

CHAPITRE II ASPECT THEORIQUE

INTRODUCTION

La plupart des complexes du nickel(II) octaédriques sont verts ou bleus pâles; la plupart des complexes du nickel(II) tétraédriques sont bleus ou verts intenses alors que les composés carrés plans sont souvent rouges ou oranges. Il est clair que l'environnement stéréochimique d'un ion métallique est un facteur important dans la détermination de son spectre. Un travail considérable a été accompli pour tenter de formuler des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination et de prédire leurs propriétés. Le premier succès, dans cette perspective, a été la *théorie de la liaison de valence* établie par Pauling et d'autres auteurs dans les années 30. Dans les années 50 et 60, la *théorie du champ cristallin* (TCC) et ses modifications, que l'on connaît sous le nom de *théorie du champ des ligands* (TCL) ou *théorie du champ des coordinats* est devenue prédominante et a puisé son formalisme d'une autre théorie qui est la *théorie des orbitales moléculaires*.

Bien que les théories de la liaison de valence et du champ cristallin aient été largement dépassées comme modèles de travail, elles continuent à apporter leur contribution aux études actuelles sur les composés de coordination. Il faut donc savoir évaluer les modèles anciens pour bien comprendre les modèles modernes.

I - THEORIE DE LA LIAISON DE VALENCE (PAULING)

Du point de vue de la liaison de valence, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des **bases de Lewis** (les ligands qui apportent des doublets électroniques) et un **acide de Lewis** (le métal ou l'ion métallique qui possèdent des orbitales vides) avec la formation entre eux d'**une liaison covalente** de coordination (ou liaison dative).

On cherche alors comment peuvent être hybridées les orbitales d avec d'autres orbitales (s et/ou p) du même atome (ion métallique) pour donner de nouvelles orbitales dirigées suivant la symétrie du complexe.

L'hybridation est **sp³** ou **sd³** pour une géométrie **tétraédrique**

d²sp³ pour une géométrie **octaédrique**

dsp² pour une géométrie **carrée plane**.

La figure 2.1 donne, à titre d'exemple, les diagrammes valentiels pour des complexes de Ti(III), V(III) et Cr(III) octaédriques qui possèdent respectivement 1, 2 et 3 électrons d. D'après la règle de Hund, les électrons d, non engagés dans une liaison, occupent des orbitales distinctes avec

des spins parallèles. C'est la raison pour laquelle ces complexes sont paramagnétiques avec un moment magnétique correspondant au nombre d'électrons non partagés. Toutefois, cette théorie a l'inconvénient majeure de ne pas pouvoir expliquer les propriétés magnétiques dans les complexes par exemple dans des complexes haut spin et bas spin d'un même ion métallique.

La théorie de la liaison de valence suppose que la liaison M-L est essentiellement covalente. Elle ne prévoit aucune transition électronique et par conséquent ne permet pas d'expliquer les spectres d'absorption observés pour les complexes des métaux de transition.

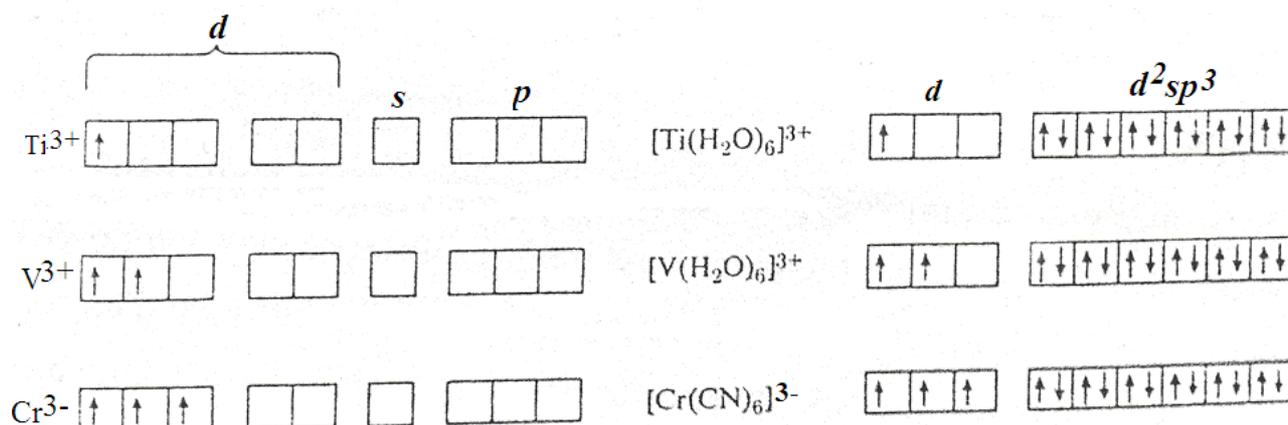


Figure 2.1 - Diagrammes valentiels des complexes octaédriques d^1 , d^2 et d^3 .

