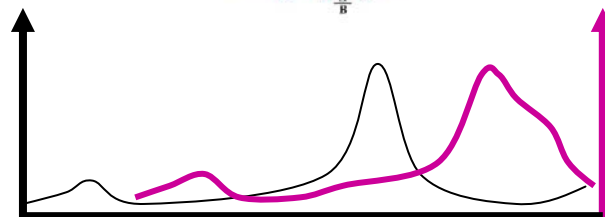
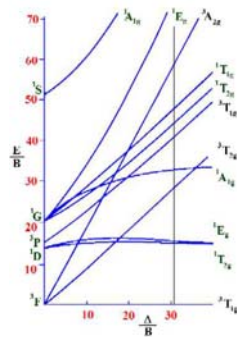


# Structure électronique de complexes de métaux de transition



# Propriétés particulières des métaux de transition dues aux électrons d

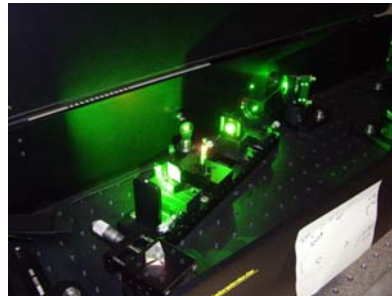
- Magnétisme



- Réactivité (M1)



- Couleur ...



# Plan du cours

- Métaux et couleur
- Théorie du champ de ligand
- Termes spectroscopiques: Ion libre, répulsion interélectronique
- Interprétation des spectres d'absorption: Diagrammes de Tanabé Sugano.
- Spectres de luminescence
- Propriétés magnétiques des complexes

# Cours 1: Métaux et couleur

Propriété due à la mobilité des électrons d

# I. Couleur dans les minéraux

## A- Exemples de complexes colorés

- Coloration " idiochromatique ", produite par certains ions métalliques présents en grande quantité: une seule couleur caractéristique du minéral.



Azurite:  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Hauteur : 5 cm - Mine de Touissit, Maroc

titane, vanadium, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre

- Coloration " allochromatique ", produite par certains ions métalliques, présents à l'état de traces dans le minéral ; sans impureté, de tels cristaux sont théoriquement incolores.



Emeraude:  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$  + impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$   
Hauteur: 4 cm - Muzo, Colombie



Kunzite:  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  + impuretés de  $\text{Mn}^{2+}$   
Hauteur: 11.8 cm - Nuristan, Afghanistan

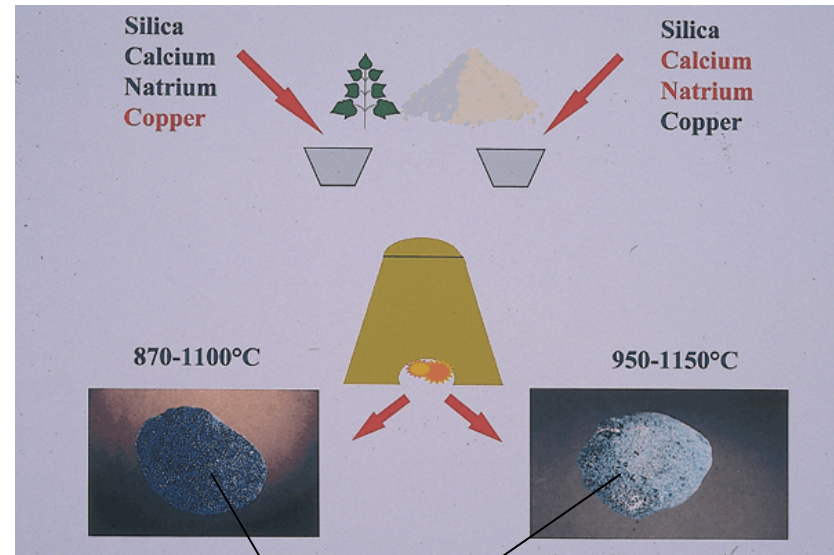
# B- Utilisation par l'homme de minéraux pour créer de la couleur



Fe

Mn

Lascaux, scène du puits.





# → Moyen âge: Gravure et vitraux

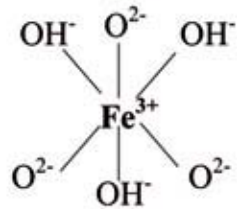
Cuivre (Bleu égyptien)

Fer

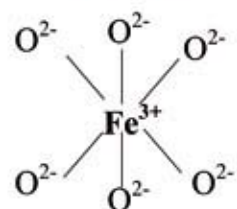


Cobalt

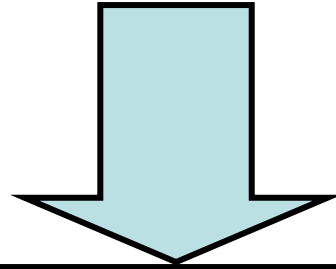
La goethite



L'hématite

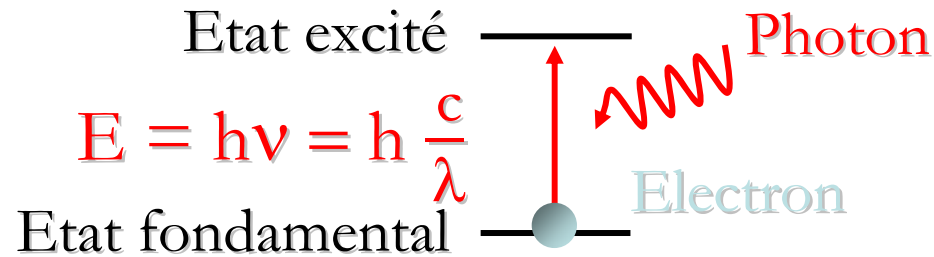




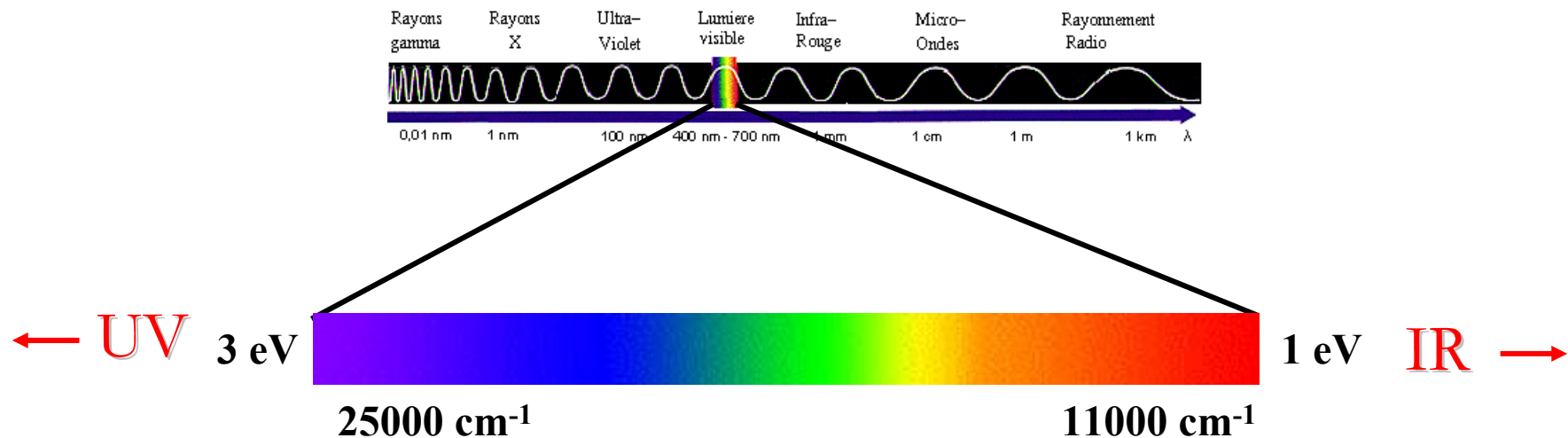


Utilisation de métaux de transition  
pour créer de la couleur dès la  
préhistoire.

# II. Spectroscopie d'absorption

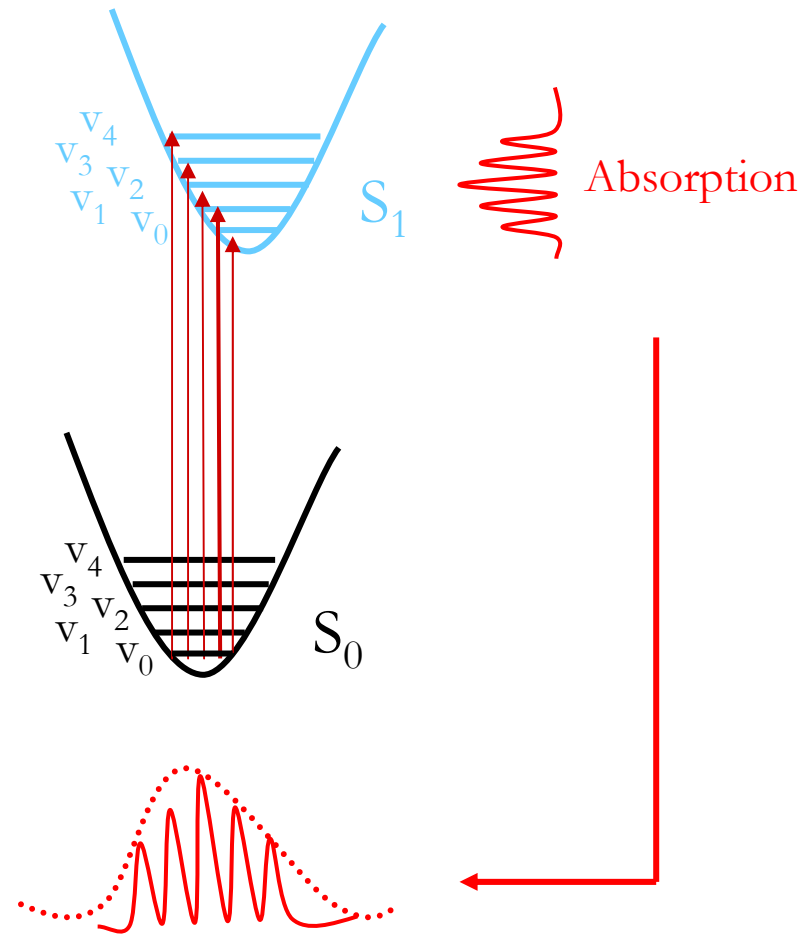


Si  $11000 < E < 25000 \text{ cm}^{-1}$ : Bande d'absorption dans le spectre visible et le corps apparaît COLORE



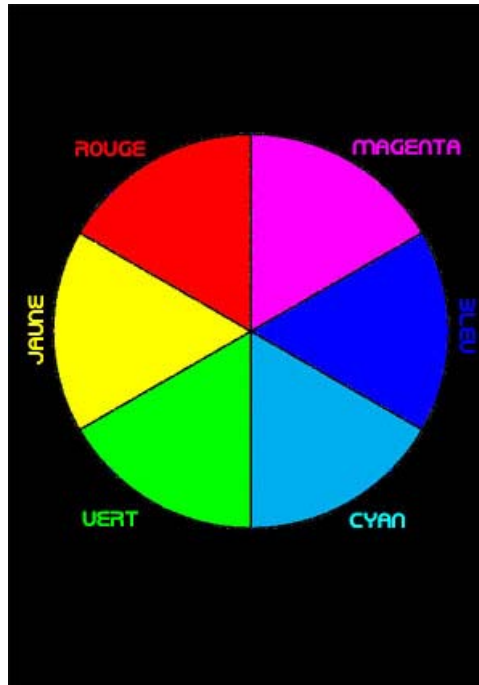
# A- Absorption de la lumière

- Transition du:  
Niveau électronique  
fondamental  
vibronique  
fondamental  $S_0, v_0$
- Vers:  
Niveaux électroniques  
excités vibronique  
excité  $S_1, v_0, S_1, v_1,$   
 $S_1, v_2 \dots$



Structure fine pas observable habituellement

- Couleur perçue = Lumière transmise, pas lumière absorbée !!!



On observe donc la couleur complémentaire !

