

## Chapitre 9 – Complexe des métaux de transitions

### Introduction

Quand on met du sulfate de cuivre anhydre (poudre blanche) dans l'eau, la couleur de la solution devient bleue. Cependant, il n'est pas aisé de justifier cette couleur.

Lorsque l'on écrit des équations, on précise en indice le milieu dans lequel se trouve une espèce ; pour le cuivre en solution, on utilise l'indice (aq) :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

Il est important de noter cet indice : il sous-entend l'existence d'interactions entre le solvant et le soluté. Par exemple un ion cuivre (II) dans l'eau se trouve sous une forme de complexe métallique octaédrique :



Dans l'ammoniac, le cuivre peut se trouver sous la forme d'un complexe tétraédrique :



Les propriétés optiques du cuivre dans l'eau sont liées à ce complexe octaédrique. Pour les comprendre, nous avons besoin de connaître les transitions électroniques possibles au sein d'un tel édifice. Pour cela, il nous faut construire le diagramme d'orbitales moléculaires de ce complexe.

La construction de ces diagrammes permet d'interpréter les propriétés optiques et magnétiques des complexes des métaux de transition, mais permet également de mieux comprendre leur réactivité en chimie : en effet, ces complexes sont très utilisés comme catalyseur.

L'objectif du chapitre est donc de comprendre comment est construit un diagramme d'orbitales moléculaires de complexe de métal de transition, quelles sont les interactions entre les ligands et le métal et comment on peut utiliser un tel diagramme pour interpréter les propriétés optiques et magnétiques. Les propriétés catalytiques de ces complexes seront abordées en cours de chimie organique.

On peut citer que ces complexes ont été à l'origine de nombreux prix Nobels en chimie ces 20 dernières années :

- 2001 Sharpless, Knowless, Noyori
- 2005 Grubbs Schrock Chauvin
- 2010 Heck, Suzuki, Negishi.

### I. Généralités

#### 1. Définition

Les métaux de transition ou leurs ions donnent des édifices polyatomiques stables, appelés complexes et notés  $[\text{ML}_p]^{z+}$ , où p ligands L apportent de la densité électronique au métal M, la charge total de l'édifice étant z.e (z nombre entier positif ou négatif).

A la différence des liaisons covalentes vues dans le chapitre 3, les liaisons mises en jeu dans les complexes sont des *liaisons de coordination* : le ligand apporte les 2 électrons de la liaison.

#### 2. Élément de transition

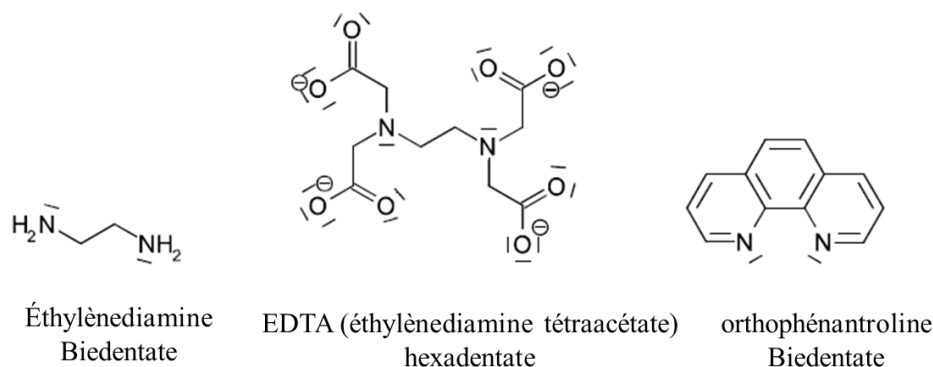
On appelle **élément de transition**, un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète.

#### 3. Ligands

Les ligands peuvent être liés ou non au métal : ce sont des entités stables. Les ligands sont des **bases de Lewis** : ils possèdent des doublets non liants. Ils peuvent être neutres ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  ...) ou bien chargés ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{acac}^-$  ...).

**Denticité d'un ligand** : on appelle denticité d'un ligand, le nombre de sites pouvant se coordonner au métal.

Exemples :



#### 4. Géométrie des complexes

Les géométries suivantes sont celles qui sont le plus souvent rencontrées pour les complexes.

**Plan carré** : le cation métallique est au centre d'un carré formé par les ligands. C'est le cas de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  et de  $\text{PtCl}_4$ .

**Tétraédrique** : le cation métallique est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont les 4 ligands. On peut citer :  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ .

**Octaédrique** : le métal est au sommet d'un octaèdre dont les sommets sont les ligands.  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  adoptent cette structure.

La géométrie octaédrique est l'une des plus fréquentes, et est celle qui est à bien connaître dans le cadre du programme. C'est celle-ci que nous allons étudier à travers des complexes de types  $[\text{ML}_6]^{n+}$ .

## II. Orbitales moléculaires des fragments

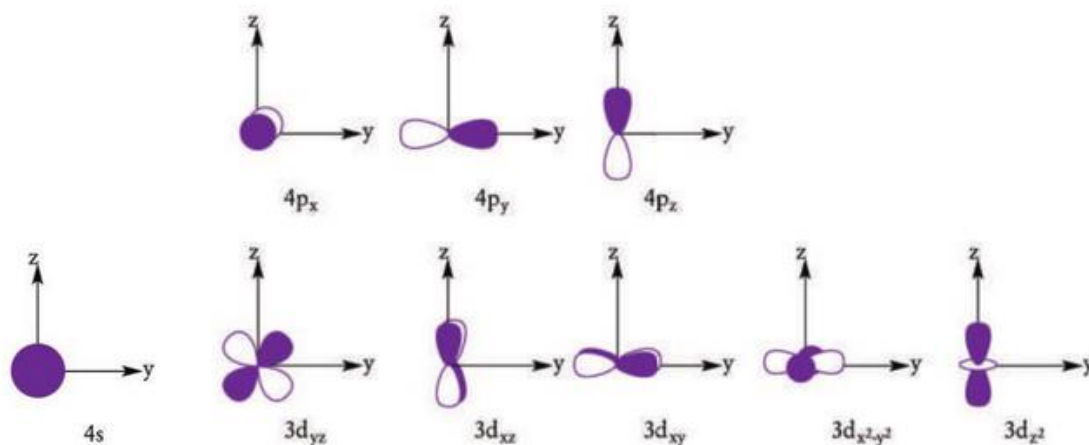
On étudie donc un complexe métallique avec 6 ligands. On va pour cela utiliser la méthode des fragments : au vu de la symétrie du complexe octaédrique, on choisit un fragment « Métal » et un fragment « ligands ».

### 1. Orbitales du fragment métal

On va se limiter aux orbitales atomiques de valence. Pour simplifier l'étude, on se limitera aux éléments de la 4<sup>ème</sup> période, mais le raisonnement est exactement le même pour les autres périodes.

