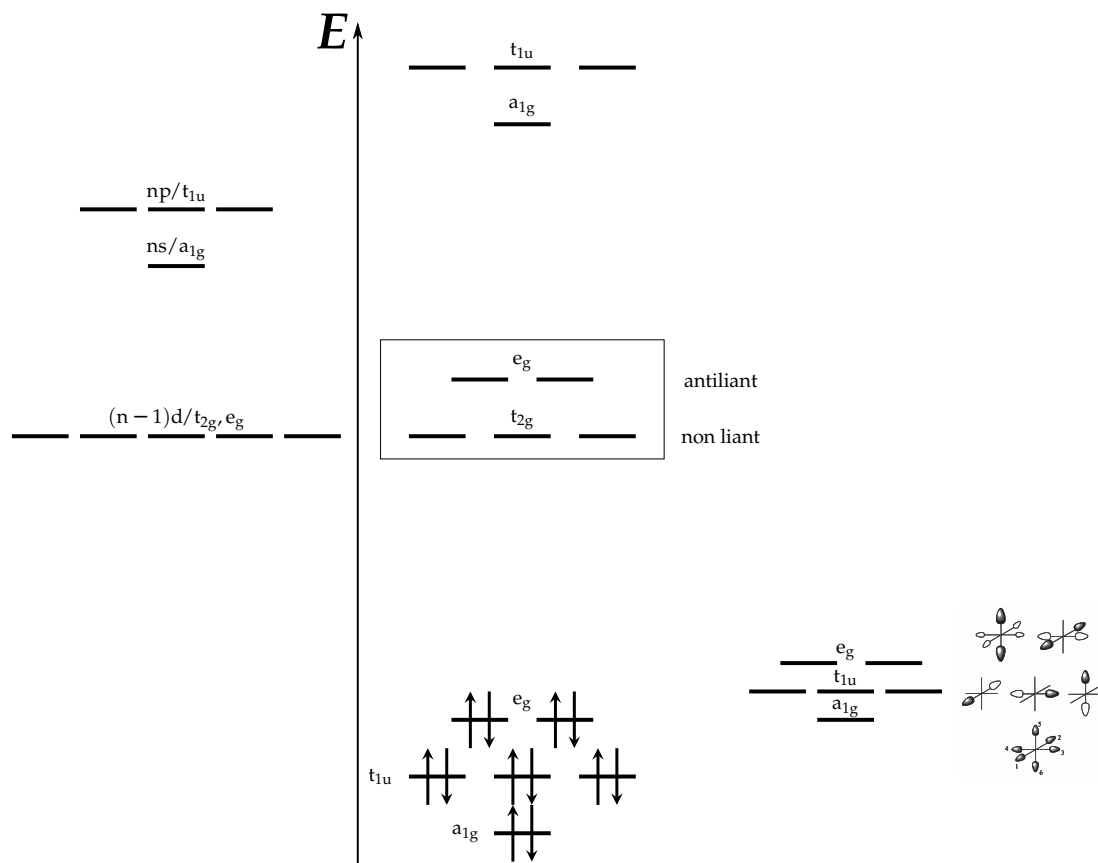


Figure 3.3 – Diagramme complet pour des ligands σ -donneurs.

En étudiant le diagramme 3.3, on voit qu'on retrouve les résultats de la théorie du champ cristallin pour les orbitales d du métal. C'est logique puisque la théorie du champ des ligands est le prolongement de la théorie du champ cristallin. Dans le cas des ligands σ -donneurs, les orbitales t_{2g} sont purement métalliques alors que les orbitales e_g sont légèrement délocalisées sur les ligands.

On voit également que plus les orbitales des ligands sont hautes en énergie, plus les orbitales e_g sont déstabilisées. On en déduit que plus le ligand est σ -donneur, plus le champ sera fort.

Ligands σ -donneurs, π -donneurs

Dans certains cas, l'approche est trop restrictive si on se limite à la HOMO de type σ pour le ligand. Le recouvrement de type π de la HOMO-1 avec les orbitales du métal est également non négligeable et doit être pris en compte.

Si uniquement les orbitales π doublement occupées entrent en compte, on parle alors de ligands π -donneurs. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement σ et deux recouvrement π avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux.

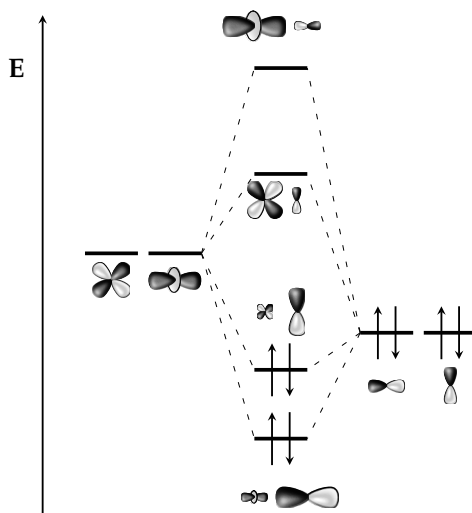


Figure 3.4 – Diagramme simplifié pour un ligand σ , π -donneur.

Pour déterminer les caractères de la représentation π , il y a deux possibilités :

- on peut étudier les orbitales inchangées par chaque opération de symétrie ;

$\mathcal{O}_h$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

- ou on peut considérer l'ensemble des orbitales p du ligand simultanément.

$\mathcal{O}_h$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_\sigma = \Gamma_\sigma + \Gamma_\pi$	18	0	-2	2	0	0	0	4	0	2
Γ_π	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

Dans tous les cas, on trouve que $\Gamma_\pi = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$

Comme précédemment, on construit le diagramme complet en faisant interagir les orbitales de même symétrie. (Figure 3.5)

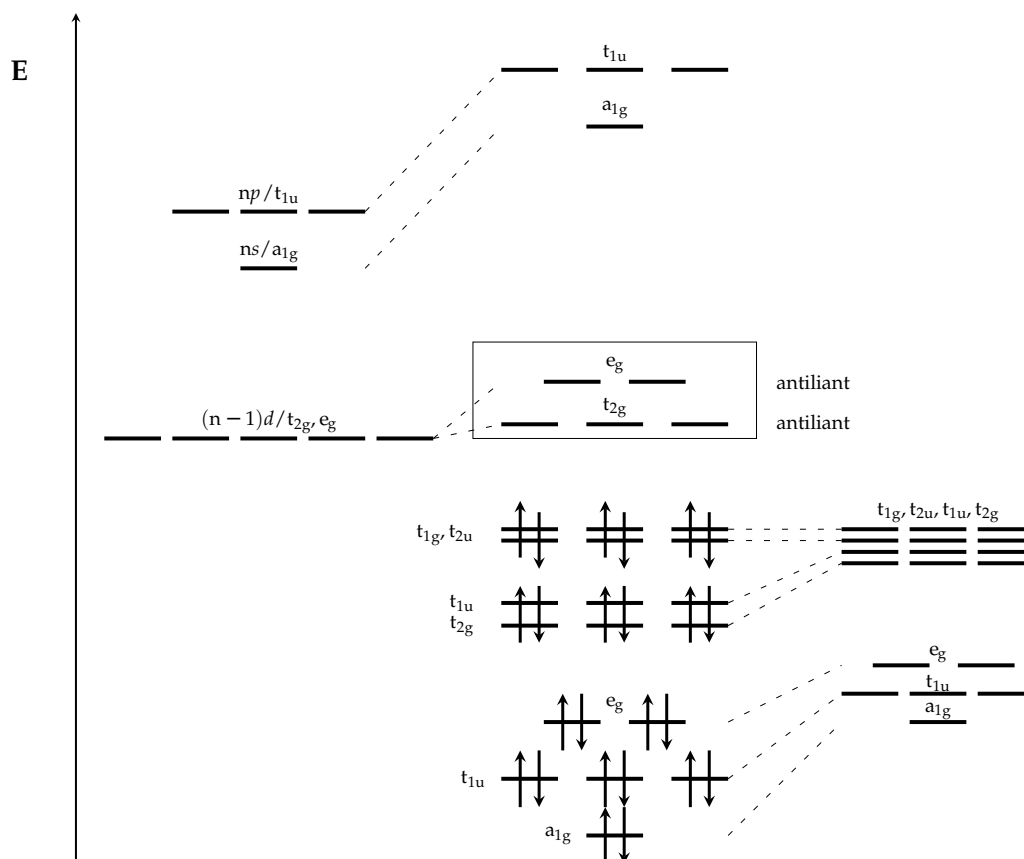
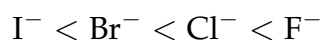


Figure 3.5 – Diagramme complet pour des ligands σ, π -donneurs.

Maintenant, 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. Si ce n'était pas le cas, le ligand serait immédiatement oxydé.

On a alors une explication de l'ordre des halogénures dans la série spectrochimique : plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales p sont basses en énergie. Δ_O est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif. L'ordre relatif des halogénures est retrouvé :



Ligands σ -donneurs, π -accepteurs

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Cette fois, les orbitales du ligand ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales π vacantes – comme pour CO et CN^- .

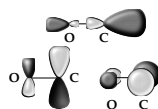


Figure 3.6 – Les orbitales intervenant pour CO

Le schéma d'interaction simplifié est le suivant, la principale différence est le placement relatif des orbitales du métal et du ligand :

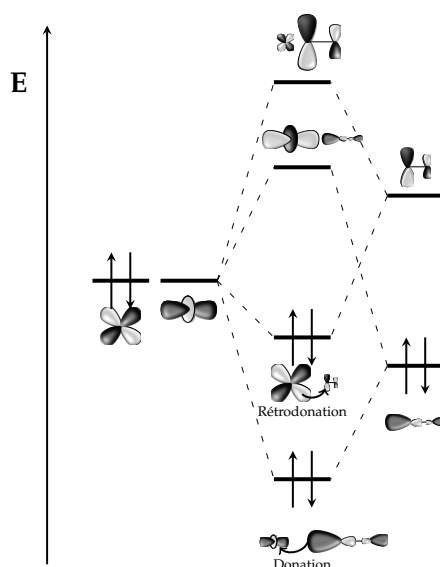


Figure 3.7 – Schéma d'interaction simplifié pour un ligand π -accepteur comme CO.

On voit un nouveau type d'interaction : le ligand donne des électrons au métal via son orbitale σ , mais il récupère de la densité électronique via l'orbitale π_{CO}^* . Expérimentalement on voit le peuplement de l'orbitale antiliante en spectroscopie infrarouge : on note un affaiblissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation de CO.

Il faut faire attention au placement relatif des orbitales entre elles. Les orbitales occupées du ligand sont en dessous du métal, celles vacantes au dessus. Si ce n'était pas le cas, on aurait immédiatement une réaction d'oxydo-réduction.

Pour le diagramme complet, on a déjà vu les étiquettes de symétrie des orbitales π pour les ligands π -donneurs. Maintenant les orbitales π sont placées au dessus des orbitales du métal.

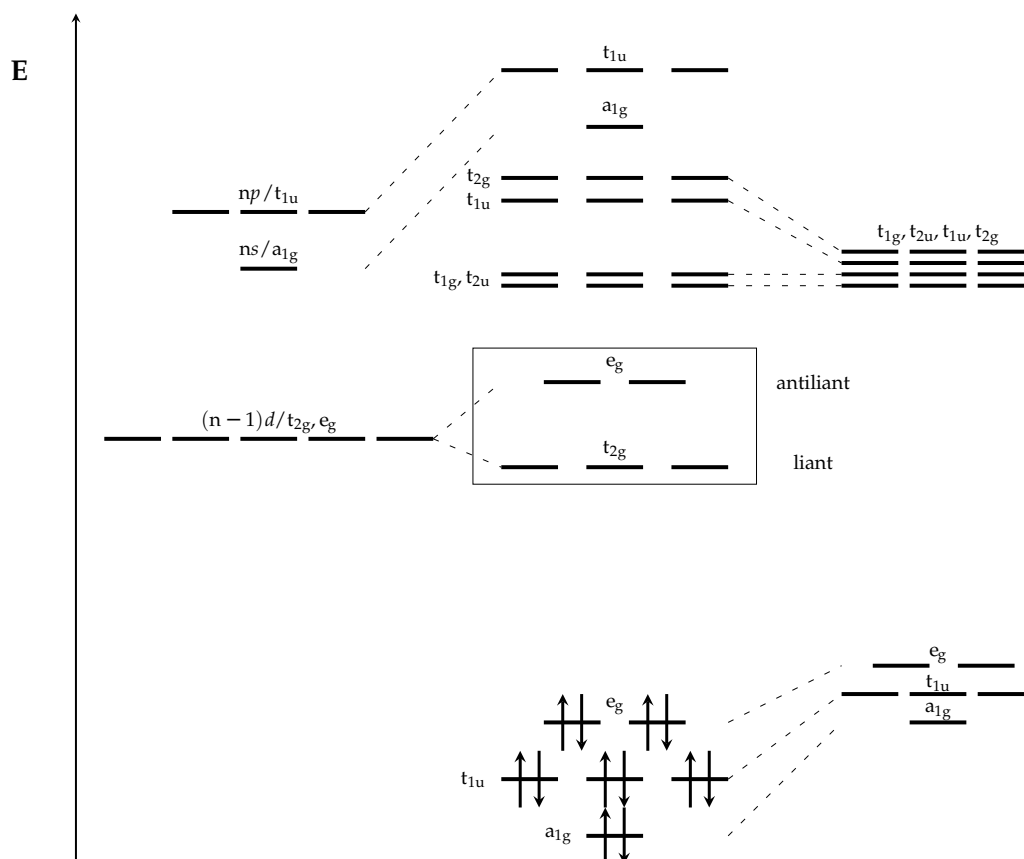


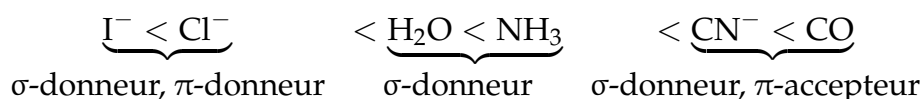
Figure 3.8 – Diagramme d'interaction complet pour un ligand π -accepteur.

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.

3.2 Au delà du champ cristallin

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 du champ des ligands 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.



Pour finir, on voit qu'il peut y avoir des transitions métal-ligand ou ligand-métal. Ce sont ces excitations qui sont responsables de la couleur de MnO_4^- pour lequel il n'y a pas d'électron d .

Chapitre 4

Spectroscopie des complexes

LA COULEUR a été une des premières préoccupation 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.

4.1 Hamiltonien d'interaction

Le meilleur moyen de connaître toutes les énergies du système est de résoudre l'équation de Schrödinger. Une fois l'hamiltonien posé, c'est la description physique du système qui est en place. Encore faut-il le résoudre à un niveau de précision suffisant, ce qui n'est pas une mince affaire vu le nombre d'électrons à traiter.

Pour un complexe avec N électrons de valence, n ligands avec chacun N_L électrons, l'hamiltonien complet s'écrit sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \Delta_i}_{\text{énergie cinétique}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \left(\frac{z_M}{r_{iM}} + \sum_{j=1}^n \frac{z_L}{r_{ij}} \right)}_{\text{attraction électron-noyau}} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^{N+n \times N_L} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{répulsion inter-électronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \zeta_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

On va chercher à effectuer quelques simplifications. En effet, on suppose que les électrons des ligands restent sur ces derniers (c'est justifié par l'approche perturbative utilisée au chapitre précédent). Les électrons jouent alors simplement un rôle d'écrantage des noyaux des ligands. On réécrit alors l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{z'_M}{r_{iM}}}_{\hat{\mathcal{H}}_0 \text{ partie mono-électronique}} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{\mathcal{H}}_{R.E.} \text{ répulsion électronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{z'_L}{r_{ij}}}_{\hat{\mathcal{H}}_{C.L.} \text{ champ des ligands}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \zeta_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i}_{\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} \text{ couplage spin-orbite}}$$

On note quelques différences avec l'hamiltonien écrit précédemment en effet, on prend implicitement en compte les électrons des ligands et les électrons de cœur du métal en introduisant les charges effectives z'_M et z'_L . Si l'hamiltonien mono-électronique $\hat{\mathcal{H}}_0$ sera toujours à prendre en compte (orbitales d dégénérées), il reste à savoir dans quel ordre appliquer de manière perturbative les autres.

Tableau 4.1 – Ordre de grandeur des différents hamiltoniens (en cm^{-1}).

Configuration	$\hat{\mathcal{H}}_{R.E.}$	$\hat{\mathcal{H}}_{C.L.}$	$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.}$
$3d$	70 000	15 000	500
$5d$	20 000	25 000	2 000
$4f$	70 000	500	1 500

On voit dans le tableau que pour les métaux d , le couplage spin-orbite peut être négligé. Cependant, on voit que plus les éléments sont lourds, plus le couplage spin-orbite devient important. Il devient donc indispensable de le prendre en compte pour les métaux f .

Si on se restreint aux métaux d , il faut maintenant voir dans quel ordre appliquer l'hamiltonien du champ des ligands $\hat{\mathcal{H}}_{C.L.}$ et l'hamiltonien de répulsion électronique $\hat{\mathcal{H}}_{R.E.}$ en fonction de leur importance. Selon les cas, l'un ou l'autre des hamiltoniens peut être prépondérant, on distingue donc deux cas :

- si $\hat{\mathcal{H}}_{R.E.} > \hat{\mathcal{H}}_{C.L.}$ on parlera d'approche champ faible ;
- si $\hat{\mathcal{H}}_{C.L.} > \hat{\mathcal{H}}_{R.E.}$ on parlera d'approche champ fort.

4.2 L'approche champ faible : diagramme d'Orgel

4.2.1 En champ nul : l'ion libre

Dans cette approche, on applique premièrement la perturbation due à la répulsion électronique puis celle due au champ des ligands. Lorsqu'on cherche à résoudre l'hamiltonien de répulsion électronique, cela revient à vouloir traiter le problème poly-électronique. Pour les métaux d de la troisième et quatrième ligne, on se place dans le cadre du couplage de Russell-Saunders. C'est à dire qu'on considère que $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ et $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ sont de bons nombres quantiques. Le terme spectroscopique correspond à l'ensemble des micro-états de même L et de même S .

Tableau 4.2 – Types de termes spectroscopiques en fonction du nombre d'électrons d

configuration	Termes spectroscopiques
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^1S^1D^1G^3P^3F$
d^3, d^7	$^2P^2D^2F^2G^2H^4P^4F$
d^4, d^6	$^1S^1D^1F^1G^1I^3P^3D^3F^3G^3H^5D$
d^5	$^2S^2P^2D^2F^2G^2H^2I^4P^4D^4F^4G^6S$

On applique alors la **règle de Hund** :

- Le fondamental est le terme de multiplicité de spin S la plus élevée.
- En cas d'égalité, le terme de L plus élevé est le fondamental.

Cette règle ne marche que pour le fondamental, pour les états excités, il n'y a pas de règle générale. On cherche ensuite à classer les niveaux d'énergie à l'aide de calculs d'intégrale bi-électroniques. Racah a réussi à exprimer la valeur de ces intégrales en fonction de trois paramètres A, B, C appelés **paramètres de Racah**.