A gauche, configurations électroniques des ions métalliques libres;

à droite, configurations comprenant les douze électrons des coordinats

II - THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Proposée par Bethe en 1929, ce modèle est fondé sur une **interaction purement électrostatique** entre le métal (M) central et les ligands (L), c'est-à-dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublet libre = charge négative). Ainsi, en considérant les ligands comme de simples charges ponctuelles négatives, il a été montré que le **champ électrique** appelé **champ cristallin**, détruit la symétrie sphérique de l'ion gazeux. Cette **levée de dégénérescence des orbitales d** dépend de la géométrie de l'ion dans le complexe comme on peut le voir sur les figures 2.2 et 2.3. Par exemple, comme on peut le voir sur la figure 2.4, dans le cas d'une symétrie octaédrique, les orbitales situées le long des axes du référentiel cartésien (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre les axes (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Il en résulte un dédoublement en deux groupes notés e_g et t_{2g} . La grandeur du dédoublement est notée Δ_0 ou $10Dq$.

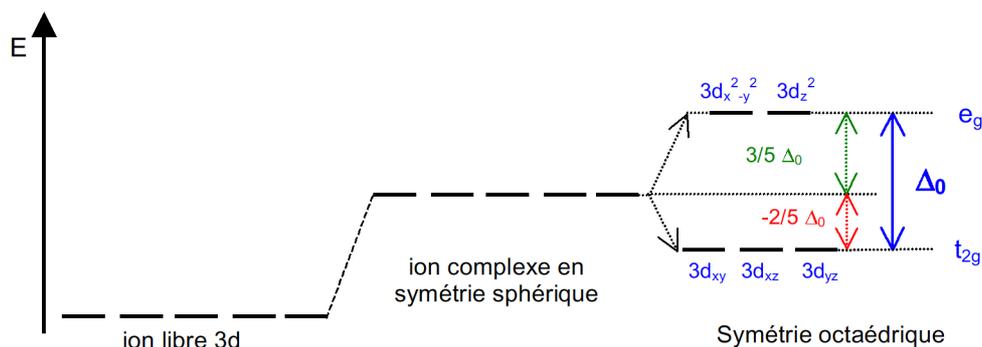


Figure 2.2- Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

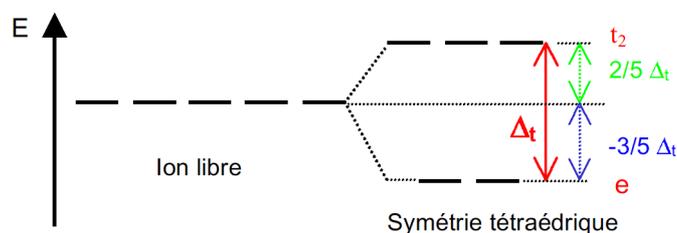


Figure 2.3- Dédoulement des orbitales d dans un champ tétraédrique

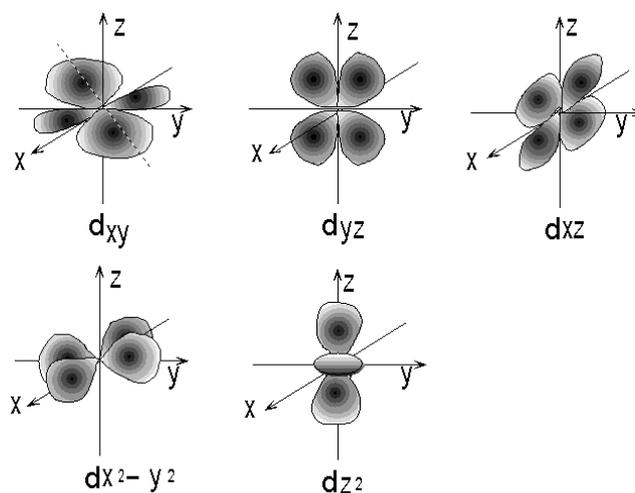


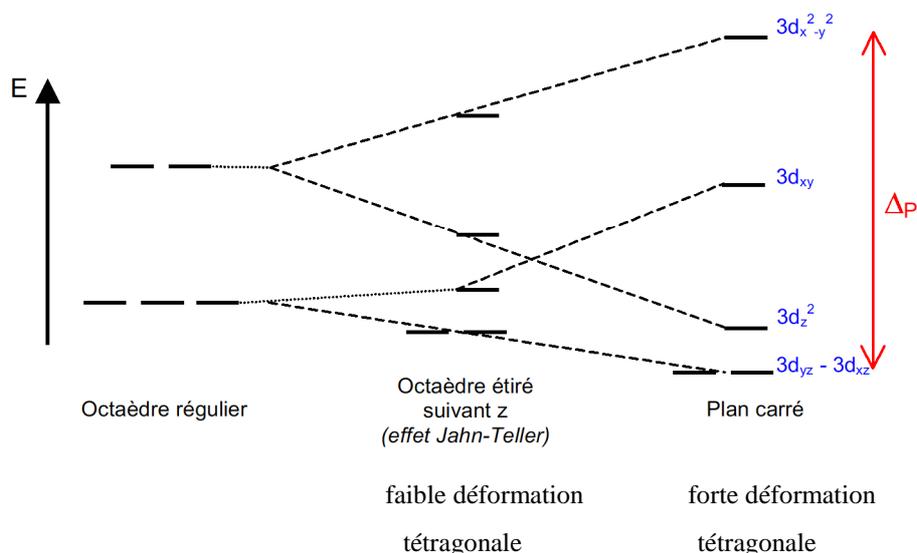
Figure 2.4- Disposition spatiale des cinq orbitales d

Le dédoublement dû au champ cristallin dans un complexe tétraédrique est plus faible que celui trouvé pour le champ octaédrique parce qu'il n'y a que 2/3 des ligands et que leur effet sur les

orbitales d est moins direct. **On prévoit que pour le même ion métallique, les mêmes ligands et les mêmes distances M-L, $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ (2.1) .**

Le cas de la déformation tétragonale correspond au cas d'un complexe dans lequel on rapproche ou on éloigne de l'ion métallique central deux ligands trans.

Exemple : composé trans-MA₂B₄ de symétrie D_{4h}. Le cas limite est la géométrie carrée plane.



