

Théorie du champ cristallin et théorie du champ des ligands, deux théories permettant d'interpréter certaines propriétés macroscopiques des complexes de métaux de transition.

La théorie du champ cristallin (qui n'est plus dans les programmes de CPGE actuels)

→ **Comment est modélisé le complexe ?**

L'interaction métal/ ligands est considérée purement électrostatique (donc liaison ionique) :

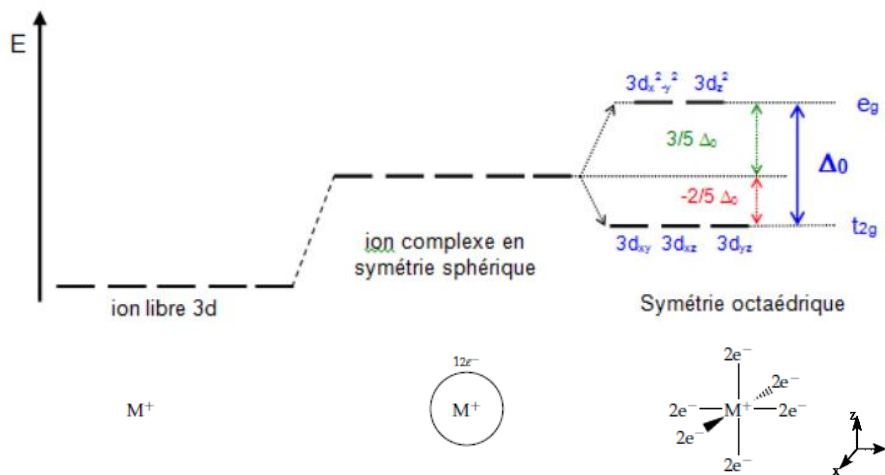
- Les ligands sont modélisés comme des charges ponctuelles négatives qui perturbent la structure électronique externe de l'ion métallique central et donc le positionnement énergétique de ses orbitales *d* externes.
- La structure électronique des orbitales *d* du complexe va donc dépendre de la disposition de ces charges ponctuelles et donc de sa géométrie.

→ **Qu'en est-il dans le cas d'un complexe octaédrique ?**

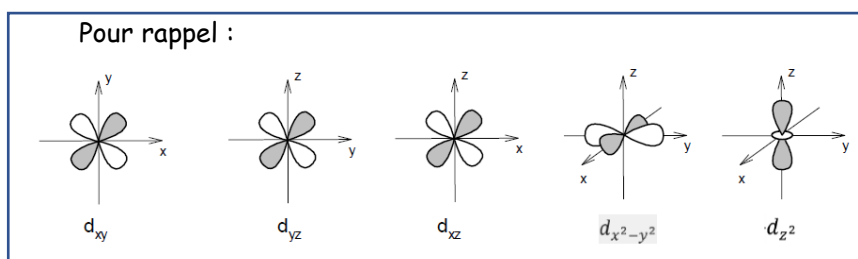
○ Si la charge négative des ligands était répartie uniformément sur une sphère centrée sur l'ion métallique, les orbitales *d* du complexe seraient alors énergétiquement déstabilisées par répulsion électronique. Ces cinq orbitales adopteraient donc un niveau d'énergie supérieur à celui qu'elles avaient dans l'ion libre.

○ Si l'on corrige ensuite l'arrangement spatial des ligands en une géométrie non plus sphérique mais octaédrique, alors il y a levée de dégénérescence des orbitales *d* :

- d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} pointent désormais entre les ligands, qui, eux, sont orientés suivant les trois axes Ox , Oy et Oz .
- d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ pointent, elles, en direction des ligands.
→ conséquence : d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} voient diminuer la répulsion électronique engendrée par les ligands par rapport à d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (voir schéma ci-dessous). Les premières sont stabilisées par rapport aux dernières (il y a levée de dégénérescence).



Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin (« o » comme « o »ctaédrique)

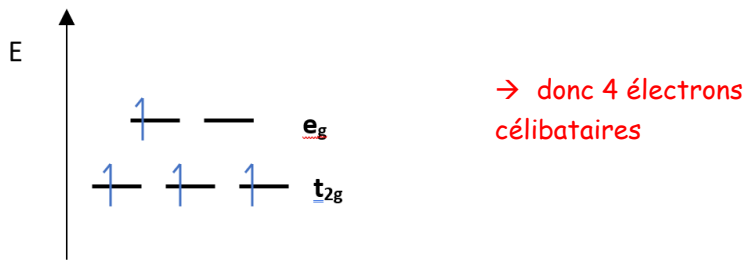


→ **Quel lien avec le magnétisme des complexes octaédriques ?**

(rappel : le paramagnétisme est d'autant plus fort qu'il y a d'électrons célibataires)

En considérant un complexe possédant par exemple 4 électrons de valence dans le bloc d, deux situations peuvent se présenter suivant la valeur de Δ_o . Si P est l'énergie d'appariement électronique (énergie liée à la répulsion engendrée par le fait de placer deux électrons dans une même orbitale) :

- si $\Delta_o \ll P$, il sera plus favorable énergétiquement de peupler avec un électron une orbitale e_g plutôt que d'apparier cet électron avec un des électrons d'une orbitale inférieure t_{2g} : on parle de configuration champ faible (ou haut spin) :



- si $\Delta_o \gg P$, il sera plus favorable énergétiquement d'apparier un électron avec un autre d'une orbitale t_{2g} plutôt que le placer sur une orbitale supérieure e_g : on parle de configuration champ fort (ou bas spin) :



→ **Facteurs influençant Δ_o d'un complexe octaédrique**

- nature du ligand. Ils sont classés en séries spectrochimiques empiriquement par valeur de Δ_o croissantes. (exemple : $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N^{3-}$)
- nature de l'ion central. Δ_o diminue quand on monte dans une colonne et diminue sur une ligne. Les métaux 4d et 5d sont donc en général bas spin.
- Degré d'oxydation du métal. Plus le métal est chargé positivement, plus les ligands seront proches et plus Δ_o sera grand (car les orbitales e_g seront encore plus déstabilisées).

→ **Quelles sont les limites du modèle du champ cristallin ?**

- Le schéma énergétique de la page précédente laisse penser que le complexe est moins stable que l'ion libre ce qui est faux : le modèle ne prend pas en compte les ligands eux-mêmes (contrairement au modèle du champ des ligands).
- ne permet pas d'expliquer la série spectrochimique qui est liée à la nature des ligands.
- ne permet de décrire que les propriétés dues au métal comme le magnétisme ou la couleur (avec certaines limites).

→ remarque : la couleur provient de l'absorption d'un photon d'énergie $E = \Delta_o$ permettant l'excitation d'un électron de t_{2g} vers e_g (transition « d-d »). MAIS cela n'explique pas la couleur violette de MnO_4^- (car $Mn(+VII)$ n'a aucun électron dans ses orbitales d)

La théorie du champ des ligands (qui est dans les programmes de CPGE actuels en remplacement de la théorie précédente)

→ **Comment est modélisé le complexe ?**

On considère le complexe dans le cadre de la théorie des orbitales atomiques (CLOA) donc comme siège d'interactions orbitales entre ligands et ion central : les liaisons les liant étant cette fois covalentes et non plus ioniques comme dans la théorie précédente.

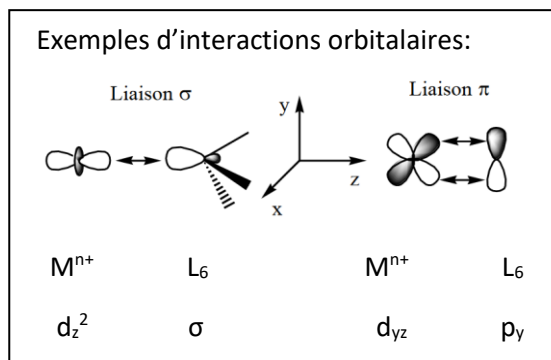
Seules les orbitales de même symétrie (critère de recouvrement non nul) et d'énergies proches (critère énergétique) interagiront entre elles :