Pour un ion d^2 par exemple, les énergies des différents niveaux s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E(^3F) &= A - 8B & E(^1D) &= A - 3B + 2C \\ E(^3P) &= A + 7B & E(^1G) &= A + 4B + 2C \\ E(^1S) &= A + 14B + 7C \end{aligned}$$

Le terme A n'a pas de signification en lui-même car on voit uniquement des différences d'énergie en spectroscopie. Le paramètre B permet de caractériser la nature de la liaison. Jørgensen a introduit la grandeur β – ou paramètre néphélauxétique – qui caractérise la part d'ionicté de la liaison :

$$\beta = \frac{B_{\text{complexe}}}{B_{\text{ion libre}}}$$

Si β est proche de 1, la liaison est ionique : les électrons du métal dans le complexe se comportent comme dans l'ion libre. À l'inverse, si β est faible, la liaison est covalente : le nuage électronique se délocalise sur le ligand ce qui diminue la répulsion coulombienne.

Il existe une série néphélauxétique qui permet de classer les ligands en fonction du caractère ionique de la liaison :

$$F^- > H_2O > NH_3 > Cl^- > CN^- > Br^- > I^-$$

On retrouve des résultats relativement attendus : F^- fera une liaison plutôt ionique alors que I^- fera une liaison plutôt covalente.

4.2.2 Allumage du champ des ligands

Maintenant que l'effet de la répulsion électronique $\hat{\mathcal{H}}_{R.E.}$ a été pris en compte, il faut traiter le champ des ligands $\hat{\mathcal{H}}_{C.L.}$. La présence des ligands va abaisser la symétrie et lever la dégénérescence de certains micro-états. Les solutions devront donc être adaptées de symétrie et auront les étiquettes de symétrie associée.

On va étudier l'effet du champ des ligands sur un ion d^2 en symétrie octaédrique pour lequel le terme fondamental est 3F .

Pour un terme spectral (ou une orbitale), le caractère associé à une rotation d'angle ϕ est donné par la formule suivante :

$$\chi(\phi) = \frac{\sin\left(\left(L + \frac{1}{2}\right)\phi\right)}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)} \quad (4.1)$$

Au lieu de se placer dans le groupe $\mathcal{O}_h$, on se place dans un sous-groupe qui est celui des rotations du cube $\mathcal{O}$. Vu que c'est un sous-groupe, les opérations de symétrie se réduisent à des rotations ce qui permet d'appliquer la formule 4.1.

$\mathcal{O}$	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$
Γ_F	7	1	-1	-1	-1

Avec la table du groupe $\mathcal{O}$, on trouve : $\Gamma_{F,\mathcal{O}} = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$

Le passage du sous-groupe $\mathcal{O}$ au groupe $\mathcal{O}_h$ se fait en ajoutant l'indice g car toutes les orbitales d sont symétriques. On en déduit : $\Gamma_{F,\mathcal{O}_h} = A_{2g} \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$

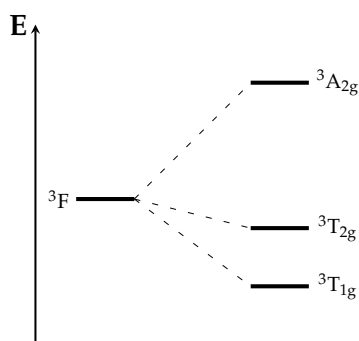


Figure 4.1 – Levée de dégénérescence en géométrie octaédrique pour une situation de champ faible.

Les états auraient la même symétrie en géométrie tétraédrique que dans le groupe des rotations du cube car ces deux groupes sont isomorphes. $\Gamma_{F,\mathcal{T}_d} = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$

Les énergies relatives des différents états ne sont pas prévisibles mais tout est calculable.

4.2.3 Diagramme d'Orgel

Les diagrammes d'Orgel représentent l'énergie des différents niveaux en fonction de la force du champ.^a On peut voir que la levée de dégénérescence est d'autant plus grande que le champ est fort.

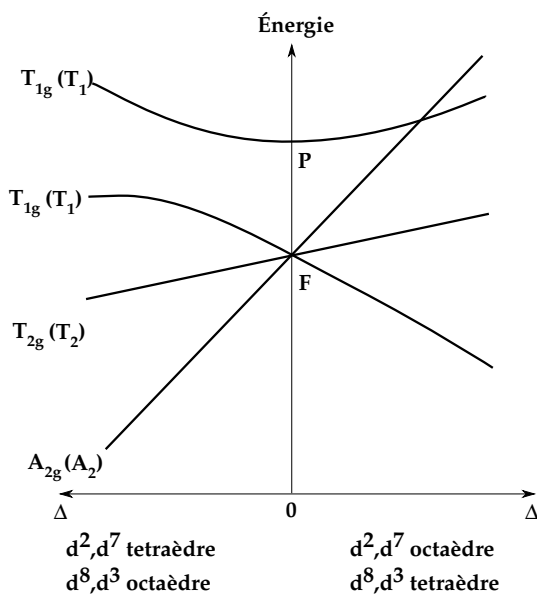


Figure 4.2 – Diagramme d'Orgel pour les états de multiplicité de spin 3 pour un ion d^2 .

a. En général, seuls les états de même multiplicité sont représentés.

Un seul diagramme d'Orgel représente quatre situations électroniques : un complexe d^2 a les mêmes représentations irréductibles en géométrie tétraédrique et octaédrique. De plus grâce à l'analogie électron-trou, un ion d^8 a les mêmes termes spectraux qu'un ion d^2 mais avec une levée de dégénérescence inverse.

Pour illustrer cette analogie, un ion d^1 et un ion d^9 ont un terme fondamental 2D . En ajoutant le champ des ligands, il y a une levée de dégénérescence en ${}^2T_{2g}$ et 2E_g . Pour l'ion d^1 , le fondamental est de symétrie ${}^2T_{2g}$ – il correspond au micro-état (t_{2g}) – alors que l'état excité est de symétrie 2E_g – il correspond au micro-état (e_g) . On a donc $E({}^2T_{2g}) < E({}^2E_g)$. À l'inverse pour un ion d^9 , le micro-état associé à 2E_g est $(t_{2g})^6(e_g)^3$ et le micro-état associé à ${}^2T_{2g}$ est $(t_{2g})^5(e_g)^4$. On en déduit $E({}^2E_g) < E({}^2T_{2g})$. L'ordre énergétique est inversé.

On remarque que les niveaux de même symétrie ne se croisent pas, c'est une propriété générale des diagrammes de corrélation. Il y a mélange des niveaux au niveau de l'intersection pour éviter le croisement.

4.3 L'approche champ fort

Dans l'approche champ fort, il faut traiter les deux hamiltoniens dans l'ordre inverse. On applique d'abord le champ des ligands $\hat{\mathcal{H}}_{C.L.}$ avant d'étudier la répulsion électronique $\hat{\mathcal{H}}_{R.E.}$.

Pour un ion d^2 , les différentes occupations possibles sont $(t_{2g})^2$, $(t_{2g})(e_g)$ et $(e_g)^2$. Il faut ensuite calculer la représentation réductible de chaque configuration électronique avant de la décomposer en représentations irréductibles. Chaque représentation correspond à une énergie et à un niveau électronique du complexe.

$\mathcal{O}$	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$
$\Gamma_{(t_{2g})^2}$	9	0	1	1	1

On obtient :

$$\Gamma_{(t_{2g})^2} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{2g} \oplus T_{1g}$$

En faisant de même pour les autres configurations et en adaptant le spin pour respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde, on obtient la hiérarchie suivante entre les états.^b

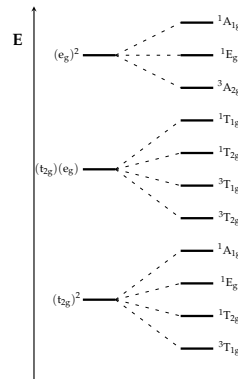


Figure 4.3 – Levée de dégénérescence en géométrie octaédrique pour un ion d^2 en situation de champ fort.

b. Le spin de chaque état est trouvé via une formule qu'il n'est pas nécessaire de connaître.

4.4 Les diagrammes de Tanabe-Tsugano

Dans la réalité, on trouve aussi bien la situation champ fort que la situation champ faible. Les diagrammes de Tanabe-Tsugano vont donc plus loin que les diagrammes d'Orgel car ils permettent de suivre l'évolution énergétique des niveaux quelle que soit la force du champ des ligands. Ils permettent également de facilement remonter de manière quantitative aux paramètres Δ_O et B – chose impossible avec la théorie du champ cristallin.

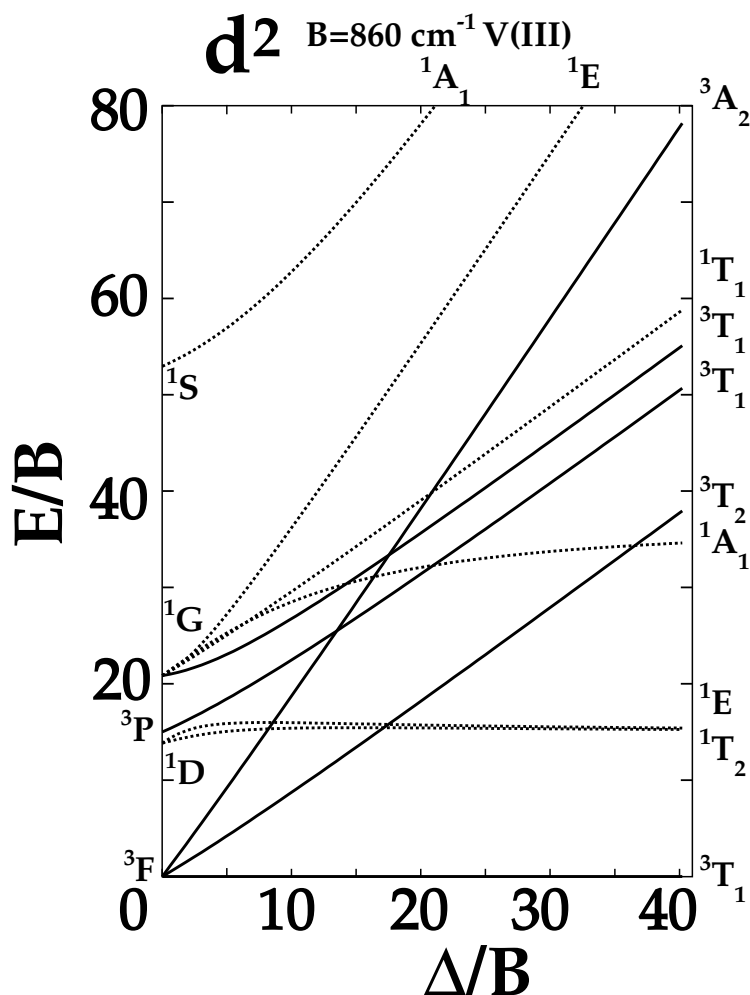


Figure 4.4 – Diagramme de Tanabe-Tsugano pour un ion d^2

Sur les diagrammes de Tanabe-Tsugano, à la différence des diagrammes d'Orgel, c'est le fondamental qui sert de référence. Les deux axes sont sans dimension car rapportés à la valeur de B . Pour certains diagrammes, il y a une rupture de pente et une barre verticale (complexe d^4 à d^7) qui marquent le passage de la situation champ fort à champ faible.

⚠ Les diagrammes de Tanabe-Tsugano permettent d'expliquer les transitions $d-d$ et pas les bandes à transfert de charge.

4.5 Lecture des spectres

Si les diagrammes de Tanabe-Tsugano permettent d'interpréter les transitions $d-d$, il faut savoir au préalable distinguer ces transitions et donc revoir quelques règles de spectroscopie.

Dans tous les cas, une transition est proportionnelle au moment de transition

$$P = \langle \Psi_{\text{initial}} | \hat{\mu} | \Psi_{\text{final}} \rangle \quad (4.2)$$

où Ψ_{initial} et Ψ_{final} sont les fonctions d'ondes initiales et finales et $\hat{\mu}$ l'opérateur moment dipolaire. En général – lorsque le couplage spin-orbite est faible – on factorise la fonction d'onde en produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin.

$$\Psi_i = \phi_i^{\text{orb}} \times \phi_i^{\text{spin}}$$

L'opérateur moment dipolaire n'agit que sur la partie d'espace, on peut réécrire l'équation 4.2 :

$$P = \langle \phi_i | \hat{\mu} | \phi_f \rangle^{\text{orb}} \times \langle \phi_i | \phi_f \rangle^{\text{spin}}$$

La transition est permise si le moment de transition est non nul. Il faut donc réunir les deux conditions suivantes :

- $\langle \phi_i | \hat{\mu} | \phi_f \rangle^{\text{orb}} \neq 0$. Il faut donc que $A_{(1g)} \in \Gamma_f \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_i$ où plus simplement que $\Gamma_{\mu} \in \Gamma_f \otimes \Gamma_i$. Étant donné que l'opérateur $\hat{\mu}$ est antisymétrique, il faut que le produit $\Gamma_f \otimes \Gamma_i$ soit antisymétrique.

Pour le groupe O_h vu que les orbitales d sont centrosymétriques, les états électroniques ont la symétrie g donc $\Gamma_f \otimes \Gamma_i$ est de symétrie g alors que $\hat{\mu}$ est de symétrie u . Les transitions $d-d$ sont donc interdites de symétrie, ce qui explique la faible couleur des complexes octaédriques.

- $\langle \phi_i | \phi_f \rangle^{\text{spin}} \neq 0$. Il faut que la transition se fasse sans changement de spin.

Ce sont les **règles de Laporte**.

On classe les transitions en trois catégories selon les interdictions de spin ou de symétrie. Il faut retenir ces ordres de grandeur exigibles en montage.

Type de transition	$\epsilon (\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	Exemple
symétrie spin		
× ×	$10^{-3} - 1$	complexe octaédrique d^5 comme $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
× ✓	$1 - 10^3$	transition $d-d$ dans les complexes de métaux de transition centrosymétriques
✓ ✓	$10^2 - 10^6$	transfert de charge, transition $d-d$ dans les complexes de métaux de transition non centrosymétriques

Bien que les transitions $d-d$ en géométrie octaédrique soient interdites, elles sont observées en pratique. En effet, la fonction d'onde se décompose en réalité en produit de fonctions : $\Psi = \phi^{\text{orb}} \times \phi^{\text{spin}} \times \phi^{\text{vibrations}} \times \phi^{\text{rotation}}$, ce qui complexifie les règles de transition. Mais plus simplement, les vibrations moléculaires peuvent momentanément rompre la centrosymétrie du complexe et rendre possible la transition.

Pour la géométrie tétraédrique, vu qu'il n'y a pas de centrosymétrie, les transitions $d-d$ sont généralement permises.

Interprétation d'un spectre

Si on mesure le spectre UV-visible du complexe octaédrique $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, on obtient le spectre suivant :

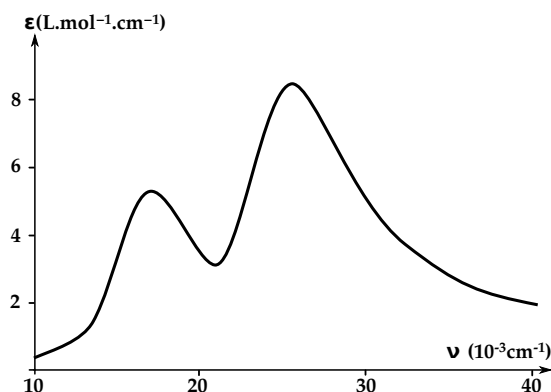


Figure 4.5 – Spectre UV-Visible de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

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

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

1. **Calculer le rapport des énergies :** $\frac{E_2}{E_1} = \frac{26\,000}{17\,500} = 1,49$
2. **Chercher la valeur de $\frac{\Delta_O}{B}$ pour laquelle on a le bon rapport entre les deux transitions :**

Si on suppose que les deux transitions observées correspondent pour E_1 à ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ et pour E_2 à ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$.

En se plaçant à $\frac{\Delta_O}{B} = 31$, le rapport des deux énergies est respecté. On lit $\frac{E_1}{B} = 27$, $\frac{E_2}{B} = 43$.

3. **En déduire la valeur de B :** Connaissant $\frac{E_1}{B}$ et $\frac{E_2}{B}$, on en déduit $B = 625\text{ cm}^{-1}$
4. **De la valeur de B déduire la valeur de Δ_0 :** On a $\frac{\Delta_O}{B}$ et la valeur de B, on en déduit $\Delta_O = 15\,800\text{ cm}^{-1}$.

Pour l'étape 2, on aurait pu faire la mauvaise hypothèse, on n'aurait alors pas trouvé de valeur de $\frac{\Delta_O}{B}$ qui respecte le rapport entre les deux énergies.

On remarque bien l'effet néphélauxétique puisque B passe de 860 cm^{-1} dans l'ion libre à 625 cm^{-1} dans le complexe. Le diagramme nous permet de prédire que la troisième transition a lieu dans l'UV vers $36\,000\text{ cm}^{-1}$.

Chapitre 5

Applications en chimie organométallique

LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE est l'étude des transformations de composés organique à l'aide de composés possédant un centre métallique. Dans notre cas, les complexes peuvent intervenir en tant que réactif aussi bien qu'en tant que catalyseur. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle. Les complexes sont couramment utilisés en phase homogène à l'échelle industrielle.

5.1 Le formalisme de Green

Il faut garder à l'esprit que tout ce qui suit est étroitement lié au comportement électronique des complexes. La chimie théorique est actuellement utilisée pour comprendre les mécanismes réactionnels et accéder à des intermédiaires de réaction difficilement isolables expérimentalement. On va ici longuement développer le formalisme de Green, c'est un outil qui permet d'instaurer un dialogue entre la vision du chimiste quanticien et celle de l'expérimentateur. Ce formalisme permet de donner des informations sur le nombre d'électrons de valence du complexe et/ou le degré d'oxydation du métal. La simple donnée de ces grandeurs permet généralement de décrire qualitativement quelques étapes élémentaires de cycles catalytiques complexes.

5.1.1 Décompte du nombre d'électrons

Le formalisme sépare distinctement le métal et les ligands. Chacune des entités apporte un nombre d'électrons à l'édifice qui va influencer directement sur l'état d'oxydation du métal et son environnement électronique.

- **Le métal** : On considère que le métal apporte tous ses électrons de valence en phase gaz (sous forme atomique).
- **Les ligands** : Dans le formalisme de Green, les ligands ne sont pas chargés, cependant, on les différencie en fonction du nombre d'électrons qu'ils apportent à la liaison, on a ainsi :
 - **Les ligands radicalaires** : Ils n'apportent qu'un électron à la liaison. Le deuxième électron étant apporté par le métal. La liaison est donc considérée comme covalente. On parle de ligand X . $\text{Cl}^\bullet$ est un ligand X .
 - **Les ligands anioniques** : Ils apportent les deux électrons de la liaison. La liaison est dite dative. On parle alors de ligand L . H_2O est un ligand L .

Tableau 5.1 – Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green.

