

Chimie quantique

Chapitre 4 : Etude des complexes

Savoir	Savoir faire
Représentation des orbitales s, p et d.	Utiliser les symétries pour justifier les interactions métal-ligands
Recouvrements σ et π	
Champ cristallin	Remplissage des OM du complexe
Applications : spin et couleurs des complexes	Déterminer le spin du complexe ainsi que les transitions énergétiques entre OM occupées et vides.

Introduction

Les complexes sont des édifices polyatomiques associant autour d'un élément central des ions ou molécules appelés ligands. Ils se rencontrent dans d'importantes molécules biologiques comme l'hémoglobine, en chimie analytique pour le dosage des cations métalliques ou encore dans l'industrie où leur emploi permet par exemple de séparer les nombreux produits de fission de l'uranium.

I) Modélisation orbitale d'un complexe

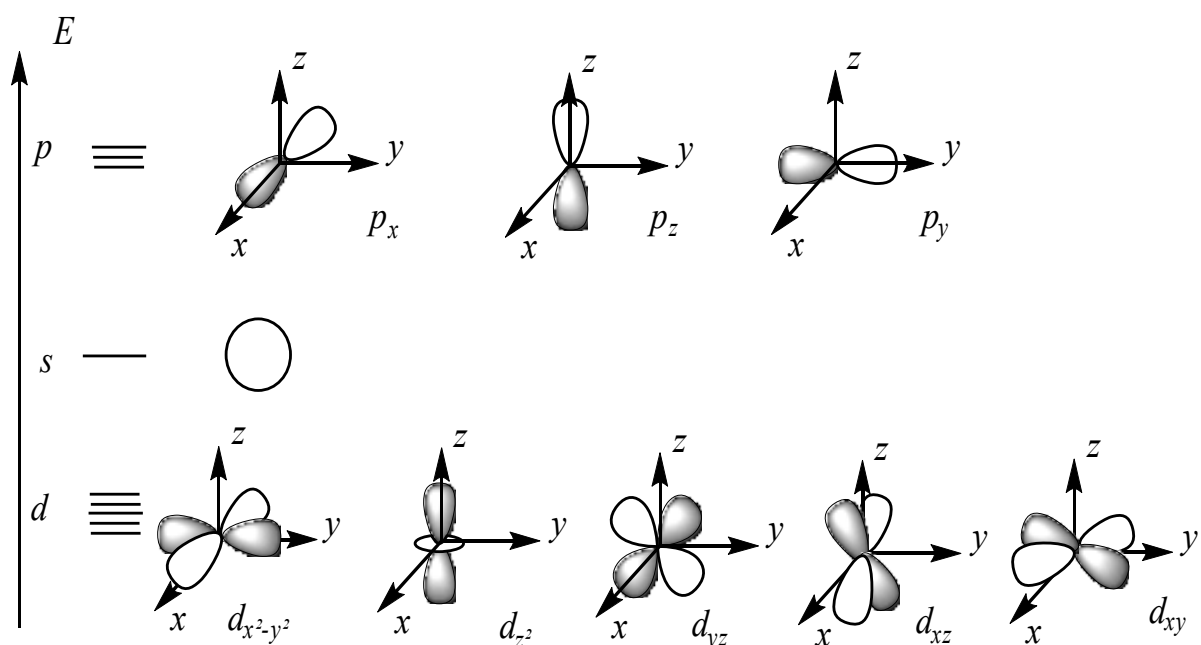
1) Centre métallique

Il s'agit la plupart du temps d'un cation métallique du bloc d. Sa configuration est donc :

Exemples d'orbitales :