Le chrome a pour configuration électronique (à l'état fondamental)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ . Les orbitales de valence sont les 4s et 3d. On va également prendre en compte les 4p : même si elles ne sont pas remplies, elles sont proches en énergie des 4s et 3d et vont pouvoir se recouvrir avec les ligands.

On considère donc les orbitales 3d, 4s et 4p.

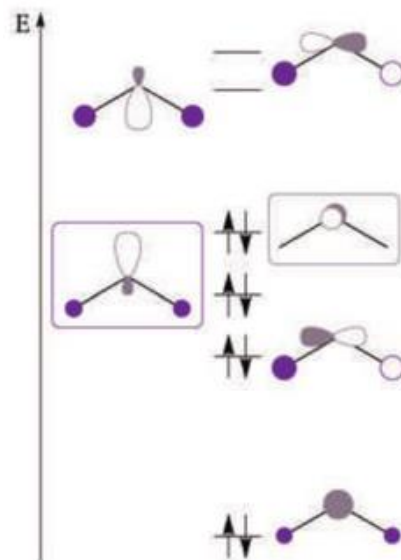


## 2. Orbitales du fragment ligands

### a) Orbitales d'un ligand : type $\sigma$ et $\pi$

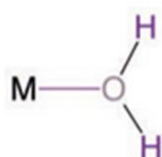
Pour décrire le fragment, il faut décrire les orbitales des ligands.

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'interaction entre 1 ligand et le métal. Prenons l'exemple du ligand  $H_2O$  pour étudier l'interaction entre le ligand et un métal. Le diagramme de  $H_2O$  est le suivant :



L'eau va se fixer sur le métal grâce à l'oxygène, porteur de doublets non liants. L'axe de liaison est donc l'axe Métal-Ligand (voir à gauche sur la figure ci-dessous).

Les interactions entre les deux OM encadrées ci-dessus et le métal sont représentées ci-dessous :



Recouvrement  
axial



Recouvrement  
latéral

On distingue deux types de recouvrement, qui **permettent de classer les OM des ligands en deux types** :

- Un recouvrement axial, où un lobe est dans l'axe de la liaison. **On parle de liaison  $\sigma$ .**
- Un recouvrement latéral, où le(s) lobe(s) est (sont) perpendiculaire(s) à l'axe de liaison. **On parle de liaison  $\pi$ .**

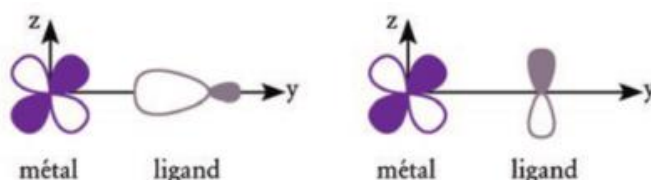
Dans la suite, pour simplifier les représentations, on représentera les **orbitales  $\sigma$**  de la façon suivante :



Cette distinction  $\sigma/\pi$  va faciliter l'étude de l'interaction ligand-métal. L'étude des recouvrements des orbitales du métal avec orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  permet d'arriver rapidement à la conclusion suivante :

**Une orbitale du métal interagit soit avec des orbitales  $\sigma$ , soit avec des orbitales  $\pi$ , mais pas avec les deux types.**

Exemple :



Cette conclusion se déduit d'un raisonnement par symétrie : si une orbitale du métal interagit avec une orbitale  $\sigma$ , elle a donc une symétrie de révolution autour de l'axe de liaison, ce qui donnera forcément un recouvrement nul avec une orbitale  $\pi$  qui présente un plan nodal contenant l'axe de liaison.

En pratique, les orbitales  $\sigma$  sont toujours présentes sur un ligand, pour les orbitales  $\pi$  cela dépend du ligand.

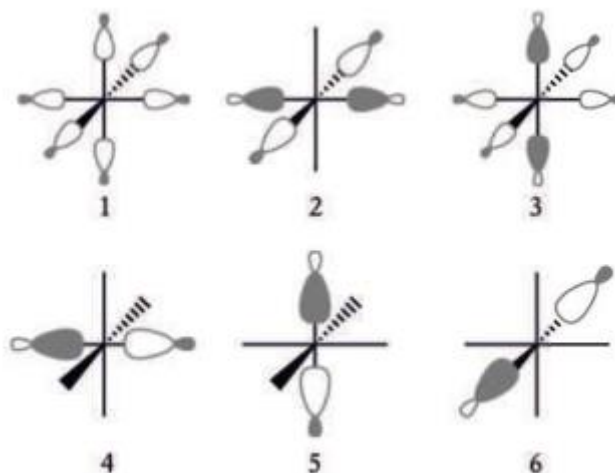
### b) Orbitales de fragments

L'interaction de 6 ligands avec un métal est compliquée à étudier. Pour déterminer les interactions éventuelles, on étudie la symétrie des orbitales. On utilise pour cela une notion hors programme : **la théorie des groupes**.

La théorie des groupes permet d'attribuer aux orbitales des ligands des étiquettes de symétrie. On fait également de même pour les orbitales du métal. A la fin, seules les orbitales ayant la même étiquette de symétrie interagiront (les autres interactions présentant un recouvrement nul).

Dans le cadre du programme, on disposera donc des orbitales du fragment « ligands », nous n'aurons pas à les construire.

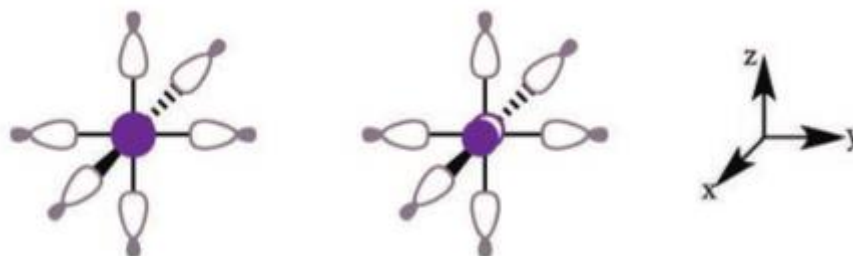
Exemple : si on imagine 6 ligands identiques, chacun porteur d'une seule orbitale  $\sigma$ . Ces 6 ligands forment alors un fragment « ligands » à 6 orbitales  $\sigma$ , représentées dans la figure ci-dessous



### 3. Interactions entre le fragment « Métal » et le fragment « Ligands »

La symétrie est le point essentiel pour l'étude des interactions.

Prenons l'exemple de l'interaction de l'orbitale 1 de notre fragment ligands, et les orbitales  $s$  et  $p_x$  du métal.



- Interaction  $s$ -ligands : l'orbital de chaque ligand se recouvre avec l'orbitale  $s$ .
- Interaction  $p_x$ -ligands : les recouvrements se compensent deux à deux, le recouvrement total est nul. Le raisonnement est le même pour les orbitales  $p_y$  et  $p_z$ .