Notation de Green	Ligands correspondant
X	H [•] , F [•] , Cl [•] , Br [•] , I [•] , OH [•] , NO coudé
X ₂	carbène de Schrock, oxo
L	H ₂ O, NH ₃ , alcools, η ² -C ₂ H ₄ , η ² -H ₂ , CO
LX	NO linéaire, η ³ -allyles
L ₂ X	η ⁵ -cyclopentadiényl

- **Les ligands «cationiques»** : Ils n'apportent aucun électron à la liaison. On parle de ligands Z. Ils sont plus rares.

Le formalisme soulève une certaine confusion sur la nature des ligands X. Dans la théorie du champ des ligands, on considère le ligand Cl[−] et non Cl[•]. On prend le ligand tel qu'il est dans le complexe, sans regarder d'où viennent les électrons. On a donc une liaison M – Cl qui est en fait M⁺ – Cl[−]. Dans le formalisme de Green, c'est le fait de former le complexe qui oxyde le métal en M⁺ et réduit Cl[•] en Cl[−] (il est plus électronégatif).

5.1.2 Grandeurs pertinentes

Le formalisme de Green permet ensuite de caractériser facilement l'évolution de certains paramètres au cours d'un cycle catalytique.

- **Nombre d'électrons de valence (NEV)** : nombre d'électrons responsables de la formation du complexe (et de sa chimie). On additionne les électrons apportés par le métal à ceux apportés par les ligands en corrigeant de la charge.

$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

- n_M est le nombre d'électrons apporté par le métal atomique,
- n_L est le nombre de ligands L,
- n_X est le nombre de ligands X,
- q est la charge totale du complexe.

Quand on effectue ce décompte, on remarque en général que $NEV = 18$. C'est ce que l'on appelle la **règle des 18 électrons**. Cette règle empirique s'explique simplement avec la théorie du champ des ligands : dans le cas de ligands σ-donneurs, π-accepteurs, les orbitales t_{2g} du métal sont liantes, les orbitales du ligands sont liantes également.

En peuplant toutes les orbitales liantes – ce qui correspond à 18 électrons – on a alors une stabilité maximale. En théorie, ce n'est valable que lorsque les orbitales t_{2g} sont liantes. En pratique, ça marche souvent. (Mais pas tout le temps : voir [Cu(NH₃)₄]²⁺ qui a 17 électrons alors que [Cu(NH₃)₄]⁺ en a 18.)

- **Nombre d'électrons non liants (NENL)** : nombre d'électrons qui ne sont pas impliqués dans une liaison métal-ligand. C'est donc le nombre d'électrons *d* dans la théorie du champ cristallin ou la théorie du champ des ligands.

$$NENL = n_M - n_X - q$$

- **Nombre d'oxydation (NO)** :

$$NO = n_X + q$$

- **Coordinance (C)** : nombre de ligands autour du métal. $C = n_X + n_L$

5.2 Analyse d'un cycle catalytique

Un nombre limité de réaction connues permet de décrire un très grand nombre de cycles catalytiques faisant intervenir un complexe. La connaissance de ces étapes simples permet de décrire la plupart des cycles à l'aide d'un vocabulaire commun. Le cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson permet d'illustrer un grand nombre de ces étapes élémentaires.

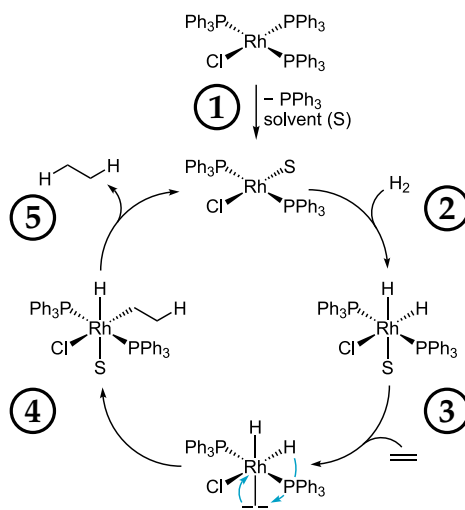


Figure 5.1 – Cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson.

5.2.1 L'échange de ligand

Sur le cycle de Wilkinson, la première étape est l'échange d'un ligand triphénylphosphine avec une molécule de solvant (comme l'étape 3). Pour cette substitution, on peut envisager trois grands types de mécanisme :

- **Le mécanisme associatif** : $X - M + Y \rightarrow X - M - Y \rightarrow X + M - Y$;
- **Le mécanisme dissociatif** : $X - M + Y \rightarrow X + M + Y \rightarrow X + M - Y$;
- **Le mécanisme concerté** : $X - M + Y \rightarrow [X - \cdots M - \cdots Y]^{\ddagger} \rightarrow X + M - Y$.

Une étude cinétique permet de différencier chacun de ces mécanismes grâce aux ordres partiels. S'il y a un ordre 1 par rapport Y et 0 par rapport au complexe, le mécanisme est de type dissociatif comme pour une S_N1 . Par contre, si on a un ordre 1 par rapport au complexe et à Y, on peut avoir un mécanisme concerté ou associatif – comme pour une S_N2 .

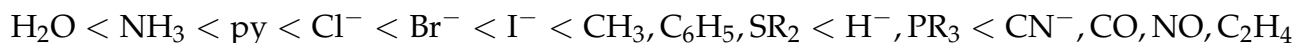
La plupart du temps, l'échange de ligand se fait avec une molécule de solvant, la dégénérescence ne permet plus d'attribuer le bon mécanisme. La mesure du volume d'activation va alors permettre de trancher.

- Si $\Delta^{\ddagger}V > 0$, l'état de transition a un volume plus élevé que les réactifs, on a donc un mécanisme de type dissociatif.
- Si $\Delta^{\ddagger}V < 0$, l'état de transition est plus compact que les réactifs, on a donc un mécanisme de type associatif.
- Si $\Delta^{\ddagger}V \simeq 0$, l'état de transition a un volume proche de celui des réactifs, on a donc un mécanisme de type concerté.

Les complexes à haute coordinence suivent généralement un mécanisme dissociatif : ajouter un ligand sur un complexe octaédrique est plus difficile que de libérer de la place.

Pour les ligands à basse coordinence le mécanisme est généralement associatif : la perte d'un ligand ferait perdre en stabilisation alors qu'il y a de la place pour ajouter des ligands.

S'il y a plusieurs ligands, il n'est pas évident de savoir qui va subir le premier la substitution de ligand. Le ligand en *trans* a un effet crucial sur la capacité d'un ligand à quitter la sphère de coordination. **L'effet *trans*** est la labilisation des ligands en *trans* par rapport à d'autres ligands. C'est un effet cinétique car lié à la labilité. Il existe une série qui classe les ligands en fonction de l'effet *trans* :



Si on part du tétrachloroplatinate en milieu ammoniacal, on aboutit uniquement au *cis*-platine. On voit que Cl^- ayant un effet *trans* plus important que l'ammoniac, on prédit bien la formation du *cis*-platine.

L'influence *trans* est liée à la capacité du ligand à déstabiliser le complexe initial – donc la liaison métal ligand – et stabiliser l'état de transition. On parle alors d'**influence *trans***. L'influence *trans* est thermodynamique alors que l'effet *trans* est cinétique.

On voit que les ligands σ -donneurs sont classés dans l'ordre inverse de la série spectrochimique : moins le ligand est σ -donneur plus il déstabilise la liaison métal ligand. À l'inverse, les ligands σ -donneurs, π -accepteurs – comme CO et CN^- – ont un effet *trans* élevé car la rétrodonation stabilise fortement l'état de transition en acceptant de la densité électronique.

⚠ La labilité est un effet cinétique alors que la stabilité est thermodynamique. Mais les deux sont dissociés, on peut avoir un complexe très stable avec des ligands très labiles.

5.2.2 Addition oxydante et élimination réductrice

Sur le cycle de Wilkinson, l'étape 2 est une addition oxydante et l'étape 5 une élimination réductrice. Chaque étape étant formellement l'opposé l'une de l'autre. Au cours de ces deux étapes, le degré d'oxydation du métal varie de deux, la coordinence évolue également de deux unités. Formellement, on a :

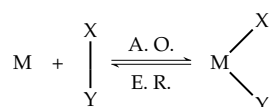


Figure 5.2 – Réaction d'addition oxydante (A. O.) et d'élimination réductrice (E. R.).

Lors de l'addition oxydante on ajoute deux ligands X qui vont chacun prendre un électron au métal pour former la liaison. Les conditions favorables pour avoir une addition oxydante sont les suivantes :

- le complexe doit avoir au plus 16 électrons afin de ne pas dépasser 18 électrons ;
- le complexe doit avoir au moins deux électrons *d* non liants pour former les deux liaisons avec les ligands X ;
- le complexe doit avoir une faible coordinence pour accepter deux ligands supplémentaires ;
- le métal doit avoir un faible D.O. pour que l'oxydation soit facile.

Il y a plusieurs mécanismes pour l'addition oxydante :

- **Un mécanisme concerté à trois centres** (comme pour C_2H_4) Si on considère le fragment ML_2 en géométrie C_{2v} , on a quatre électrons dans les quatre orbitales suivantes : la σ_{CC} et la σ_{CC}^* du ligand, les orbitales d_{xz} et $5p$ du métal. L'addition oxydante stabilise fortement la σ_{CC}^* et les orbitales du métal alors qu'elle déstabilise la σ_{CC} .

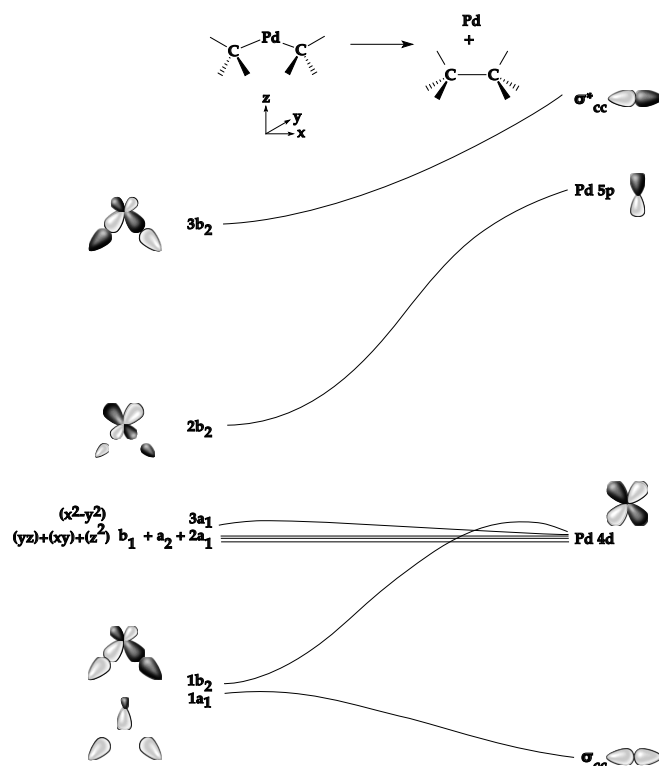


Figure 5.3 – Diagramme de corrélation de l'addition oxydante/l'élimination réductrice.

Les orbitales $1a_1$ et $1b_2$ sont responsables de la création de la liaison au cours de l'addition oxydante. Lors de la coordination, l'orbitale d du métal va peupler l'orbitale antiliante jusqu'à ce que la liaison soit rompue.

Lors de l'élimination réductrice, on retrouve bien les orbitales des deux fragments. Cependant, il y a un mélange entre les orbitales p et d du métal pour éviter les croisements.

On voit que l'addition oxydante a lieu avec une faible barrière d'activation alors que pour l'élimination réductrice la barrière énergétique est plus élevée car il faut briser les interactions liantes dans l'orbitale $1b_2$.

- **Un mécanisme ionique analogue à une S_N1** :

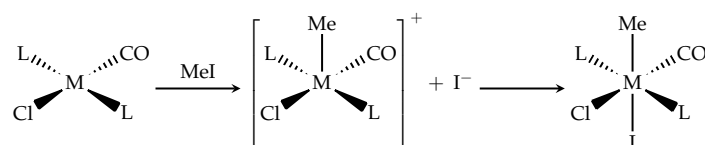


Figure 5.4 – Addition oxydante ionique.

Les deux mécanismes sont possibles pour l'addition oxydante. Cependant c'est généralement le mécanisme concerté qui a lieu pour l'élimination réductrice.

5.2.3 L'insertion

L'insertion correspond à la migration d'un petit groupement – comme CO ou C₂H₄ – entre un ligand et le métal. Le groupement et le ligand doivent être en *cis* pour que la réaction ait lieu. Formellement, NEV diminue de 2, C diminue de 1, NENL et le D.O. restent inchangés. Les insertions sont favorisées par des ligands qui peuvent combler la vacance de coordination.

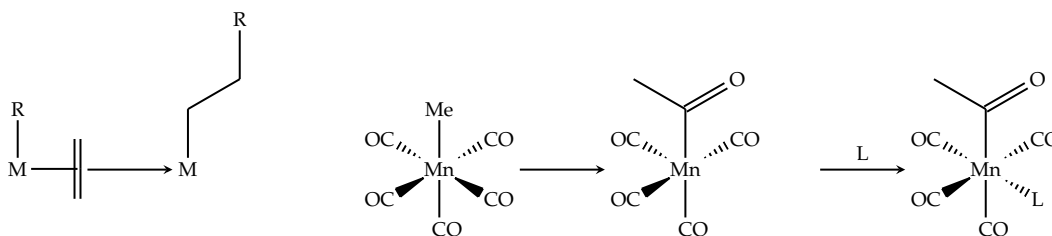


Figure 5.5 – Insertion de l'éthylène et de CO.

Dans le cas de l'éthylène, on effectue une insertion (1,2) pour laquelle on passe par un métallacycle intermédiaire. Une liaison particulière se forme entre le métal et le ligand qu'on appelle **interaction agostique**.

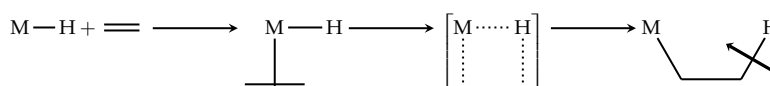


Figure 5.6 – Formation d'une liaison agostique.

Le ligand apporte les deux électrons de la liaison CH pour former une liaison faible métal-ligand. Ce type de liaison joue un rôle important lors de la polymérisation car elle rigidifie le complexe.

La réaction inverse de l'insertion (1,2) est la β -élimination.

Chapitre 6

Des géométries et des liaisons variables

LA GRANDE VARIÉTÉ DES MODES DE COORDINATION et des types d'interactions entre orbitales métalliques et orbitales des ligands se reflète dans la richesse des distributions électroniques possibles. C'est cette diversité qui va apporter tout l'intérêt de la chimie des complexes : en changeant de métal ou de ligand, on peut bouleverser les propriétés chimiques d'un complexe.

6.1 Les géométries

6.1.1 La géométrie plan carré et l'effet Jahn-Teller

Cette géométrie est l'une des plus rencontrées après la géométrie octaédrique. On passe de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré en allongeant ou en comprimant la liaison métal-ligand sur l'axe z . Comme pour le cyclobutadiène, l'**effet Jahn-Teller** permet d'abaisser l'énergie du système avec un abaissement de symétrie.

La levée de dégénérescence permet non seulement de diminuer l'énergie mais aussi d'augmenter le nombre de transitions possibles. On voit donc un épaulement dans le spectre de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et dans de nombreux complexes de cuivre qui ont la géométrie plan-carré.

La théorie du champ cristallin permet de comprendre simplement l'effet de cette distorsion. En partant de la situation octaédrique et en éloignant les ligands sur l'axe z on va stabiliser l'orbitale d_{z^2} . On obtiendra donc le diagramme suivant :

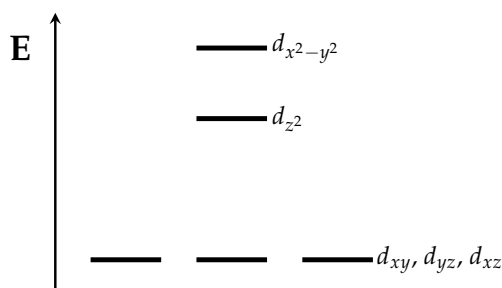


Figure 6.1 – Levée de dégénérescence en géométrie plan carré.

L'inter-conversion plan carré/tétraédrique au cours d'une isomérisation *cis-trans* ainsi que l'influence des orbitales π sur ce diagramme seront étudiés en TD.

6.1.2 La géométrie pyramide à base carrée et l'hémoglobine

La géométrie pyramide à base carrée pour un complexe ML_5 correspond au groupe de symétrie C_{4v} . Cette géométrie est celle rencontrée dans l'hémoglobine : le fer est à la verticale d'une porphyrine et la sphère de coordination est complétée par l'imidazole d'une histidine.

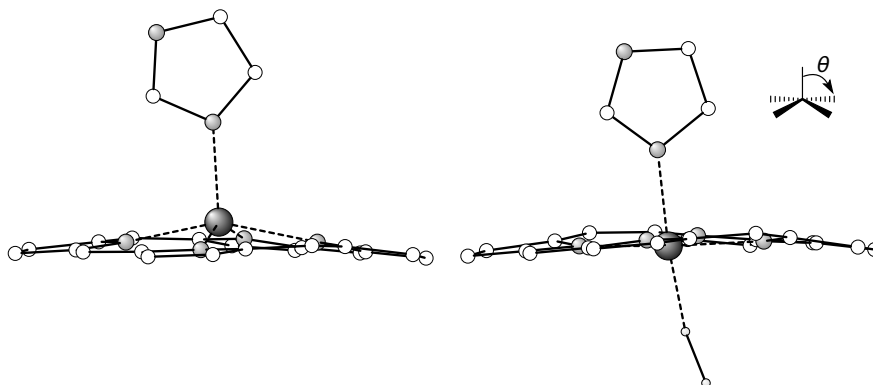


Figure 6.2 – Structure de l'hème de la déoxyhémoglobine et angle θ .

Le fer est dans le plan de l'hème lorsqu'il est coordonné au dioxygène alors qu'il est hors du plan dans la déoxyhémoglobine – l'angle θ entre l'imidazole et la porphyrine est de 110° . Le déplacement du fer entraîne une réorganisation structurale de la protéine à l'origine du phénomène de coopérativité observé lors de l'adsorption du dioxygène dans le sang. L'étude de la structure électronique permet de comprendre l'évolution de la géométrie en fonction de la présence d'oxygène ou non.

Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie pyramide à base carrée se fait en enlevant un ligand sur l'axe z . On se limite au cas de ligands σ -donneurs. Lors de cette déformation, enlever un ligand n'affecte pas les orbitales t_{2g} – qui changent d'étiquettes de symétrie. Par contre, la situation change selon l'orbitale e_g considérée :

- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ n'est pas affectée car on agit sur un ligand sur l'axe z .
- L'orbitale d_{z^2} est stabilisée car on réduit la répulsion électronique.