- on ne prend en compte que les orbitales de valence nd , $(n+1)s$ et $(n+1)p$ de l'ion métallique,
- pour les ligands : il suffit de considérer les orbitales frontières (ou proches d'elles) du fragment « L_6 » correspondant à l'ensemble de ces ligands (HO-1, HO, BV, BV+1)

→ **Application au cas d'un complexe octaédrique** (c'est la limite des programmes de CPGE actuels)

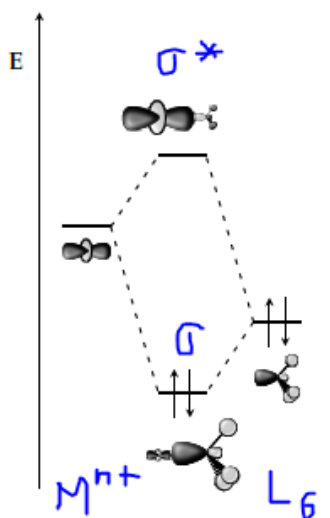
En fonction du positionnement énergétique et de la nature des orbitales du fragment « ligands » L_6 à considérer, on distingue 3 familles de ligands :

- les σ -donneurs d'électrons
- les σ -donneurs, π -donneurs d'électrons
- les σ -donneurs, π -accepteurs d'électrons



A - Ligands σ -donneurs (exemple : NH_3)

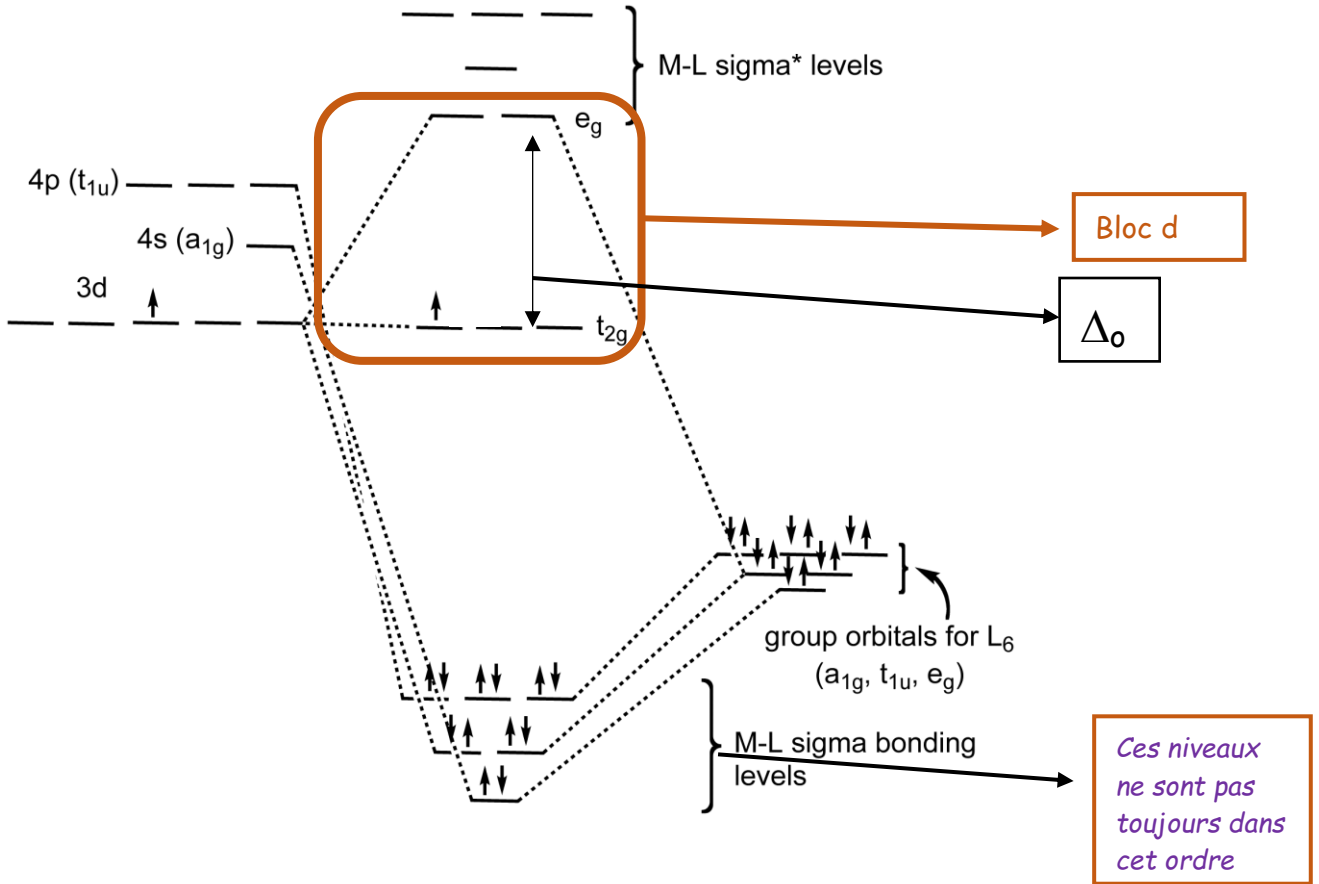
Une orbitale σ du ligand se recouvre axialement (en général, la HO qui correspond souvent à un doublet non liant) avec une orbitale d du métal de symétrie appropriée :