D'après la TCC, le dédoublement des orbitales d provient simplement de l'effet de charges ponctuelles (ions ou dipôles). *Mais on trouve par exemple que NH₃ provoque un dédoublement plus important que H₂O alors que le moment dipolaire de NH₃ est plus faible que celui de H₂O ($\mu_{\text{NH}_3} = 4,90 \cdot 10^{-30}$ C.m; $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6,17 \cdot 10^{-30}$ C.m).*

Les **faiblesses** apparentes de la théorie mettent en question l'hypothèse de la **nature purement électrostatique des interactions entre L et M** (liaison ionique) et conduisent à développer des descriptions de la liaison qui font intervenir la **covalence**. Malgré ses imperfections, la TCC permet de rendre compte de certaines propriétés magnétiques et spectrales. Par ailleurs, elle a fourni une base pour comprendre et prévoir un grand nombre de propriétés structurales et thermodynamiques.

III - THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES

Afin d'étudier la nature des liaisons dans les complexes, un modèle d'approche utilisé est la théorie des orbitales moléculaires (TOM) établie par Mulliken. Cette théorie tient compte des électrons de valence du métal et des ligands et décrit de manière plus précise la liaison dans les complexes des métaux de transition. Elle est basée sur la **construction des orbitales moléculaires d'un complexe** en utilisant la même approche générale que pour des molécules et des ions plus

simples (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Dans le cas des complexes, on construit d'abord les OM des ligands appelées OM de groupe. La construction des diagrammes des OM ne fait pas partie des objectifs de ce cours.

La TOM est la seule capable de prévoir théoriquement les spectres électroniques des composés de coordination de façon qualitative et quantitative. Toutefois, si le traitement est assez simple pour la symétrie octaédrique, il se complique rapidement pour d'autres stéréochimies. C'est ainsi que ce modèle a été remplacé par un traitement semi-empirique basé sur une théorie simple, rapide et permettant une bonne approche des données expérimentales. Il s'agit de la théorie du champ des ligands.