Ces résultats se retrouvent facilement en raisonnant sur la symétrie : on peut classer dans un tableau le caractère symétrique ou antisymétrique de chaque orbitale par rapport aux plans  $(xOy)$ ,  $(xOz)$ ,  $(yOz)$ . On note « S » pour symétrique, « A » pour antisymétrique.

Plan	Orbitale 1	Orbitale 4	Orbitale s	Orbitale $p_x$	Orbitale $p_y$	Orbitale $p_z$
(xOy)	S	S	S	S	S	A
(xOz)	S	A	S	S	A	S
(yOz)	S	S	S	A	S	S

**Remarque** : Ce tableau ne recense pas toutes les interactions, il n'est pas complet.

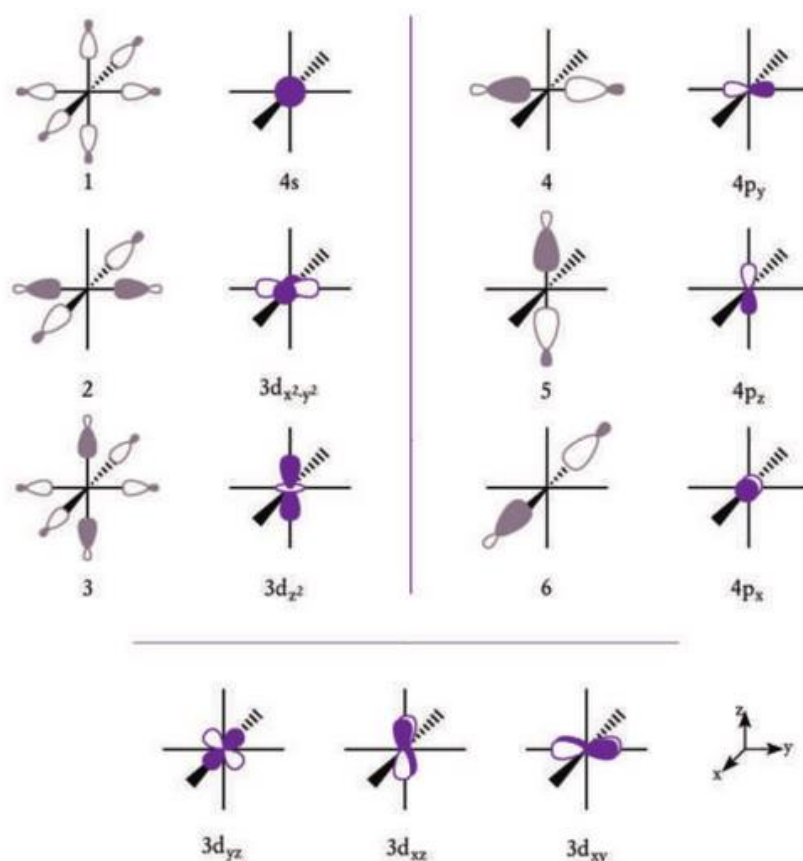
De ce tableau, on voit que l'orbitale 1 a la symétrie « SSS ». Elle peut interagir uniquement avec les orbitales ayant aussi une symétrie « SSS », donc l'orbitale s.

L'orbitale 4 est « SAS », elle interagit avec l'orbitale  $p_y$  qui est aussi « SAS ».

⇒ En réalisant le tableau complet avec toutes les orbitales, on arrive à facilement trouver quelles sont les orbitales qui interagissent avec un recouvrement non nul.

**Attention** : à partir de ce tableau on en déduit que deux orbitales ayant des propriétés de symétrie différentes n'interagissent pas. Mais des orbitales de même symétrie peuvent également avoir un recouvrement nul cf devoir maison.

Dans notre étude, pour l'interaction du métal avec des ligands ayant uniquement une orbitale  $\sigma$ , on trouve que chaque orbitale du métal n'interagit qu'avec une orbitale du fragment « ligands », et que 3 orbitales 3d n'interagissent pas :



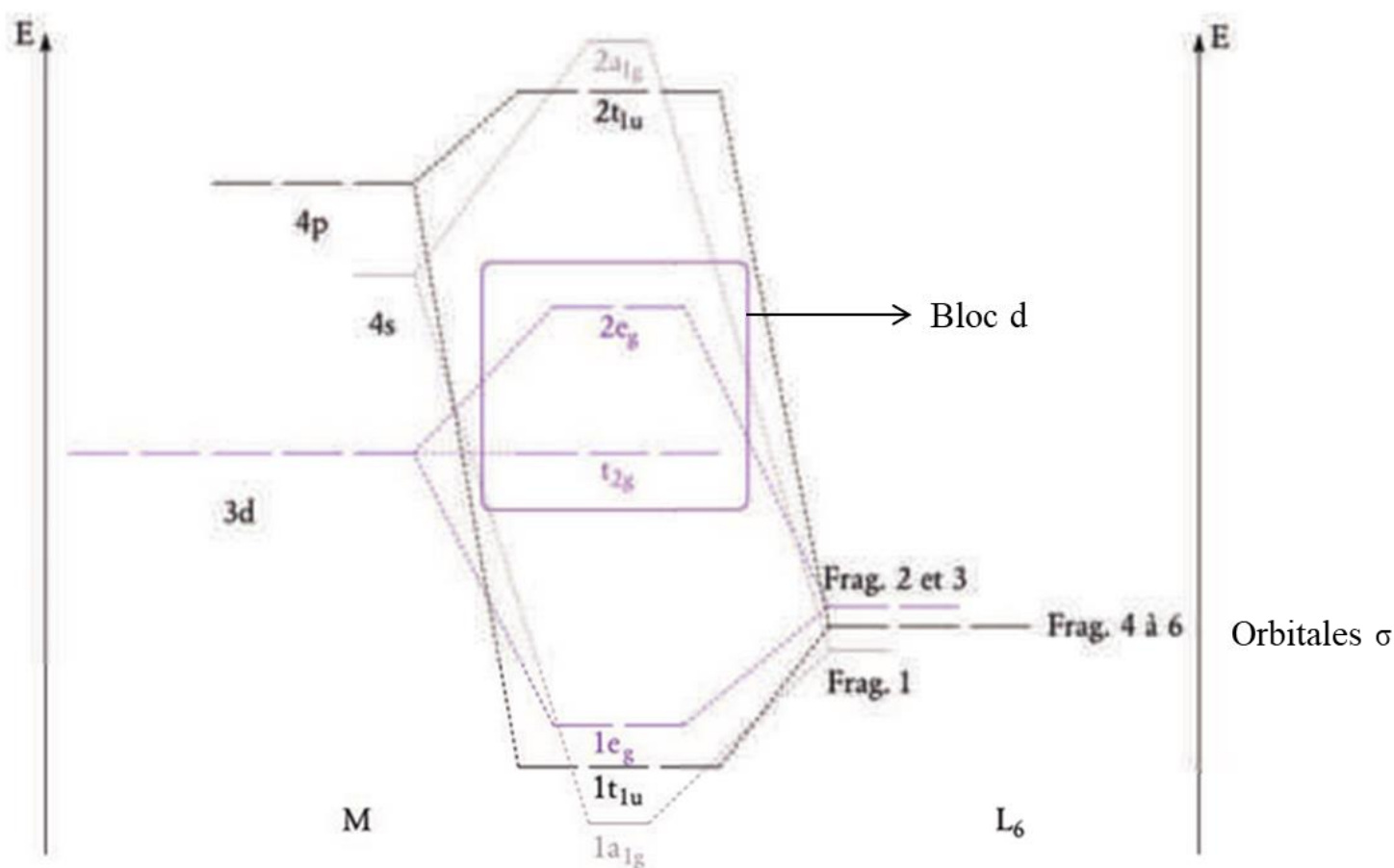
Les orbitales 3d n'ont pas toutes le même recouvrement vis-à-vis des orbitales  $\sigma$  : les  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$  interagissent, les  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xz}$  n'interagissent pas.