1^e série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E_{3d}(eV)$	-7,92	-9,22	-10,11	-10,74	-11,14	-11,65	-12,12	-12,92	-13,46	-17,29
$E_{4s}(eV)$	-6,60	-7,11	-7,32	-7,45	-7,83	-7,90	-8,09	-8,22	-8,42	-9,39
2^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$E_{4d}(eV)$	-6,48	-8,30	-8,85	-9,14	-9,25	-9,31	-9,45	-9,58	-12,77	-17,85
$E_{5s}(eV)$	-6,70	-7,31	-7,22	-7,24	-7,21	-7,12	-7,28	-7,43	-7,57	-8,99
3^e série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$E_{5d}(eV)$	-5,28	-6,13	-7,58	-8,76	-9,70	-10,00	-10,21	-10,37	-11,85	-15,58
$E_{6s}(eV)$	-7,04	-7,52	-8,45	-8,51	-8,76	-8,81	-8,83	-8,75	-9,22	-10,43

Orbitales du centre métallique :



2) Ligands σ -donneurs

Les ligands σ -donneurs interagissent par un **recouvrement axial**, le long de la liaison Métal-ligand.

Exemples :

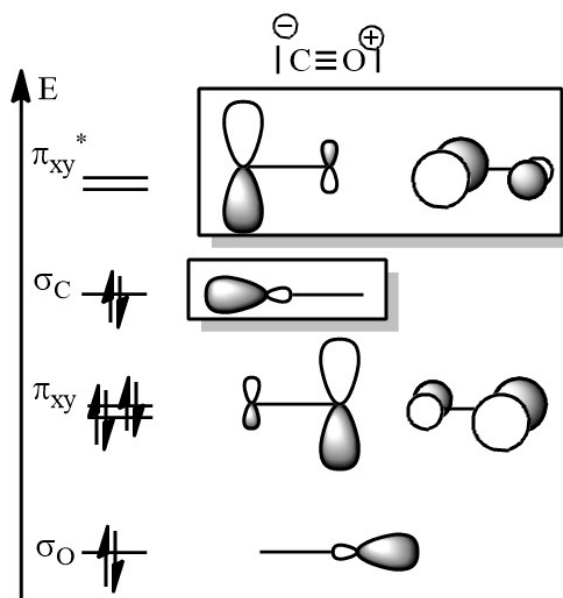
ligand	Hydruure H^-	Halogénure X^-	Type AH_2 : H_2O , CH_2 , NR_2 , PR_2	Type AH_3 : PR_3 , NR_3 , CH_3
Recouvrement liant axial avec d_{z^2}	OA s ligand 	OA p ligand 	OM liante ligand 	OM liante ligand

3) Ligands π

On distingue deux effets π -donneur et π -accepteur. Les ligands π interagissent avec les OA d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} de l'entité du bloc par un recouvrement latéral.

Le ligand π -donneur interviendra en mettant en jeu un orbitale moléculaire pleine qui a la bonne symétrie, tandis que le ligand π -accepteur interviendra en mettant en jeu un orbitale moléculaire vacante.

Exemple : ligand carbonyle

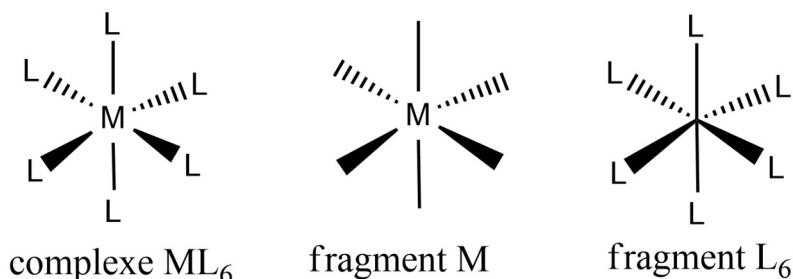


II) Orbitales moléculaires du complexe ML_6

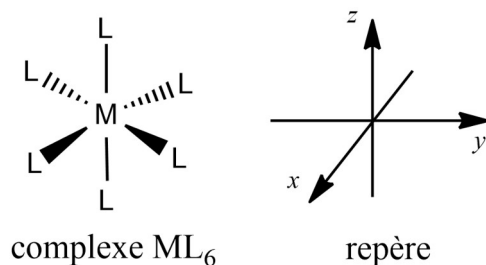
1) Choix des fragments

Pour construire qualitativement le diagramme d'OM du complexe octaédrique ML_6 , la fragmentation envisagée est :