- Le ligand est dit « σ -donneur » car on voit que c'est lui qui apporte les deux électrons qui vont constituer l'OM liante σ
- On voit cependant sur le diagramme que l'OM liante formée se développe sur le ligand essentiellement (coef de CLOA plus grand) et que l'OM antiliante, elle se développe plutôt sur le métal.

→ Quel diagramme d'OM pour le cas de ligands σ -donneurs ?

On retrouve un résultat identique avec la théorie du champ cristallin concernant le bloc d du complexe, en effet, compte-tenu du critère géométrique de recouvrement, seules les d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ pourront se recouvrir axialement avec des orbitales de fragment σ des ligands pour donner les OM e_g et il y a la levée de dégénérescence suivante au sein du bloc d :



Bilan : dans ce cas de ligands purement σ -donneurs, les orbitales t_{2g} restent purement métalliques et non liantes. Les orbitales e_g sont antiliantes (mais disponibles pour donner des recouvrements latéraux π avec des orbitales de fragments éventuelles de ligands)

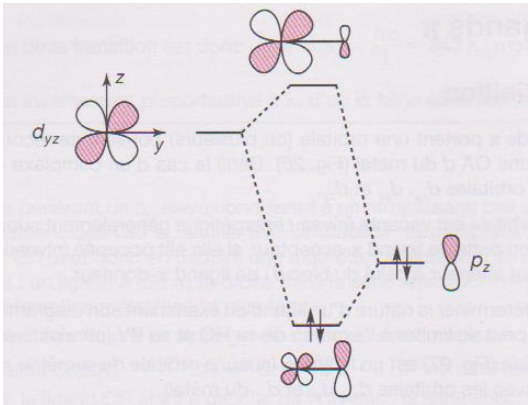
→ Quelle est l'influence de la nucléophilie du ligand sur le bloc d du complexe ?

Plus le ligand est nucléophile, plus il est σ -donneur, et donc plus sa HO est haute en énergie. Cette HO est donc d'autant plus proche énergétiquement de la BV de l'ion métallique et leur interaction est d'autant plus forte ce qui entraîne une augmentation de l'écart énergétique entre OM e_g et t_{2g} du bloc d du complexe (Δ_o augmente). On dit que plus le ligand est σ -donneur, plus le champ sera fort.

B - Ligands σ -donneurs et π -donneurs d'électrons

Dans ces cas, le recouvrement latéral type π avec la HO-1 du ligand est possible et non négligeable. Si la HO-1 est occupée par un doublet d'électrons, ces ligands seront dits **π -donneurs**.

Les orbitales à considérer sont soit des doublets libres d'un atome électronégatif (modélisés ci-dessous par une orbitale p doublement occupée) soit une liaison multiple (OM π liante). Par exemple, c'est le cas des ions halogénures.