**Remarque** : l'étude ici ne considère qu'une seule orbitale  $\sigma$  par ligand pour simplifier le problème. Nous avons choisi de représenter cette orbitale  $\sigma$  par une orbitale ayant l'allure d'une orbitale p. On aurait très bien pu prendre des orbitales ayant l'allure d'une orbitale s, la résolution aurait été identique.

### III. Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe

#### 1. Ligands $\sigma$ -donneurs

On se place dans le cas où tous les ligands ont des orbitales de types  $\sigma$  (et  $\sigma$  seulement). On les qualifie de ligands  $\sigma$ -donneur. L'allure du diagramme est la suivante :



Les 6 premières OM du complexe  $ML_6$  sont principalement centrées sur les ligands et sont toutes stabilisées par rapport aux orbitales initiales du fragment  $L_6$ , qui sont toutes pleines (chaque ligand apporte 2 électrons).

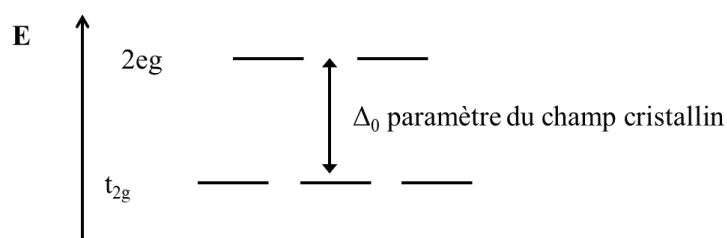
**La formation d'un complexe est due à la stabilisation des orbitales des ligands par interaction liante avec l'OA ns, les OA np et les OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  du métal.**

Les orbitales d du métal ont un comportement différent :

- Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  n'interagissent pas. Elles forment les OM  $t_{2g}$  qui sont non liantes.
- Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  interagissent. Elles forment les OM  $2e_g$  qui sont antiliantes.

Il y a eu une séparation énergétique au niveau des orbitales d du métal : on parle de **levée de dégénérescence**.

L'écart énergétique entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $2e_g$  est appelé **paramètre du champ cristallin, noté  $\Delta_0$** .



## 2. Ligands $\pi$

Comme nous l'avons dit plus haut, tous les ligands ont des orbitales de type  $\sigma$ , mais certains ont des orbitales de type  $\pi$  (i.e. ayant un plan nodal passant par l'axe de la liaison métal-ligand). Les OM de type  $\pi$  créent dans le fragment  $L_6$  des orbitales de symétrie  $t_{2g}$ , ce qui correspond à la symétrie des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Il va donc y avoir une interaction entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et les orbitales  $\pi$  du fragment  $L_6$ .

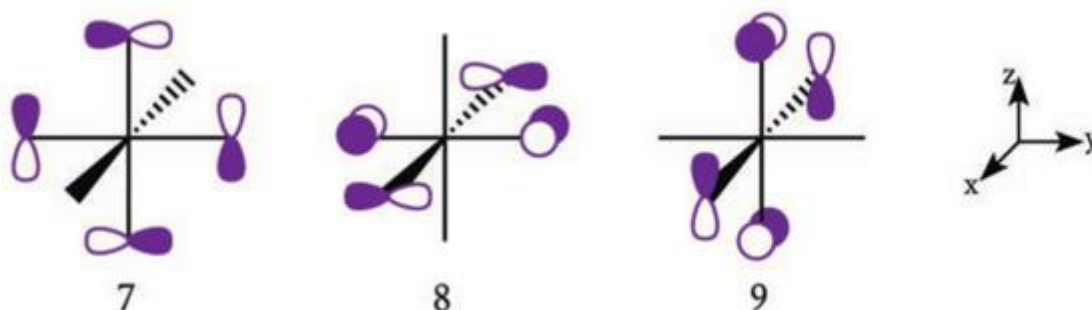
On distingue alors deux cas : le cas où les orbitales du fragment  $L_6$  sont pleines (si  $L = F^-$  par exemple), et le cas où elles sont vides (si  $L = CO$  par exemple). On parle alors :

- De ligands  $\pi$ -donneur si les orbitales  $t_{2g}$  du fragment  $L_6$  sont pleines
- De ligand  $\pi$ -accepteur si les orbitales  $t_{2g}$  du fragment  $L_6$  sont vides

### a) Ligands $\pi$ -donneurs

Le ligand possède une orbitale de symétrie  $\pi$  plein d'électrons. C'est le cas des ions halogénure. Dans le cas de l'ion halogénure, ces orbitales  $\pi$ -donneurs proviennent des orbitales p.

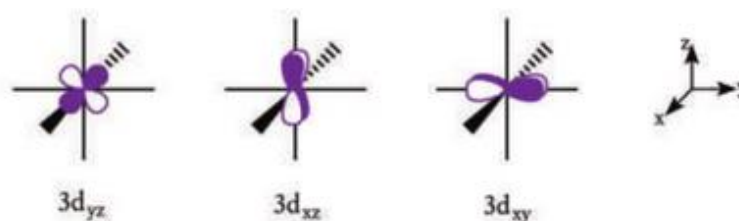
Les orbitales du fragment  $L_6$  se voient augmentées de 3 nouvelles orbitales : on ajoute les orbitales 7, 8 et 9 en plus de celles issues des orbitales  $\sigma$ .



Pour des raisons de symétrie, ces 3 nouvelles orbitales interagissent uniquement avec les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  du métal.