- Fragment 1: Centre métallique M
- Fragment 2 : Ensemble des six ligands L disposés aux sommets de l'octaèdre

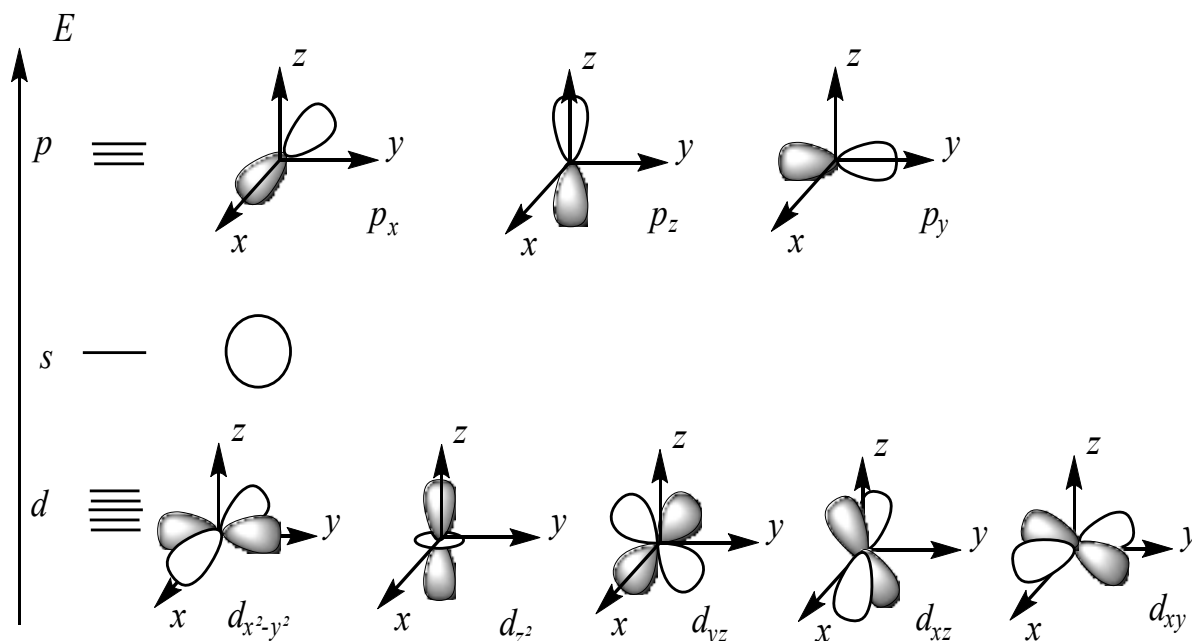


Par souci pratique de représentation des orbitales, l'édifice sera représenté de telle façon que les axes de liaison définissent un repère orthonormé direct (M,x,y,z) dont le centre métallique M est l'origine



2) Fragment M : Centre métallique

Orbitales du centre métallique :

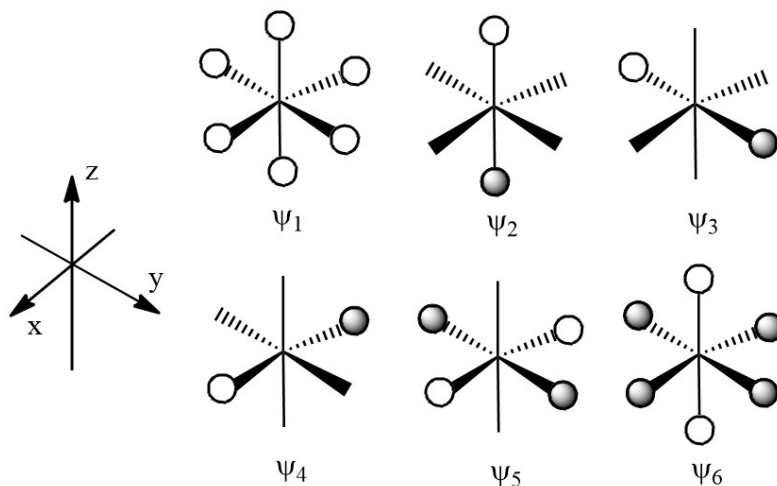


Procédons à l'analyse des symétries pour les orbitales du fragment métallique. On étudiera les symétries par rapport aux trois plans présents et vérifiera si les orbitales sont symétriques ou antisymétriques par rapport à ces plans

