

I / Les géométries observées.

1. Possibilités ML_m $m = 1-8$ (9-13)


ML_1 linéaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{---} z^2 \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \right.$ σ dominant

ML_2 linéaire \Rightarrow axial° de molécules, mag. mét. same

ML_3 trigonal \Rightarrow modèles de la mitogénèse.

ML_4 plan carré \uparrow $\begin{array}{l} \text{---} x^2 - y^2 \\ \text{---} z^2 \end{array}$

• tétraédrique Td \uparrow $\begin{array}{l} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \downarrow \Delta t = \frac{4}{9} \Delta_0$ $\left\| \begin{array}{l} \text{inverse} \\ \text{de Oh.} \end{array} \right.$
• intermédiaire (biprismatique)

ML_5 biprismatique trigonal 

• pyramide à base carrée

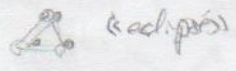
Ring nomenclature avec pentagone

ML_6 octaédrique

• trigonal antiprismatique



• trigonal prismatique



ML_7 bipyr. de pentagones

• octaèdre capé

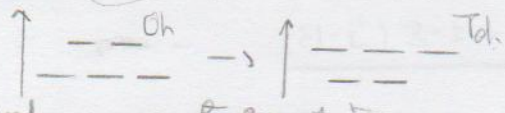
• prisme trigonal capé

ML_8 dodécédre

• antiprisme capé

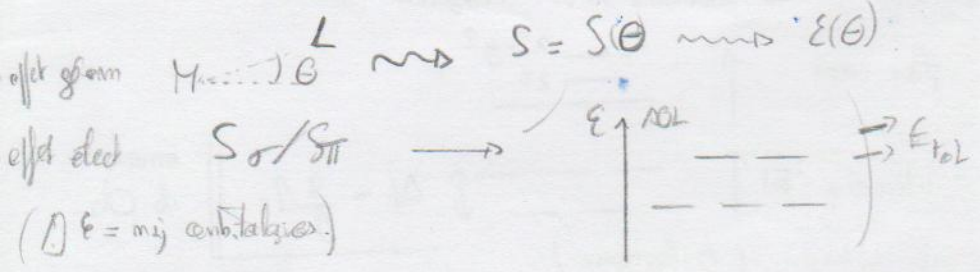
2. Paramètres influençant la géométrie.

- décomp. e^- : d^n au sont ces e^-
- ligands : géométrie ; (X, L) effet ambivalent (polydenté)
- géométrie
- spin : HS/LS
- intra / inter moléculaire.



mais tout autre en compte en mt. lps.

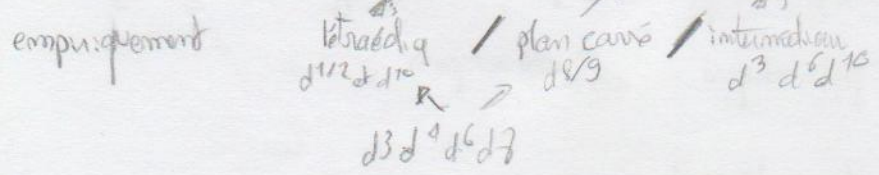
Angular overlap model (AOM). (vieux mais simple)



pour la géom. octaéd. : tendance calculées au delà de AOM

- $d^1 \rightarrow d^4$ octaéd.
- $d^5 \rightarrow d^7$ plan carré
- $d^8 \rightarrow d^{10}$ octaéd. \oplus plan carré
- d^8 octaéd. \oplus plan carré \oplus tétraéd.

3. Effets électroniques pour les ML_4



Parcours: Effet Jahn-Teller.

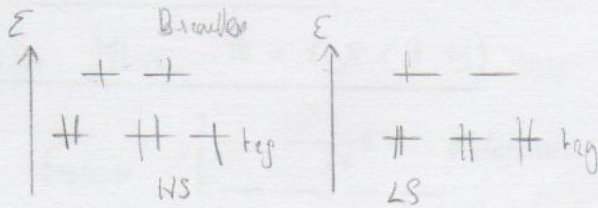
Si des orbitales dégénérées ont une occupat. asymétr. alors le syst. subit une déformation qui vise à lever la dégén. modifié à des effets vibrationnels.