On peut le vérifier rapidement en dressant un tableau :

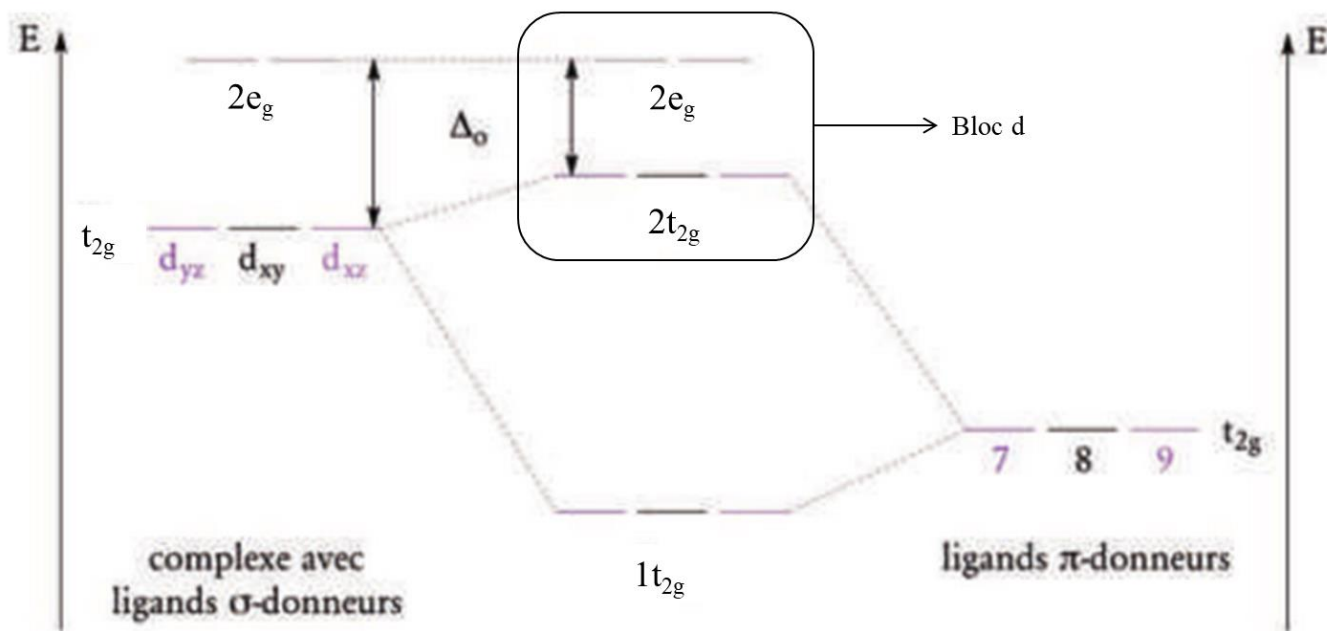
Plan	Orbitale 7	Orbitale 8	Orbitale 9	Orbitale $d_{xy}$	Orbitale $d_{xz}$	Orbitale $d_{yz}$
(xOy)	A	S	A	S	A	A
(xOz)	A	A	S	A	S	A
(yOz)	S	A	A	A	A	S



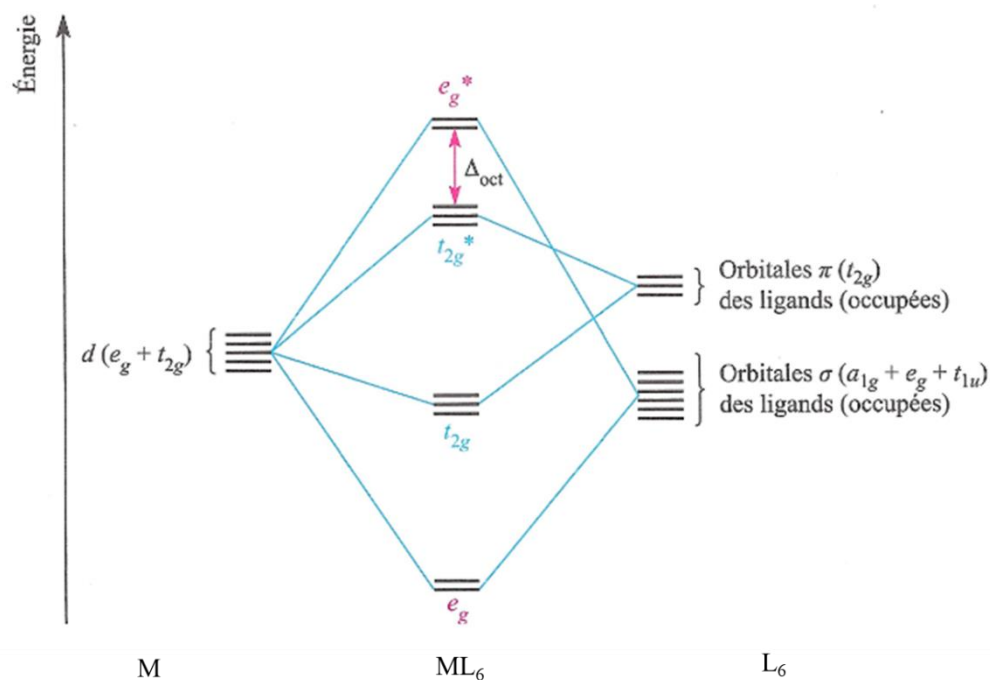
L'orbitale de fragment 7 peut interagir avec  $d_{yz}$ , mais pas avec  $d_{xz}$  et  $d_{xy}$  etc ...

Par rapport au diagramme  $ML_6$  avec que des ligands  $\sigma$ -donneurs, la prise en compte des interactions  $\pi$ -donneurs ne modifie que les orbitales  $t_{2g}$ . Cette modification est représentée sur le diagramme ci-dessous :





L'allure du diagramme  $ML_6$  est alors la suivante (pour simplifier la lecture, les interactions avec les orbitales  $s$  et  $p$  n'ont pas été représentées, elle reste inchangées par rapport au diagramme avec des ligands purement  $\sigma$ -donneurs).



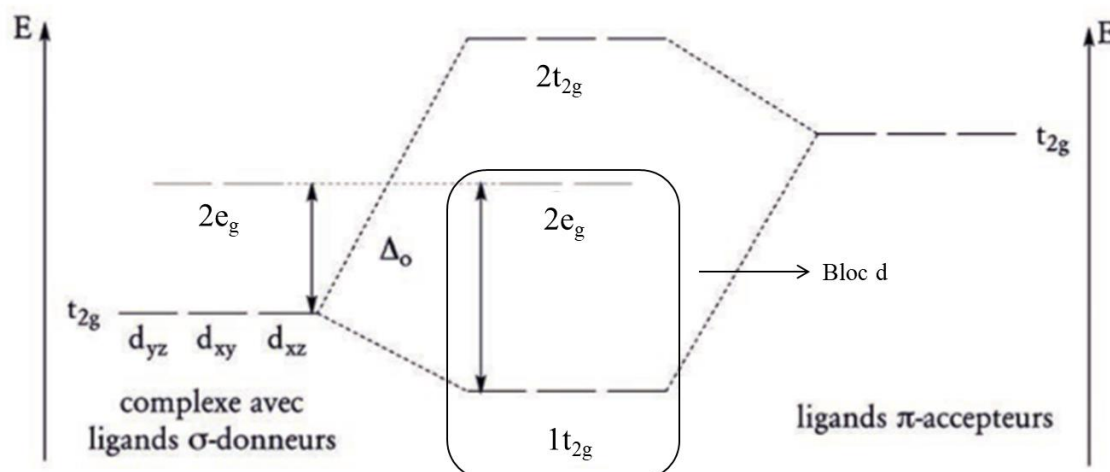
Le paramètre du champ cristallin **est plus faible** que dans le cas d'un ligand purement  $\sigma$ -donneur.

