

LC9 : Relation structure propriétés au sein des métaux de transitions

Element imposé : Propriétés optiques des métaux de transition

Niveau : L3

On va uniquement parler de l'élément imposé.

Prérequis :

- Complexes : nomenclature, NEV, DO, CO, règle des 18 électrons, géométrie (L2) Juste après dans le cours
- Couleurs complémentaires (secondaire)
- Remplissage électronique des orbitales du complexe (L2)
- Théorie du champ cristallin, série spectrochimique, haut-spin, bas-spin, champ faible-champ fort (L2)
- Spectroscopie : Absorbance, coefficients d'extinction molaires, transitions électroniques, termes spectroscopique (L3-L2)
- Loi de Beer Lambert

Difficultés :

- Remobilise beaucoup de connaissances
- Transitions à transfert de charge, différent de d-d et $\pi - \pi^*$

Séquence pédagogique

- TD : Retrouver les valeurs de Δ_O à partir de spectres, application au chrome 3 dans le rubis et l'émeraude
- TP : Détermination de structure de complexes métal-acétylacétonate à l'aide de RMN (Protocole)
- TP : Etude des propriétés optiques de quelques complexes de Cobalt (fiche Naia, Gruber p232)

Objectifs : Expliquer et caractériser la couleur des complexes de métaux de transition

Biblio Cours Martin sur les complexes, Miessler chap 9, Burrows, Housecroft, Bleu de Prusse, BU 1993 Couleur rubis, saphyr, émeraude

Contents

1 Transitions électroniques et intensité des couleurs	2
1.1 Les transitions d-d en géométrie octaédrique	2
1.2 Règles de sélections	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

Introduction

Berlin, 1706. Le fabricant de couleurs Heinrich Diesbach prépare du carmin chez le chimiste Conrad Dippel. La potasse dont celui-ci dispose est usée, souillée par l'huile animale qu'elle a servi à purifier. Diesbach s'en contentera et y précipite la solution de cochenille et de sulfate ferreux. Patatras ! Il voulait du rouge... il obtient du bleu. S'apprêtant à jeter la mixture, Diesbach regarde son compère des étoiles dans les yeux : fortune est faite !

En effet, le bleu était jusqu'alors un pigment de luxe, issu du lapis-lazuli qui donne l'outremer quand il est broyé. Ancien directeur de recherches à l'École des Mines, François Delamare rappelle que les peintres devaient mesurer chaque gramme de la pierre semi-précieuse, ce qui déterminait le prix du tableau. Ainsi réserve-t-on son usage à l'habit de la Vierge et au manteau du Roi. Pour le ciel, le fade bleu d'azurite tendant vers le gris suffit. L'indigo, quant à lui, a un éclat remarquable, mais son origine végétale le cantonne à un usage textile.

Il a donc mené à la démocratisation du pigment bleu et notamment à une des images les plus connues au monde : *La Grande Vague de Kanagawa*, *Hokusai*

Aujourd'hui nous allons nous essayer de comprendre pourquoi ce pigment est coloré, et c'est en rapport avec la couleur des pierres précieuses *Diapo photo rubis, saphir Burrows p1281*

1 Transitions électroniques et intensité des couleurs

1.1 Les transitions d-d en géométrie octaédrique

Pour décrire les liaisons au sein de ce complexe, posons des hypothèses :

- Le métal est sous forme d'ion métallique
- Les ligands sont des charges négatives ponctuelles
- Les interactions sont électrostatiques seulement

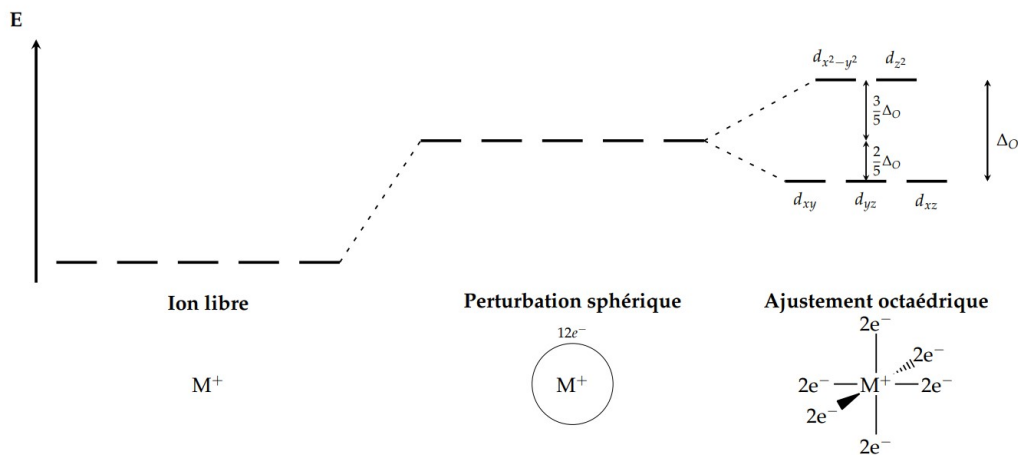


Figure 1: Perturbations des orbitales d du métal dans la théorie du champ cristallin (source : cours de Martin)

Remplissage : ex avec $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: un électron, transition vers le haut à 490 nm, couleur violette.

MAsi certains complexes sont plus colorés que d'autres à la même concentration (Burrows p1282) Comment l'expliquer.

1.2 Règles de sélections

L'intensité de la couleur perçue est donnée par l'absorbance de la solution :

$$A = \epsilon lc$$

avec ϵ le coefficient d'extinction molaire. Plus il est grand, plus la probabilité de transition est élevée.

Prenons une transition entre deux états spectroscopiques $2S+1L$

On a trois règles de sélections pour la transition :

- $\Delta S = 0$ exemple : $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (burrows) : règle de spin
- Pour les entités centrosymétriques (octaédrique), il y a les règles de Laporte : $g \rightarrow u$ et $u \rightarrow g$ autorisées seulement donc d-d interdites $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est alors interdite de spin
- Symétrie : $\Delta l = \pm 1$ donc $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est interdite de symétrie également : couleur très pâle.

2 Paramètres influençant Δ_o

2.1 Influence des ligands

Voir grüber comparaison des différents complexes du cobalt, série spectrochimique

2.2 Influence du métal et de la charge

spectres des métaux de transition de la première période *Miessler p325*, couleur de ces complexes *Burrows p1280*

On en déduit que plus la charge est élevée, plus Δ_o est grand et il varie du métal : il augmente en descendant dans la colonne et diminue dans la période.

La couleur du permanganate de potassium n'est pas expliquée par cette théorie.

3 Autres transitions

3.1 Cas du permanganate de potassium

Décompte électronique : d^0 donc les électrons viennent de plus bas : transfert de charge.

3.2 Transitions à transfert de charge

Définition housecroft, grosse intensité.

Conclusion

On a alors expliqué la couleur des complexes avec la théorie du champ cristallin, on peut également expliquer les propriétés magnétiques avec cette théorie : voir TP. Mais on n'a décrit que les complexes octaédriques. On regardera au prochain cours les complexes tétra et plan-carré. Cependant, pour décrire leurs interactions avec des substrats dans les cycles catalytiques, on a besoin du champ des ligands.

Questions

voir fiche de Lucie