Illustrat sur les octaédriques

w = weak

d^n

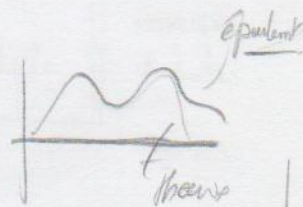
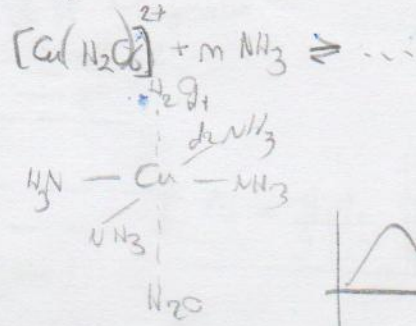
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HS	/	w	w	/	s	/	w	w	/	s	/
LS				w	w	/	s	/	s	/	



exemple du Cu-ivre Cu ou ceux de Ni-co.

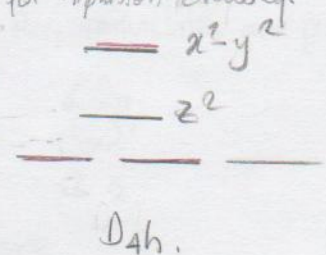
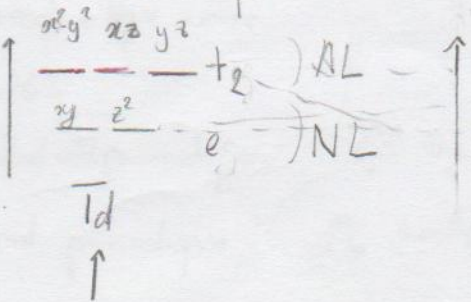
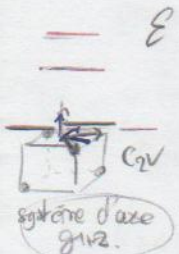
β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
10	10	10	10 ³ ...		

aromatis



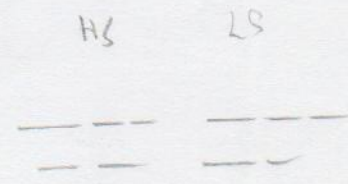
Retour sur ML4.

tetraed. \rightarrow minimise la répulsion électrostat.



$E_m T_d$

d^0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HS	/	s	s	/	w	/	s	s	/	s	/
LS	/	w	w	w	/	s	s	/	s	/	
IS											



voir chapitre

Modèle purement e^- statiq pour l'interaction $M-Ligand$.

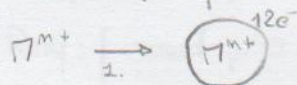
Les ligands considérés comme des charges ponctuelles qui vont perturber la structure e^- iq du métal.

Théorie adaptée pour étudier les phénomènes φ, χ dus au métal mais pas ceux dus aux ligands (série spectrales, réactivité...)

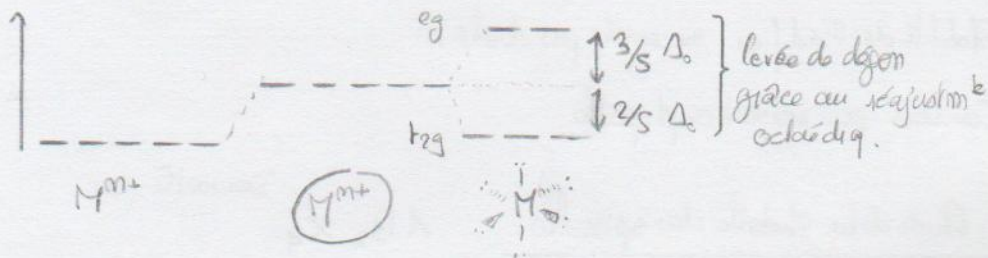
Cas du métal dans un environnement octaédrique.

1. Perturbat° sphérique

2. Perturbations octaédrique (Régulation Δ_0)



\rightarrow La présence des ligands génère un champ sphérique qui affecte les 5 OA d du métal de la m^{me} manière



$\Delta_0 = \text{écart en eV du champ cristallin}$

$P = \text{énergie appariement} \rightarrow$ si $P > \Delta_0$ champ faible ; haut spin.
 si $P < \Delta_0$ champ fort ; bas spin

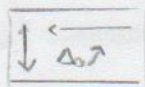
Facteurs influençant Δ_0 .

• Nature du ligand : série spectroscopique (empirique).

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bpy < Phen < NH_4^+ < C_6H_6$
 classent par Δ_0 .