800 nm



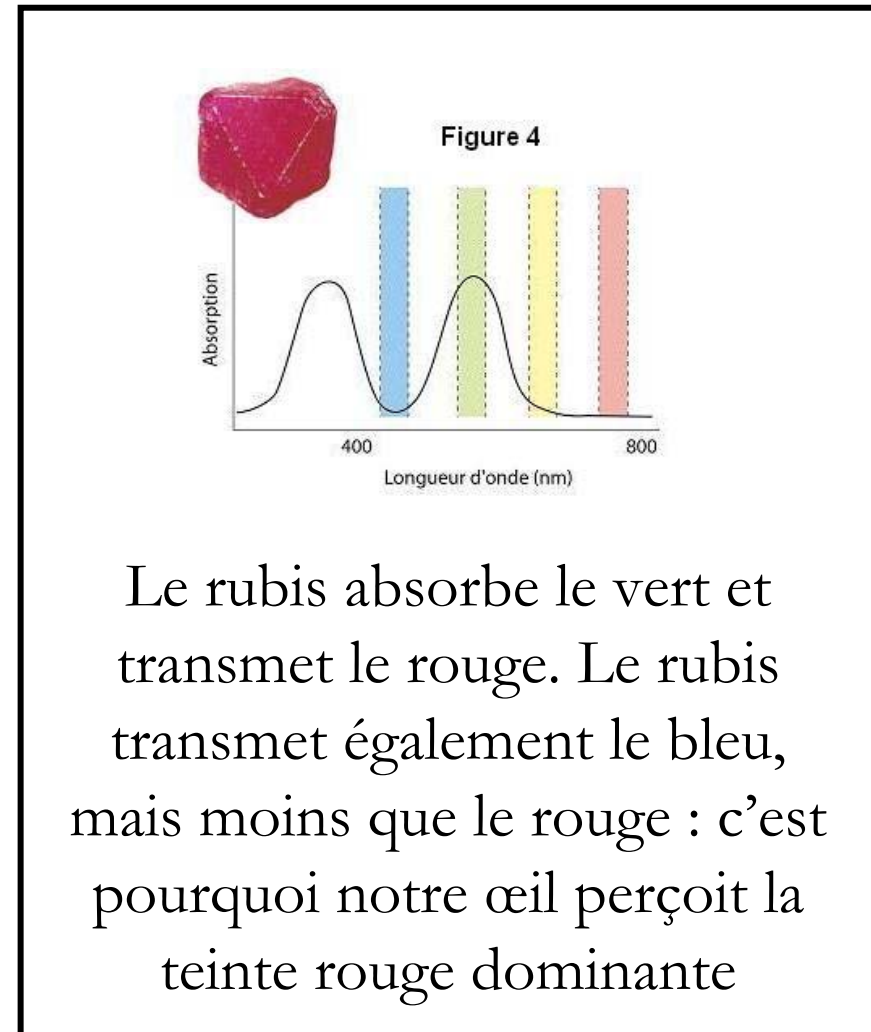
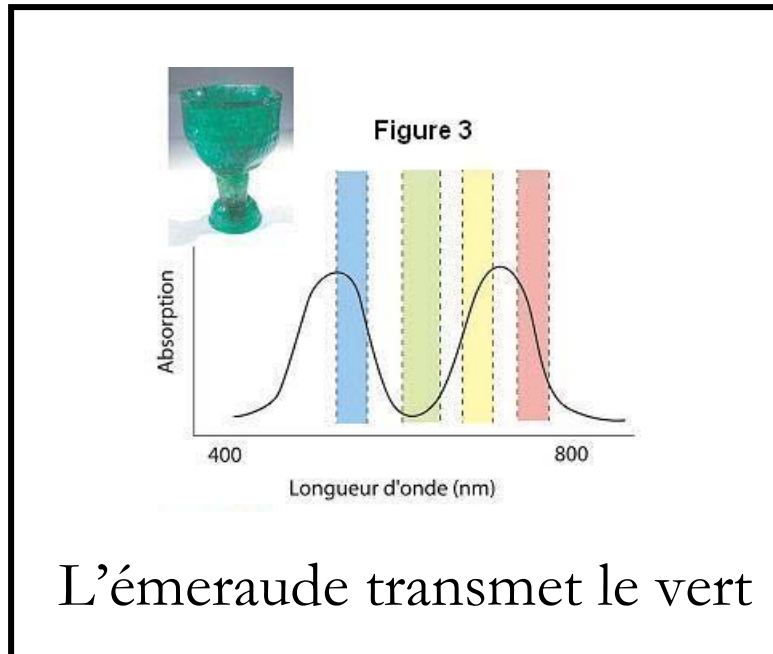
400 nm

# Spectre UV-Vis



400 nm

800 nm



## B- Type de transitions

- Implique niveaux d'énergie localisés sur le même atome métallique:  
d-d, f-f (mais aussi d-s, s-p)
- Transfert de charge: un électron localisé sur l'OM d'un donneur est promu sur l'OM d'un accepteur.
  - Ligand vers métal
  - Métal vers ligand
  - Métal vers un autre métal
- $\pi$ - $\pi^*$ : entre OM d'une molécule

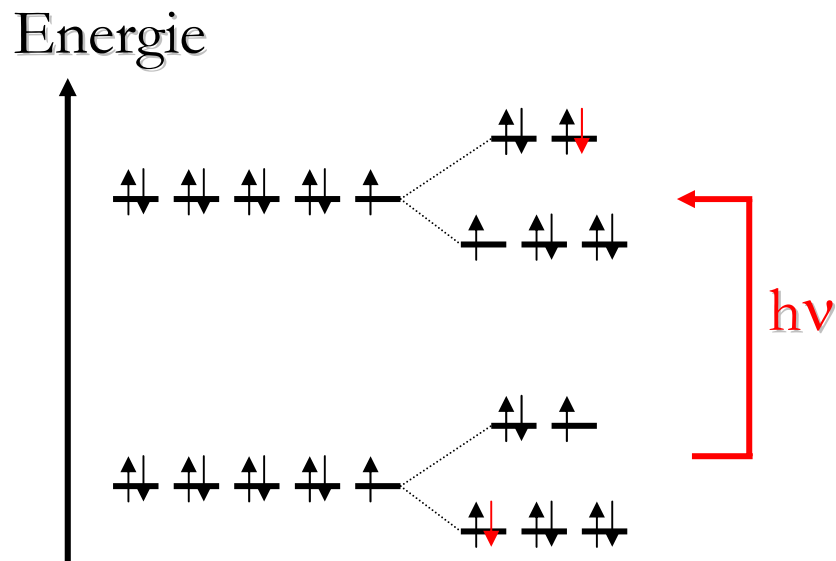
# Intensité des transitions

- **Interdiction de symétrie (orbitale ou de Laporte):** Transition interdite si elle implique une redistribution d'électron dans le même type d'orbitale.
  - Autorisées:  $d \rightarrow p$ ,  $s \rightarrow p$   
Observées, intenses
  - Dans complexes octaédrique:  $d \rightarrow d$ ,  $f \rightarrow f$   
Peuvent tout de même être observées, faible intensité.
- **Interdiction de spin:** Transition interdite entre état de multiplicité de spin différentes. Autorisée quand  $\Delta S = 0$  (pas d'inversion de spin)
- **Levée d'interdiction de symétrie:** Couplage vibronique  
Vibrations déforment la molécule et en abaisse la symétrie (disparition transitoire du centre de symétrie).

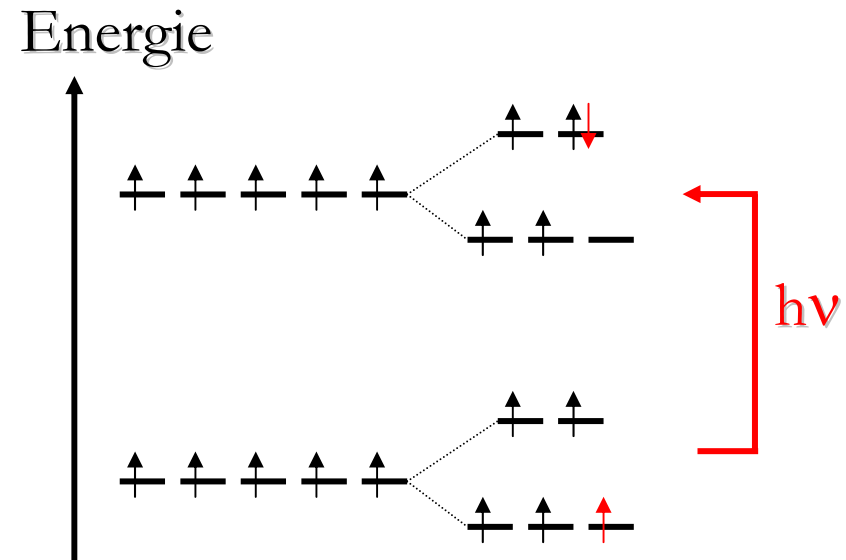


# Transitions dd interdites par la symétrie

- Autorisées par le spin
- Interdites par le spin



Cu<sup>2+</sup>: Pas d'inversion de spin !  
 $10 < \epsilon < 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



Mn<sup>2+</sup>: Inversion de spin !  
 $0.001 < \epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

# Transitions dd

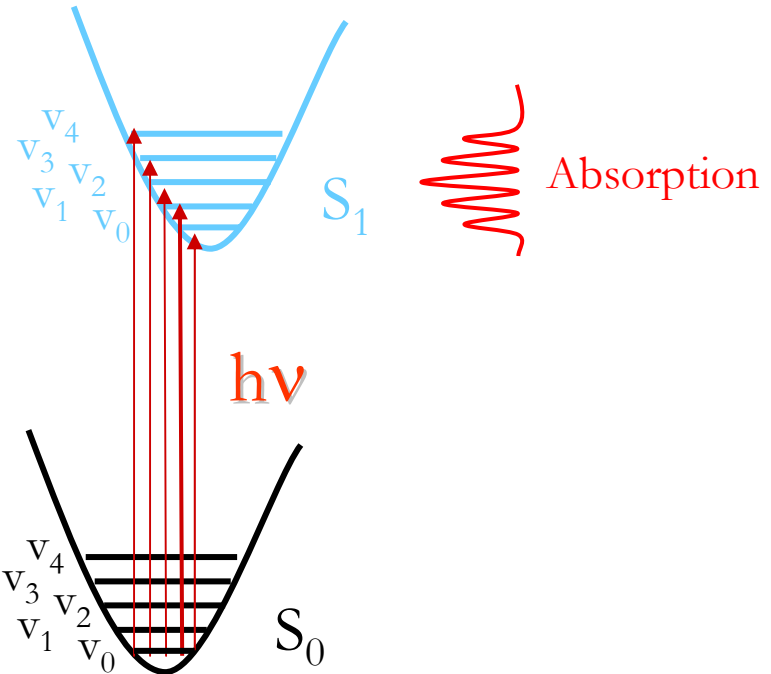


$\text{Mn}^{2+}$ : Interdite par la symétrie,  
interdites par le spin

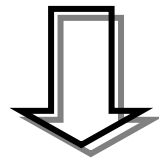
$\text{Cu}^{2+}$ : Interdite par la symétrie,  
autorisées par le spin

# III. Interpréter un spectre d'absorption

A quelle structure électronique correspond ce niveau ?



A quelle structure électronique correspond ce niveau ?



Prévoir intensité et énergie donc  
niveaux énergétiques!!!

**Electrons mis en jeu ???**

# Electrons mis en jeu: Electrons de valence (couche d)

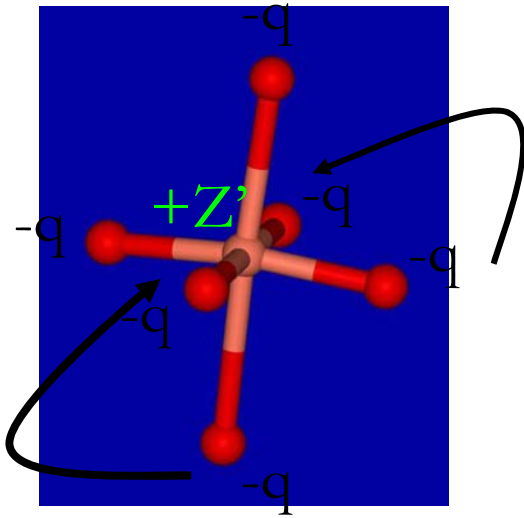
(Autres électrons sont écrantés d'où contribution moindre)

Niveaux énergétiques sont fonction de l'environnement:

- Quand ion libre: Orbitales d dégénérées
- Quand ion complexé: Levée de dégénérescence par différents phénomènes...

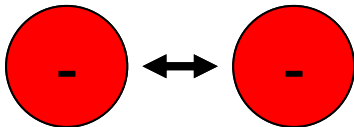
# Levée de dégénérescence par:

- RI: Levée de dégénérescence car électrons veulent occuper des orbitales séparées.
- SO: Mouvement orbital et de spin des électrons ne sont pas indépendants.