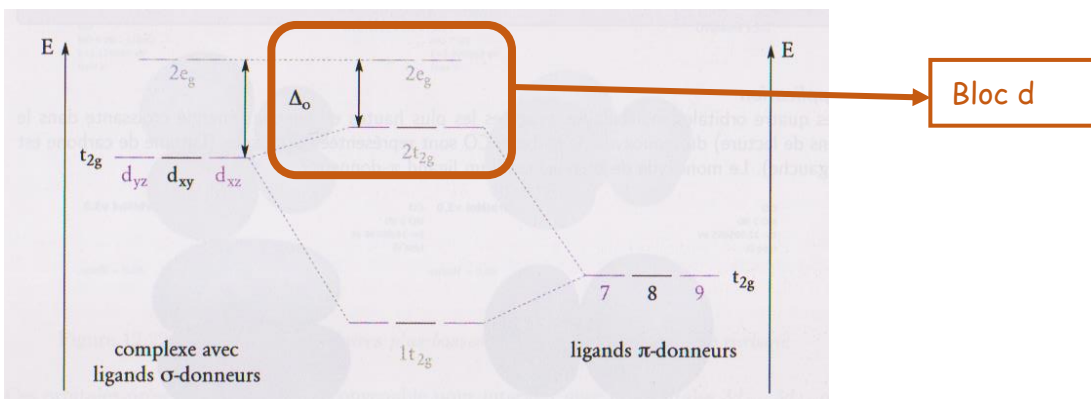
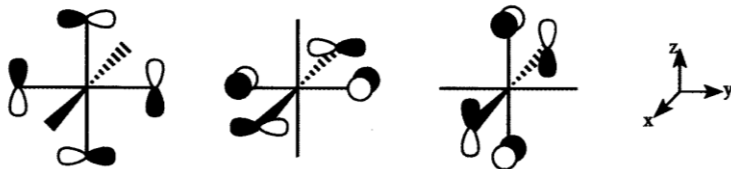


- Ces ligands étant plus électronégatifs que le métal, leurs orbitales sont en dessous de celle du métal dans le diagramme.
- Seules les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (qui constituaient les orbitales non liantes t_{2g} du complexe précédent) peuvent se recouvrir désormais latéralement avec celle du ligand pour des raisons de symétrie

Quelle influence sur le bloc d des OM du complexe ?

La construction du nouveau diagramme se fait en appliquant à nouveau la méthode des fragments :

- Le premier fragment est constitué des orbitales du complexe en ne prenant en compte que les recouvrements type σ (donc intégralement le diagramme précédent relatif aux complexes à ligands seulement σ -donneurs).
- Le second fragment est constitué de l'ensemble des orbitales de L_6 donnant des interactions latérales :



Bilan :

- Les orbitales moléculaires $2 t_{2g}$ qui en résultent deviennent alors antiliantes alors qu'elles étaient non liantes auparavant : leur niveau d'énergie est réhaussé, ce qui diminue la valeur de Δ_o . **Δ_o est donc plus faible avec des ligands σ -donneurs et π -donneurs qu'avec des ligands seulement σ -donneurs.**

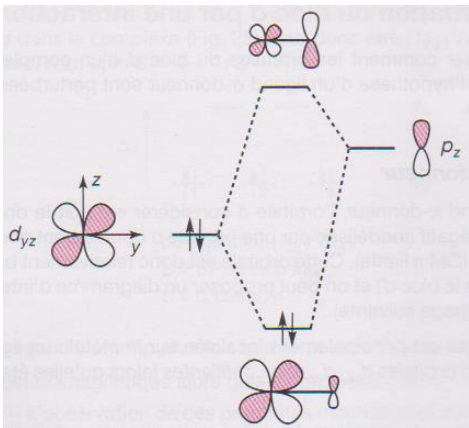
→ Quelle est l'influence de la force du caractère π -donneur sur le bloc d du complexe ?

Plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales p sont basses en énergie et moins l'interaction avec les orbitales d du complexe est forte et donc moins le niveau d'énergie des orbitales $2t_{2g}$ est élevé et proche de celles du niveau $2e_g$: Δ_o est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif.