• Plus de (M) \nearrow , plus Δ_o important.
 \hookrightarrow Le métal étant plus chargé, les l.g. sont \oplus proches et les effets destabilisent les e_g sont plus importants.

• Nature de l'ion métallique : $\Delta_o \searrow$ sur une colonne
 $\Delta_o \searrow$ sur une ligne



• Géométrie : $\Delta_o(\text{Td}) < \Delta_o(\text{Ch})$ (HS em Td souvent observé).

Facteurs influençant P.

• P \searrow sur une colonne : les e_g ont de \oplus fortes diffuses et la répulsion e^- e^- entre les e^- diminue
 \rightarrow confirme l'absence de config bas spin, pour les éléments de la 4^e et 8^e p.p.

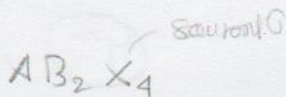
Limites de la théorie

Déséquilibre de la dissociation entre métaux et l.g.
 \hookrightarrow que les propriétés du métal.

Stabilité de l'édifice ne semble pas doute.

Cause peu souvent expliquée

Étude de la stabilité des spinelles.



Dans cette structure, les cations d'oxygène forment un réseau CFC et les ions métalliques se répartissent entre les sites tétra et octaédriques.

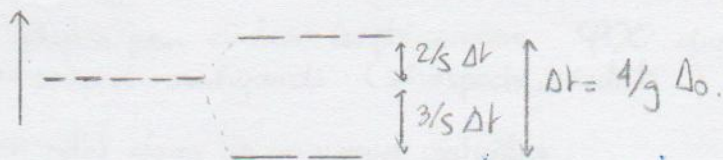
\rightarrow spinelle directe : les ions A occupent 1/8 des sites tétra et les ions B 1/2 des sites octa.

\rightarrow spinelle inverse : A 1/2 Oct. B 1/8 tet.

Cas du métal dans un environnement T_{01}

Les ligands ne pointent plus vers les axes du repère mais entre les axes.
Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont stabilisées alors que les orbitales
 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} sont destabilisées par rapport à un géom. Ch.

et il n'y a pas d'étoile g pour les deux groupes d'orbitales car le
complexe n'est plus centro-symétrique.



→ quasiment toujours considéré cō champ faible.

(Remq : $\left\{ \begin{array}{l} \text{coord p/O} \quad \text{Champ faible} \\ \text{coord p/N} \quad \text{Champ fort.} \end{array} \right.$)

élémt. transit: \exists source (sc) d'œuf incomplète.
 œuf
 élém. transitif _____ dans l'ensemble d.o. œufs.

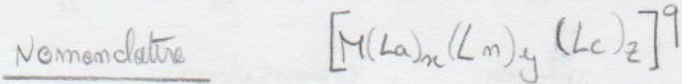
Δ Feuille de cation: dans la conf. g. e (ce), ms vide avant (n-1)d.

- prop. bloc d: \rightarrow caract. métallique \rightarrow états d'œuf multiples (< et > 0).
- \rightarrow ms complexes (C) \rightarrow \exists paramagn.
- \rightarrow C & œuf = colorés.
- couleur C \in ligand.

Liaison Métal-Ligand

Métal = acide de Lewis Ligand = base de Lewis
 (Δ) (Δ)
 $\forall L, L \sigma$ donneur, Cpté, $\exists L \pi$ donneurs et π -accepteurs.

Types de ligands: monodentates, classifiés selon l'élément donneur
 bidentates em, acac, ox, phen, bpy, gly
 polydentates diem, triem, edta et porphyrines (ms chlorophylle a)
 pontants OH^- O^{2-} O_2^{2-} O_2^- N_3^- CN^- C_4H_4N .



• Métal do (nom) poids ligands anioniq, neutre et cationq. p/ordre α du 1^{er} symbole
 crochets charg, Combr iem em dohard du crochets

• nom: ligands p/ordre α (et charge); multiplicité \leftarrow préfixe; contr. métallog (+ -ate)
 do (nom)

Chélatem: un m m se lie à un ligand par plus sites \neq

Hapticité: coordina^o d'un gpe continu d'atomes d'un ligand à un atome central

Nomenclature. Ligands anion. et organiq

F^- fluoro	OH^- hydroxo	O^{2-} oxo	O_2^{2-} peroxo
H^- hydrido	CN^- cyano	SCN^- thiocyanato	$(-N \text{---} S)^-$
CH_3O^- methoxo	$C_2H_5O^-$ ethoxo	NH_2^- amido	NH^- imido
NO_2^- nitro	NO_3^- nitrate (trigonal p/O)		
NO_3^- nitrate	SO_4^{2-} sulfate	$C_2O_4^{2-}$ oxalate	