- Potentiel du champ de ligands  $V_C$
- Potentiel attractif coulombien électrons-noyau
- Répulsion interélectronique
- Couplage Spin-Orbite

Electrons internes n'interviennent pas !  
 $M^{Z+}$  est remplacé par  $Z'$



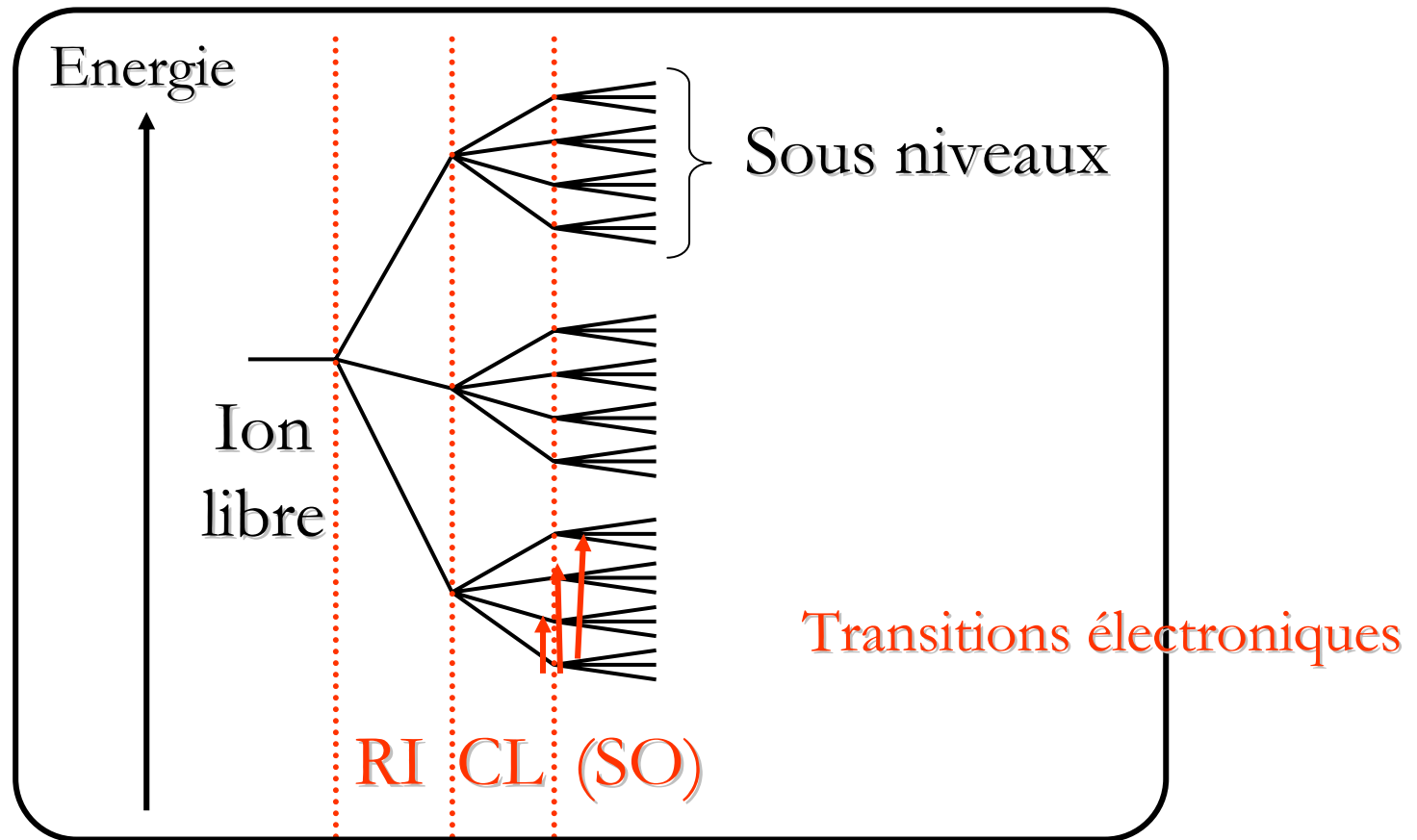
# Intensité d'un effet par rapport à l'autre:

- $RI > SO > CL$ : Champ très faible (métaux f)
- $RI > CL > SO$ : Champ faible (métaux d)
- $CL > RI > SO$ : Champ fort (métaux d)



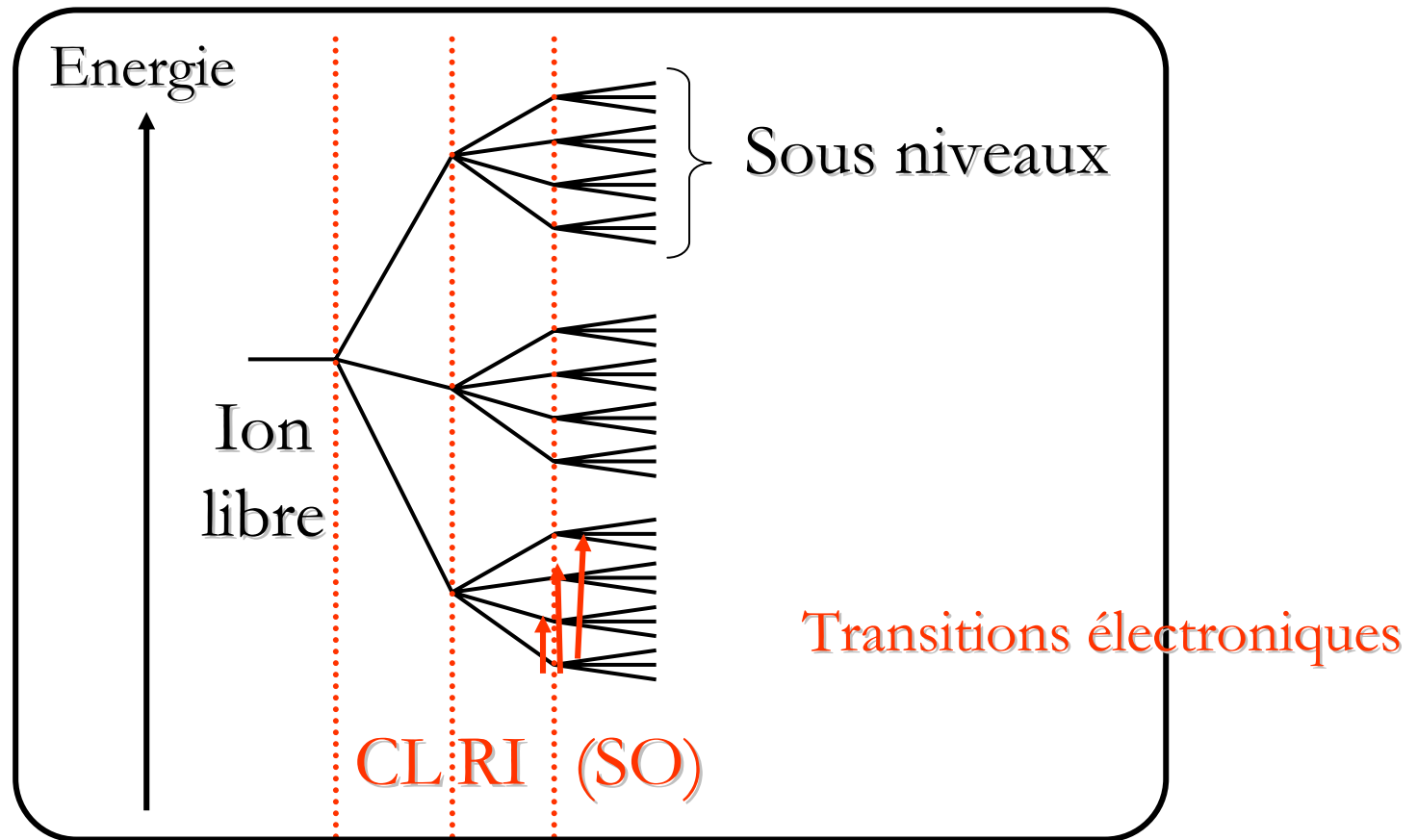
Effet du champ de ligand et de la répulsion interélectronique

- $RI > CL > SO$ : Champ faible
- $CL > RI > SO$ : Champ fort





- $RI > CL > SO$ : Champ faible
- $CL > RI > SO$ : Champ fort



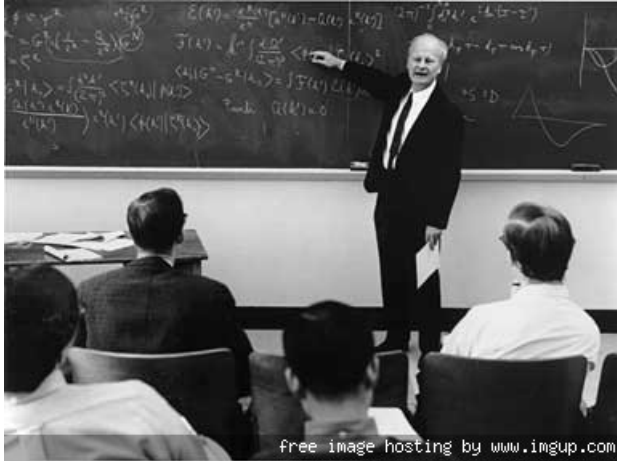


# Cours 2: Théorie du champ de ligand

# Cours 2: Théorie du champ de ligand

1. Approche du champ cristallin
2. Levée de dégénérescence en fonction de la symétrie
3. Effet Jahn-Teller
4. Force du champ cristallin
5. Conclusion

# I. Approche du champ cristallin

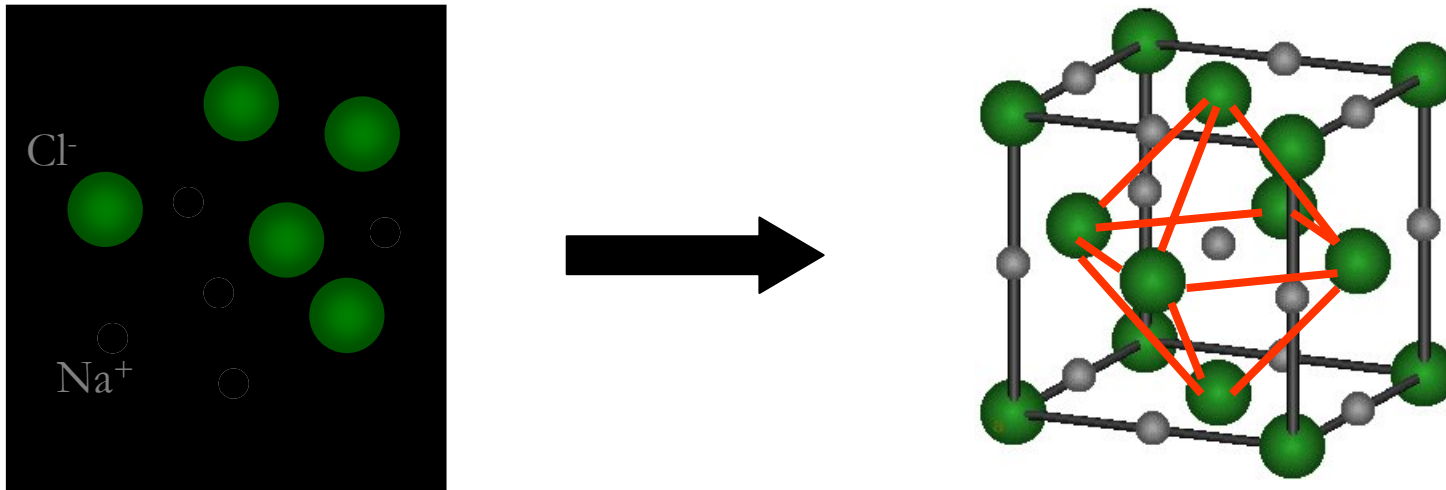


- Hans Bethe (1906-2005)  
En 1929 (Université de Tübingen): Modèle pour expliquer les propriétés du cristal de NaCl.

*Les ions sont considérés comme étant des sphères chargées indéformables et l'interaction entre eux résulte simplement du potentiel électrique généré par ces charges.*

(prix Nobel de physique 1967)

# Cristal de NaCl



- Un ion  $\text{Na}^+$  entouré de 6 ions  $\text{Cl}^-$  comme plus proche voisins
- Ions = sphères chargées indéformables
- Interaction résulte du potentiel électrostatique créé

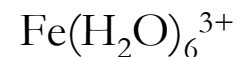
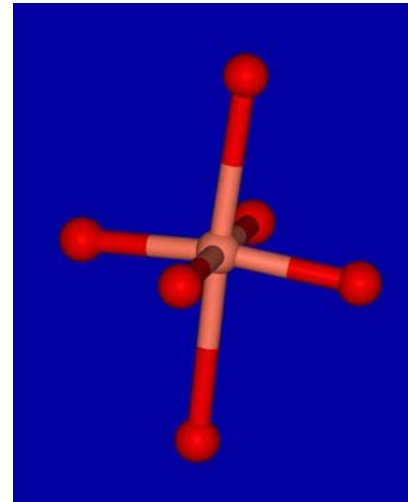
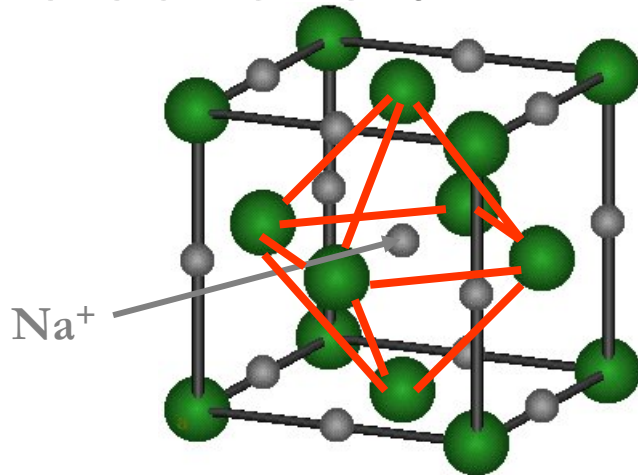
Potentiel électrostatique produit par une charge négative:

$$v_i = e / r$$

( $r$  = distance entre centre de la charge et un point  $i$ )

Effet des 6 charges négatives:  $V_i = \sum_{i=1}^6 v_i$

- Analogie complexes de coordination = cristaux: Considérer les coordinats et le métal comme des sphères chargés
  - $\text{Na}^+ \approx \text{métal}$
  - $\text{Cl}^- \approx \text{ligand}$
- Sauf que métal  $\neq$  sphère avec cortège d'électrons *d*