IV - THEORIE DU CHAMP DES LIGANDS

La TCC ne tient pas compte de la nature covalente des liaisons M-L. Une théorie modifiée, appelée *TCC ajustée* ou *théorie du champ des ligands (TCL)* ou *théorie du champ des coordinats* a donc été développée par Van Vleck et rediscutée au début des années 50 par plusieurs chimistes théoriciens.

D'une manière générale, la covalence entraîne une diminution de la répulsion interélectronique des électrons d qui ont dans le complexe plus d'espace pour se mouvoir. Afin de tenir compte de cette répulsion interélectronique, il a fallu introduire dans les expressions des énergies des états des paramètres notés **A, B et C**, appelés *paramètres de Racah* qui caractérisent les répulsions interélectroniques. La réduction de la charge positive sur l'ion métallique par le biais de l'effet inductif négatif des ligands induit une stabilisation énergétique avec une diminution des valeurs de ces paramètres par rapport à celles de l'ion gazeux. L'ajustement des paramètres B et C et de la *constante de couplage spin-orbite* notée λ a permis d'inclure de façon implicite les effets de covalence dans le calcul des énergies des états.

Une méthode semi-empirique utilisant les expressions des énergies des états de l'ion métallique dans le complexe et les valeurs des énergies des transitions d-d expérimentales permet d'atteindre les paramètres D_q , B et C et parfois la constante λ . Les cas des complexes **non cubiques** peuvent être traités par introduction de paramètres additionnels tels que D_s et D_t .

Dans la TCL, le paramètre du champ cristallin D_q reflète en plus de **l'interaction électrostatique entre l'ion métallique et les ligands, la capacité de covalence σ et π du ligand**. Aussi, nous l'appellerons désormais *paramètre du champ des ligands*. Le degré de covalence peut être estimé à l'aide des quantités $\beta = B/B_0$ (2.2) ou λ/λ_0 (2.3), où B_0 et λ_0 sont les paramètres de l'ion libre et la valeur de B dans les complexes caractérise la covalence des liaisons métal-ligand. La valeur de β (<1) diminue quand le caractère covalent (la délocalisation des électrons) augmente.

Dq et B sont une fonction de M (charge et taille), de L et de la stéréochimie. M et L ont été classés selon Dq et B respectivement en **séries spectrochimique et néphélauxétique** (du grecque, signifie : expansion du nuage).

Série spectrochimique

Cette série classe les coordinats par ordre de force croissante. Elle est donc donnée en fonction des valeurs de **Dq croissantes**.

* Selon L (pour un métal et une stéréochimie donnés), cette série est sujette à de très faibles variations d'un métal à un autre :

$I^- < Br^- < CrO_4^{2-} \approx Cl^- < S^{2-} < N^{3-} < F^- < urée \approx OH^- \approx IO_3^{2-} < oxalate^{2-} \approx malonate^{2-} \approx O^{2-} < H_2O < SCN^- < pyridine \approx NH_3 < SO_3^{2-} < NO_2^- \approx dipyridyl \approx o\text{-phenanthroline} < CH_3^- \approx C_6H_5^- < CN^-$

Les ligands donneurs π sont classés au bas de l'échelle. Les ligands accepteurs π sont classés en haut de l'échelle. Au milieu, on trouve les ligands à tendance π faible ou nulle. Cet ordre est bien expliqué par la TOM.

* Selon M , pour un ligand et une stéréochimie donnés, la force du champ cristallin dépend du cation :

- elle augmente avec la charge du cation
- pour un degré d'oxydation donné, elle augmente avec la période ($5d > 4d > 3d$)

On peut donc construire également une série spectrochimique des cations :

$Mn(II) < Co(II) \approx Ni(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) \approx V(III) < Co(III) < Mn(IV) < Mo(III) < Rh(III) < Ir(III) < Pt(IV)$

En d'autres termes, **Dq augmente avec l'augmentation du nombre d'oxydation** et aussi **augmente d'environ 25-50 % par série de transition**.

Série néphélauxétique

Elle est donnée en fonction de β (degré de covalence).

* Selon L , β diminue comme suit :

ion libre $> F^- > H_2O > CO(NH_2)_2 > NH_3 > NH_2CH_2CH_2NH_2 \approx CO_3^{2-} > NCS^- > Cl^- \approx CN^- > Br^- > S^{2-} \approx (C_2H_5O)_2PS_2^{2-} \approx I^- > (C_2H_5O)_2PSe_2^{2-}$

Elle peut être exprimée en termes des atomes donneurs : $F > O > N > Cl > Br > S \approx I > Se$ qui est aussi l'ordre de la **polarisabilité croissante** de l'atome.