→ On retrouve ainsi l'ordre des halogénures dans leur série spectrochimique : $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$.

C - Ligands σ -donneurs et π -accepteurs d'électrons

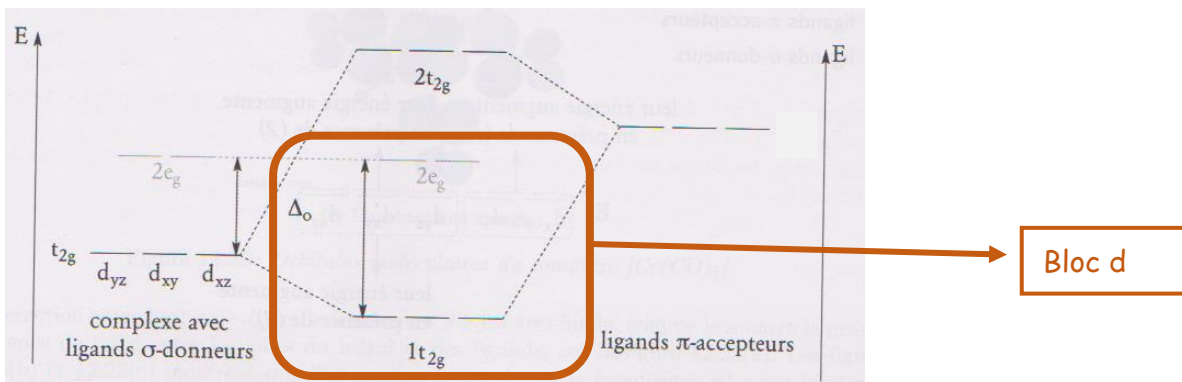
Dans ces cas, les orbitales de ligand ayant un fort recouvrement latéral sont des orbitales vacantes des ligands : lacune électronique d'un atome électropositif ou OM antiliante π^* d'une liaison multiple. Exemple : CN^- ou CO .



- L'orbitale qui est π -accepteur (ici p_z) est donc relativement haute en énergie (au-dessus du bloc d du complexe).
- les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (qui constituaient les orbitales non liantes t_{2g} du complexe précédent) sont cette fois rendues liantes...
- L'OM liante est principalement localisée cette fois sur le métal mais il y a tout de même transfert partiel du doublet du métal vers les ligands d'où le caractère dit π -accepteur de ces ligands.

Quelle influence sur le bloc d des OM du complexe ?

La construction du nouveau diagramme se fait comme précédemment :



Bilan :

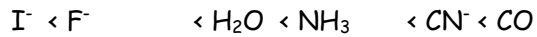
- Les orbitales moléculaires t_{2g} non liantes devenant liantes ($1t_{2g}$), leur niveau d'énergie est abaissé, ce qui augmente la valeur de Δ_o . Δ_o est donc plus grand avec des ligands σ -donneurs et π -accepteurs qu'avec des ligands seulement σ -donneurs.
- On remarque que le ligand donne des électrons au métal via son orbitale σ (donation), mais il récupère également de la densité électronique via ses orbitales π (rétrodonation).

→ Quelle est l'influence de la force du caractère π -accepteur sur le bloc d du complexe ?

Plus les ligands sont fortement π -accepteurs, plus leur BV est basse en énergie et donc plus leur interaction avec les orbitales du complexe avec ligands σ -donneurs est forte ce qui entraîne une augmentation de Δ_o .

→ Quelques éléments d'interprétation permis par le champ des ligands

- la stabilité d'un complexe grâce à la stabilisation apportée par les interactions avec les orbitales des ligands.
- l'ordre des séries spectrochimiques :



σ -donneurs et π -donneurs

σ -donneurs

σ -donneurs et π -accepteurs

- la couleur du permanganate de potassium : elle est due à des transitions électroniques métal ligand ou ligand-métal (on parle de complexe de transfert de charge). La particularité de ce type de complexe est d'avoir un coefficient d'extinction molaire ϵ (ou d'absorption) très élevé par rapport aux complexes dont la coloration est due à des transitions d-d classiques.