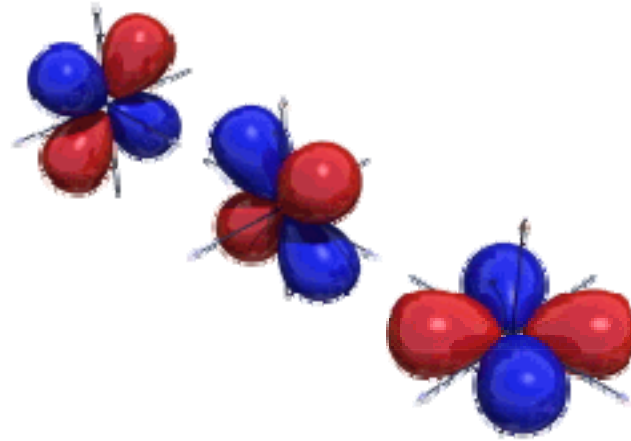




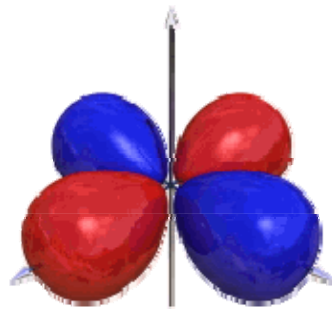
## A- Orbitales d

- Symétrie non sphérique
- 5 orbitales:  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$
- Il faudra considérer chacune de ces orbitales

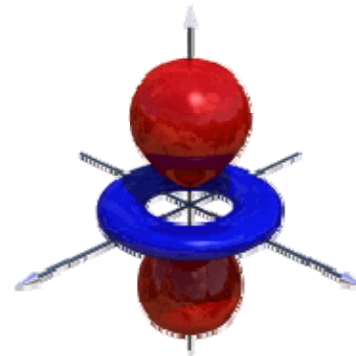
- $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  : Même symétrie, lobes centrés sur les bissectrices des axes:



- $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ : lobes centrés sur les axes:

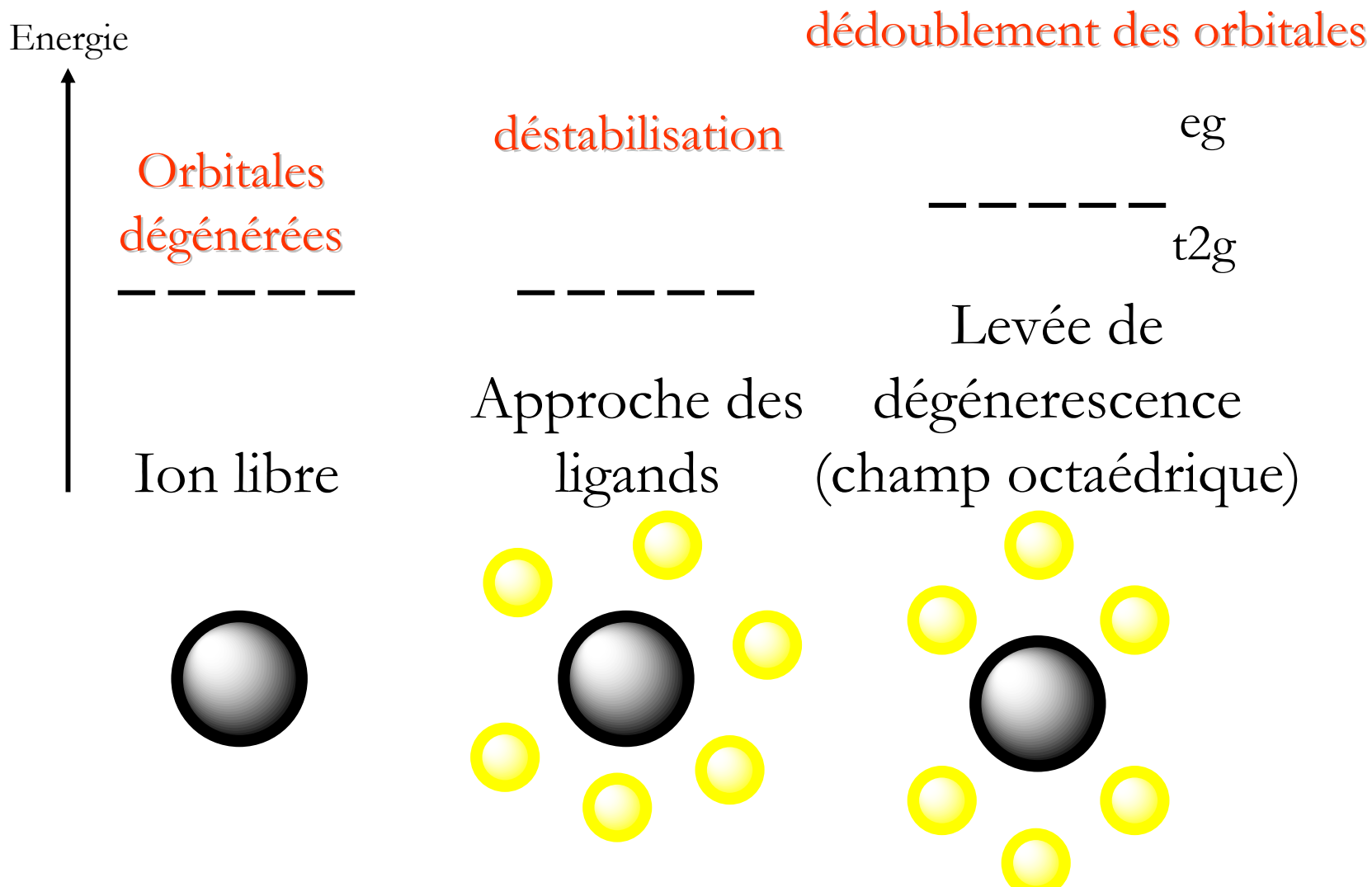


$d_{x^2-y^2}$



$d_{z^2}$

# B- Energie des orbitales *d* dans un environnement de coordinats



## C- Energie du champ cristallin

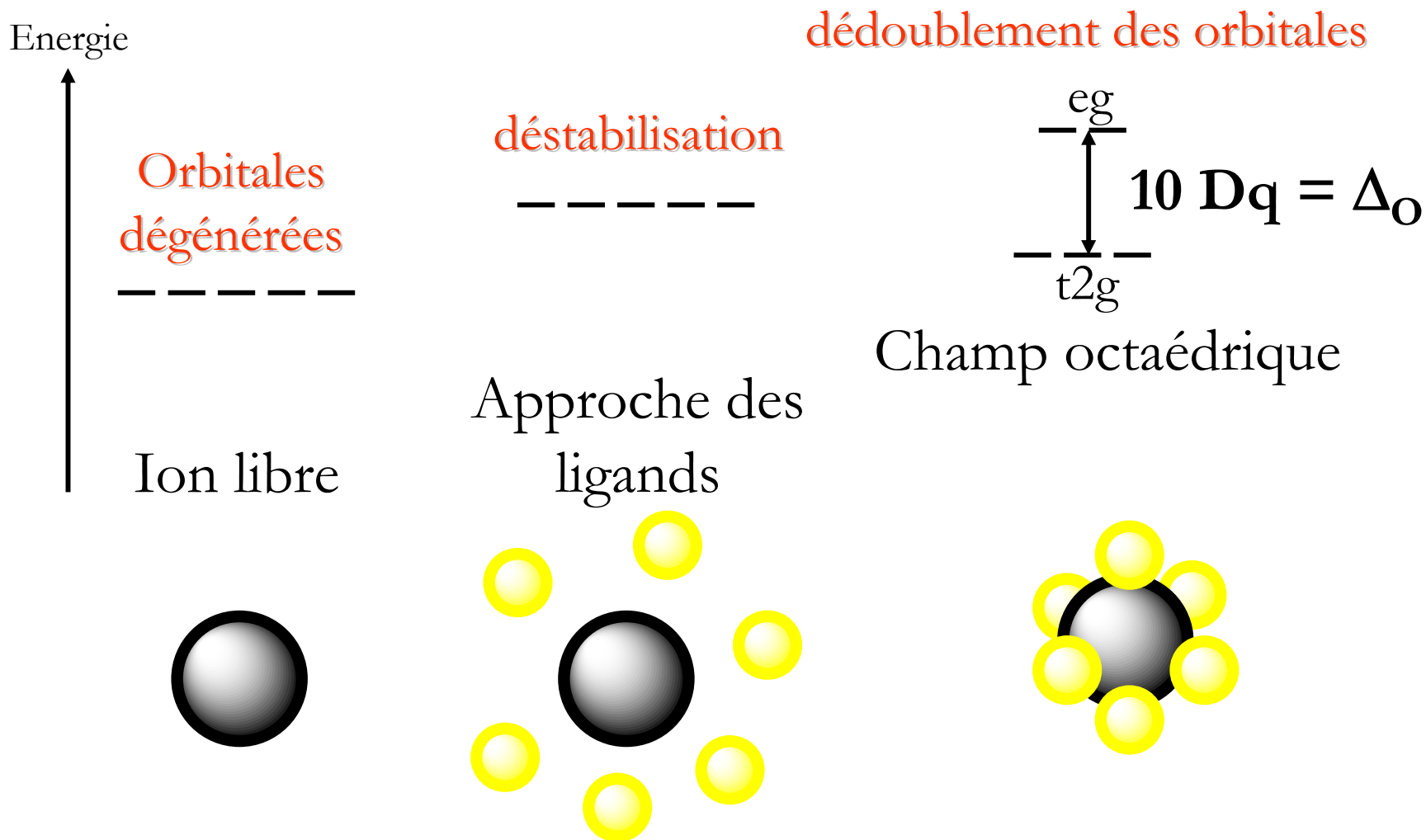
- Importance de la déstabilisation des 5 orbitales  $d$  et la levée de dégénérescence dépend de la géométrie du complexe.

Evaluée par la différence d'énergie  $10 Dq$  (aussi appelée  $\Delta_o$  en champ octaédrique) entre les deux groupes d'orbitales ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ) et ( $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ )

$10 Dq = f(\text{intensité de la perturbation créée par le champ des ligands})^*$

\* Ex:  $\text{CN}^- = \text{fort } 10 Dq, \text{H}_2\text{O} = \text{faible } 10 Dq$

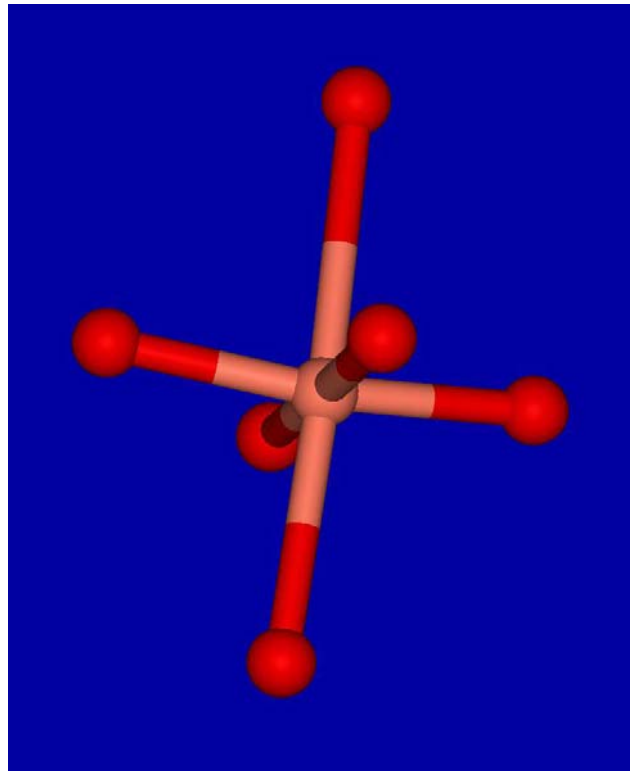
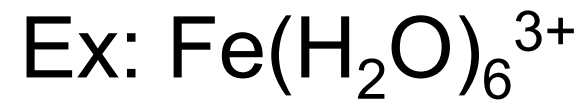
# B- Energie des orbitales d dans un environnement de coordinats