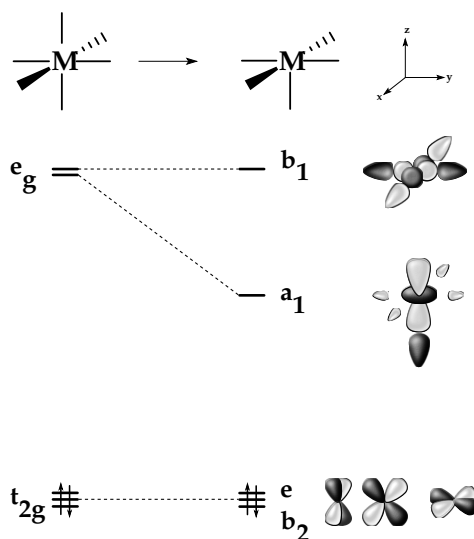


Figure 6.3 – Diagramme de corrélation entre la géométrie octaédrique et la géométrie plan carré.

On retrouve une situation électronique analogue à celle de la géométrie plan carré. Mais en brisant la centrosymétrie, il y a un mélange entre les orbitales d et p du métal pour diminuer la répulsion électronique dans l'orbitale a_1 .

Il faut maintenant voir l'effet de l'augmentation de θ sur les différentes orbitales.

- L'orbitale d_{xy} n'est pas affectée, le recouvrement est toujours nul.
- Les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont déstabilisées. On passe d'une situation non liante à une situation antiliante car le recouvrement est défavorable avec les orbitales du ligand.
- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est stabilisée car on diminue son caractère antiliant en éloignant les ligands.
- L'orbitale d_{z^2} est stabilisée car en sortant du plan, il y a un recouvrement stabilisant avec l'orbitale a_1 du fragment L_4 .

On obtient donc le diagramme de Walsh suivant :

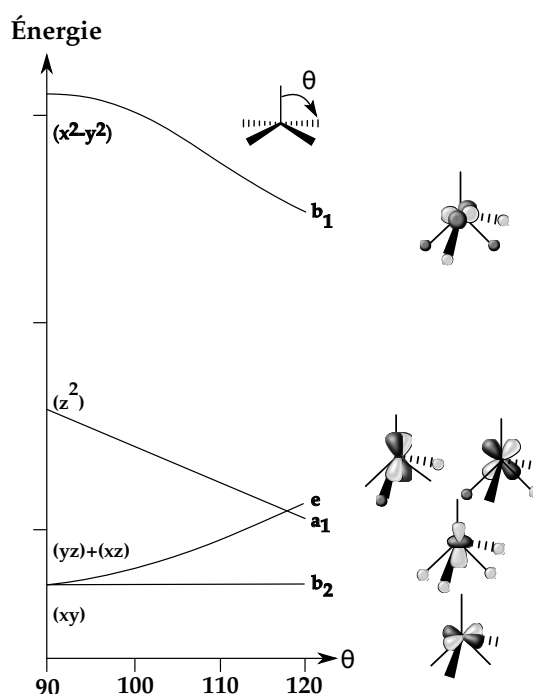


Figure 6.4 – Diagramme de Walsh indiquant l'influence de θ sur l'énergie des orbitales d .

Pour finir, il faut étudier l'évolution énergétique du complexe en présence ou en absence de fer. C'est en général l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée qui permet de trancher entre les deux géométries possibles.

Dans la déoxyhémoglobine, le fer est au degré II haut spin (d^6). Il a donc la configuration électronique $(b_2)^2(e)^2(a_1)^1(b_1)^1$. L'angle de 110° correspond à l'optimum entre la stabilisation des orbitales e , b_1 et a_1 et la déstabilisation des orbitales e . On retrouve la structure constatée de la déoxyhémoglobine.

Dans l'oxyhémoglobine, le fer est toujours au degré II mais cette fois, il est bas spin – $(b_2)^2(e)^4$. C'est donc lorsque θ vaut 90° qu'il y a la plus forte stabilisation du complexe. On retrouve la structure expérimentalement observée.

6.1.3 La géométrie bipyramide trigonale et la pseudo rotation de Berry

Pour un complexe de type ML_5 il existe deux conformations possibles : la conformation pyramide à base carrée et la conformation bipyramide trigonale. On a déjà vu l'allure énergétique pour la géométrie C_{4v} . Ici, il est plus difficile de prévoir la levée de dégénérescence par un raisonnement qualitatif, on remonte donc au diagramme énergétique en utilisant la démarche utilisée au chapitre 3 en utilisant la table du groupe D_{3h} . Le diagramme de corrélation suivant permet de voir l'évolution énergétique entre une géométrie C_{4v} et D_{3h} .

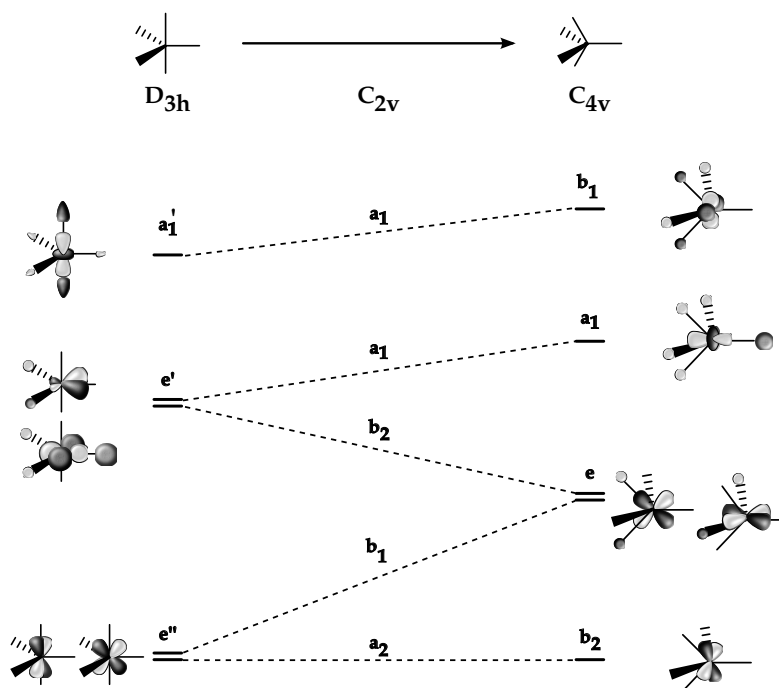


Figure 6.5 – Diagramme de corrélation entre la géométrie pyramide plan carré et bipyramide trigonale.

Comme précédemment, l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute en énergie indique la conformation qu'adoptera le complexe. Pour $Fe(CO)_5$ qui a 8 électrons d on prévoit correctement la conformation bipyramide trigonale.

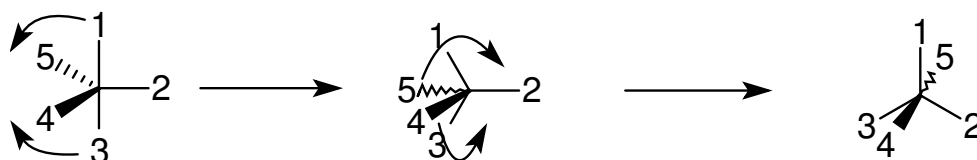


Figure 6.6 – Mécanisme de la pseudo rotation de Berry, l'intermédiaire a une structure C_{4v}

Ce diagramme permet également de prévoir l'énergie d'activation pour la **pseudo rotation de Berry** qui échange ligands axiaux et apicaux. En effet on passe par un intermédiaire de géométrie C_{4v} . Cette pseudo rotation empêche généralement de pouvoir faire un dédoublement de deux complexes bipyramide trigonaux isomères.

Plus généralement, lorsque des ligands échangent rapidement leurs positions entre structures équivalentes, on parle de **fluxionalité**.

6.2 Complexes bimétalliques

Un complexe classique permet déjà d'accéder à des propriétés originales mais l'association de deux métaux au sein d'un complexe élargit encore les possibilités d'interaction – et donc leurs propriétés physico-chimiques (magnétisme, dichroïsme, catalyseurs).

La symétrie des orbitales permet d'avoir un nouveau type de liaison au sein de complexes bimétalliques : la liaison δ pour laquelle l'orbitale a deux plans nodaux perpendiculaires à l'axe de la liaison. Le recouvrement étant peu élevé, la liaison δ est relativement faible et l'écart énergétique entre orbitale δ et δ^* est faible.

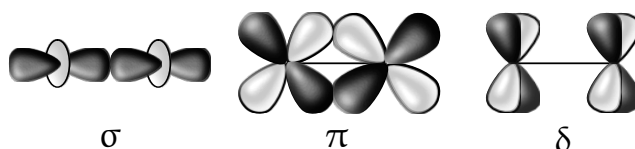


Figure 6.7 – Types de recouvrements possibles entre orbitales d .

6.2.1 Liaison quadruple

La liaison δ permet d'expliquer la formation de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ou $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ grâce à une liaison qui est formellement quadruple. Pour ces deux complexes, on part du fragment ML_5 en géométrie C_{4v} pour lesquels on a déjà vu les diagrammes correspondants. Il faut ensuite faire interagir les orbitales de même symétrie.

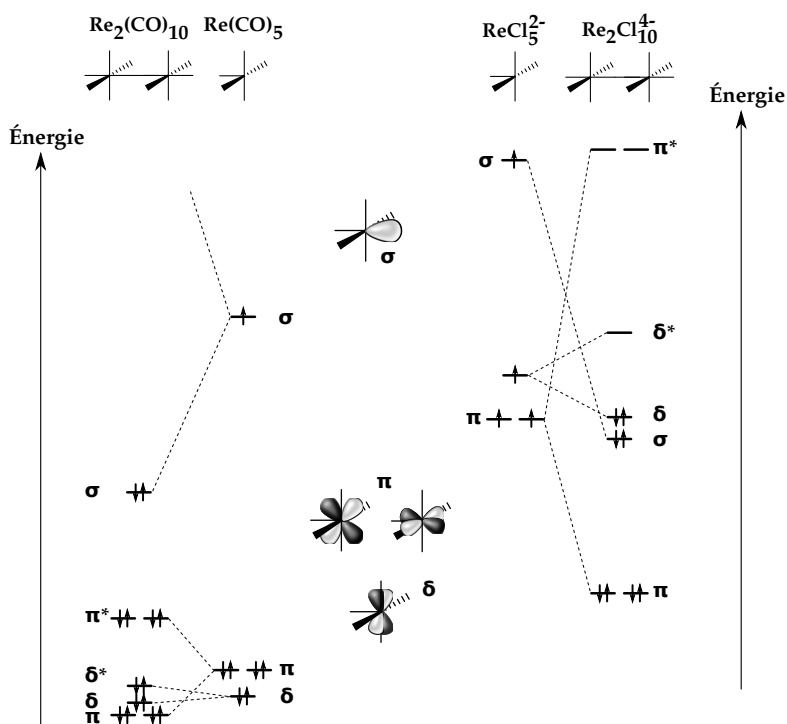


Figure 6.8 – Interactions entre les deux fragments ML_5 dans $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ à gauche et $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ à droite.

Dans $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, il y a 7 électrons par métal, il faut placer 14 électrons au total. En se restreignant aux orbitales d de symétrie b_2 , e et a_1 , on voit que la configuration électronique

est $(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4(\sigma)^2$. L'indice de liaison vaut alors 1.

Dans $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$, vu que $\text{Cl}^\bullet$ est un ligand X, il y a maintenant seulement 8 électrons à placer. La configuration électronique est $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2$. La liaison est formellement quadruple car on a une liaison σ , deux liaisons π et une liaison δ .

6.2.2 Conformation

Le complexe $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ adopte une conformation éclipsée –contrairement à ce que laisserait prévoir la gêne stérique. On va utiliser une démarche similaire pour expliquer cette observation expérimentale. Cette fois, on part de deux fragments plan carré.

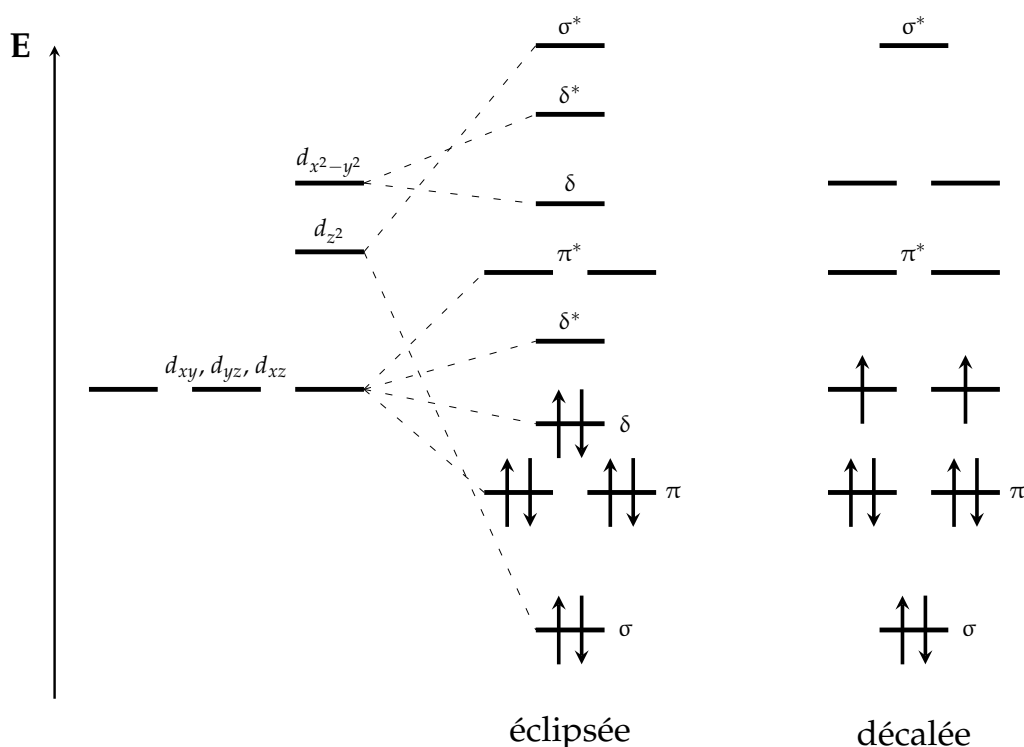


Figure 6.9 – Diagramme orbitalaire pour $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ en conformation éclipsée et décalée.

L'analyse du diagramme montre que la conformation éclipsée vient de la liaison δ possible.

6.2.3 Ligand pontant

Certains ligands ont deux acidités de Lewis capables de complexer les métaux, le ligand fait alors le lien entre deux centres métalliques. Pour obtenir le diagramme, on prend le

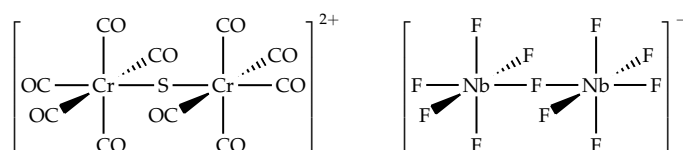


Figure 6.10 – Deux complexes à ligand pontant : le μ -sulfuro-bis[pentacarbonylchrome](2+) et le μ -fluoro-bis[pentafluoroniobium](-).

fragment M_2L_{10} étudié en 6.2.1 (en prenant un recouvrement faible entre les deux fragments ML_5) et les orbitales du ligand pontant.

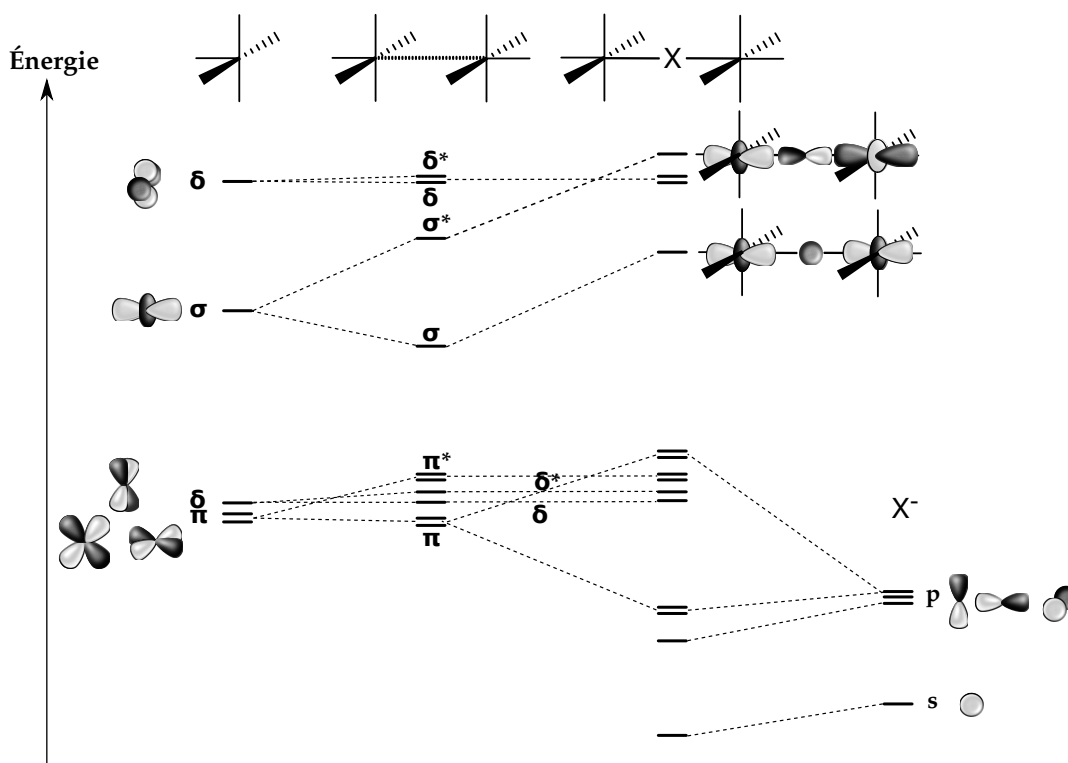


Figure 6.11 – Diagramme orbitalaire pour un ligand pontant.

Sur ce diagramme, on voit que le ligand pontant forme au total 4 liaisons dans le cas présenté. Pour $(CO)_5Cr-S-Cr(CO)_5$ on a 8 électrons $d - S^{2-}$ est un ligand $2X$. La molécule est donc diamagnétique car la présence du ligand pontant ouvre un gap électronique fort entre la HOMO et la LUMO.

6.3 Des ligands originaux

On s'est pour l'instant concentrés sur les ligands d'haptacité 1. Cependant, les modes de coordinations des ligands sont également nombreux. C'est non seulement la richesse des orbitales d mais aussi celle des ligands qui permet d'avoir une foule d'interactions possibles au sein des complexes.

6.3.1 Ligands d'haptacité 2

Le sel de Zeise découvert au début du XIX^e siècle a longtemps intrigué les chimistes organiciens. En plus d'être un des premier complexes organo-métallique synthétisé, il a fallu attendre sa structure aux rayons X et l'avènement de la théorie des orbitales moléculaires au cours de la seconde moitié du XX^e siècle pour comprendre l'origine la liaison métal-éthylène. L'éthylène, au lieu d'être coordiné par un unique carbone est en fait lié au métal par ses deux carbones. On va expliquer ce mode de coordination original à l'aide du modèle de **Chatt-Dewar-Duncanson**.

Dans ce modèle, on fait interagir les orbitales d du métal avec les orbitales π et π^* de l'éthylène.