### b) Ligands $\pi$ -accepteurs

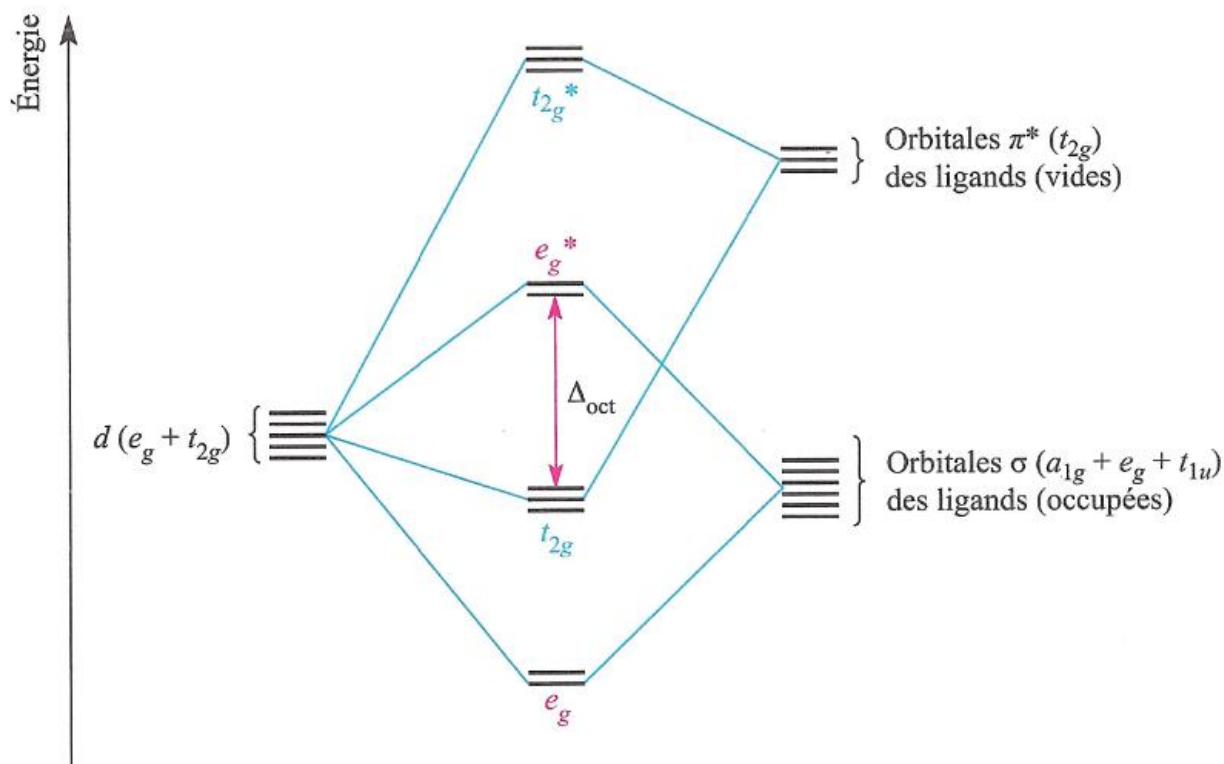
Dans le cas du fluor, ce sont les orbitales  $\pi$  pleines qui interagissent avec le métal. Dans le cas de ligands comme le monoxyde de carbone ou l'ion cyanure  $CN^-$ , ce sont des orbitales  $\pi$  vides qui vont interagir. En effet, le monoxyde de carbone présente des orbitales  $\pi^*$  suffisamment basses en énergie pour interagir.



Pour obtenir l'allure du diagramme de  $ML_6$ , on part à nouveau d'un diagramme avec que des ligands  $\sigma$ -donneurs, puis on ajoute des interactions entre les orbitales  $\pi$  du fragment  $L_6$  et les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{yz}$  du métal.



L'allure du diagramme  $ML_6$  est alors la suivante (pour simplifier la lecture, les interactions avec les orbitales  $s$  et  $p$  n'ont pas été représentées, elle reste inchangées par rapport au diagramme avec des ligands purement  $\sigma$ -donneurs).



Les orbitales  $t_{2g}$  du bloc  $d$  deviennent liantes et  $\Delta_0$  augmente.

On parle dans ce cas de **donation**  $\sigma$  du ligand au métal (ce qui assure la stabilisation du complexe) et de **retrédonation**  $\pi$  du métal vers le ligand (des électrons du métal sont rétrocedés dans des orbitales vacantes de ligands).



**Cette rétrodonation  $\pi$  a pour conséquence un affaiblissement de la liaison à l'intérieur du ligand.** Pour le monoxyde de carbone, on passe ainsi d'une liaison quasiment triple pour le ligand seul, à une liaison qui tend vers une liaison double pour des complexes avec un centre métallique riche en électrons.

Espèce	CO libre	Ni(CO) <sub>4</sub>	Cr(CO) <sub>6</sub>	[Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	2143	2060	1981	1790

**La complexation du métal sur le carbonyle modifie sa réactivité** (la liaison CO étant affaibli, un nucléophile viendra facilement se fixer sur le carbone).

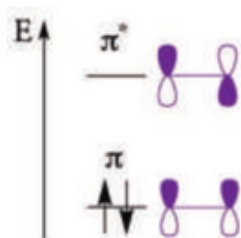
Remarque : le monoxyde de carbone possède des orbitales  $\pi$  pleines, et des orbitales  $\pi$  vides, toutes les deux susceptibles d'interagir avec le métal. Il y a donc une compétition entre effet  $\pi$ -donneur et  $\pi$ -accepteur pour ce ligand. Pour savoir quel effet prédomine, des études approfondies sont réalisées, comparant les énergies relatives des orbitales du ligand et des métaux, ainsi que les recouvrements possibles. On retiendra donc le résultat : le ligand CO est  $\pi$ -accepteur.

### 3. Coordination avec un alcène

Les alcènes sont des ligands couramment rencontrés en chimie de coordination, et vous aurez l'occasion de les voir dans des cycles catalytiques dans le cours de chimie organique.

Etant donné que ce sont des ligands particuliers, on va les étudier plus en détail. Pour simplifier l'étude, on va raisonner sur l'éthène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, mais les conclusions obtenues peuvent être transposées aux autres alcènes.

