

LC.9 Relation structure-propriétés au sein des complexes de métaux de transition

Annabelle

| **Elément imposé** – Propriétés optiques des métaux de transition

Niveau : L3

Pré-requis :

- Couleurs complémentaires (secondaire)
- théorie du champ cristallin, série spectrochimique (L2)
- Remplissage électronique des orbitales d des complexes (L2)
- haut spin bas spin, champ faible champ fort
- Notions de spectroscopies : absorption, coefficient d'extinction molaire, transitions électroniques, termes spectroscopiques (L2-L3)

Difficultés :

- rassemble beaucoup de connaissances
- transitions à transfert de charge

Activité :

- TD : retrouver des valeurs de champ cristallin à partir de spectre
- TP : Etude des propriétés optiques de quelques complexes de cobalt et détermination du champ cristallin

Biblio :

- Housecroft
- Chimie³
- Miessler
- Cours Martin Vérot

Plan proposé

1	Transitions électroniques et intensité des couleurs	2
1.1	Transitions d-d en géométrie octaédrique	2
1.2	Règle de sélection	2
2	Paramètres influençant Δ_O	3
2.1	Influence des ligands	3
2.2	Influence du métal et de la charge	3
3	Autres transitions	3
3.1	Cas du permanganate de potassium	3
3.2	Transitions à transfert de charge	3

Intro pédagogique

Que prop optique car sujet dense. Que L3 pour avoir les notions de théorie du champ cristallin

Que géométrie octaédrique car préférentielle

Leçon

Intro

Complexe pour couleur avec grande variété de teinte, absorbent dans le visible.
Exemple peinture

1 Transitions électroniques et intensité des couleurs

1.1 Transitions d-d en géométrie octaédrique

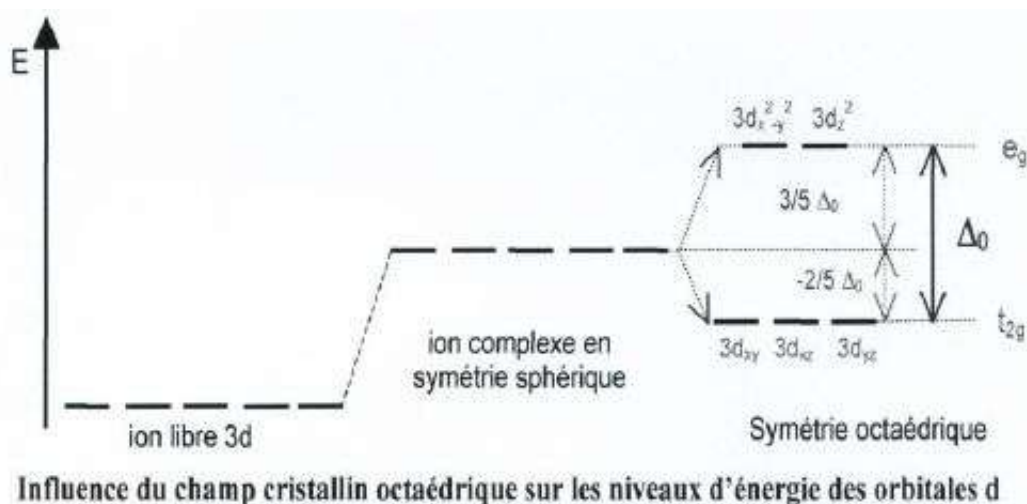


Figure 1 – Champ cristallin octaédrique

Pour $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ un seul électron t_{2g} qui est excité en e_g

Pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ plusieurs transitions électroniques possibles. Mais dans des milieux différents le cobalt II a des couleurs différentes, expliqué par les règles de sélection

1.2 Règle de sélection

Beer-Lambert : $A = \epsilon lc$: ϵ grand : couleur intense, probabilité de transition élevée

Notation de terme spectro : ^{2S+1}L

Règle de sélection :

— $\Delta S = 0$

— Pour une entité centrosymétrique : transitions $g \rightarrow u$ et $u \rightarrow g$ permises

— $\Delta l = \pm 1$

Pour $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: d^5 haut spin pas de transitions autorisées de spin

2 Paramètres influençant Δ_O

2.1 Influence des ligands

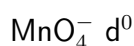
[série spectrochimique]

2.2 Influence du métal et de la charge

- Charge : plus la charge est élevée, plus Δ_O est grand
- Métal : Δ_O augmente en bas à gauche dans le tableau périodique [série spectrochimique des métaux]

3 Autres transitions

3.1 Cas du permanganate de potassium



3.2 Transitions à transfert de charge

Transition à transfert de charge : transition d'un électron d'une orbitale du ligand vers une orbitale du métal (ou l'inverse° Ces transitions ne sont pas régies par les règles de sélection.

Elles suivent les règles et sont autorisés non ?

Conclusion

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Quand un ligand réduit le métal ?</i>	
<i>transitions interdites visibles ?</i>	couplage vibronique et couplage spin-orbite et Jahn-Teller (dessin de puits de potentiel avec vibration)
<i>Moins stable car déstabilisé ?</i>	Juste orbitales d déstabilisées et pas stabilisation des orbitales du ligand
<i>Pas de théorie du champ de ligand ?</i>	déjà vue mais à préciser
<i>Ordre série spectrochimique ?</i>	halogénures, aqua, amino et CO CN

L. Titre

<i>Pk quand on descend dans la colonne Δ_O augmente ?</i>	5 d plus diffuse que 3d donc plus de recouvrements avec les orbitales des ligands
<i>Nature de l'interaction métal ligand ?</i>	Juste électrostatique dans théorie champ cristallin, mais sinon orbitalaire
<i>Rigide ?</i>	Non ça bouge : explique les bandes larges
<i>Condition nécessaire pour transfert de charge</i>	Orbitale vide sur le métal
<i>exemple M vers ligand</i>	Ru avec bipérydine
<i>Autres propriétés :</i>	magnétiques, organocatalyse (méta-thèse) _ <i>Métathèse :</i>
<i>catalyseur de Grubbs avec ruthénium</i>	
<i>Grubbs ou Schrock</i>	
<i>comment aider à faire le lien avec cm^{-1}</i>	avec inverse de longueur d'onde
<i>Lien entre probabilité de transition, intensité et epsilon</i>	

Debrief

Parler d'état fondamental, état excité (différent de configuration !!)
Difficulté dans le lien entre la proba de transition et epsilon (absorption)
Notation spectroscopique pas utile
Règles d'interdiction pas similaires (interdites de spin mais autorisés de symétrie possible)
Source chimie³ bien pour les règles de sélection
Construire le champ de ligand dans ce cours ? Définir la série spectrochimique
Plan ok mais niveau de détail à revoir
Pas de théorie de champ de ligand (ou alors détailler avec les étiquettes de symétrie à chaque fois) !! Juste champ cristallin
Bien de se limiter à l'octaédrique
(GEOMETRIE FLUCTUE EN SOLUTION = BANDES)
TRANSITION f-f PEU SENSIBLES A L'ENVIRONNEMENT = RAIES TRES FINES
Trouver un exemple récurrent (cobalt ?)
Catalyseur de Schrock moins stable à l'air, donc on prend grubbs avec Ru plus chimiosélectif