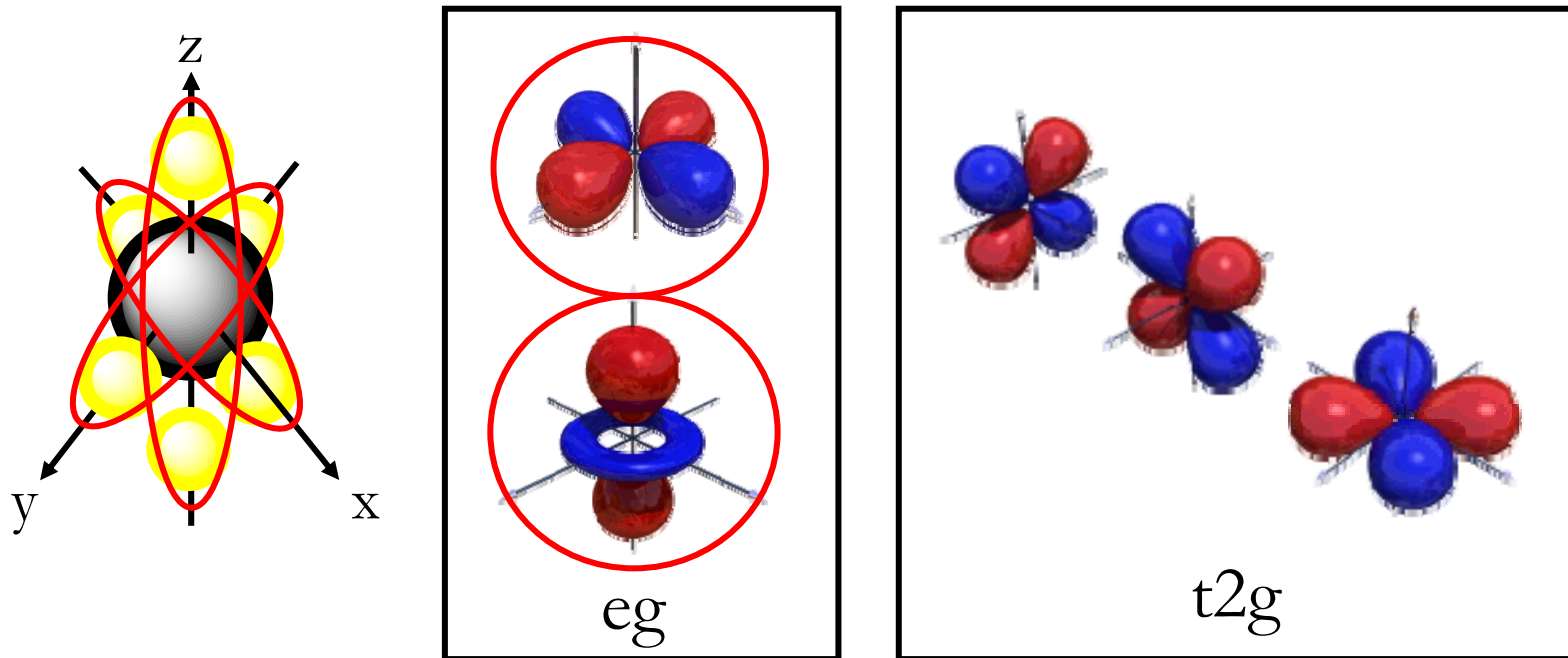


## II. Levée de dégénérescence en fonction de la symétrie

- A. Octaèdre
- B. Tétraèdre
- C. Plan carré

# A- Symétrie octaédrique (Oh)

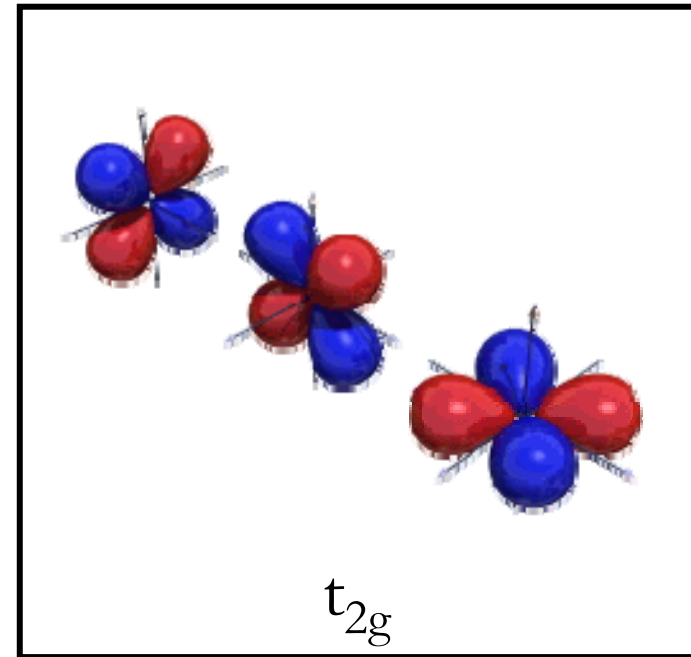
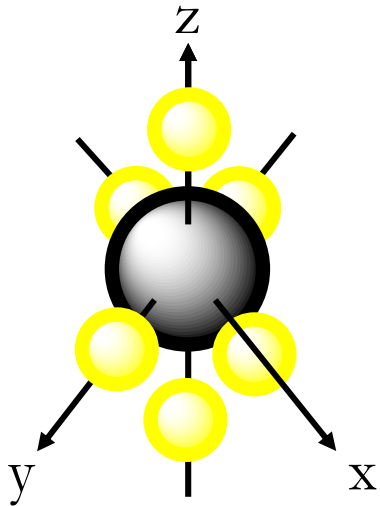




–  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  possèdent des lobes dirigés le long des axes de coordonnées, donc des liaisons métal-ligand

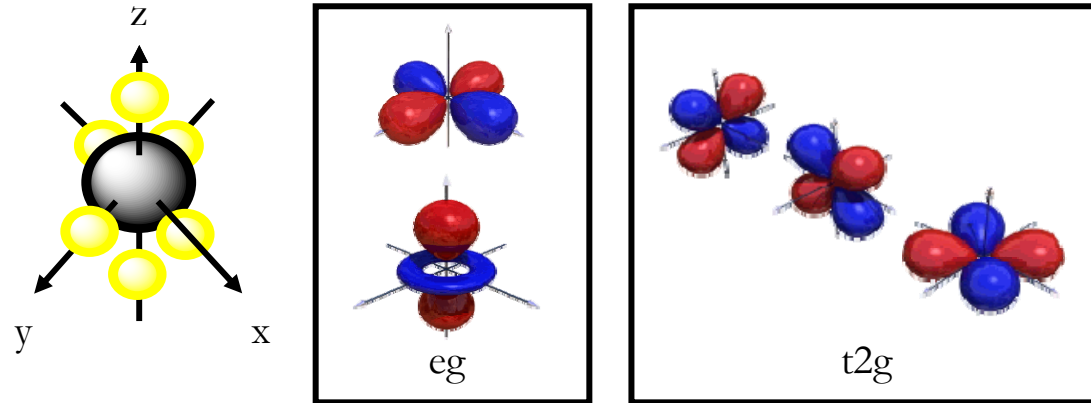
2 orbitales,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , déstabilisées par la présence des charges des ligands



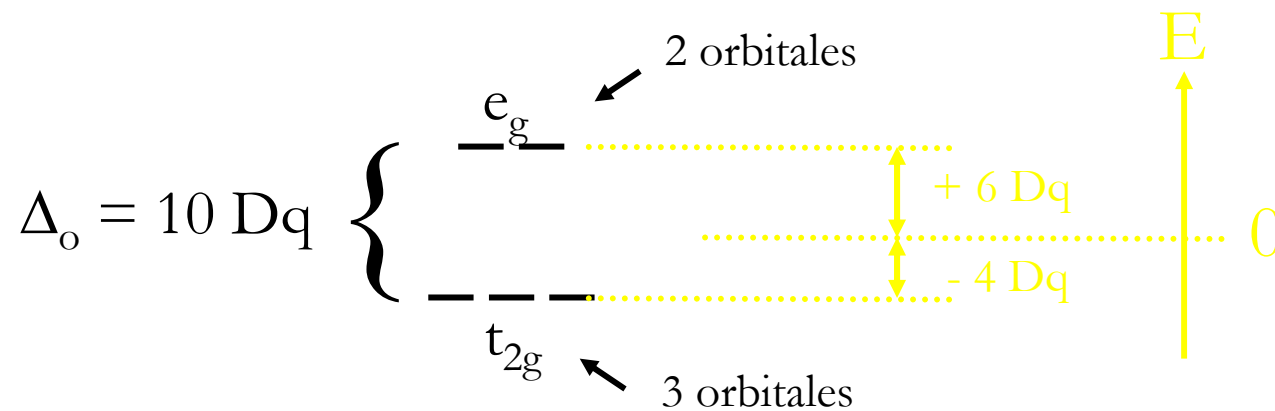


–  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ont des lobes dirigés entre les axes

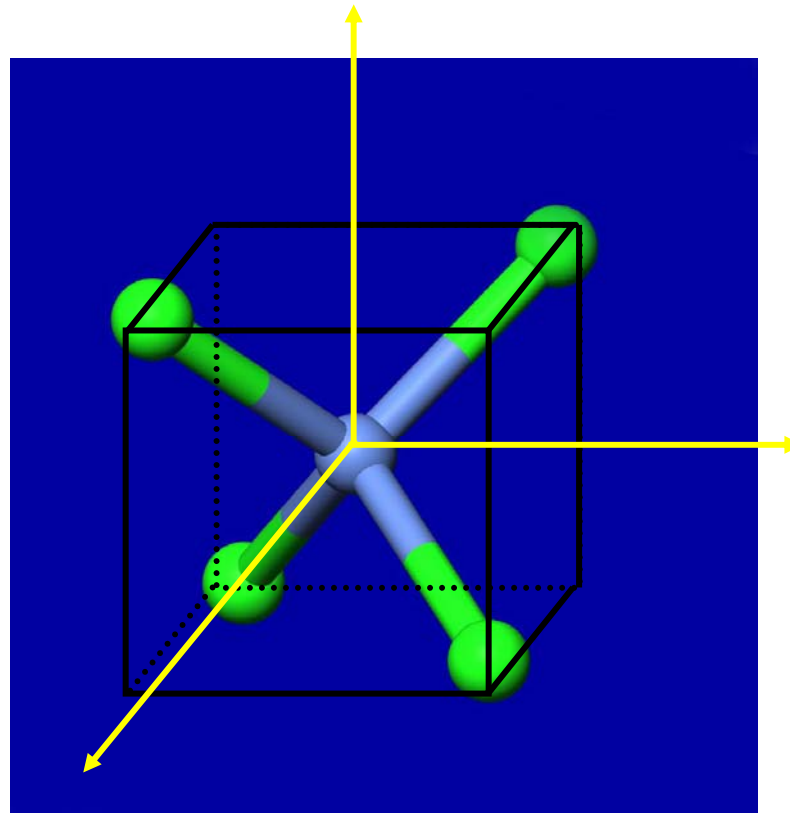
3 orbitales,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  moins déstabilisées



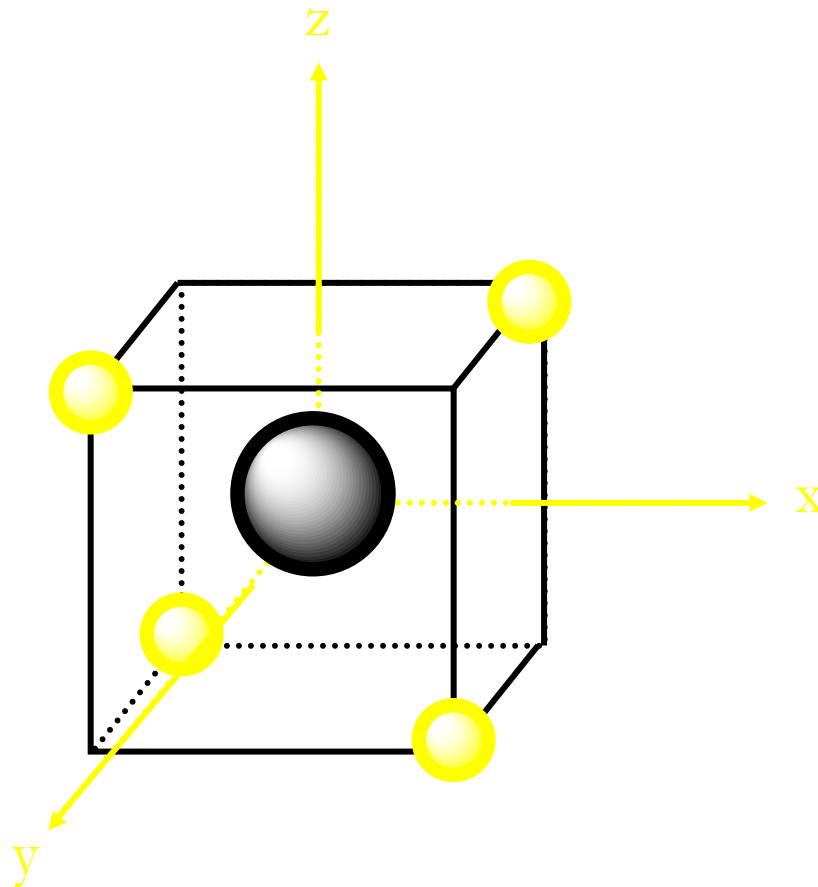
- Différence d'énergie entre les 2 groupes d'orbitales: Règle du barycentre