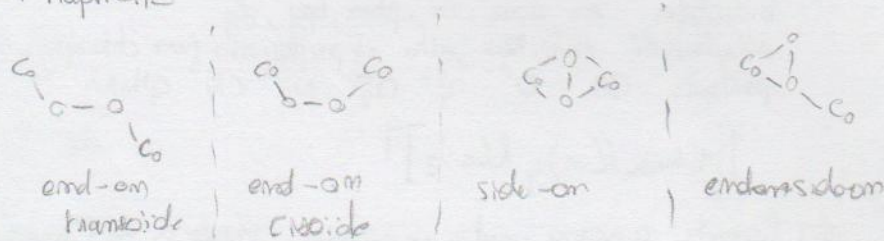
HSO_3^- hydrogensulfite ?

Ligand neutres et cation. conservent leur noms

sauf	H_2O aqua	NH_3 ammine	CO carbonyl
	NO nitrosyl	CS thiocarbonyl	NS thionitrosyl

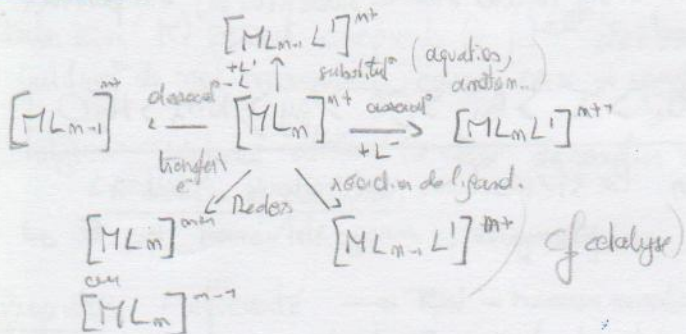
Lorsqu'un ligand est pontant: $\mu-$

+ hapticité



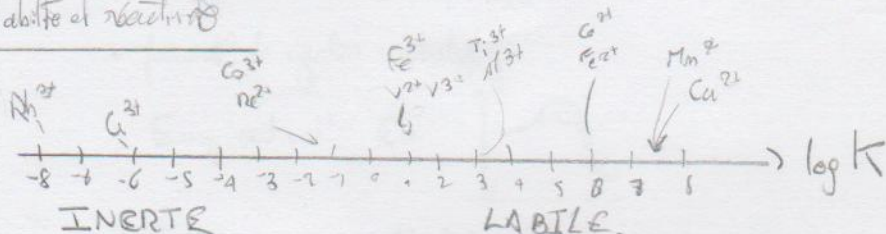
trans- $\mu-\eta^1-\eta^1$ cis- $\mu-\eta^1-\eta^1$ $\mu-\eta^2-\eta^2$ $\mu-\eta^1-\eta^2$

Réactions. Rmq: le solvant peut intervenir en tant que ligand.



Addit° oxydante = Transfert e^- + association

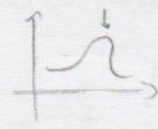
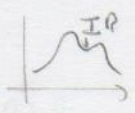
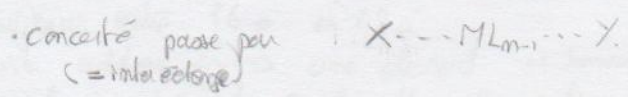
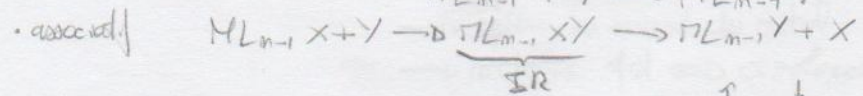
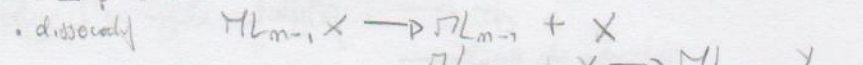
Stabilité et réactivité



La vitesse décroît quand la charge du métal ↑
la taille augmente
augmente.



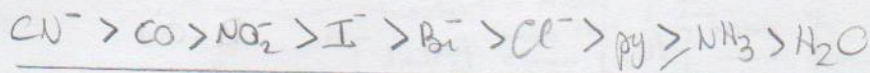
∃ plus mécanismes.