	Plan (Oxy)	Plan (Oyz)	Plan (Oxz)
ns			
(n-1)d _{xy}			
(n-1)d _{yz}			
(n-1)d _{xz}			
(n-1)d _{x²-y²}			
(n-1)d _{z²}			
np _x			
np _y			
np _y			

3) Fragment L₆ : les ligands

Les OM du fragment L₆ sont représentées ci-dessous :



	Plan (Oxy)	Plan (Oyz)	Plan (Oxz)
ψ ₁			
ψ ₂			
ψ ₃			
ψ ₄			
ψ ₅			
ψ ₆			

4) Diagramme d'OM

En première approche, on peut proposer le diagramme suivant :

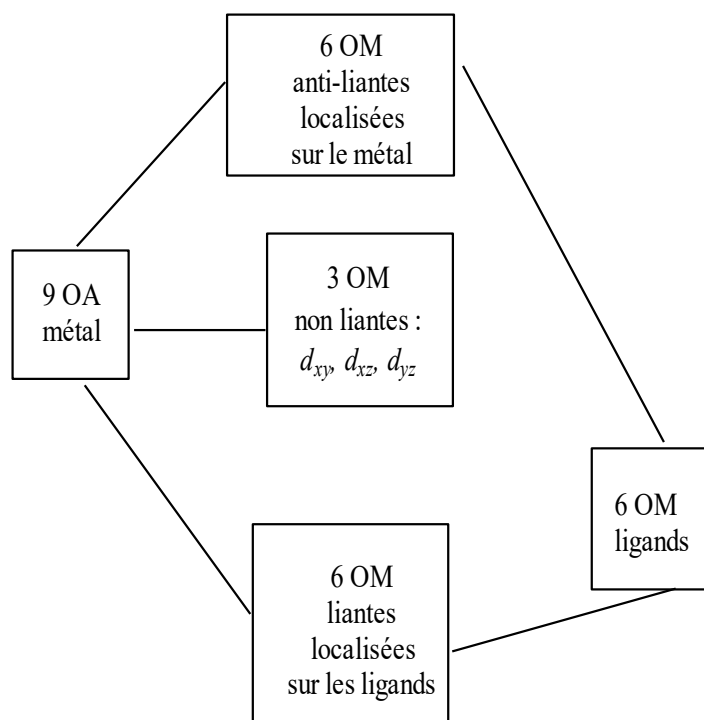
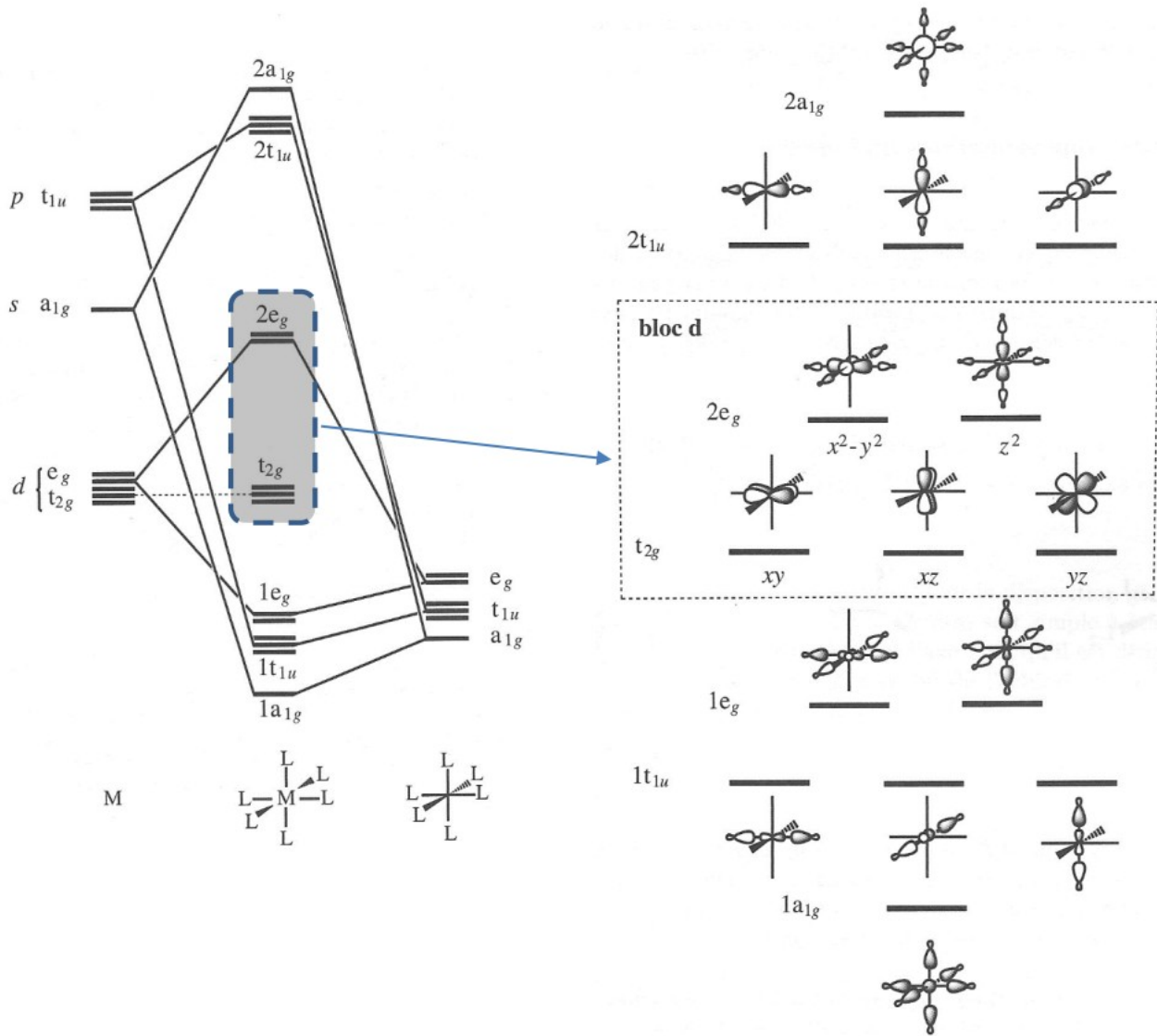