Les **ligands ioniques** tels que l'ion fluorure forment des complexes dans lesquels la valeur de **β est proche de 1**, alors que les **ligands covalents** tels que les donneurs de soufre donnent des

valeurs de β qui peuvent être aussi **faibles** que 0,29. Les valeurs de B de l'ion libre sont données dans le tableau 2.1.

* Selon M,

les valeurs de B pour certains ions métalliques de transition de 1^{ère} et 2^{ème} séries sont données dans le tableau 2.2 et sont tracées en fonction de l'état d'oxydation et de la configuration électronique (figure 2.5). **B augmente avec l'augmentation du nombre d'oxydation ou du nombre d'électrons dans la sous-couche d.**

En d'autre termes, plus l'ion métallique est polarisant, plus la liaison M-L est covalente. L'ordre observé expérimentalement est le suivant :

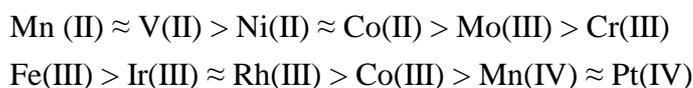


Tableau 2.1 : Valeurs des paramètres B et C de l'ion libre, selon la configuration électronique des ions gazeux

	Ion	B	C		Ion	B	C
3d ²	Ti ²⁺	718	2629	4d ³	Mo ³⁺	610	
	V ³⁺	861	4165	4d ⁶	Rh ³⁺	720	
	Cr ³⁺	1039	4238	4d ⁷	Rh ²⁺	620	4002
3d ³	Sc ⁺	480		4d ⁸	Pd ²⁺	683	2620
	V ²⁺	766	2855	5d ²	Os ⁶⁺	780	
	Cr ³⁺	918	3850	5d ³	Re ⁴⁺	650	
	Mn ⁴⁺	1064		Ir ⁶⁺	810		
3d ⁴	Cr ²⁺	830	3430	5d ⁴	Os ⁴⁺	700	
	Mn ³⁺	1140	3675	5d ⁶	Ir ³⁺	660	
3d ⁵	Mn ²⁺	960	3325		Pt ⁴⁺	720	
3d ⁶	Fe ²⁺	1058	3901	5d ⁸	Pt ²⁺	600	
	Co ³⁺	1100					
3d ⁷	Co ²⁺	971	4366				
3d ⁸	Ni ²⁺	1041	4831				

Tableau 2.2: Variation de B en cm^{-1} en fonction du nombre d'oxydation.

Charge	Ion métallique							
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	560	579	710	720	805	789	1025	-
+1	681	660	790	872	870	879	1038	1218
+2	718	766	830	960	1058	971	1041	1239
+3	-	861	918	1140	-	1100	-	-
+4	-	-	1039	-	-	-	-	-