Plan carré :

Le mécanisme de substitution est associatif

Effet trans : un effet directif d'un ligand sur la substitution en position trans de ce ligand



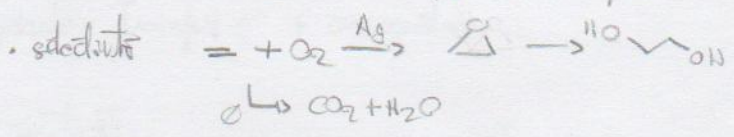
CD Cm peut bien contrôler la stéréochimie des métaux imides.

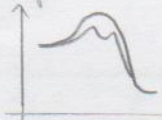
Généralités

étude cin. (K) permet comprendre le ^{fonct} des catalyseurs
 (util. rap de mol. marquees, couat DRX et spectro, modélisation...)

Catalyseur : substance altérant la vitesse de réaction sans \in bilan réactionnel
 \hookrightarrow orienter et accélérer.
 $\hookrightarrow \exists$ cat homogène/hétérogène, enzymatique.

Propriétés • efficacité \rightarrow TON = turnover number = nb de mol de substrat transformé par mol de catalyseur.
 \rightarrow TOF = TON p/ unité de temps.



• format^o de cycles catalytique
 • E_{act} 

• temps de vie, réactivité^o de catalyseur.

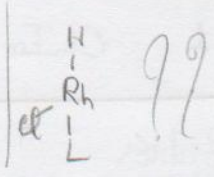
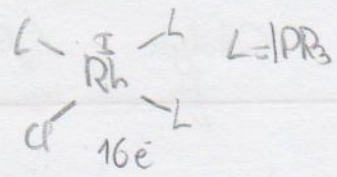
Catalyse homogène

Rôle ^{non} métallique : \rightarrow rapprocher les réactifs
 \rightarrow activer les réactifs (H₂ par exemple)
 \rightarrow favoriser les attq Nu par coordimat^o avec M.

Analyse d'un cycle catalytique : \rightarrow nb e⁻
 \rightarrow type de réaction
 \rightarrow sphère de coord. du métal
 \rightarrow métaux $d^0 \Rightarrow$ complexes labiles.

Tourneurs entre 16 e⁻ et 18 e⁻
 Une addo \leftrightarrow une élécat et inversement par exemple...
 Le solvant peut prendre la place d'un ligand dans d'une migration pour ne pas charger le nb d'Lo.

Catalysator des Wilkinson



Magnétisme

Le paramagnétisme est dû aux e^- non appariés

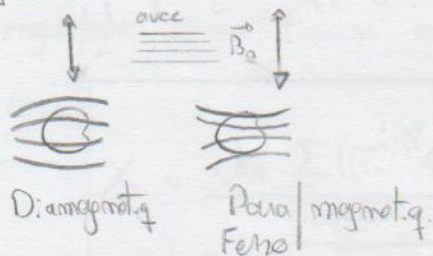
Δe^- , \exists mom de spin ("net") et mom angulaire ("révelé")

Un paramètre clé est la susceptibilité magnétique χ

↓
Capacité d'un solide à s'aimanter sous l'action d'un champ magnétique H .

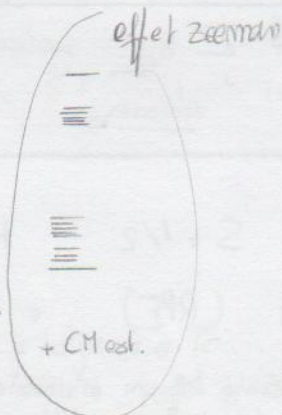
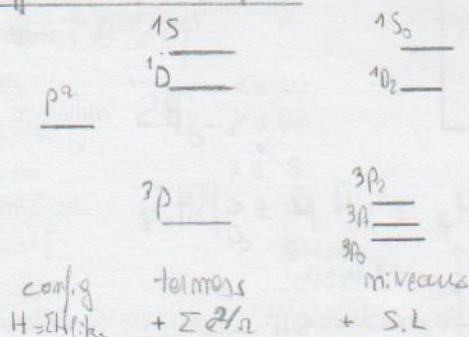
$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad \text{et pour } H \text{ faibles, } M = \chi H.$$

$\Delta \chi < 0$ ou $\chi > 0$



• Mesure de χ vs T
 \rightarrow composition \neq Para et ferro.