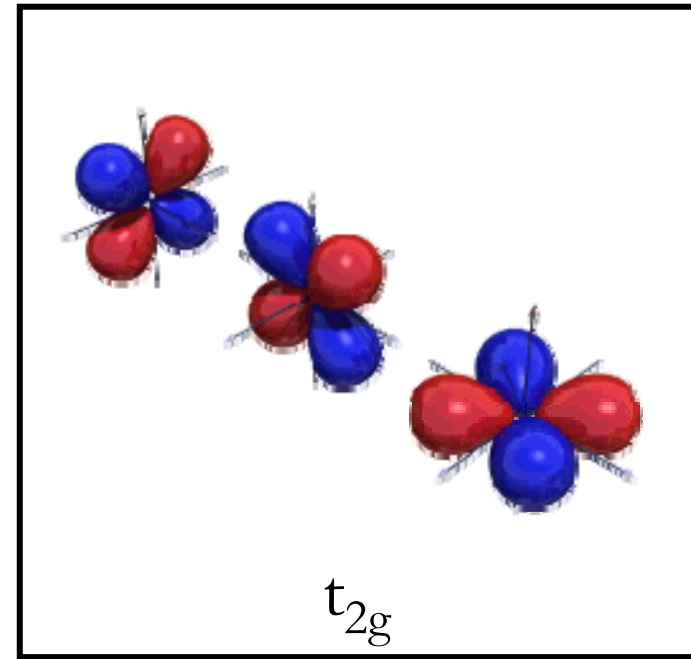
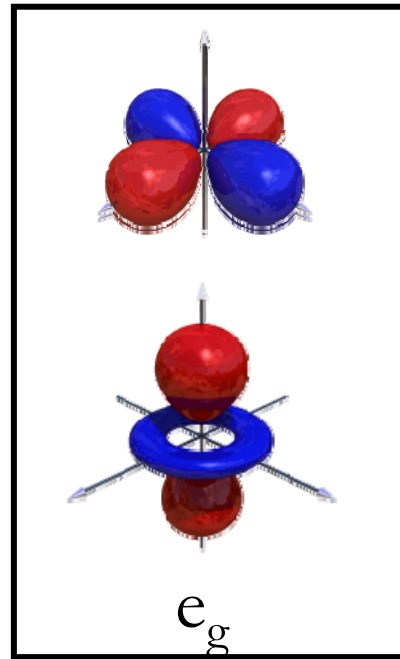
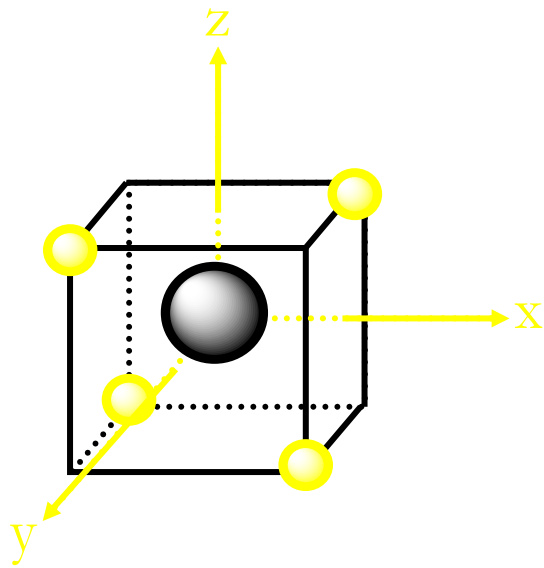


## B- Symétrie tétraédrique (Td)



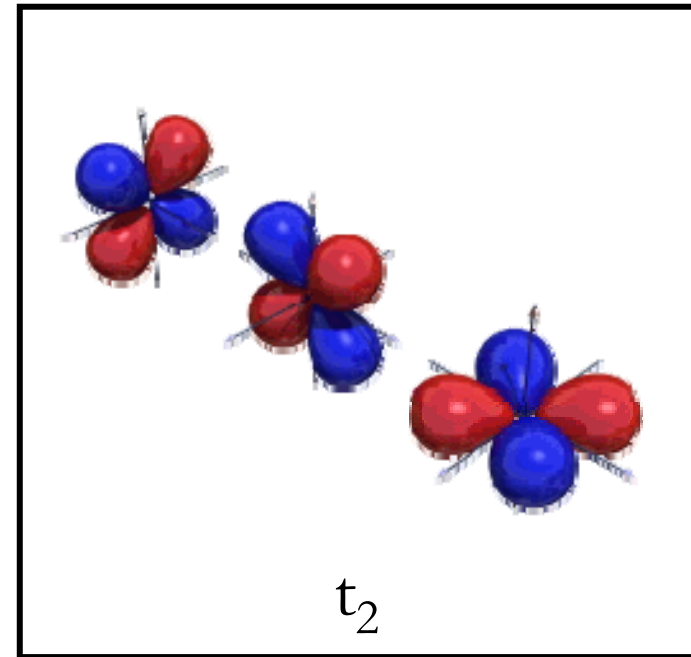
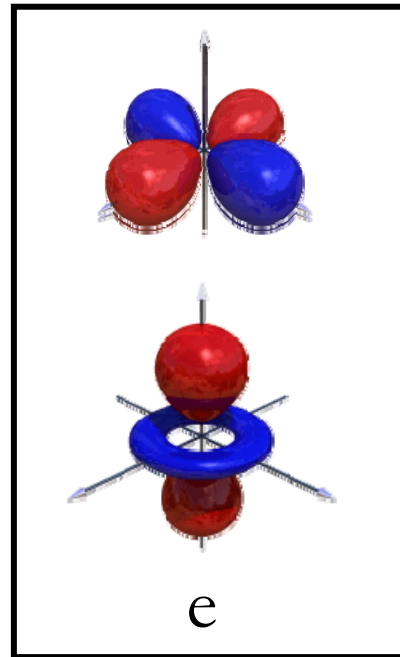
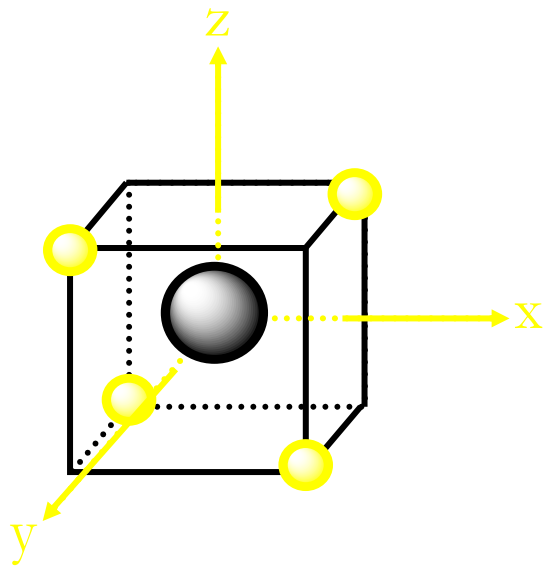
# B- Symétrie tétraédrique ( $T_d$ )





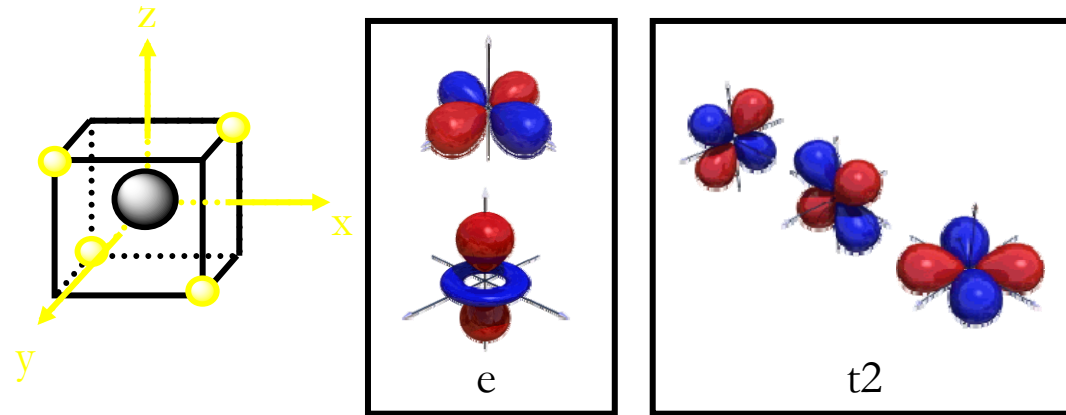
–  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  possèdent des lobes dirigés vers les **milieux des arêtes** du cube.

3 orbitales,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , déstabilisées par la présence des charges des ligands

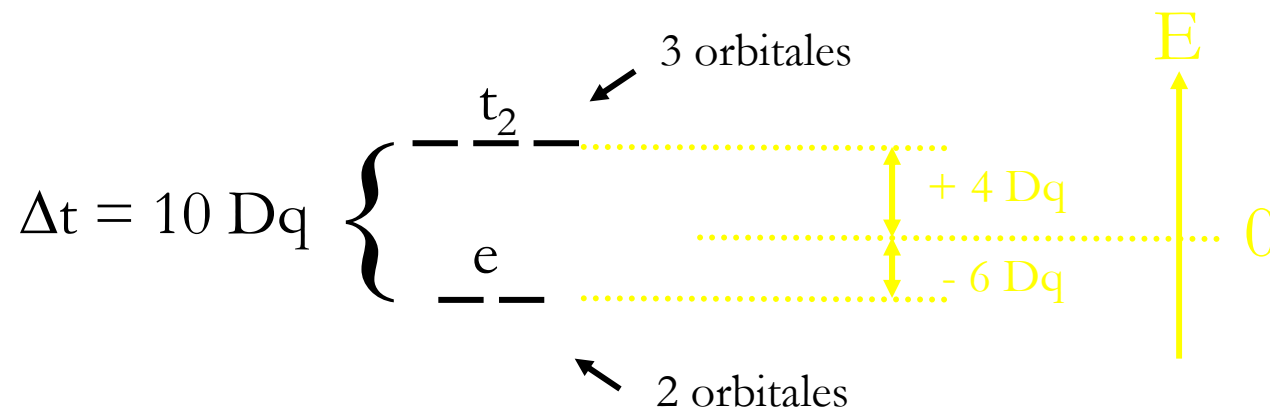


–  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  possèdent des lobes dirigés vers les **faces** du cube.

2 orbitales,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , moins déstabilisées par la présence des charges des ligands



- Différence d'énergie entre les 2 groupes d'orbitales: Règle du barycentre



## C- $\Delta_o$ versus $\Delta_t$ ?

- Octaèdre: les ligands pointent vers les lobes des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ .
- Tétraèdre: Aucun des ligands ne pointe directement vers des lobes d'orbitales d

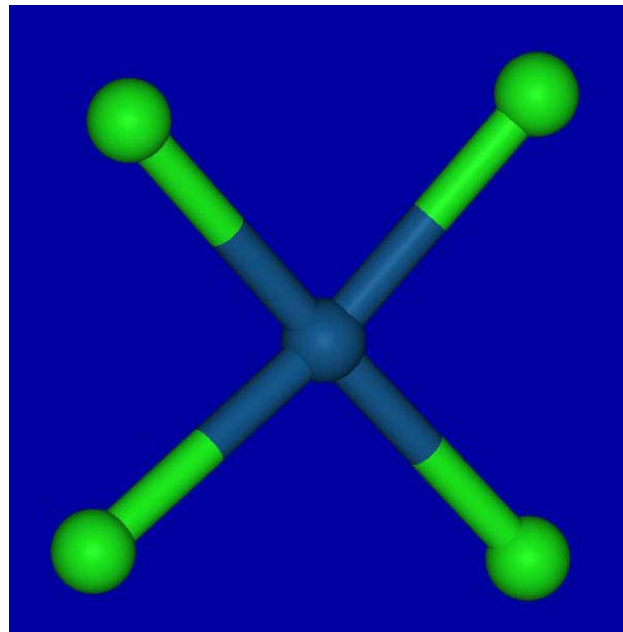
Eclatement énergétique entre les deux groupes d'orbitales e et t2 (tétraèdre) plus faible qu'entre eg et t2g (octaèdre)

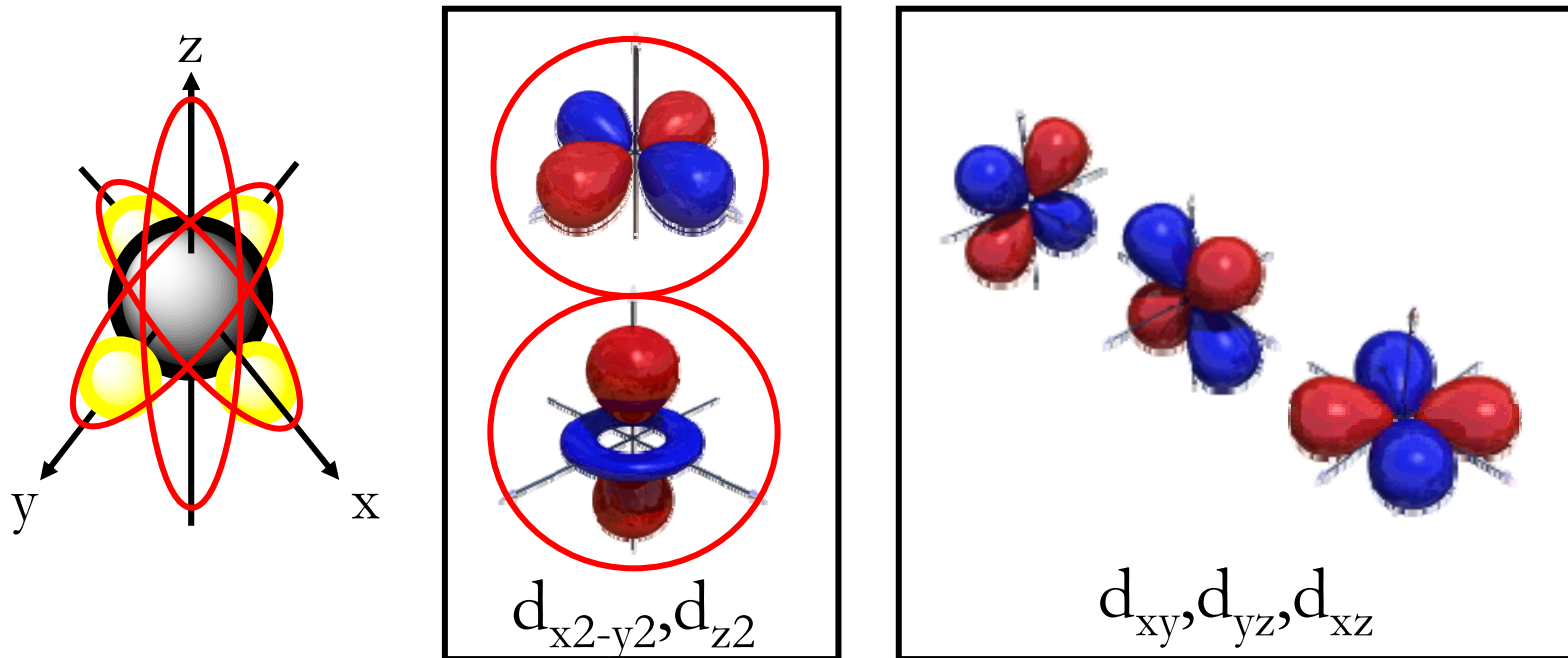
$$4/9\Delta_o = \Delta_t \text{ pour ligand et métal identiques}$$