Les orbitales frontalières de l'éthène sont les suivantes :

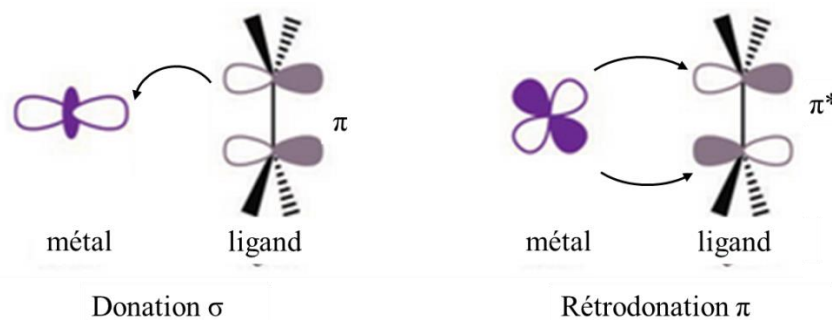


Ces orbitales décrivent le système  $\pi$  de l'alcène (le système est donc décrit par 2 orbitales  $\pi$ ). Les atomes d'hydrogène sont dans le plan horizontal et n'interviennent pas (on ne représente pas leurs orbitales).

L'éthène est un cas particulier : il n'y a pas d'atomes porteur d'un doublet non liant, il n'est donc pas un ligand  $\sigma$ -donneur habituel.

La coordination avec le métal ne s'effectue qu'avec le doublet  $\pi$  de la double liaison, donc les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ .

**La géométrie d'approche est différente** : les deux atomes de la double liaison interviennent. Il peut par exemple y avoir un recouvrement entre l'orbitale  $d_{z^2}$  et la  $\pi$ , et entre la  $d_{xz}$  et la  $\pi^*$ .



Pour l'interaction métal-orbitale  $\pi$  : une rotation de l'alcène sur lui-même autour de l'axe métal-ligand ne modifie pas les recouvrements. Cette interaction est qualifiée d'axiale par analogie aux cas précédents. L'éthène peut alors être classé  $\sigma$ -donneur.

Pour l'interaction métal- orbitale  $\pi^*$  : le recouvrement s'annule quand le plan des deux orbitales sont orthogonaux. Cette interaction de type  $\pi$  : étant donné que la  $\pi^*$  est vide, il s'agit d'un ligand  $\pi$ -accepteur.

**Ces deux interactions affaiblissent la double liaison carbone-carbone** : dans la donation  $\sigma$ , les électrons servant à faire la double liaison sont partagés avec le métal, dans la rétrodonation  $\pi$ , le métal donne des électrons à la  $\pi^*$  qui est une orbitale antiliante (ce qui participe à l'affaiblissement de la liaison).

**La complexation du métal sur l'alcène modifie la réactivité de l'alcène.**

## IV. Propriétés des complexes

### 1. Règle des 18 électrons

Pour un métal de la période  $n$ , les orbitales de la couche de valence sont les orbitales  $ns$ ,  $(n-1)d$  et  $np$ . Le nombre maximum d'électrons de valence est donc  $2+10+8 = 18$  électrons.

La règle des 18 électrons (également appelée règle de Sidgwick) est l'équivalent de la règle de l'octet pour les métaux de transitions : les éléments de transition vont s'entourer préférentiellement du nombre d'électrons nécessaires pour adopter la structure électronique du gaz noble les suivant dans la classification périodique.

Pour un cation  $Mn^+$  possédant  $N$  électrons de valence  $d$  (il n'y a plus d'électrons  $s$ ) et coordonné à  $p$  ligands, on a donc  $N + 2p = 18$  si la règle est respectée.

Exemples de complexes  $ML_p$  vérifiant la règle des 18 électrons :

N	p	Coordinance	Exemples
6	6	6	$Fe(H_2O)_6^{2+}$ , $Fe(CN)_6^{4-}$
10	4	4	$Pd(PPh_3)_4$

**Attention** : cette règle est beaucoup moins stricte que celle de l'octet, on lui trouve de nombreuses exceptions dans les deux sens (plus ou moins de 18 électrons).

- $Cu(H_2O)_6^{2+}$  : 21 électrons
- $Ti(NH_3)_6^{3+}$  : 13 électrons.

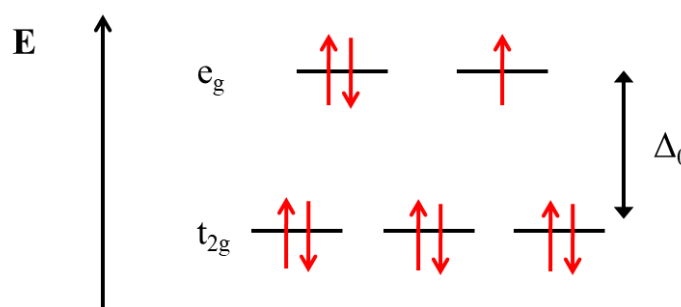
## 2. Propriétés optiques

Les complexes des métaux de transitions ont des propriétés optiques remarquables, qui s'expliquent grâce au diagramme d'OM du complexe.

Le diagramme est caractérisé par la **levée de dégénérescence des orbitales d**, avec un écart énergétique appelé **paramètre du champ cristallin noté  $\Delta$**  ( $\Delta_0$  pour octaédrique). Cette levée de dégénérescence explique les propriétés optiques.

Revenons sur l'exemple de l'introduction avec le complexe  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Le cuivre (+II) a une configuration  $3d^9 4s^0$ , car  $Z = 29$ .

Il y a alors 9 électrons dans les orbitales d, et après levée de dégénérescence le bloc d a pour allure :



Pour le cuivre,  $\Delta_0 = 12\,350\text{ cm}^{-1} = 12\,350\,00\text{ m}^{-1}$ . La transition électronique d'un électron de la  $t_{2g}$  à la  $e_g$  correspond donc à une longueur d'onde  $\lambda = 1/\Delta_0 = 809\text{ nm}$ . Le complexe  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  absorbe donc dans le rouge, expliquant la couleur bleue d'une solution contenant des ions cuivres (II).

Nous avons vu que  $\Delta_0$  dépend de la nature du ligand : les ligands  $\pi$ -donneurs diminuent  $\Delta_0$ , les  $\pi$ -accepteurs l'augmente. À l'aide de mesure de  $\Delta_0$ , on a alors classé les ligands dans une série spectrochimique (qu'il ne faut pas connaître à votre programme).



## 3. Configuration électronique et propriétés magnétiques

Pour décrire les propriétés magnétiques du complexe, il faut effectuer le remplissage électronique : on veut savoir si le complexe est :

- Diamagnétique : tous les électrons sont appariés
- Paramagnétique : il y a un ou plusieurs électrons célibataires.