• RPE, à T fixée, balayage en champ

Effet Zeeman: Rappel 1

Mesure de χ .

dia $\Delta m < 0$

Balance de Gouy : aimant fixe, masse apparente pour $\Delta m > 0$

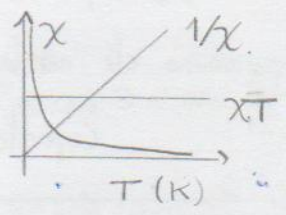
Balance de Evans : échantillon fixe, aimants amor.

SGUID.

Magn. Mat

Loi de Curie : comp. paramagnétique. $\chi = \frac{\mu}{H}$

$$\chi = \frac{C}{T}, C = \text{cte de Curie}$$



Langmuir : chaque atome porte un moment magnétique sans H, ils tendent à s'annuler // compté avec qnt. Th.

→ $\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}$ $N = \nu N_A$, $k = k_B$, $\mu = \text{moment eff. d'atome}$

Magn. des F_{II} .

$$\chi = \frac{SM}{SH} = \chi^D + \chi^P$$

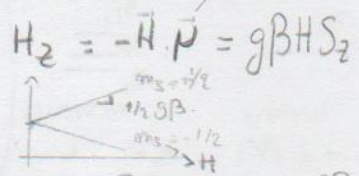
mesure contrib dia contrib para
 tables de Pascal eq. de Van Vleck

$$\chi_1^D = \sum_{\text{atomes } (\leq 0)} A_i + \sum_{\text{dia: ions } (> 0)} B_j$$

facteur de Landé
 $= -g \vec{B} \vec{S}$ mmHg.

Effet Zeeman p₁ e⁻ $S = 1/2$

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (\text{RPE})$$



Effet Zeeman p₁ C_{II} . contrib M, m e⁻ norm app : $S = m/2$ pour GS.

hérisse de diagram des 2SH états de spin → H₀ du champ cristallin
 H de l'effet Zeeman

Fonction de Van Vleck → Étude de $\chi = f(T)$.

à chaque n.v. m, on associe $M_n = \frac{-\delta E_m}{SH}$.

en supposant distrib. Boltzmann des niveaux :

$$M = \frac{N_A \sum_n M_n \exp(-E_m/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_m/k_B T)}$$

Approx. série de Taylor pour E_m et H faible devant $k_B T$

$$\Rightarrow M = \frac{N_A \sum_n (-E_m^{(1)} - 2E_m^{(2)} H) (1 - E_m^{(1)} H/k_B T) e^{-E_m^{(0)}/k_B T}}{\sum_n (1 - E_m^{(1)} H/k_B T) e^{-E_m^{(0)}/k_B T}}$$

+ cond. l'esp $H=c \Rightarrow \Pi=0$ sans que matériau conserve magnétisme
 donc $\sum E_m^{(1)} \exp(-E_m^{(0)}/k_B T) = 0$.

+ gardant terme linéaire en H dans $\chi = M/H$

on a

$$\chi = \frac{N_A \cdot \sum_n ((E_m^{(1)})^2 / k_B T - 2E_m^{(2)}) e^{-E_m^{(0)}/k_B T}}{\sum_n e^{-E_m^{(0)}/k_B T}}$$

Fonction de Van Vleck (1932)

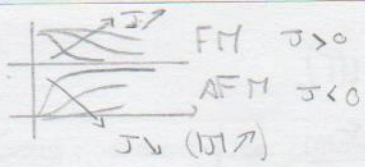
(d'après A),

w = weak s = strong
 Types de matières χ comportement ordre

Dia	< 0 w
para	> 0 w
ferro	> 0 s
antiferro	> 0 w
ferri	> s

• Solide paramagn. moment magnét s/aligment à Tc. $k_B T \ll J$ ordonné
 • un seul centre Magnét $\chi T = 0,125 g^2 S(S+1)$, $\mu_{eff} = 2,82(\chi T)^{1/2} \approx g \sqrt{S(S+1)}$ (Curie)
 • plusieurs : $H = -J \sum_i S_i S_{i+1}$ avec J de couple magnétique, modèle de Heisenberg
 $-J \frac{1}{AFN} \begin{matrix} S_i = -1 \\ S_i = 0 \\ S_i = 1 \end{matrix} \quad \frac{1}{FN} J \quad J = E_{S=0} - E_{S=1}$ AFN $J < 0$
FN $J > 0$

$\chi_T = f(T):$



composé dimod.

