

# Liaison de coordination

---

Biblio : Cours M.Vérot, livre prépa, Housecroft, L'indispensable en liaison chimique, Shriver, Atkins, Chimie3, Huheey, Jean&Volatron

**COMPLEXE DE COORDINATION** : association d'un atome central généralement métallique autour duquel sont liées d'autres groupes appelés ligands

## *Théorie du champ cristallin*

Bethe et van Vleck ~1930

Voir livre prépa, l'indispensable, Chimie3p1270, Shriver p227

Hypothèses

- Ligands sont assimilés à des charges ponctuelles négatives
- Modèle purement électrostatique
- On ne considère que les orbitales d du métal et on regarde l'effet de l'environnement des ligands sur les énergies de chacune. Housecroft p640

Conséquence :

- La liaison métal-ligand est purement ionique, pas de partage d'électron entre M et L
- Structure électronique du complexe dépend de sa géométrie. Les spécificités des ligands ne sont pas prises en compte
- Théorie adaptée pour expliquer les phénomènes physico-chimiques dus au métal mais pas ceux dus au ligand.

Diagramme Oh Champ sphérique : perturbation uniforme autour du métal. Répulsion entre les électrons et le champ sphérique déstabilise les orbitales d. Symétrie sphérique : orbitales restent dégénérées. Si les charges sont localisées sur les sommets d'un octaèdre autour du métal → groupe Oh → levée de dégénérescence. Schéma  $\Delta_o$  : énergie du champ cristallin Casatol p139

ODG, facteur l'influencant Shriver p228, Housecroft p642,

nature du ligand, DO du métal, nature de l'ion métallique, géométrie.

Énergie d'appariement- ESCC =  $E_{Oh}$  - Esphérique

Complexe haut et bas spin Chimie3p1275, Housecroft p642, ODG : Huheey p402

$\Delta_o$  à comparer à l'énergie d'appariement.

Facteur influençant P : diminue sur une colonne les orbitales d sont plus diffuses et la répulsion électrostatique entre les électrons diminue.

Diagramme Td  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ , le champ est pratiquement tout le temps faible.

Autres géométries Housecroft p645

Effet Jahn-Teller Cours M.Vérot, Chimie3p1278, Shriver p235

Applications Spectro ; Huheey p399, Housecroft p642

Magnétique : Housecroft p670, ex : Gruber p209

Limites du modèle : Permet de prédire les propriétés électroniques (remplissage), magnétiques. Mais pas toutes les propriétés optiques des complexes, surtout l'influence des ligands (Série spectrophotochimique, transfert ML ex :  $KMnO_4$ ) N'explique pas non plus stabilité du complexe  
Cours M.Vérot

## *Théorie du champ des ligands*

Griffith et Orgel 1957 Basé sur la théorie des orbitales moléculaires. Plus de liaison purement ionique. Ribeyre p513-524, Shriver p236, Jean Ligand  $\sigma$  donneur

Ligands interagissent avec un doublet non liant.

Construction du diagramme : Housecroft p650

Même éclatement qu'avec théorie du champ cristallin Ligand  $\pi$  donneurs

Si ligand possède orbitales occupées de symétrie  $t_{2g}$

Transfert d'électrons supplémentaire des orbitales du ligand vers celles du métal.

Déstabilise le complexe  $\rightarrow$  diminution de  $\Delta_o$  Housecroft p651 Ligand  $\pi$  accepteurs

Si ligand possède orbitales vacantes de symétrie  $t_{2g}$  Rétrodonation (PC)  $\rightarrow$  stabilise le complexe  $\rightarrow$  augmentation de  $\Delta_o$ . Housecroft p651

Série spectrochimique Cours M.Vérot

Propriétés des complexes :

- Propriétés optiques : transfert LM-ML Chimie3p1281
- Magnétique:Chimie3p1283 Catalytique : Chatt-Dewar Duncanson Ribeyre p525

Effet néphélauxétique Déplacement du nuage électronique. Paramètre de Racah Paramètre néphélauxétique  $\beta=B/B_o$ , B paramètre de Racah et  $B_o$  celui de l'ion métallique libre. Série néphélauxétique

Diagramme de Tanabé-Sugano