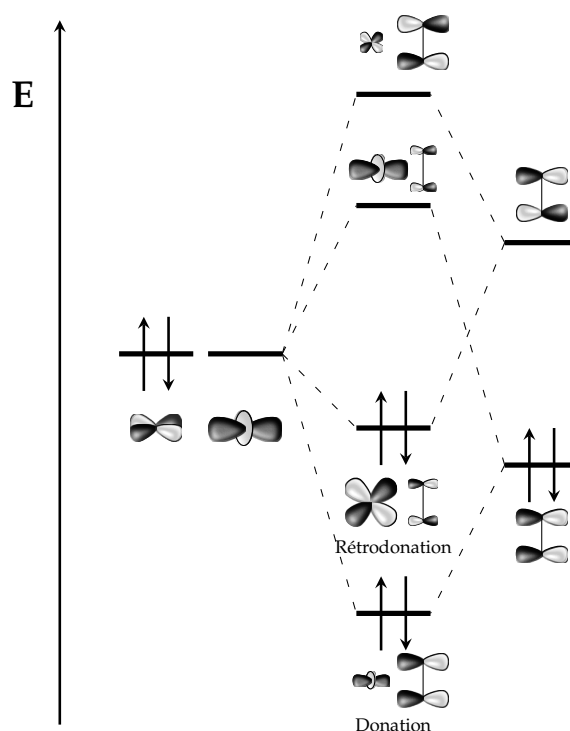


Figure 6.12 – Modèle de Chatt-Dewar-Duncanson pour expliquer la coordination de l'éthylène.

La situation est très proche de celle d'un ligand σ -donneur, π -accepteur. On a donation via la liaison σ et rétro-donation via la liaison π . Le fait de peupler l'orbitale antiliante de l'éthylène se traduit par un allongement de la liaison de 1 à 10 pm.

Maintenant que l'on a vu la liaison carbone éthylène, on va chercher à voir la conformation la plus stable pour un complexe $ML_5(\eta^2-C_2H_4)$. Bien que le problème semble trivial, il est crucial lors d'une polymérisation Ziegler-Natta pour obtenir du polyéthylène de tacticité contrôlée. On cherche donc à voir le mode de coordination de l'éthylène en partant du fragment ML_5 en géométrie C_{4v} et du fragment éthylène.

En conformation éclipsée, le schéma d'interaction principal est le même que celui donné précédemment. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} ont un recouvrement nul avec les orbitales de l'éthylène. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a un faible recouvrement liant.

Pour la conformation décalée, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a un recouvrement fort avec l'orbitale de l'éthylène alors que les orbitales d_{xz} et d_{xy} ont un recouvrement nul.

Remarque : On a fait tourner le fragment métallique pour que les orbitales soient directement adaptées de symétrie. On aurait pu faire tourner le ligand éthylène pour éviter d'avoir à étudier l'influence du changement d'axe, mais il aurait alors fallu construire des orbitales adaptées de symétrie pour construire le diagramme.

Grâce au diagramme simplifié, on voit que pour un métal de configuration d^6 la conformation éclipsée est plus stable.

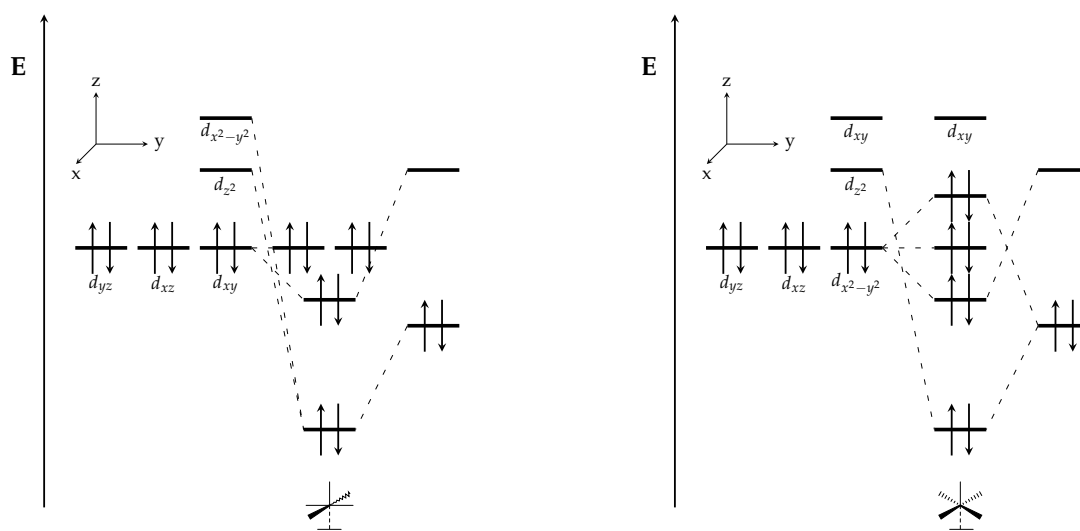


Figure 6.13 – Diagramme simplifié de l'interaction en conformation éclipsée à gauche et décalée à droite.

Come-back de H_2 : le cycle de Wilkinson

On a vu dans le chapitre précédent que le complexe de Wilkinson permet d'hydrogéner une liaison en passant par un hydruire obtenu au cours d'une addition oxydante. Comme au paragraphe précédent H_2 intervient par ses orbitales σ et σ^* . De même, la rétrodonation dans la σ^* est suffisamment forte pour casser la liaison H_2 .

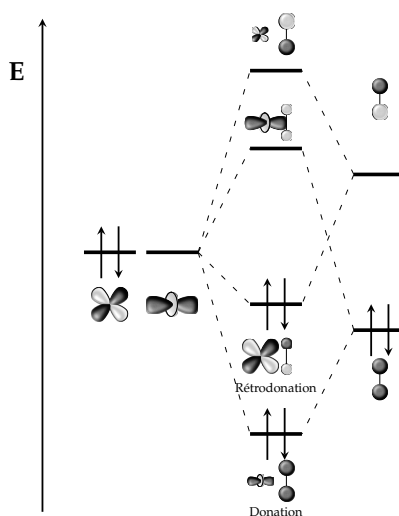


Figure 6.14 – Diagramme d'interaction entre le métal et H_2 au cours d'une addition oxydante.

6.3.2 Ligand d'haptacité 5 : le cyclopentadiényle

Le ligand cyclopentadiényle sera vu en exercice. Il faut savoir que le ferrocène sert de référence en électrochimie grâce à son potentiel d'oxydoréduction. De plus, lorsqu'il est coordonné à un métal, le cyclopentadiène peut subir une substitution électrophile aromatique.

Il faut également connaître le ligand cp^* qui est le le pentaméthylcyclopentadiène.

6.4 Les carbènes

Les carbènes sont des composés dans lesquels on a formellement une double liaison métal carbone. Ces composés ont été très étudiés car ils sont très versatiles. La réactivité peut en effet aussi bien être celle d'un nucléophile que celle d'un électrophile.

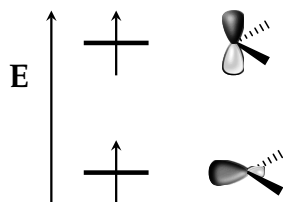


Figure 6.15 – Orbitales frontières de CH_2 .

Le schéma général reste globalement identique : le carbène intervient par deux paires non liantes, une qui va donner une liaison σ , l'autre une liaison π . Pour CH_2 seul, le fondamental est un état triplet, mais l'état singulet peut devenir fondamental si on substitue le carbène par des groupement électro-attracteurs.

Les types de recouvrements donnent lieu à un schéma d'interaction analogue à ceux des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Cependant, en fonction du métal, l'orbitale de la liaison π est au dessus ou en dessous des orbitales d du métal (l'OM non liante du carbène est à $-11,4$ eV, les orbitales d du métal sont entre $-8,5$ eV (Sc) et -14 eV (Cu)). C'est la position de cette orbitale qui va conditionner la réactivité.

6.4.1 Les carbènes de Pettit

Si l'orbitale π non liante est au dessus des orbitales d du métal : on a un carbène de Pettit. Dans le formalisme de Green, c'est un ligand L .

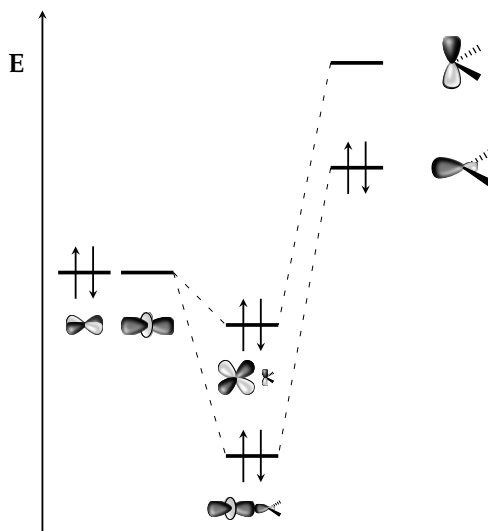


Figure 6.16 – Diagramme simplifié de l'interaction entre le carbène et le métal pour un carbène de Pettit.

Le diagramme simplifié montre clairement que le carbène est formellement oxydé : bien qu'il fournisse les 2 électrons pour former la liaison, les deux orbitales liantes sont développées sur le métal. La BV étant développée sur le carbone, le carbène a un comportement électrophile.

Pour favoriser un carbène de Pettit, il faut baisser l'énergie des orbitales du métal et augmenter celle du carbène. Il faut donc :

- Un métal électronégatif, sur la droite du tableau périodique.
- Des ligands π -accepteurs pour baisser l'énergie des orbitales d .
- Des substituant π -donneurs sur le ligand pour faire monter l'énergie des orbitales du carbène. (halogène, méthoxy etc..)

Lorsque le ligand comporte une partie π -donneuse, on parle de **carbène de Fischer**. Vu que c'est souvent le cas, il y a confusion entre carbènes de Fischer et carbènes de Pettit.

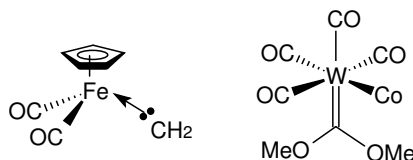


Figure 6.17 – À gauche, un carbène de Pettit, à droite un carbène de Fischer, les deux sont électrophiles.

6.4.2 Les carbènes de Schrock

Si l'orbitale π non liante est en dessous des orbitales d du métal : on a un carbène de Schrock. Dans le formalisme de Green, c'est un ligand X_2 .

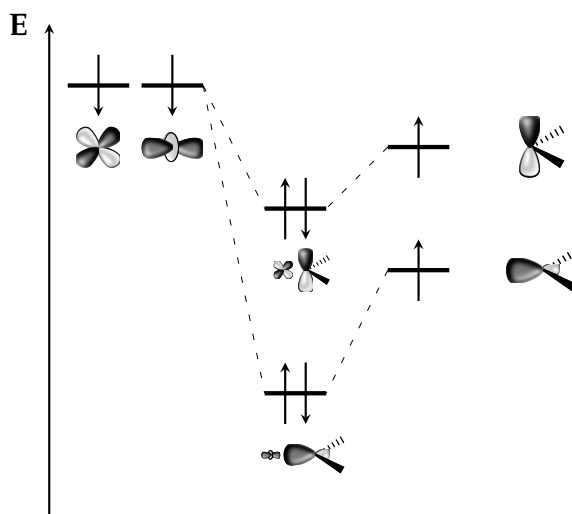


Figure 6.18 – Diagramme simplifié de l'interaction entre le carbène et le métal pour un carbène de Schrock.

Cette fois, les deux orbitales liantes sont développées sur le carbène et le métal est oxydé. Le carbone sera donc **nucléophile**

Remarque : Pour les fragments, on considère que les carbènes de Schrock viennent d'un carbène triplet pour renforcer le fait qu'il se comporte comme un ligand X_2 . A l'inverse, pour un carbène de Pettit, pour souligner le caractère L , on considère que le carbène initial était singulet.

Pour favoriser un carbène de Schrock, il faut augmenter l'énergie des orbitales du métal et baisser celle du carbène. Il faut donc :

- Un métal électropositif, sur la gauche du tableau périodique.
- Des ligands σ (et/ou π)-donneurs pour augmenter l'énergie des orbitales d .
- Des substituant π -accepteurs sur le ligand pour faire baisser l'énergie des orbitales du carbène.

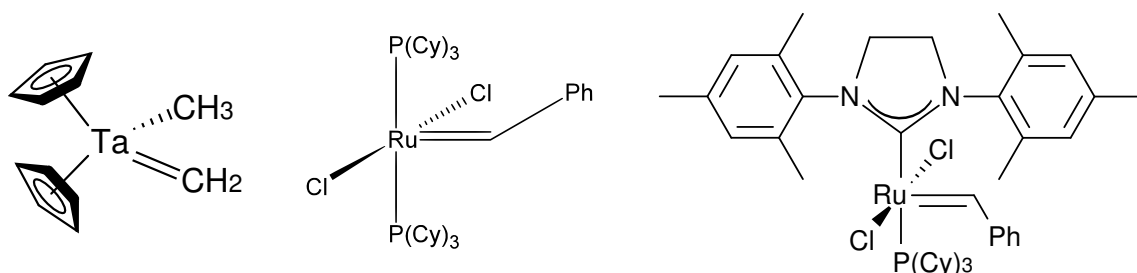


Figure 6.19 – Exemples de carbène de Schrock, le deuxième est le catalyseur de Grubbs première génération, le troisième le catalyseur de Grubbs deuxième génération.

6.4.3 La métathèse

La métathèse est une réaction qui permet de créer de nouvelles liaisons, en général avec des alcènes. On va étudier ici la métathèse des oléfines avec laquelle on peut former des macrocycles de manière très efficace.

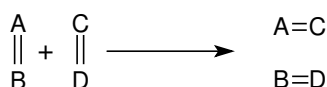


Figure 6.20 – Principe de la métathèse.

Une des particularités de cette réaction est d'être stéréosélective. Il y a rétention de configuration au cours de la métathèse.

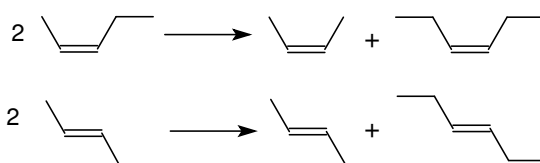


Figure 6.21 – Rétention de configuration au cours d'une métathèse.

C'est la découverte du mécanisme réactionnel qui a valu son prix Nobel à Chauvin en 2005 –la découverte datait des années 70. L'étape cruciale est la formation d'un métallacycle de manière réversible.

Au cours du mécanisme, on a une addition $[2 + 2]$ pour former le métallacycle. La stéréosélectivité vient de la formation de l'isomère issu du métallacycle le plus stable.

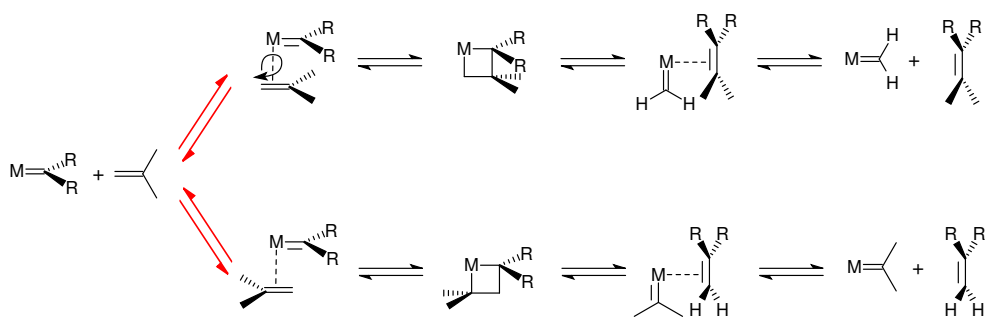


Figure 6.22 – Mécanisme proposé pour la métathèse.

Chapitre 7

Couplage spin-orbite et applications

AU CHAPITRE 4, on avait laissé de côté l'hamiltonien de couplage spin-orbite en considérant qu'il était négligeable pour les métaux $3d$. Cependant, pour les métaux $4d$ et $5d$ ainsi que pour les éléments f , il devient important voire plus important que le champ des ligands. Alors que l'on a vu que les transitions $d-d$ (ou $f-f$) optiques sont interdites, le couplage spin-orbite fait que les complexes sont tout de même très utilisés pour la luminescence.

7.1 Un peu de théorie

L'électron est porteur de spin, qui est un moment magnétique intrinsèque. Vu que dans un atome ou une molécule, cet électron se déplace dans le champ généré par les autres électrons. Dans son référentiel, ce champ de charge crée également un moment magnétique (les équations de Maxwell couplant les deux champs). Le spin de l'électron va alors interagir avec le champ électrique induit par les autres électrons.

L'énergie d'interaction associée est : $E = -\vec{\mu}_{\text{spin}} \cdot \vec{E}_{\text{induit}}$

Vu que le champ induit est proportionnel au moment orbital de l'électron on l'associe à un hamiltonien de la forme : $\mathcal{H} = -\lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$. On pourrait également prendre en compte le couplage spin-orbite via l'équation de Dirac qui est adaptée à la mécanique quantique relativiste, mais le traitement mathématique s'alourdirait en conséquence.

En théorie, on devrait également prendre en compte le couplage d'un électron avec le champ magnétique crée par le spin des autres électrons (couplage spin-spin), mais encore une fois, on le considère ici comme négligeable.

On se place ici dans le cas du couplage de Russel-Saunders (vu au chapitre 4). Il existe également le couplage j-j pour lequel on travaille directement sur $\vec{J}$.

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i (\vec{l}_i + \vec{s}_i)$$

7.1.1 Hamiltoniens

On va reprendre l'équation vue au chapitre 4 et qui a déjà été simplifiée :

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{z'_M}{r_{iM}}}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\mathcal{H}_{R.E.}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{z'_L}{r_{ij}}}_{\mathcal{H}_{C.L.}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i}_{\mathcal{H}_{S.O.} \text{ couplage spin-orbite}}$$

On réécrit le dernier terme en $\mathcal{H}_{S.O.} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ (grâce au couplage Russel-Saunders). Exactement comme au chapitre 4, on va appliquer les différents hamiltoniens de manière perturbative. Pour les métaux $3d$, on a

$$\mathcal{H}_{R.E.} > \mathcal{H}_{C.L.} > \mathcal{H}_{S.O.} \text{ (champ faible) ou } \mathcal{H}_{C.L.} > \mathcal{H}_{R.E.} > \mathcal{H}_{S.O.} \text{ (champ fort)}$$

Quand on passe aux métaux plus lourds, on a généralement les situations suivantes :

$$\mathcal{H}_{R.E.} > \mathcal{H}_{S.O.} > \mathcal{H}_{C.L.} \text{ ou } \mathcal{H}_{S.O.} > \mathcal{H}_{R.E.} > \mathcal{H}_{C.L.}$$

Le couplage spin orbite est en effet d'autant plus fort que les effets relativistes sont importants, or dans une approche semi-classique la vitesse des électrons est d'autant plus élevée que Z augmente.