$H = -J S_A S_B \rightsquigarrow E(S_T) = -J \cdot S_T(S_T + 1)$

\rightsquigarrow en général $(E^0)_{S_T=1}^2 \leq \begin{matrix} E_0 \\ \vdots \\ E_{S_T} \\ \vdots \\ E_0 \end{matrix}$

Zimmer
F1
gP
SP

valeurs de g ≠ → séparat. on supprime totale en présence de champ et sans présence de champ (ZFS)

Échange entre les centres M : ⇒ directe, nécessairement direct des Orb ∃ e⁻ non app = liaison σ.

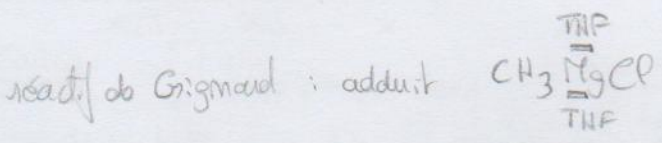
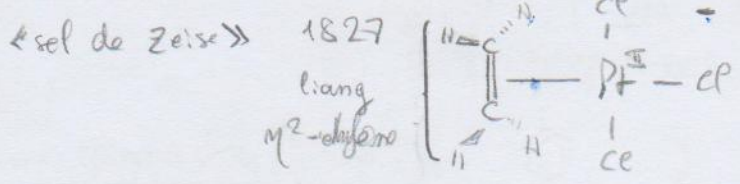
• super échange : int. à travers un pont diaorganetq. (M-O-M)
= liaison σ ou π.

→ Composés ⇒ liaisons covalentes M-C.

- nouv. types de liaisons / structures et réactions
- lien avec des procédés ind.

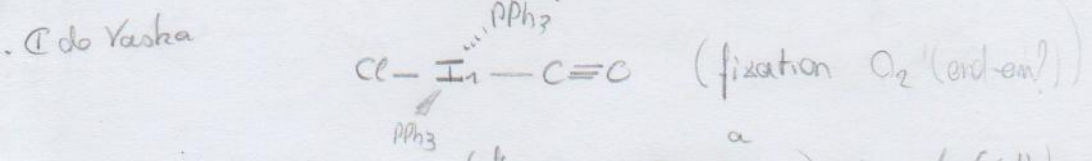
Introduction

1^{er} org M = As₂(CH₃)₄O. (1760) « liqueur fumante de Cadet »
 à partir de As₂O₃ et KCH₃CO₂. no O₂ + CO₂ / CO₃²⁻



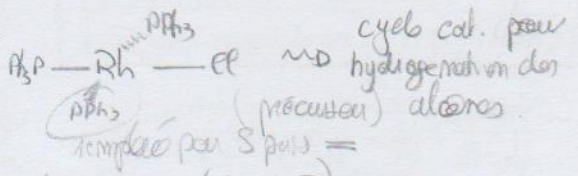
m-Bul: (∃) tétra et hexamère

Ni(CO)₄ Langer & Mond → raffinage du Ni: brut.

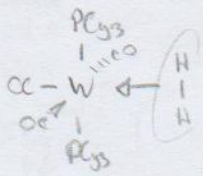


Composés sandwich → metallocènes Fe(η⁵-C₅H₅)₂ or Cr(η⁶-C₆H₆)₂..

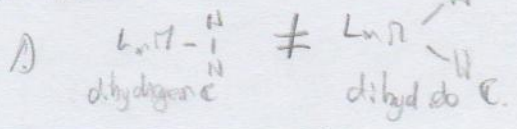
a fin 1 C₅H₅MgBr + FeCl₂
 Catalyseur de Wilkinson.



Cl de Kubo.



ligand donneur (2e⁻σ).

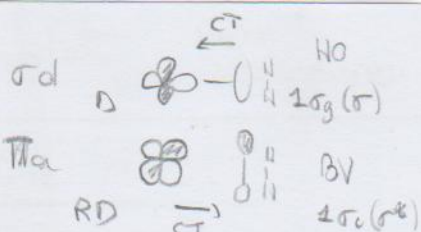


Complexes avec hydrogènes

→ Liaison H-H

Rmq 1 de Kubas

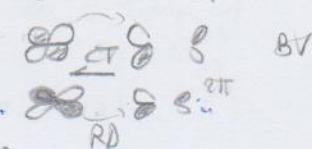
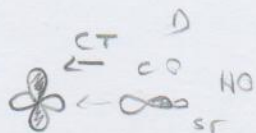
Liaison 2c-3c → Liaison bimano.