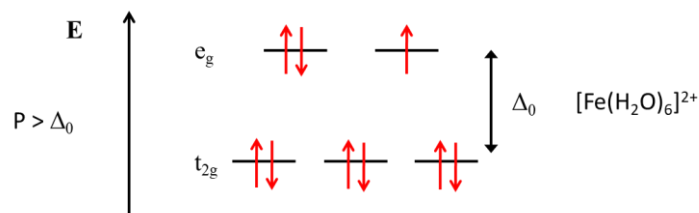
Pour des complexes avec des métaux qui sont  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ , on met les électrons dans les orbitales  $t_{2g}$  (chaque orbitale est remplie avec 1 électron de même spin). Mais pour  $d^4$  et plus : est-ce que l'on met l'électron dans l'orbitale  $e_g$  ou dans la  $t_{2g}$  ?

Pour répondre à cela il faut comparer deux paramètres : l'écart énergétique  $\Delta_0$  et l'énergie d'appariement  $P$ . L'idée est simple, on regarde ce qui coûte le moins en terme d'énergie entre :

- mettre un électron dans une orbitale  $t_{2g}$  à moitié remplie : coût énergétique = énergie d'appariement  $P$
- mettre un électron dans une orbitale  $e_g$  : coût énergétique  $\Delta_0$

On distingue alors deux cas :

- $\Delta_O$  est faible, il est plus facile de mettre un électron dans la  $e_g$  que d'apparier des électrons dans la  $t_{2g}$ . C'est le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

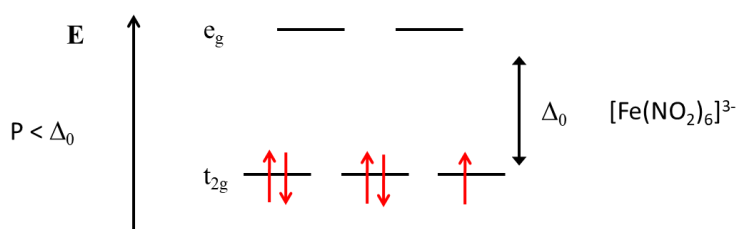


**Complexe Haut Spin**

$P > \Delta_O$  : Le complexe est **haut spin, champ faible**

Pour les complexes hauts spins : on met un électron dans chaque orbitale  $t_{2g}$  (avec même spins), puis on met un électron dans chaque orbitale  $e_g$  (avec le même spin que la  $t_{2g}$ ). Une fois que chaque orbitale est remplie, on apparie les électrons.

- $\Delta_O$  est élevé, il est plus facile d'apparier les électrons dans la  $t_{2g}$  que de mettre un électron dans la  $e_g$ . C'est le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

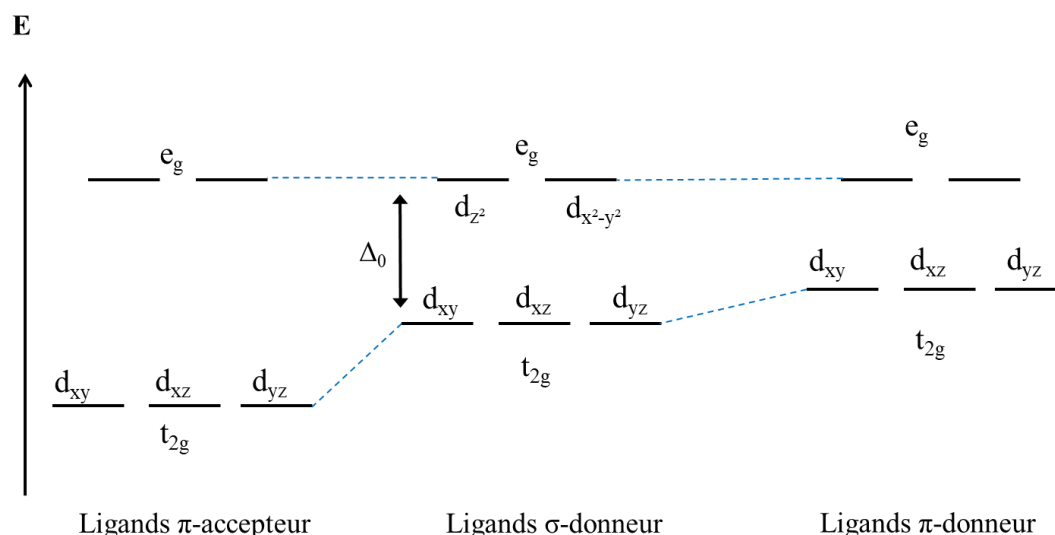


**Complexe Bas Spin**

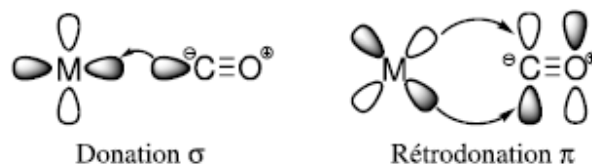
$P < \Delta_O$  : Le complexe est **bas spin, champ fort**.

### Points importants du chapitre

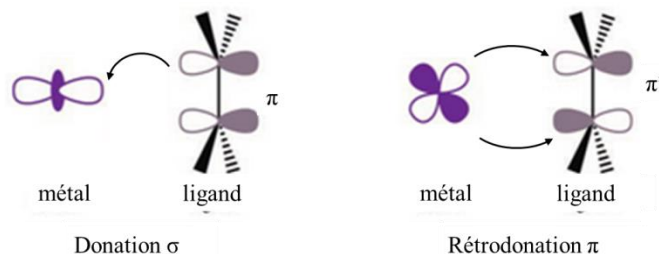
- Les orbitales ns, np et (n-1)d du métal interagissent
- Les ligands ont des orbitales qui sont de type  $\sigma$  ou  $\pi$  (savoir identifier le type et le définir).
- A partir de la forme des orbitales et en raisonnant par symétrie établir quelles sont les orbitales qui peuvent interagir.
- Savoir relier les orbitales de fragments aux orbitales du complexes sur un diagramme d'OM
- Expliquer la levée de dégénérescence des orbitales d (résumé sur la figure ci-dessous)



- A partir du diagramme d'OM du ligand, dire si le ligand sera purement  $\sigma$ -donneur ou présentera un effet  $\pi$  (il s'agit donc d'identifier si il y a des orbitales  $\pi$  sur le diagramme d'OM du ligand).
- Expliquer et schématiser (avec des orbitales) la donation  $\sigma$  et la rétrodonation  $\pi$  dans le cas du carbonyle :



- Expliquer et schématiser (avec des orbitales) la donation  $\sigma$  et la rétrodonation  $\pi$  dans le cas d'un alcène :



### Bibliographie et compléments

**Grecias** Compétences Prépa 2<sup>ème</sup> année Chimie PC/PC\*.

**Ribeyre** Chimie PC/PC\* tout-en-un, chapitre 12.

Orbimol est une base de donnée recensant la représentation des orbitales moléculaires de diverses molécules, accessible à l'adresse suivante :

<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>