7.1.2 Au delà du spectre UV-visible pour V^{3+}

On a vu le spectre UV de l'ion V^{3+} au chapitre 4, si on ne voit pas de raies dues au couplage spin orbite, c'est car l'effet est trop faible pour être visible. Cependant, on va voir qu'il entraîne une levée de dégénérescence entre les différents niveaux. On a vu que pour cet ion d^2 , le fondamental était un état $^3T_{1g}$.

Pour appliquer le couplage spin orbite, on va adapter la représentation mathématique des groupes de symétrie. Jusqu'à présent, on s'est intéressé à un hamiltonien où le spin n'apparaissait pas, les groupes de symétrie agissaient uniquement sur la partie spatiale de la fonction d'onde. Maintenant, il faut s'intéresser à la fonction d'onde complète qui comprend la partie de spin. En prenant le spin en compte, on va augmenter la périodicité du groupe qui devient 4π périodique.

Dérapiage mathématique

Ceux allergiques aux mathématiques peuvent sauter ce paragraphe, ici, on va juste essayer de sentir le fait qu'il faut faire une rotation de 4π pour avoir la même fonction d'onde.

Quand on prend uniquement la partie orbitale, on écrit la fonction d'onde comme le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire qui dépend de l et surtout m_l :

$$\chi(r, \theta, \phi) = f(r, \theta) \times \exp(-im_l \phi)$$

avec ϕ l'angle dans le repère sphérique, pour le moment orbitale, m_l prend seulement des valeurs entières. On a donc toujours $\chi(r, \theta, \phi) = \chi(r, \theta, \phi + 2\pi)$

Pour le spin, c'est identique,

$$\alpha(r, \theta, \phi) = g(r, \theta) \times \exp(-im_s \phi)$$

mais cette fois, m_s peut prendre des valeurs demi entières. Cette fois, pour $m_s = \frac{1}{2}$:

$$\alpha(r, \theta, \phi + 2\pi) = g(r, \theta) \times \exp\left(-i\frac{1}{2}(\phi + 2\pi)\right) = -\alpha(r, \theta, \phi)$$

Par contre, on a bien $\alpha(r, \theta, \phi + 4\pi) = \alpha(r, \theta, \phi)$.

Vu que la fonction d'onde totale s'écrit $\chi(r, \theta, \phi) \times \alpha(r, \theta, \phi)$, sa périodicité est de 4π .

Retour aux affaires

Comme la fonction d'onde est le produit de la partie spatiale et de la fonction de spin, on obtient naturellement la symétrie de la fonction d'onde en faisant le produit des deux représentations irréductibles correspondantes.

$$\Gamma_{3T_{1g}} = \Gamma_{S=1} \otimes \Gamma_{T_1}$$

Pour connaître les caractères de $\Gamma_{S=1}$, on doit appliquer la formule des rotations :

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin \left(\left(S + \frac{1}{2} \right) \alpha \right)}{\sin \left(\frac{\alpha}{2} \right)}$$

On se place dans le groupe double $\mathcal{O}'$ qui ne comporte que des rotations pour pouvoir appliquer la formule. On en déduit :

$$\Gamma_{S=1} = \Gamma_4 \quad \Gamma_{T_1} = \Gamma_4$$

On en déduit :

$$\Gamma_{3T_{1g}} = \Gamma_4 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$$

A priori, pour classer les différents états, il faudrait connaître les vecteurs de base de chaque représentation irréductible pour ensuite appliquer l'hamiltonien de couplage spin-orbite pour avoir les différentes énergies. Cependant l'expression simplifiée de l'hamiltonien dans l'approximation de Russel-Saunders ($\mathcal{H}_{S.O.} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$) permet de calculer simplement les énergies associées.

En prenant $\vec{J}$ comme «bon» nombre quantique, on a alors :

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

où L est le moment orbital du complexe et S son spin. Ici, L vaut 1 (il est trois fois dégénéré) et S vaut 1. Les trois valeurs de J possible sont donc 0, 1 et 2.

En calculant les énergies associées : $E_{S.O.} = -\frac{\lambda}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$ on trouve :

$$E(J=2) = -\lambda$$

$$E(J=1) = \lambda$$

$$E(J=0) = 2\lambda$$

Remarque : on a choisi de prendre une convention où λ est positif.

Pour attribuer correctement les représentations irréductibles, il n'y a pas de règle, mais on peut vérifier la conservation du nombre de micro-états correspondants. De même, l'énergie totale du système doit être conservée.

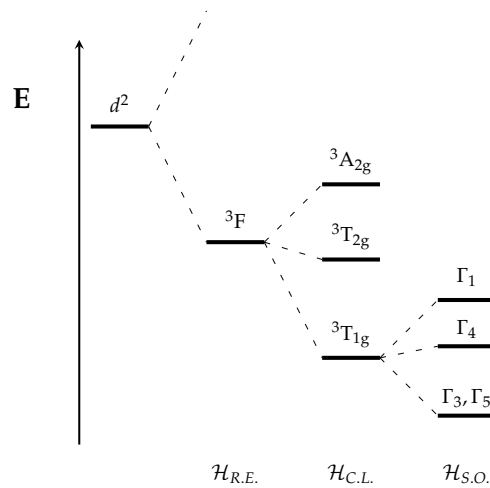


Figure 7.1 – Levée de dégénérescence après prise en compte des différents hamiltoniens.

7.2 Application aux lasers

Les lasers sont aujourd'hui quotidiennement utilisés : imprimantes, CD, météorologie, soudage, gravure... Le point commun entre ces différents dispositifs est le fait qu'ils soient basés sur une inversion de population. Pour cela, on va chercher à piéger les molécules dans un état autre que le fondamental pour ensuite déclencher le retour vers le fondamental à l'aide d'un stimuli extérieur.

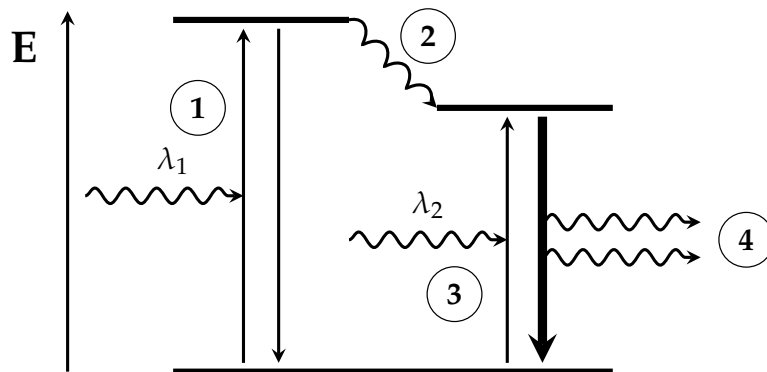


Figure 7.2 – Principe du laser pour un modèle à trois niveaux.

1. On va exciter le système avec un premier photon accordé pour correspondre à une transition vers un état excité, l'excitation ayant la même probabilité que la désexcitation. (transition permise de spin)
2. La probabilité de transiter de manière non radiative vers un autre niveau de multiplicité de spin différente est non nulle grâce au couplage spin-orbite. Le système reste alors bloqué dans cet état car il ne peut pas retourner au fondamental. (transition interdite de spin)
3. Avec un deuxième photon accordé avec l'énergie du niveau piège, on va exciter le système pour provoquer une émission induite. L'émission induite ayant une probabilité proportionnelle à la population du niveau piège, ce processus n'est efficace que si ce dernier est très peuplé.
4. Il y a émission de deux photons identiques à celui utilisé en 3.

À l'aide de ce modèle, on va pouvoir comprendre le fonctionnement du laser à rubis qui a été un des premiers utilisés dans le domaine du visible (694 nm). Le rubis est une matrice d'alumine α dans laquelle il y a des impuretés de Cr^{3+} . Dans cette structure, on a un arrangement hexagonal des oxygènes, deux tiers des sites octaédriques sont occupés par l'aluminium. Les ions chromes sont dans un environnement octaédrique légèrement distordu.

Pour comprendre le système, on va utiliser le diagramme de Tanabe-Tsugano correspondant à un ion d^3 . On voit que le fondamental a un spin de $3/2$. Il ne reste plus qu'à adapter le schéma 7.2 au système.

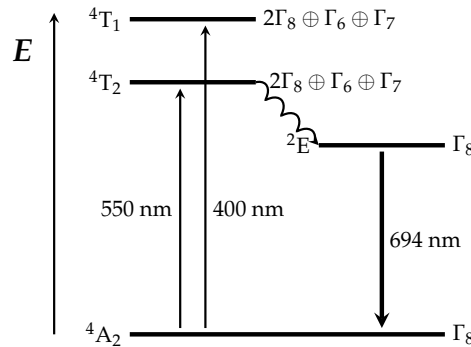


Figure 7.3 – Le laser à rubis.

Les deux absorptions vers les états excités 4T_2 et 4T_1 sont responsables de la couleur rouge du rubis (absorption dans le vert à 550 nm et le violet à 400 nm). Ces absorptions sont permises car il y a perte de la centrosymétrie dans l'environnement distordu. Le chrome excité passe ensuite dans l'état 2E via un croisement inter-système. Pour la désexcitation, il faut voir si la transition est permise. Il faut donc regarder si $\Gamma_\mu \in \Gamma_f \otimes \Gamma_i$. Les deux états ont Γ_8 comme représentation irréductible. Or on a :

$$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$$

Comme le moment dipolaire a pour représentation irréductible Γ_4 , la transition est permise. Étant donné que l'écart d'énergie entre les états est de 694 nm, le laser à rubis émet dans le rouge.

Bien que la transition soit permise grâce au couplage spin-orbite, elle reste faible car en première approximation, elle est interdite. On comprend la levée de cette interdiction en voyant le couplage spin-orbite comme un moyen de mélanger le quartet et le doublet, cependant le couplage est faible donc la transition peu probable. Comme attendu pour un Laser, on stocke effectivement les molécules dans un état excité avant de provoquer leur désexcitation.

7.3 Les éléments f

Jusqu'à présent, on s'est intéressé aux métaux d , le couplage spin-orbite étant un moyen de corriger les énergies obtenues avec le champ des ligands. Pour les métaux f , la situation est radicalement différente. Les orbitales f étant très contractées, ce sont presque des orbitales de cœur. Les électrons ressentent alors pleinement le champ créé par les électrons avoisinants. Par conséquent, le couplage spin-orbite devient beaucoup plus important que le champ des ligands.

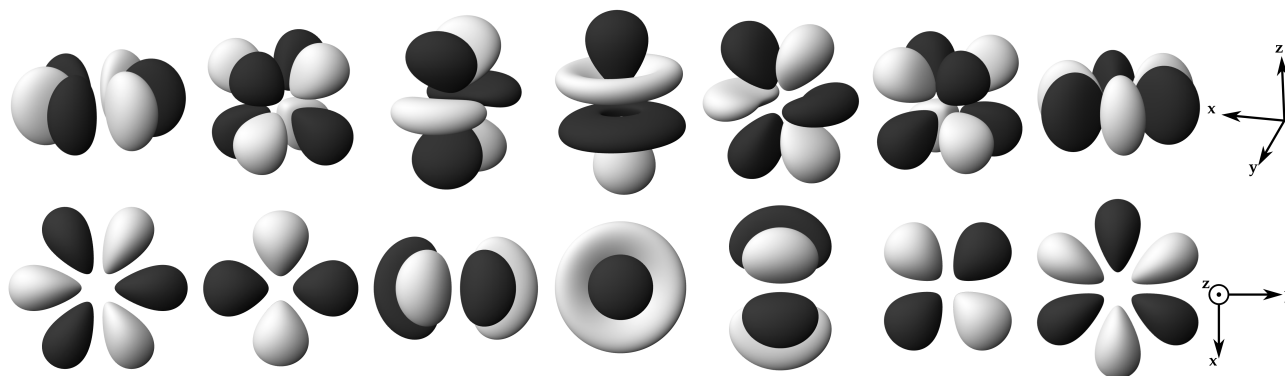


Figure 7.4 – Les orbitales f , elles sont toutes antisymétriques.

En général, les orbitales f et d sont proches en énergies. Sous forme neutre, cette proximité rend difficile la détermination de la configuration électronique. Cependant, tous ces éléments sont stables au degré III. Lorsque l'on passe du cérium(III) au luthécium(III), la configuration électronique passe ainsi de $4f^1$ à $4f^{14}$.

Les électrons f écrantent très mal le noyau (on peut le voir comme la conséquence du fait que les orbitales f ont beaucoup de plans nodaux). Par conséquent, le rayon atomique décroît fortement dans une ligne car la charge effective augmente quasiment de 1 quand on va vers la droite. C'est ce qu'on appelle la **contraction des lanthanides**.

Cependant les complexes de lanthanides peuvent avoir des coordinences relativement élevées (en général 9). Vu que les lanthanides sont petits et fortement chargés, ils sont en général liés à des bases de Lewis dures comme le fluor ou l'oxygène. De plus, la part de covalence est faible vu que les orbitales f sont contractées et se recouvrent peu avec celles des ligands. Le champ des ligands résultant est donc généralement faible. Pour les actinides, la part de covalence augmente légèrement.

7.3.1 Labilité des ligands

Une des conséquences de la faible part de covalence dans la liaison est une forte labilité des ligands. Pour le chrome(III), le temps de séjour d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination est de l'ordre de 10^5 s alors que pour les éléments f , il tombe à 10^{-9} s. C'est alors essentiellement la diffusion qui assure l'échange de ligands. Pour obtenir des complexes stables, on utilise alors souvent des macrocycles ou des ligands polydentates qui réduisent la labilité des ligands.

Le gadolinium est très souvent utilisé comme agent de contraste car il est paramagnétique et a un spin électronique très élevé ($4f^7$) et l'échange rapide d'eau dans sa sphère de coordination permet de les relaxer très rapidement. Un des challenge pour ces complexes

est de pouvoir échanger très rapidement des molécules dans sa sphère de coordination sans pouvoir laisser le gadolinium se fixer sur les os pour lesquels il est très toxique. Pour stabiliser les complexes, on utilise des ligands polydentates et/ou macrocycliques.

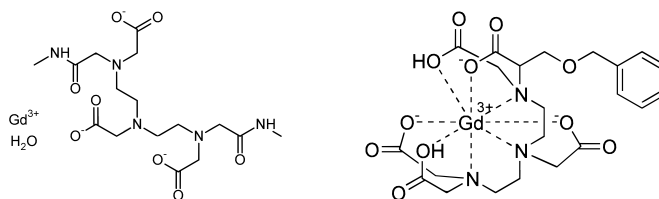


Figure 7.5 – Exemples d'agents de contraste.

7.3.2 Spectroscopie et effet d'antenne

La spectroscopie des lanthanides est proche de celle de l'ion libre, bien que certains spectres de composés analogue montrent une légère influence des ligands, c'est la répulsion électronique et le couplage spin-orbite qui dominent. De manière analogue aux transitions $d-d$, les transitions $f-f$ sont interdites de symétrie.

Le terbium et l'euprium sont aujourd'hui couramment utilisés dans les télévisions pour fournir les pixels verts et rouges dans les téléviseurs. Le vert est fait grâce à du terbium(III) dans une matrice de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, le rouge avec de l'euprium(III) ($4f^6$) dans une matrice de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ et le bleu avec des clusters Ag/ZnS . Le fait que les transitions soient interdites a poussé les chimistes à contourner les règles de transition suivant une philosophie proche de celle du Laser.

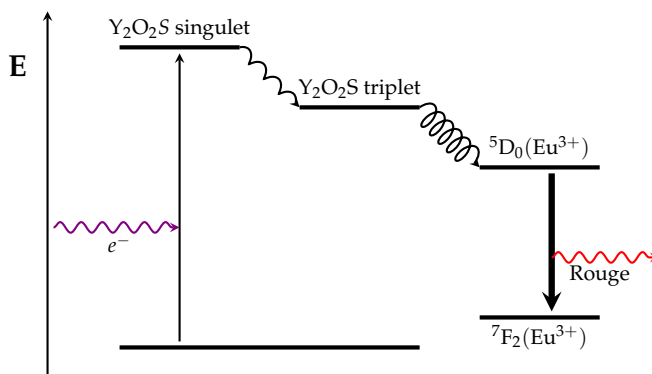


Figure 7.6 – Principe du téléviseur.

Un électron va venir frapper le ligand et lui transmettre son énergie cinétique pour exciter le ligand vers un état singulet. Un premier croisement inter-système va ensuite faire passer le ligand dans son état triplet. Ce dernier va ensuite transférer son énergie pour faire passer l'euprium dans un état excité. La désexcitation de l'euprium va le faire fluorescer dans le rouge. Bien qu'interdite de spin, la transition est possible grâce au couplage spin-orbite.

L'astuce a consisté à faire passer efficacement l'euprium dans son état excité de manière non optique (car interdite de symétrie) via le ligand. On parle d'**effet d'antenne** : le ligand sert d'antenne pour capter l'énergie et la transmettre à l'ion central. Le plus gros problème reste d'assurer efficacement le transfert du ligand vers la terre rare. Aujourd'hui, pour avoir à irradier le moins possible le système, on utilise des transitions dans l'UV.

Chapitre 8

Propriétés magnétiques des complexes

DÉJÀ DANS L'ANTIQUITÉ, la magnétite (oxyde de fer Fe_3O_4 , structure spinelle) et ses propriétés remarquables était connues. Aujourd'hui, le magnétisme est l'un des enjeux essentiels de la recherche, essentiellement pour le stockage de données. Bien que les conséquences du magnétisme soient macroscopiques, au niveau microscopique, les mécanismes sous-jacents sont subtils et complexes.

Sur le plan macroscopique, c'est le comportement de l'aimantation qui va caractériser le comportement magnétique du matériau. L'aimantation est la somme des moments magnétiques à l'échelle mésoscopique.

$$\vec{m} = \frac{d \vec{M}}{d n} = \frac{1}{\mathcal{N}_A} \sum \vec{\mu}_i$$

On regarde en général l'aimantation molaire qui s'exprime en $\text{A.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Pour une molécule, le moment magnétique vient de deux contributions :

- une contribution orbitale due au mouvement des électrons ;
- une contribution de spin due à la présence d'électrons célibataires.

L'aimantation traduit le comportement magnétique du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. On relie l'aimantation $\vec{M}$ à l'excitation magnétique $\vec{H}$ (le champ magnétique imposé à l'échantillon) via la **susceptibilité magnétique**.

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

La susceptibilité est une grandeur sans dimension.

Le champ magnétique total s'écrit alors :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}$$

C'est le signe, la valeur de χ et son évolution avec la température qui vont différencier les matériaux et leur intérêt.

8.1 Les différents types de magnétisme

8.1.1 Le diamagnétisme

On parle de diamagnétisme si χ est **faible et négatif**. De plus, si on regarde χ en fonction de la température, c'est une constante. Le diamagnétisme est toujours présent car les électrons s'opposent toujours au champ magnétique imposé (loi de Lenz). Cependant, cette interaction est faible : χ est de l'ordre de $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

8.1.2 Le paramagnétisme

On parle de paramagnétisme si χ est **positif et modéré** ($10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). De plus, si on regarde son évolution avec la température, il décroît. À faible température, les dipôles magnétiques vont s'orienter parallèlement au champ. Quand la température augmente, l'agitation thermique devient plus importante que les interactions magnétiques. L'orientation des dipôles devient alors aléatoire ce qui réduit l'aimantation macroscopique.