Complexes avec carbonyles.

ML₄, ML₅, ML₆ CO₂(CO)₈ (2 formes...)

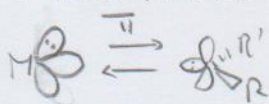
CO fait πa
faible σd
effet synergique



Comp. Sandwich ; Ferrocène

Carbone Fischer

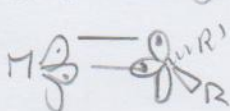
Co d⁹ L
de(σ) faible
middle/late T.T.(?)
Fe(0), Pt(0), Cr(0)
π- electron accepteur
π-donneur sur carbone



Schrock.

Comp X₂
de(π) élevé
early T.T.
Ti, Zr, Ta, Nb

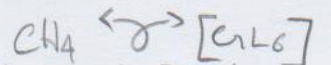


π-donneur
hydrogène et alkyne sur carbone



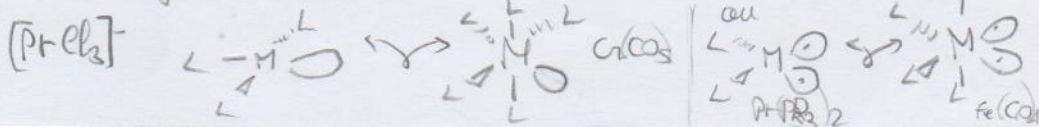
Analoges isocarbonyles

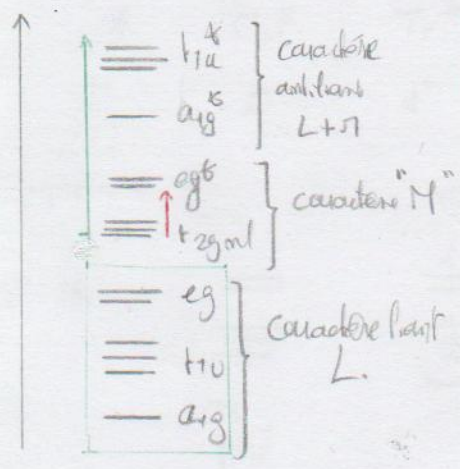
Deux fragments sont isocarbonyles si :

$\begin{cases} \hat{m} & \text{nb OF} \\ \hat{m} & \text{nb total e ds cs OF} \\ \text{sym. et forme de ces carb se ressemblent.} \end{cases}$

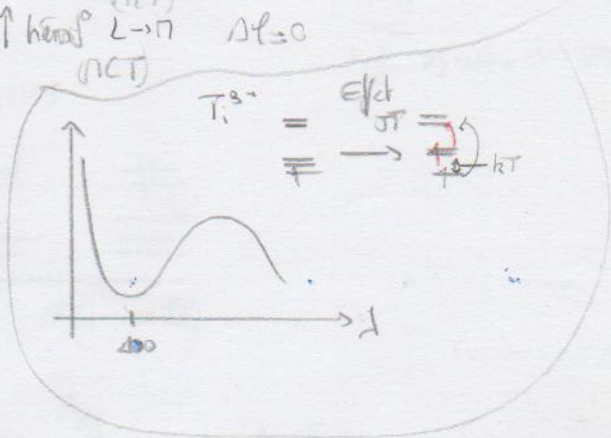
important : CH₄ 
règle 8e 
règle 16e 
règle 18e

petites différences de concepts.





↑ transf d-d. $\Delta l = 0$
 ↑ transf $\pi \rightarrow L$
 ↑ transf $L \rightarrow \pi$ $\Delta l = 0$

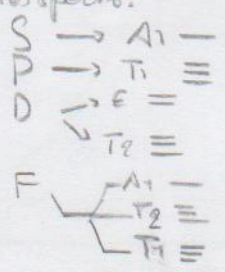


Nombre de p-états $N = \frac{2(2L+1)}{m}$

Rmq: si 2 e tableau à double entre avec T_{2g} et T_{1g} .

Effet du champ cristallin sur les termes spectraux.
 ↳ levée de dégén.

$Td/O_h \rightarrow$
 A simplet -
 E doublet -
 T triplet -



À gauche des orbitales, il faut regarder les termes spectraux.

En haut spin:

d	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O_h	T_{2g}	T_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1g}	T_{2g}	T_{1g}	A_{2g}	E_g
T_d	← inverse →								