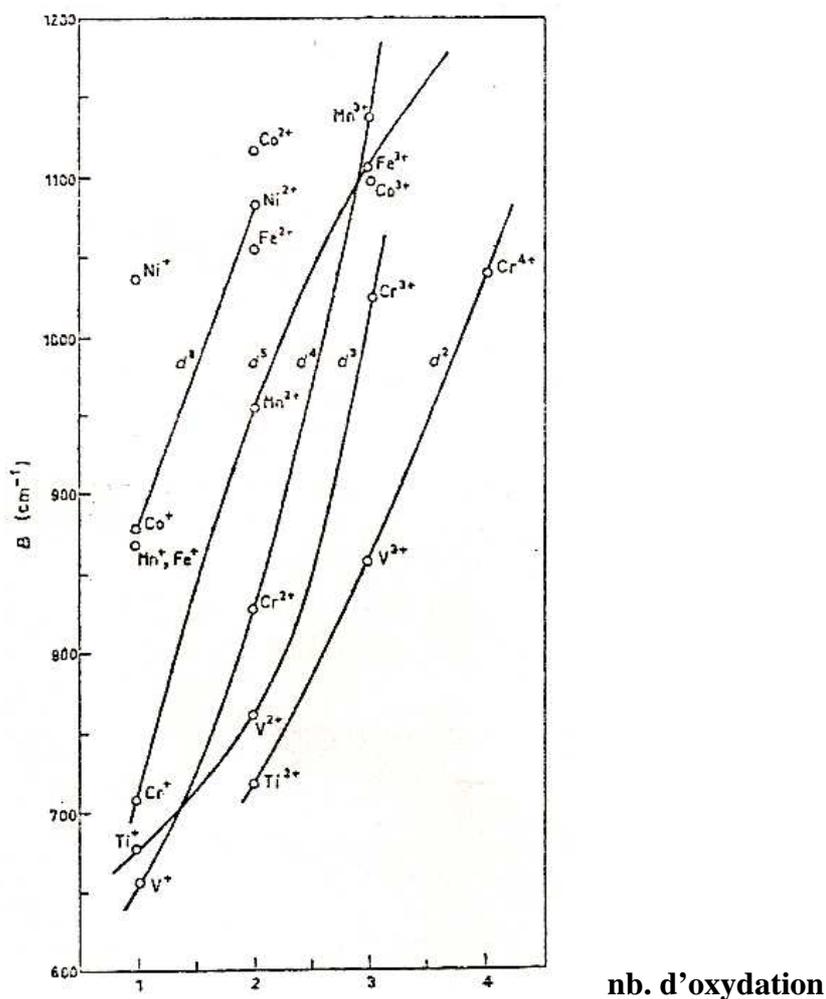


Figure 2.5 - B (cm^{-1}) de l'ion libre en fonction du nombre d'oxydation
Les lignes relient les ions isoélectronique

ANNEXE

I. L'ATOME OU L'ION LIBRE

Tout atome ou ion libre est caractérisé par sa configuration électronique dans l'état fondamental. Par exemple : $\text{Ni}^{2+} : 3d^8 4s^0$.

Dès qu'une configuration contient plus d'un électron sur sa couche externe, l'interprétation des spectres des transitions électroniques (ou spectres électroniques) doit tenir compte des interactions (répulsions) interélectroniques (RIE). Les répulsions électroniques ont pour effet de lever la dégénérescence au sein d'une couche. A chaque configuration correspondent donc plusieurs niveaux d'énergie appelés *termes*. Le terme présentant l'énergie la plus basse est dénommé *terme fondamental*. La recherche du terme fondamental et des termes excités met en jeu des procédures que nous ne détaillerons pas ici.

Rappelons que le terme fondamental correspond à la valeur maximale du nombre quantique L et du nombre quantique de spin.

Ainsi le terme fondamental d'un ion d^3 correspond à $L = 3$ et $S = 3/2$. La multiplicité de spin s'écrit en haut à gauche du symbole indiquant la valeur de L. le terme est donc 4F .

On appelle dégénérescence orbitale d'un terme la grandeur : $2L+1$.

Les répulsions interélectroniques sont caractérisées par les paramètres de RACAH : A, B, C..., le plus important étant le paramètre B_0 dont les valeurs sont données dans le tableau 2.1.

II. L'ATOME OU L'ION ENGAGE DANS UN COMPLEXE

D'après la théorie du champ cristallin, modèle ionique, les coordinats (ligands) sont assimilés à des charges ponctuelles.

Si les répulsions interélectroniques (RIE) sont prédominantes devant la force du champ cristallin, symbolisée par le paramètre $\Delta = 10 Dq$, on se place dans l'approximation du champ faible ; le champ cristallin apparaît alors comme une perturbation de l'hamiltonien décrivant les RIE. Dans le cas contraire, approximation du champ fort, ce sont les RIE qui interviennent comme une perturbation de l'opérateur décrivant le champ cristallin (figure 1).