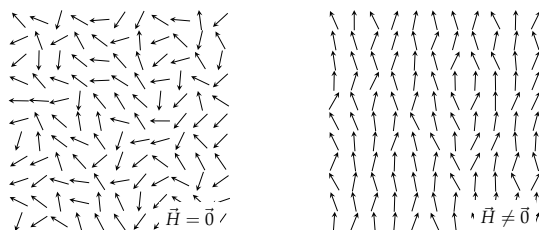


Figure 8.1 – Orientation des spins dans un matériau paramagnétique à excitation nulle à gauche et non nulle à droite.

Pour avoir du paramagnétisme, il est nécessaire que le moment orbital ou de spin soit non nul. De plus, la composante diamagnétique est masquée par la composante paramagnétique.

La susceptibilité suit en général la loi de Curie : $\chi = \frac{C}{T}$

8.1.3 Le ferromagnétisme

On parle de ferromagnétisme si χ est **positif et élevé** ($10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Il n'y a du paramagnétisme que s'il y a une interaction entre spin voisins favorisant l'alignement parallèle. C'est un phénomène **coopératif**. Le matériau s'organise alors en domaines où tous les moments magnétiques sont parallèles entre eux. On appelle ces domaines les **domaine de Weiss**. En imposant un champ magnétique extérieur, on va aligner les domaines de Weiss dans une même direction jusqu'à ce qu'ils soient tous de même orientation.

Au delà d'une certaine température, les interactions entre spin ne sont plus suffisantes face à l'agitation thermique pour maintenir les domaines de Weiss, le composé devient alors paramagnétique. La température pour laquelle il y a cette transition est appelée température de Curie.

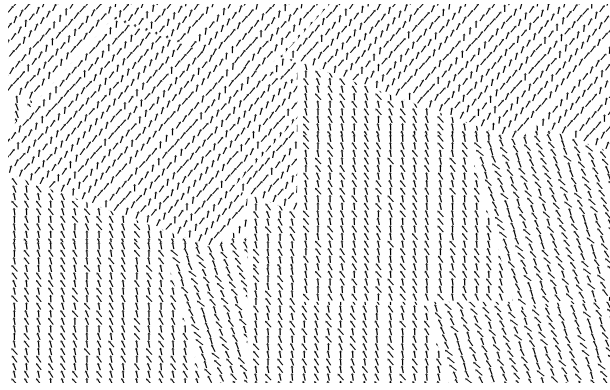


Figure 8.2 – Domaine de Weiss dans un matériau ferromagnétique.

8.1.4 L'antiferromagnétisme

On parle d'antiferromagnétisme si χ est positif mais plus faible que celui qui serait observé pour un composé paramagnétique. Là encore, les interactions entre spins sont non négligeables. Les spins sont disposés de manière antiparallèle au niveau microscopique, ce qui va faire fortement diminuer la susceptibilité. Au delà d'une température appelée température de Néel, l'agitation thermique l'emporte et on retrouve un comportement paramagnétique.

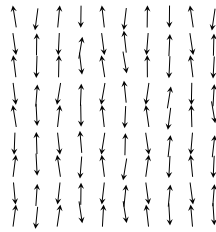


Figure 8.3 – Dans un matériau antiferromagnétique, les spins voisins sont opposés.

8.1.5 Le ferrimagnétisme

Il y a ferrimagnétisme si on a un comportement antiferromagnétique mais entre deux spins différents. χ est positif mais plus faible que pour le ferromagnétisme.

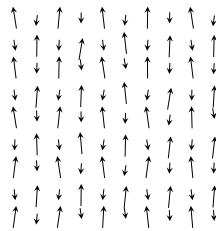


Figure 8.4 – Dans un matériau ferrimagnétique, les spins voisins sont opposés mais pas de même intensité, il y a donc une aimantation non nulle.

8.1.6 Récapitulatif

Magnétisme	χ	Basse T°	Haute T°	Évolution	microscopique
dia	$\chi \ll 1$ $\chi < 0$	dia	dia		
para	$\chi \sim 1$ $\chi > 0$	para	dia		
ferro	$\chi \gg 1$	ferro	para		
antiferro	$\chi \ll 1$	antiferro	para		
ferri	$\chi \sim 1$	ferro	para		

8.2 Du microscopique au macroscopique

8.2.1 Les mécanismes d'interaction

L'échange

On va voir d'où viennent les interactions entre centres métalliques à l'origine du comportement ferro ou antiferromagnétique des composés. Ces interactions ont en général une origine orbitale.

Si on considère deux métaux en interaction avec une seule orbitale magnétique simplement occupée, on forme les orbitales adaptées de symétrie σ et σ^* . Vu que les centres métalliques sont éloignés, la levée de dégénérescence entre ces deux orbitales est faible. Il y a deux situations pour peupler les différents niveaux :

- $(\sigma)^2$: l'interaction d'échange est trop faible par rapport à la stabilisation due à la levée

de dégénérescence. Vu que le recouvrement est faible, on considère que l'on a les deux spins opposés chacun sur un centre métallique. On a alors un comportement antiferromagnétique.

- $(\sigma)(\sigma^*)$: l'interaction d'échange est supérieure à la stabilisation. Les deux électrons sont non appariés, chacun sur un centre métallique. On a donc du ferromagnétisme.

C'est la compétition entre l'échange et la stabilisation liée à la levée de dégénérescence qui va dicter le comportement magnétique du système.

Le super-échange

Pour le super échange, l'interaction entre spin métallique se fait via un ligand pontant. On parle alors de super-échange. Le ligand pontant est généralement O_2^- . Le mécanisme de super échange peut se comprendre à l'aide des diagrammes orbitaux suivants :

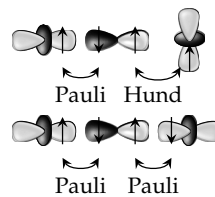


Figure 8.5 – Mécanismes simplifiés du super échange, dans la première situation, on a du ferromagnétisme, dans la deuxième de l'antiferromagnétisme

Encore une fois, c'est la compétition entre l'échange et la stabilisation qui va dicter le comportement. Les distances entre le ligand pontant et les centres métalliques ont alors une forte importance. Le fait d'avoir un recouvrement nul entre le ligand et un des centre métallique favorise la situation de ferromagnétisme alors que si le recouvrement est élevé, on observera de l'antiferromagnétisme.

8.2.2 La formule de Van Vleck

Pour le paramagnétisme, on remonte à la valeur de la susceptibilité à partir de grandeurs microscopiques grâce à la formule de Van Vleck.

Lorsque l'on applique un champ magnétique, il faut rajouter l'hamiltonien de Zeeman à l'hamiltonien vu aux chapitres 4 et 7 :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

où

$$\vec{\mu} = \beta \left(\vec{L} + g_e \vec{S} \right)$$

β est le magnéton de bohr il vaut $\frac{e\hbar}{2m_e}$, c'est le quantum de moment magnétique. g_e est le rapport gyromagnétique de l'électron libre, on prend $g_e = 2,0023$.

Encore une fois on va appliquer l'hamiltonien Zeeman de manière perturbative après avoir appliqué la répulsion électronique et le couplage spin-orbite. ($\mathcal{H}_{Zeeman} \ll \mathcal{H}_{S.O.}$)

Pour un ion d^1 , le fondamental est l'état $^2T_{2g}$. Après prise en compte du couplage spin-orbite, on trouve que $J = \frac{3}{2}$ est le fondamental.

$$E\left(J = \frac{3}{2}\right) = -\frac{\lambda}{2}$$

$$E\left(J = \frac{1}{2}\right) = \lambda$$

λ est un nombre positif. On a ensuite besoin des représentations irréductibles pour associer les états de J donné à leur représentation irréductible.

$$\text{On a } \Gamma_{^2T_{2g}} = \Gamma_{S=1/2} \otimes \Gamma_{T_2} = \Gamma_6 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$$

L'état $J = 3/2$ doit avoir une dégénérescence de 4 il correspond donc à Γ_8 et l'état $J = 1/2$ à Γ_7 .

En appliquant la théorie des perturbations au deuxième ordre, on obtient le diagramme suivant :

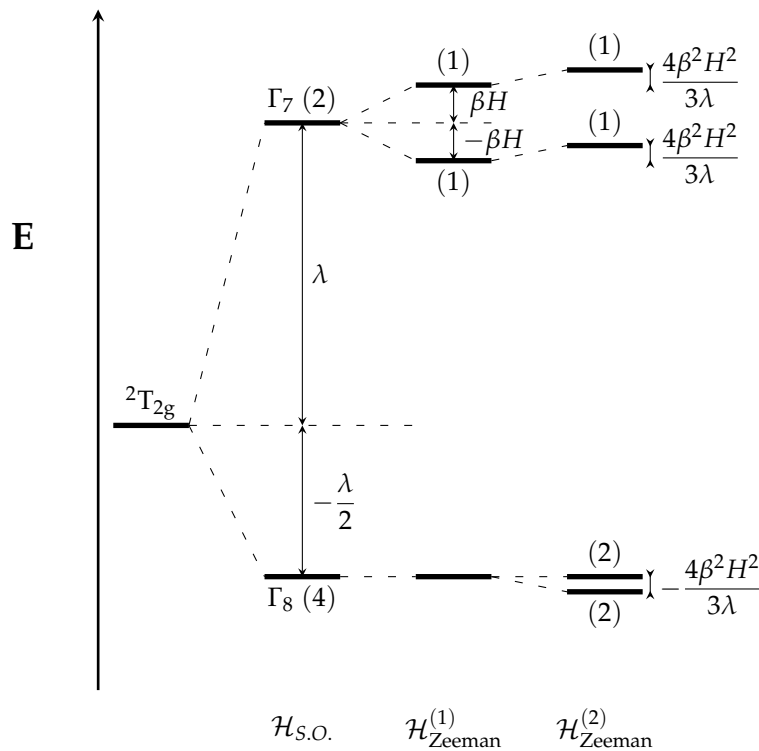


Figure 8.6 – Évolution énergétique des niveaux après prise en compte des différents hamiltoniens. On remarquera que le barycentre de l'énergie de tous les niveaux reste conservé.

Il est nécessaire d'aller à l'ordre deux en perturbation pour être en accord avec l'expérience.

Les résultats que l'on vient d'obtenir vont permettre de remonter à la valeur de la susceptibilité magnétique grâce à la formule de Van Vleck.

Formule de Van Vleck

En 1932, Van Vleck a été capable de remonter à la susceptibilité magnétique d'un échantillon (grandeur macroscopique) à partir de ses propriétés microscopiques. On va ici refaire sa démarche.

Si on appelle E_n l'énergie d'un niveau électronique d'une molécule, on peut développer l'énergie en série de Taylor selon :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \mathbf{H} + E_n^{(2)} \mathbf{H}^2 + \dots$$

$E_n^{(0)}$ est l'énergie en l'absence de champ magnétique, c'est l'énergie obtenue après prise en compte du couplage spin-orbite. $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ sont les énergies obtenues au premier et second ordre respectivement par la perturbation due à l'effet Zeeman.

L'idée de Van Vleck est d'associer un moment magnétique à chaque niveau n .

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial \vec{H}} \quad (8.1)$$

On obtient le moment magnétique total en pondérant chaque μ_n par le facteur de Boltzmann correspondant :

$$\vec{M} = \frac{N \sum_n \vec{\mu}_n \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)} \quad (8.2)$$

Lorsque la perturbation Zeeman est faible, on peut faire un développement limité des exponentielles :

$$\exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} \mathbf{H}}{k_B T}\right) \quad (8.3)$$

On remplace μ_n par son expression donnée en 8.1 et les exponentielles par leur développement limité vu en 8.3 dans l'équation 8.2 :

$$\vec{M} = \frac{N \sum_n \left(-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} \mathbf{H}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} \mathbf{H}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} \mathbf{H}}{k_B T}\right)} \quad (8.4)$$

Étant donné que lorsque l'excitation magnétique $\vec{H}$ tend vers 0 l'aimantation doit être nulle, on déduit de l'équation 8.4 :

$$\sum_n E_n^{(1)} \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) = 0 \quad (8.5)$$

En réintégrant ce résultat dans 8.4, puis en ne gardant que les termes linéaires en $\mathbf{H}$ et en dérivant par rapport à $\mathbf{H}$ on arrive à la **formule de Van Vleck** :

$$\chi = \frac{d \vec{M}}{d \vec{H}} = \frac{N \sum_n \left(\frac{(E_n^{(1)})^2}{k_B T} - 2E_n^{(2)}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (8.6)$$

On applique ensuite cette formule au cas d'un ion d^1 en appliquant les résultats vus dans la figure 8.6. On a noté les différentes énergies pour chacun des micro-états issus du terme $^2T_{2g}$

n	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(1)}$	$E_n^{(2)}$
1	$-\frac{\lambda}{2}$	0	$-\frac{4}{3}\frac{\beta^2}{\lambda}$
2	$-\frac{\lambda}{2}$	0	$-\frac{4}{3}\frac{\beta^2}{\lambda}$
3	$-\frac{\lambda}{2}$	0	0
4	$-\frac{\lambda}{2}$	0	0
5	λ	$-\beta$	$\frac{4}{3}\frac{\beta^2}{\lambda}$
6	λ	β	$\frac{4}{3}\frac{\beta^2}{\lambda}$

Bien que cette formule permette de remonter à la courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température, en TP, on cherche à remonter directement au nombre d'électrons célibataires à partir d'une mesure effectuée à une température donnée.

En pratique, on ramène la susceptibilité à sa valeur par rapport à un moment magnétique de référence qui vaut :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B T \chi}{N \beta^2}}$$

C'est le moment effectif que porte chaque molécule de l'échantillon à la température T.

Si le fondamental a un moment orbital nul (état de type A ou E) et que les états excités sont loin en énergie, on peut remonter directement au nombre d'électrons célibataires. Le fait que L soit nul entraîne que le couplage spin orbite est également nul. Tous les $E_n^{(0)}$ sont alors nuls. De plus tous les termes $E_n^{(2)}$ sont également nuls vu que le couplage spin-orbite est nul. Concrètement, seul le spin des électrons va contribuer et pas le moment orbital au magnétisme.

Si on reprend la formule de Van Vleck en introduisant ces conditions, on a alors :

$$\chi = \frac{N}{k_B T} \frac{\sum_n \left(E_n^{(1)}\right)^2}{n} \quad (8.7)$$

L'énergie des niveaux perturbés vaut $g_e \beta H M_S$ pour chaque valeur de M_S . Les $E_n^{(1)}$ valent donc $g_e \beta S$. On introduit ce résultat dans l'équation 8.7.

$$\chi = \frac{N g_e^2 \beta^2}{k_B T} \frac{\sum_{M_S=-S}^S M_S^2}{2S+1} = \frac{N g_e^2 \beta^2}{k_B T} \frac{S(S+1)}{3}$$

On rappelle que

$$\sum_{i=1}^n i^2 = \frac{(2n+1)(n+1)n}{6}$$

On retrouve une loi analogue à celle de la loi de Curie en $\frac{C}{T}$

On exprime alors le moment magnétique en fraction de moment magnétique effectif (le résultat est en magnéton de Bohr)

$$\mu = g_e \sqrt{S(S+1)}$$

Vu que g_e est proche de 2, on peut faire le lien entre le nombre d'électrons célibataires N et l'aimantation macroscopique. On aboutit à la formule du spin seul.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{N(N+2)}$$

Avec cette mesure macroscopique de susceptibilité magnétique, on remonte au nombre d'électrons célibataires dans le complexe.

⚠ La formule du spin seul n'est valable que si le moment orbital du fondamental est nul et si les états excités sont suffisamment loin en énergie pour que leur contribution soit faible.

Si ces conditions ne sont pas réunies, on a

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$

avec

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En pratique, la formule du spin seul marche même si le fondamental est T .

8.2.3 Mesure de la susceptibilité magnétique

La mesure se fait avec une balance de Gouy. Pour le fonctionnement de l'appareil et la mesure, je vous invite à vous reporter au BUP de novembre 2008 n° 908 2^e cahier. Voir «Synthèse et étude structurale de complexes de coordination du Ni(II)».

Conclusion

L'ÉVOLUTION ET LA DÉCOUVERTE de nouvelles propriétés chimiques pour les complexes ont été le fruit d'une riche coopération entre expérimentateurs et théoriciens. De nombreux concepts et applications sont nés de cette interaction –Werner et la structure des molécules; le Laser dont le principe avait été prédit dès le début du XX^e siècle. Aujourd'hui de nombreux défis s'ouvrent aux théoriciens et aux expérimentateurs : enjeux catalytiques pour la chimie verte, compréhension de procédés biologiques ou stockage à l'échelle de la molécule.

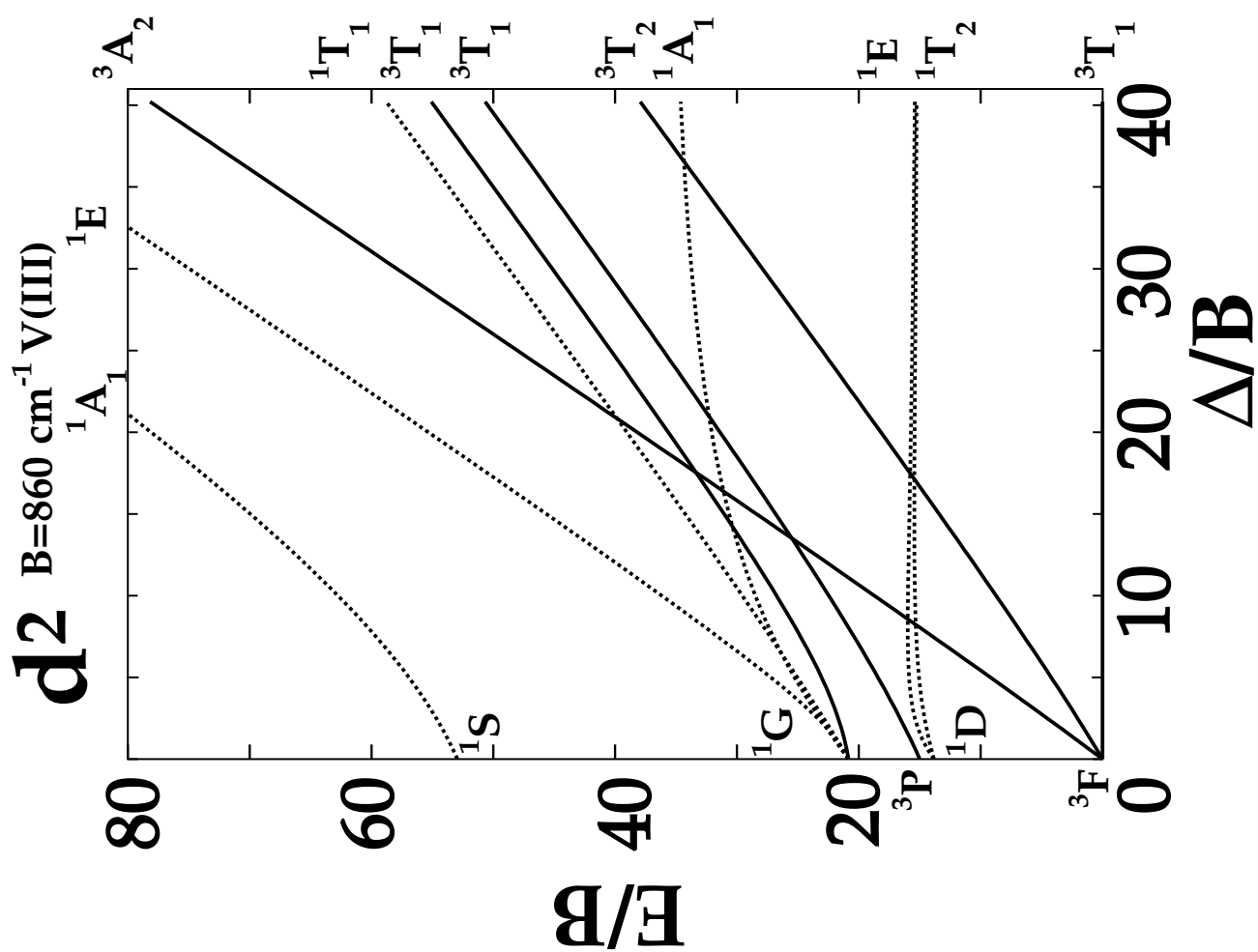
Dans ce cours, on a vu à quel point les complexes sont au cœur d'une chimie riche. La compréhension de la structure électronique de ces objets fait appel à des pans théoriques divers : théorie des groupes, spectroscopie et plus généralement chimie quantique. Cependant, les applications sont nombreuses : la catalyse, la biologie avec les métallo-enzymes ou le magnétisme.