# D- Symétrie plan carré (D4h)

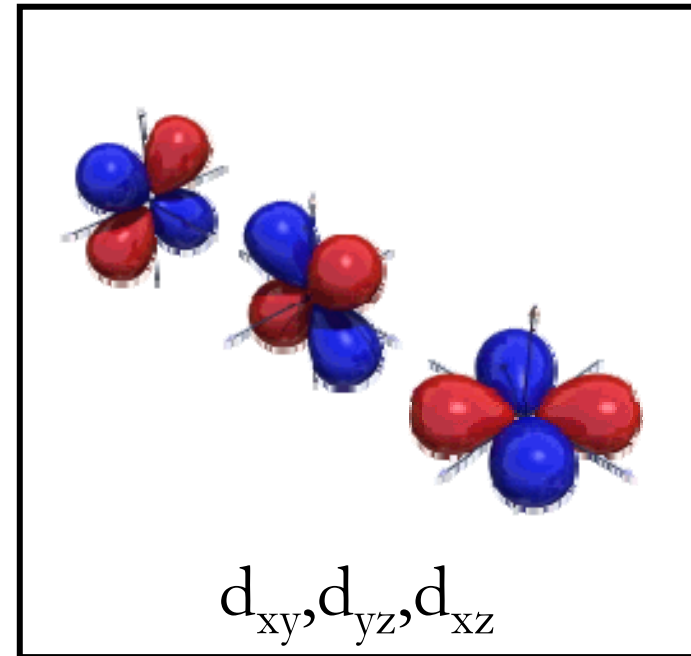
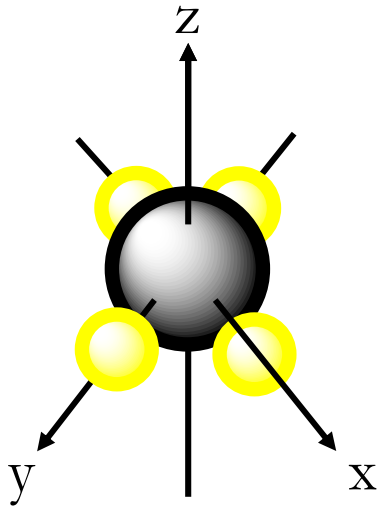
Ex:  $\text{Pt}(\text{Cl})_4^{2-}$





–  $d_{x^2-y^2}$  possèdent des lobes dirigés le long des axes de coordonnées, donc des liaisons métal-ligand

orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , déstabilisées par la présence des charges des ligands,  $d_{z^2}$  beaucoup moins



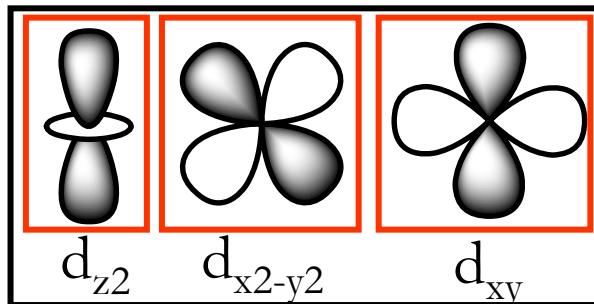
–  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ont des lobes dirigés entre les axes

3 orbitales,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  moins déstabilisées

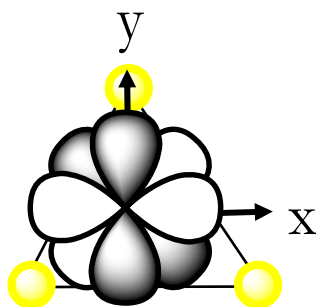
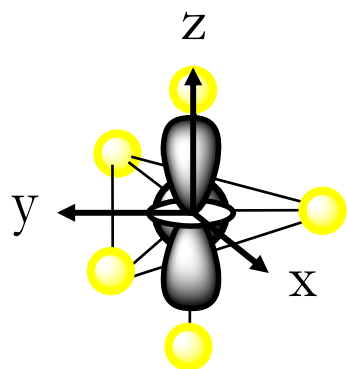
## E- Symétries moins courantes

- Bipyramide trigonale
- Complexe trigonal
- Pyramide base carrée
- ...

bipy trigonale



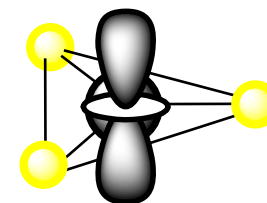
complexe trigonal



$d_{z^2}$

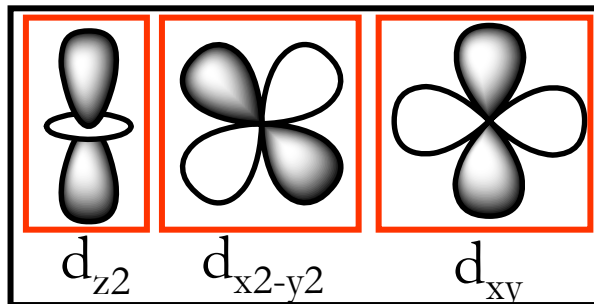
$d_{x^2-y^2}$   
 $d_{xy}$

$d_{xz}$   
 $d_{yz}$

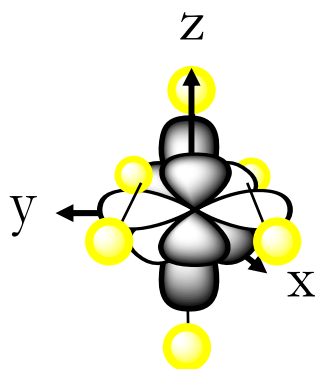


$d_{x^2-y^2}$   
 $d_{xy}$   
 $d_{z^2}$

$d_{xz}$   
 $d_{yz}$



Octaèdre

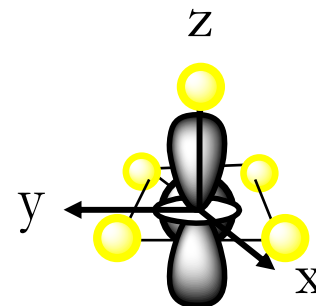


$d_{z^2}$   
 $d_{x^2-y^2}$



$d_{xz}$   
 $d_{yz}$   
 $d_{xy}$

Pyramide base carrée



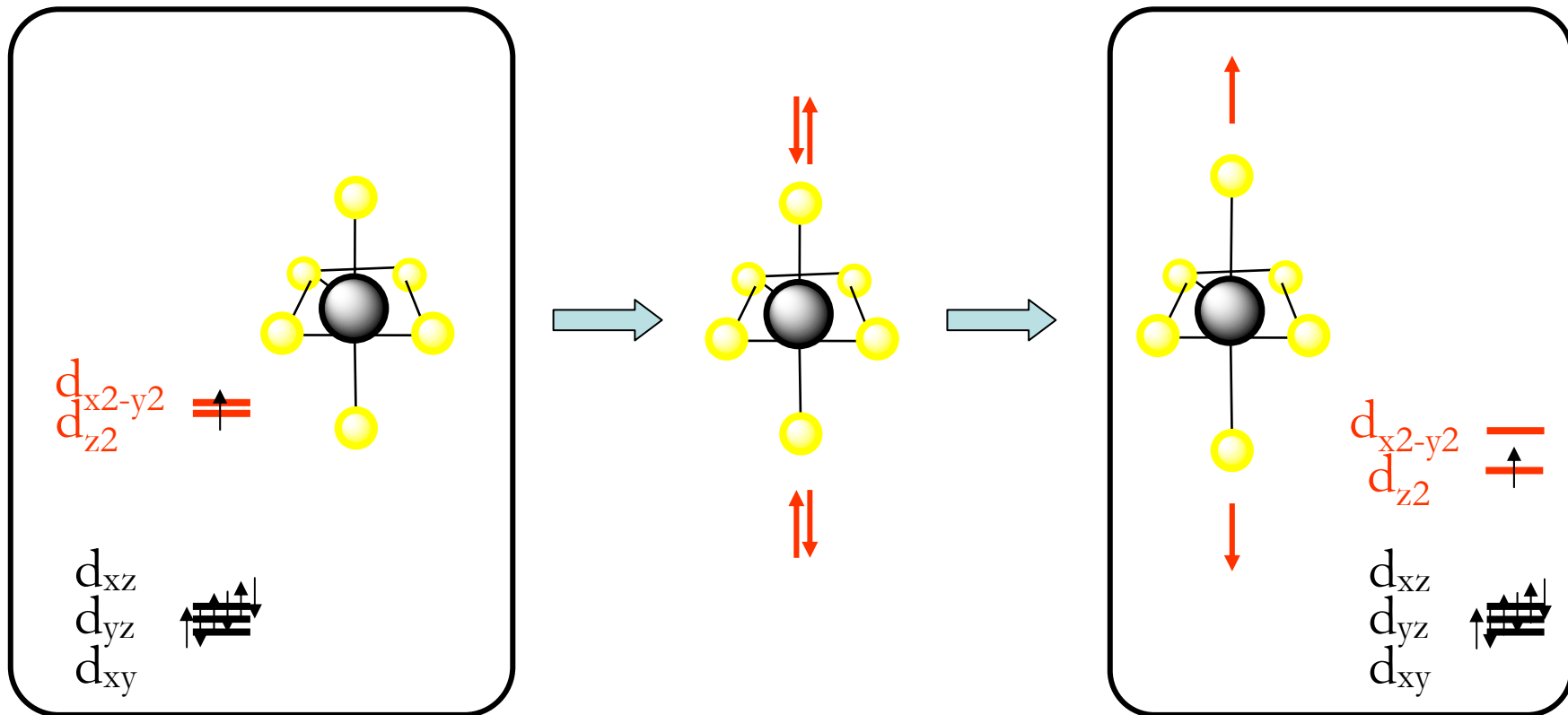
$d_{x^2-y^2}$

$d_{z^2}$

$d_{xz}$   
 $d_{yz}$   
 $d_{xy}$

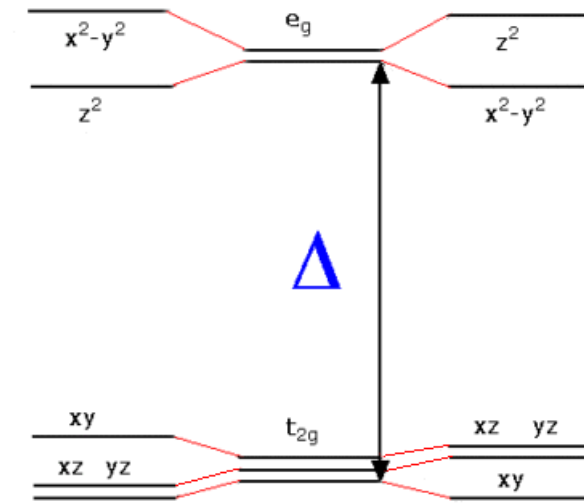
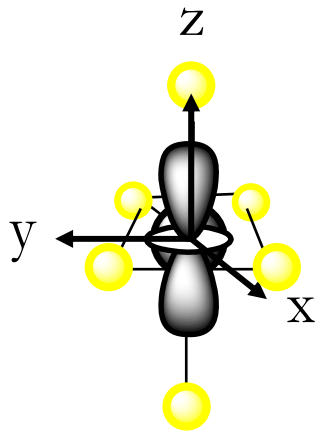
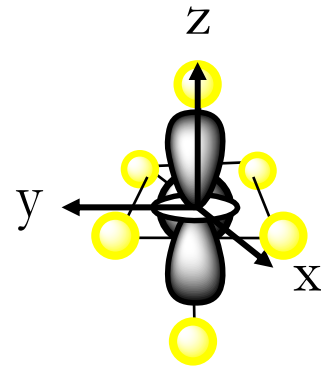
# IV. Effet Jahn-Teller

*Toute molécule (complexe) dont l'état fondamental est dégénéré aura tendance à se déformer (abaissement de symétrie) de façon à lever (au moins en partie) la dégénérescence de cet état.*



