

# LC 8 : Modèle du champ des ligands et applications.

---

Niveau : L3

- Prérequis :
- Chimie orbitale : OA, OM, diagramme par méthode des fragments, interaction  $\sigma$  et  $\pi$  (L2)
  - Théorie des groupes (L3)
  - OM du fragment  $H_6$  (L2 + L3)
  - Champ cristallin (L3)
  - Spectroscopie : absorption (L2)
  - Complexes : calculs de NEV, DO (L2)
  - Hydrogénation catalytique (L2)

Intro peda : → Vu avant : champ cristallin

⇒ modèle restreint car on considère que des interactions électrostatiques.

→ On voit un modèle plus descriptif permettant de comprendre les prop. des complexes de métaux de transition.

→ Niveau L3 car théorie des groupes

Prérequis : -

→ Difficulté : visualisation des OM dans l'espace ⇒ Orbimol.

→ choix restriction aux complexes octaédriques

Objectif :

TD : étude de Tanabe - Sugano  
champ des ligands tétraédriques

TP : série spectroscopique du nickel

Intro: → Champ cristallin vu en L2 : interaction électrostatique,  
ligand = charge  $\ominus$  localisée (Slide champ cristallin)  
⇒ pas de distinction entre les ligands  
⇒ on explique pas les différentes couleurs des complexes  
CHIMIE<sup>3</sup> p. 1286

→ Théorie du champ de ligand : construction du diagramme orbitalaire complet en considérant l'interaction entre orbitales du métal et des ligands.

→ On va étudier le cas de complexes octaédriques qui appartiennent au groupe de symétrie  $O_h$ .

Objectifs : - Construire le diagramme orbitalaire d'un complexe octaédrique  
- Expliquer ses propriétés optiques et catalytiques.

## I - Construction du diagramme orbitalaire

### A) Les orbitales de fragments

→ Slide avec la table  $O_h$

→ Orbitales du métal :  $\Gamma_s = A_{1g}$ ,  $\Gamma_p = T_{1u}$  et  $\Gamma_d = E_g \oplus T_{2g}$   
(lecture sur la table)

SITE MARTIN

→ Orbitales du ligand :  $\Gamma_\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$

( $MH_6$  avec que des OAs)

Structure des axes sur slide

⇒ par projection, on obtient les OM. RIBEYRE p. 510

Tr: La décomposition en RI permet de facilement identifier les orbitales qui interagissent et donc construire le diagramme.

### B) Vers le diagrammes d'OM complet.

→ Orbitales de même symétrie qui interagissent.

→ construction pas à pas du diagramme (Slide)  
+ dessin des orbitales

→ 5 OM proches du métal ⇒ bloc d

YVES JEAN p. 71  
ORBIMOL

Remplissage par  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  :  $18e^-$

⇒ 2 remplissages possibles : - champ fort  
- champ faible

→ On se concentre que sur les OM d.

Tr: On a construit le diagramme pour des ligands  $\sigma$ -donneur.  
Mais les ligands ne se restreignent pas qu'à cette interaction

## II - Influence des ligands sur les propriétés

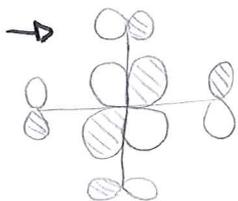
### A) Propriétés optiques des complexes

→ Absorption dont l'énergie dépend de  $\Delta$  ≠ de  $E_{e_{2g}}$  et  $E_{t_{2g}}$

→ Slide avec les 2 complexes CHIMIE<sup>3</sup> p. 1286

→ Diagrammes d'OM de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :  $E_{\text{HO}-1} \ll E_{\text{HO}}$  pour  $\text{NH}_3$   
pas pour  $\text{H}_2\text{O}$

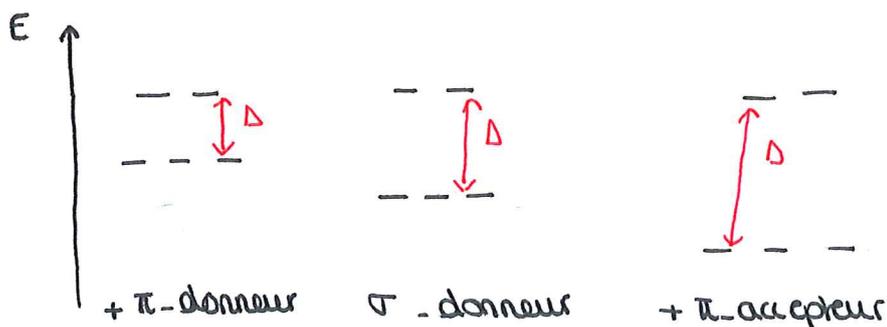
⇒ on considère la HO et la HO-1 pour les interactions.



⇒ interaction avec les orbitales  $t_{2g}$

→ si OM pleine ( $\pi$ -donneur) ⇒ déstabilisation des  $t_{2g}$

→ si OM vide ( $\pi$ -accepteur) ⇒ stabilisation des  $t_{2g}$

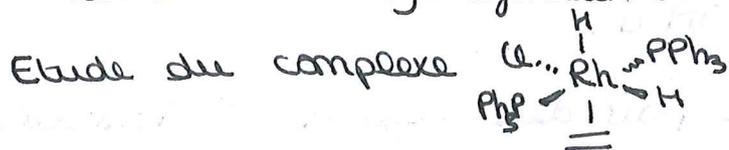


⇒ Série spectro

Tr: Les différentes interactions avec le métal influence les énergies des transitions électroniques. Elles sont également à l'origine des propriétés catalytiques.

## B) Les propriétés catalytiques.

→ Retour sur l'hydrogénation des alcènes :  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$



→ Modèle de Dewar - Chatt - Duncanson RIBEYRE p. 525

⇒ Rétrodonation dans  $\text{OM} \pi^*$  ⇒ affaiblissement de la  $\text{C}=\text{C}$   
(allongement de la liaison de 1 à 10 ppm)

→ Par  $\text{H}_2$  : affaiblissement si fort que rupture de liaison.

Conclusion: → Apport du champ de ligand ⇒ distinction entre tous les ligands

Ouverture : Les carbènes

- Biblio:
- Cours Martin
  - RIBEYRE PC/PC\*
  - FOSSET PC/PC\*
  - CHIMIE<sup>3</sup>
  - JEAN