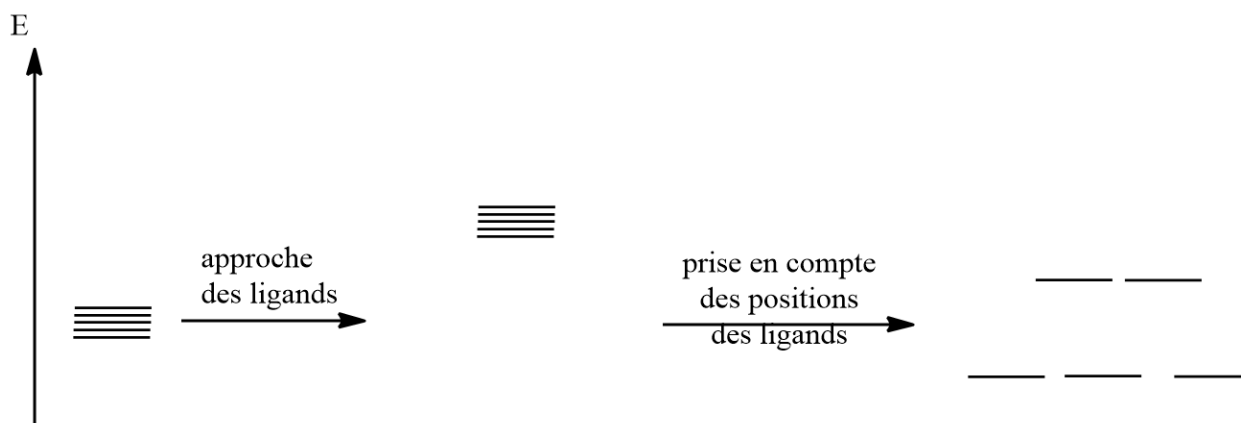
Diagramme complet de ML_6



5) Le champ cristallin octaédrique Δ_o

Dans les complexes octaédriques ML_6 , certaines des orbitales du métal « anciennement d » ont changé d'énergie.

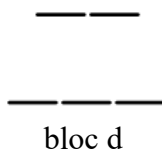
Le bloc d est désormais constitué de deux groupes d'OM : il y a eu levée de dégénérescence partielle des orbitales d :



L'énergie moyenne des niveaux d n'est pas modifiée. L'écart d'énergie entre les deux groupes d'orbitales est le champ cristallin noté Δ_o .

6) Remplissage des orbitales

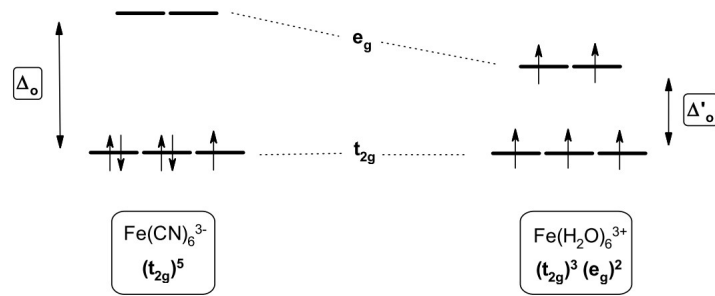
La configuration électronique du bloc d est responsable des propriétés optiques et magnétiques des complexes. Il est donc important de déterminer le placement des électrons dans le bloc d.



Exemple : Déterminer les deux modes de remplissage du complexe FeL_6^{3+} . On donne $Z(Fe) = 26$.

Il faut tenir compte de l'**énergie d'appariement P** (énergie nécessaire pour appairer deux électrons au sein d'une même orbitale) et du **champ cristallin Δ_o** .

On retrouve ainsi les deux configurations suivantes pour les complexes du fer :



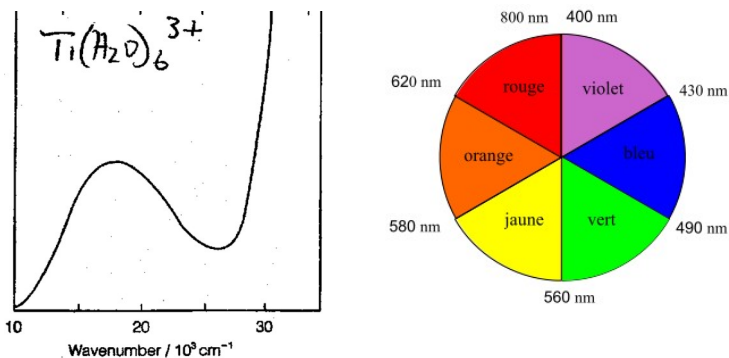
Un complexe à champ Δ_o fort est donc à bas spin et un complexe à champ Δ_o faible est à bas spin.

Exemple : Déterminer le spin des deux complexes précédents.

7) Couleur des complexes

La couleur des complexes s'explique par une transition électronique entre orbitales d. Un électron passe d'un niveau à un autre en absorbant un photon d'une énergie donnée. La couleur visible correspond au complémentaire de la radiation observée.

Exemple : Déterminer la couleur du complexe $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$. On donne $Z(\text{Ti}) = 22$.



La couleur d'un complexe est due au **champ cristallin Δ_o** . Un complexe à champ fort absorbera une longueur d'onde faible et un complexe à champ faible absorbera une longueur d'onde élevée.