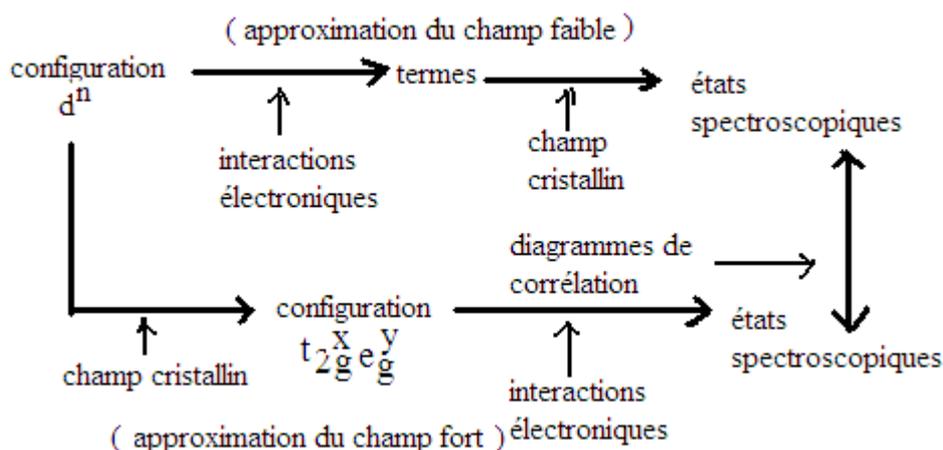


Figure 1 : Approximation du champ faible et du champ fort

Dans l'approximation du champ faible, les termes de l'ion libre sont généralement décomposés ou éclatés en états spectroscopiques dont la nature dépend du groupe ponctuel de symétrie auquel appartient le complexe. Un champ cristallin faible lève la dégénérescence orbitale $(2L+1)$ du terme mais ne modifie pas sa dégénérescence (multiplicité) de spin $(2S+1)$. En champ fort, les deux dégénérescences peuvent être levées. Les états spectroscopiques sont alors obtenus par la méthode du produit direct. La figure 2 représente un diagramme de corrélation entre les deux approximations dans le cas d'un ion d^2 en symétrie octaédrique.

L'énergie des états spectroscopiques issus de l'éclatement des termes (ou des configurations) dépend à la fois de $\Delta = 10 Dq$ et de B .

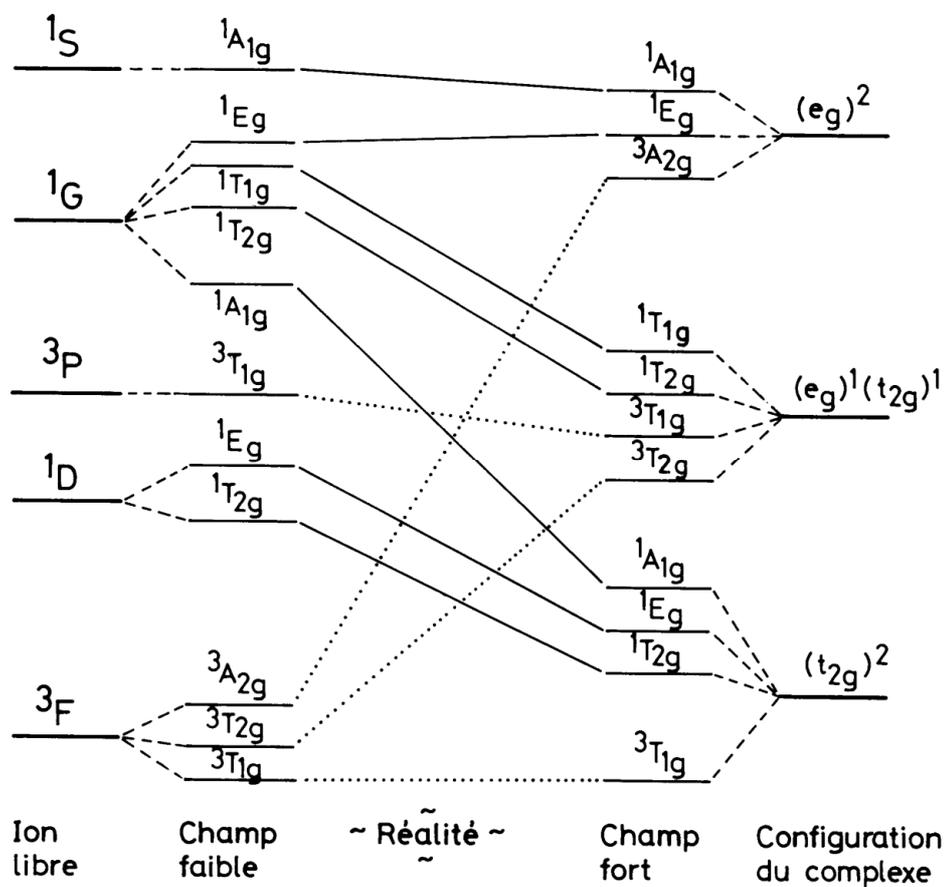


Figure 2 : Diagramme de corrélation champ faible- champ fort pour un ion d^2 en champ octaédrique