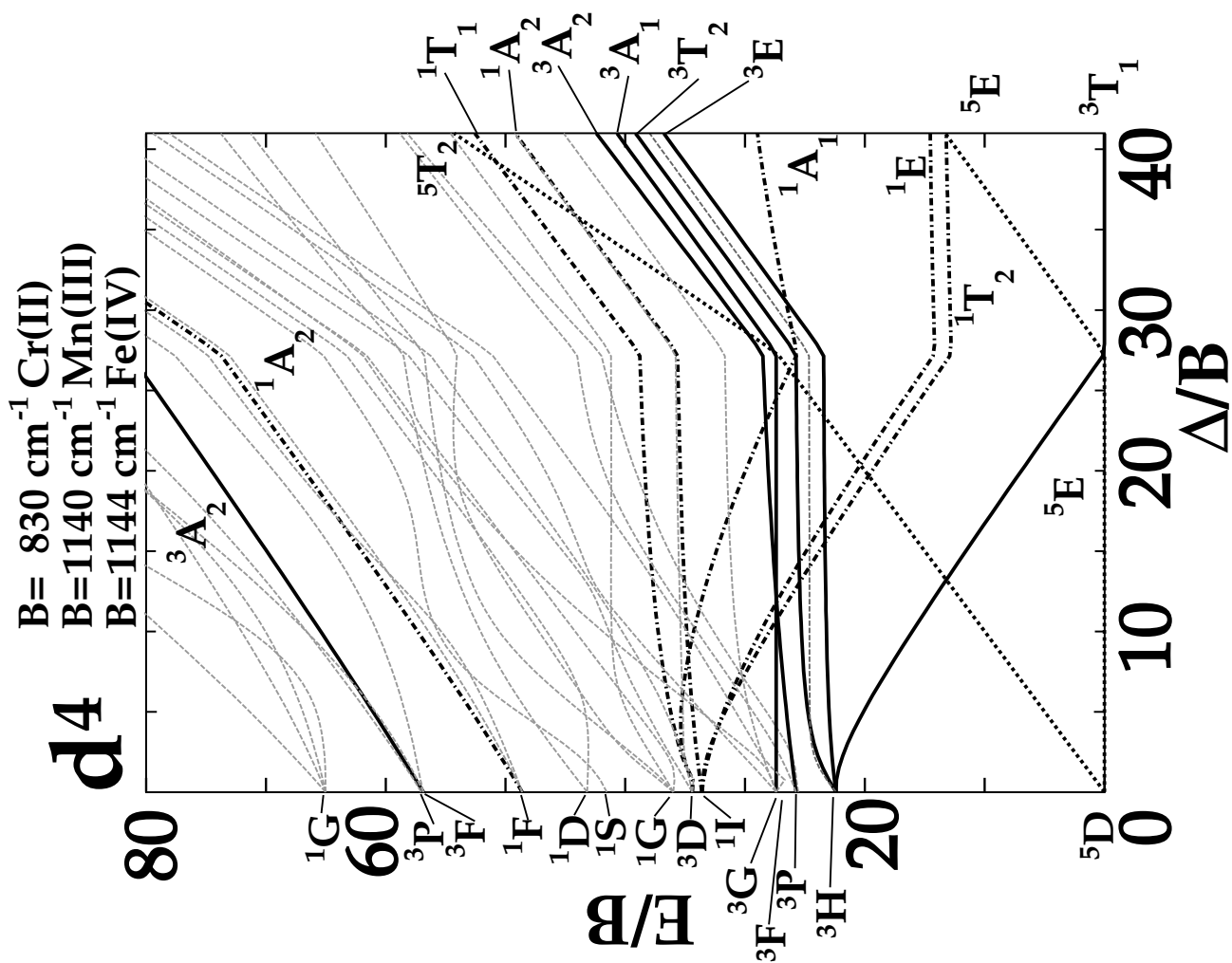
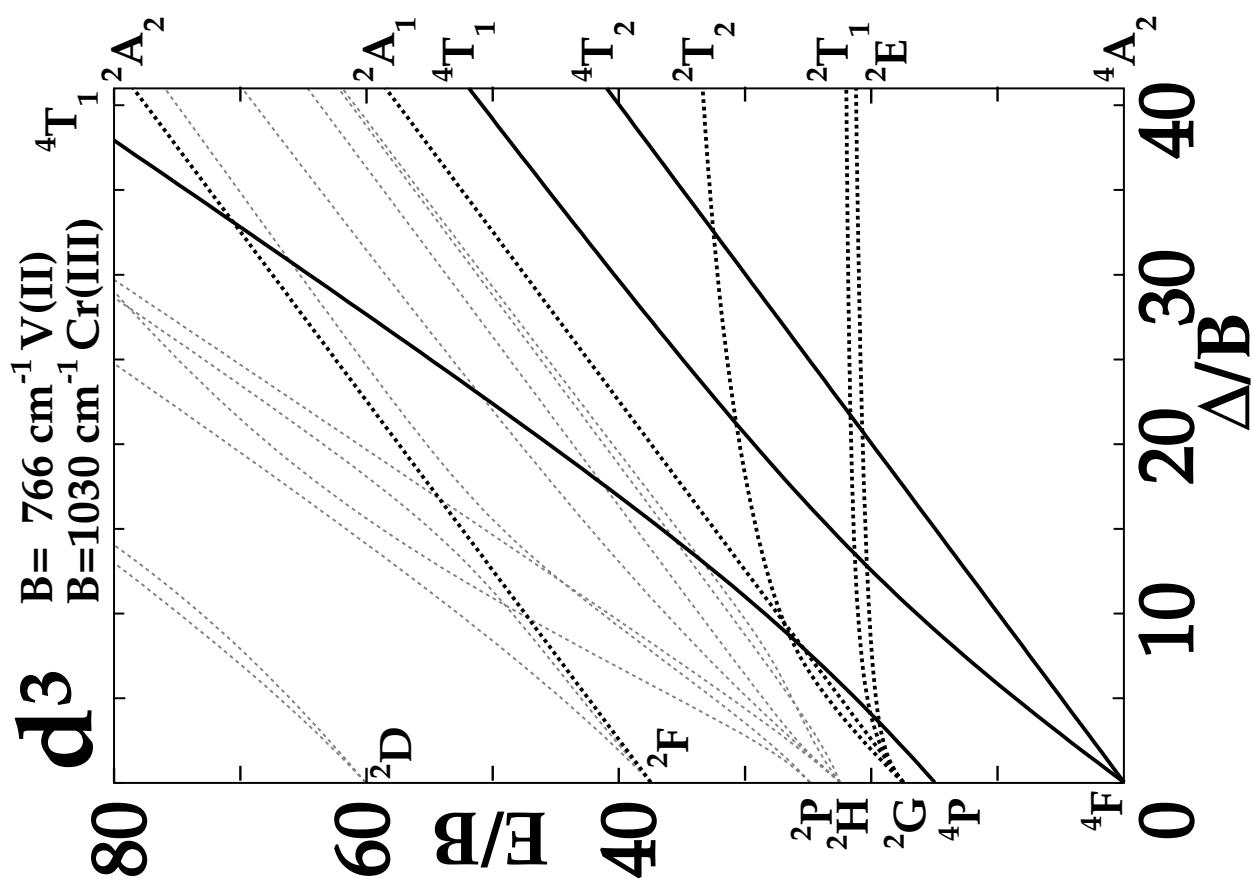
Bien que tous les concepts expliqués dans ce cours datent des années 60, ils continuent à pousser la recherche et sont encore couramment utilisés.

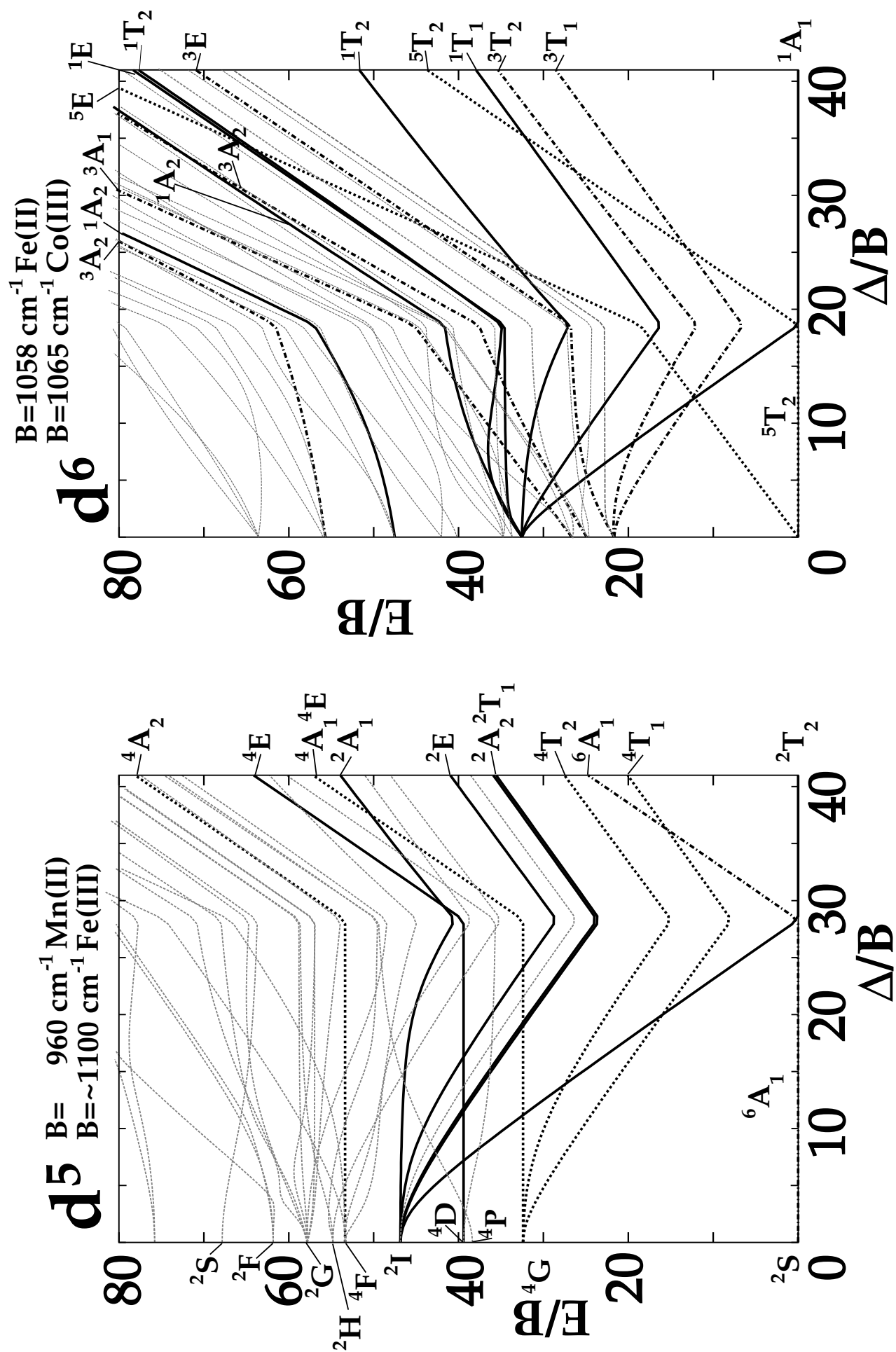
ANNEXES

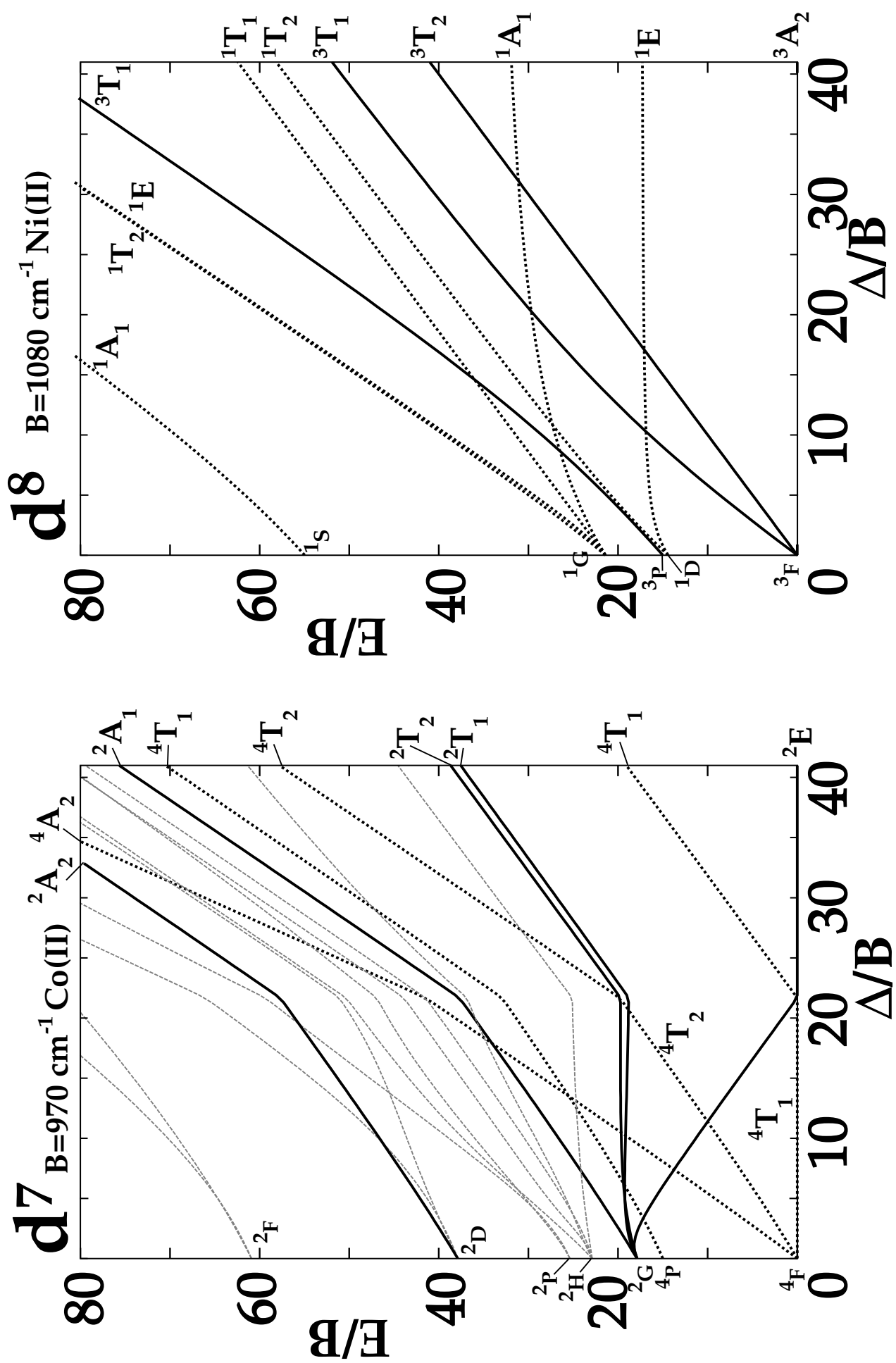
Annexe A

Les diagrammes de Tanabe-Tsugano









Annexe B

Tables de caractère

$\mathcal{O}_h$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1		(xy, xz, yz)
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(T_x, T_y, T_z)	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1		
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

$\mathcal{O}$	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	2
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	1	-1	-1

$\mathcal{O}'$		E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$	
				$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$	
A_1	Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_2	Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	
E_1	Γ_3	2	2	-1	-1	2	0	0	0	
T_1	Γ_4	3	3	0	0	-1	1	1	-1	
T_2	Γ_5	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	
E_2	Γ_6	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	(α, β)
E_3	Γ_7	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	
G	Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0	

Annexe C

Bibliographie

Généralités

- Chimie inorganique, *Huheey, Keiter & Keiter*, Éd De Boeck. (546 HUHE)
- Chimie inorganique, *Shriver & Atkins*, Éd De Boeck. (546 SHRI)
- Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (3^e édition - IUPAC «vert»)
<http://www.iupac.org/web/ins/110-2-81>
- Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC «rouge»)
http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf
- Tables de caractère (groupe simples et doubles jusqu'à D_{10h})
<https://fedora.phaidra.univie.ac.at/fedora/get/o:104731/bdef:Asset/view>

Aspects orbitales

- (chapitre 2, 3, 5, 6)
- Orbital interaction in chemistry, *Albright, Burdett & Whangbo*, Éd Wiley. (541.2 ALBR)
 - Chapitre 6
 - Les orbitales moléculaires dans les complexes, *Jean*, Éd École polytechnique. Chapitre 2 et 3
 - Chimie organométallique, *Astruc*, Éd EDP Sciences. (547.05 ASTR) Les carbènes

Aspects théoriques

- (chapitre 4, 7, 8)
- Structure électronique des éléments de transition, *Khan*, Éd PUF. (546.6 KHA)
 - Champ cristallin et luminescence, *D. Curie*, Éd Gauthier-Villars. Lasers
 - The f elements, *Kaltsoyannis & Scott* OCP n° 76 éléments f
 - Les Lasers *Dangoisse, Hennequin & Zehnlé-Dhaoui*, Éd Dunod. Lasers

Ce polycopié est le petit fils du poly de J. Joubert et le fils de celui de J. B. Rota.
Les orbitales f (p. 62) ont été générées avec le programme Orbital Viewer.

<http://www.orbitals.com>

Les diagrammes de Tanabe-Tsugano ont été réalisés grâce aux feuilles de données excel disponibles ici :

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/TSspread.html>