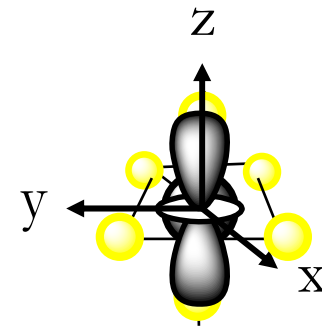
Etat fondamental

Etat fondamental avec  
effet Jahn Teller



**z elongation**  
2 long 4 short

**z compression**  
2 short 4 long

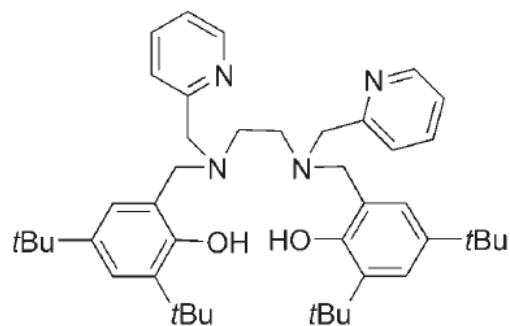




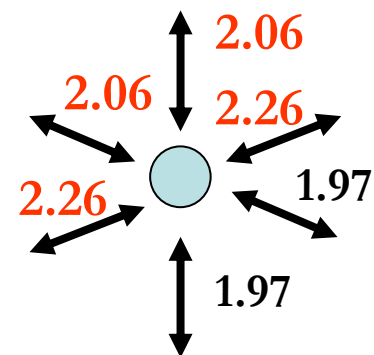
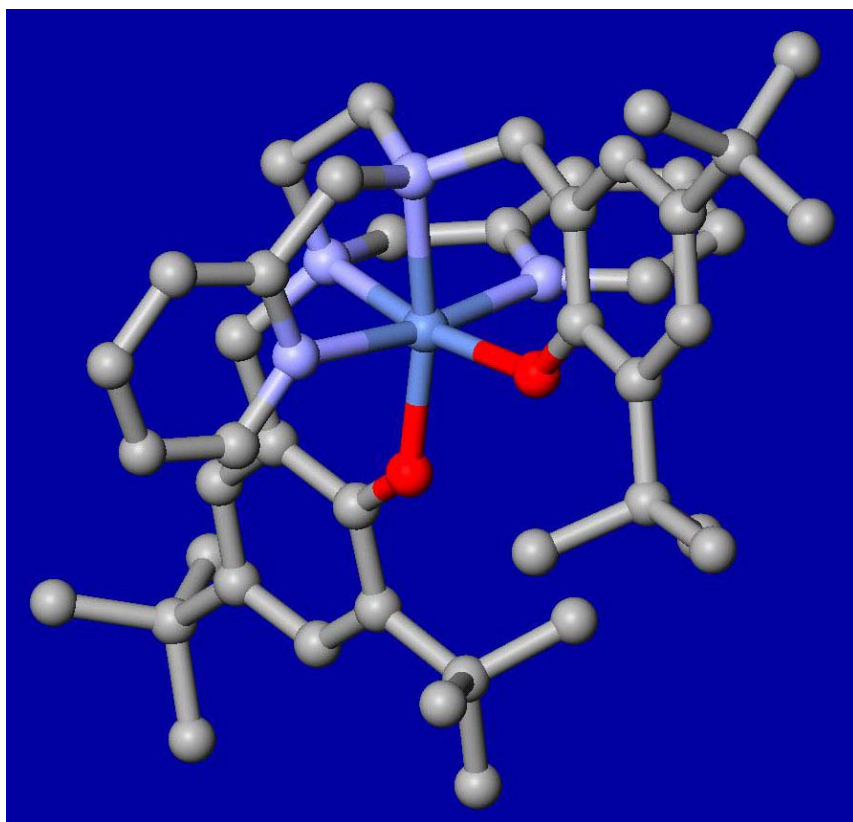
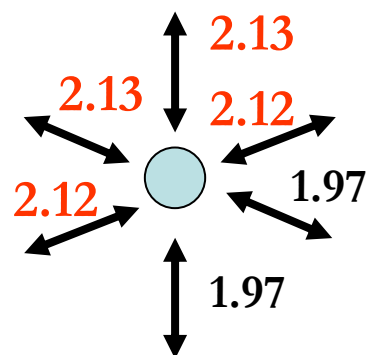
•Configuration •ion libre	•champ Oh		•Effet •JAHN-TELLER
	•Faible	•Fort	
•d <sup>1</sup>	•t <sub>2g</sub> <sup>1</sup> eg <sup>0</sup>		•faible
•d <sup>2</sup>	•t <sub>2g</sub> <sup>2</sup> eg <sup>0</sup>		•faible
•d <sup>3</sup>	•t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> eg <sup>0</sup>		•nul
•d <sup>4</sup> •"	•t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> eg <sup>1</sup>	•-	• • <u>FORT</u>
		•t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> eg <sup>0</sup>	•faible
•d <sup>5</sup> •"	•t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> eg <sup>2</sup>	•-	•nul
		•t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> eg <sup>0</sup>	•faible
•d <sup>6</sup> •"	•t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> eg <sup>2</sup>	•-	•faible
		•t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> eg <sup>0</sup>	• <u>nul</u>
•d <sup>7</sup> •"	•t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> eg <sup>2</sup>	•-	•faible
		•t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> eg <sup>1</sup>	• <u>FORT</u>
•d <sup>8</sup>	•t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> eg <sup>2</sup>		•nul
•d <sup>9</sup>	•t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> eg <sup>3</sup>		• <u>FORT</u>

Effet Jahn-Teller généralement important pour un nombre impair d'occupation du niveau e<sub>g</sub>.

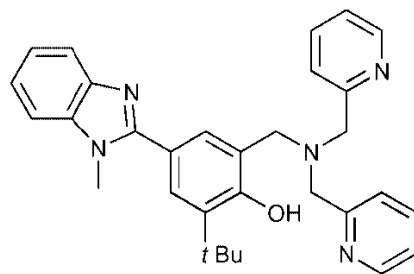
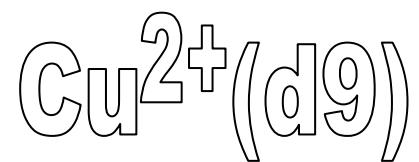
Ni<sup>2+</sup>(d8)



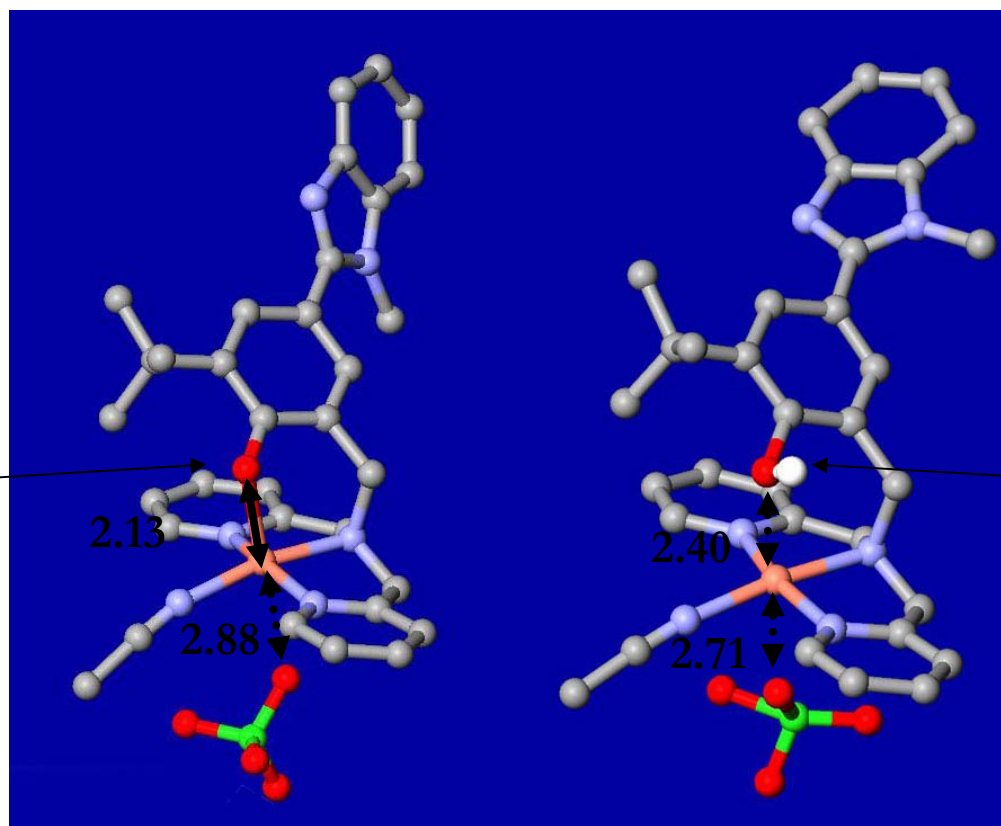
Mn<sup>3+</sup>(d4)



Ne pas confondre Jahn Teller et ligands différents !!!!

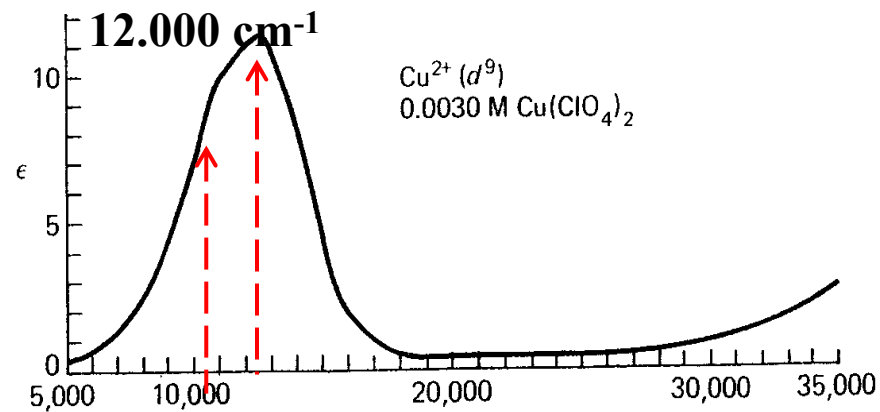
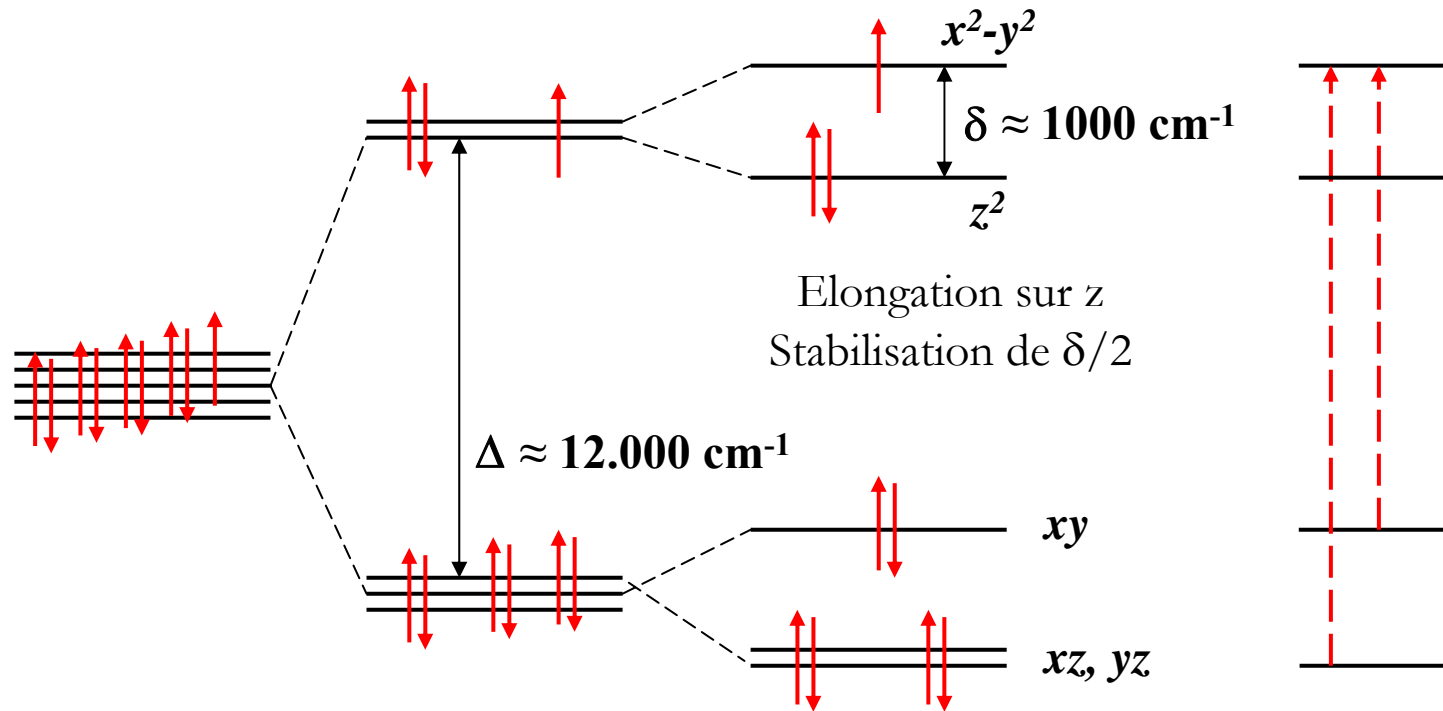


Phénolate



Phénol

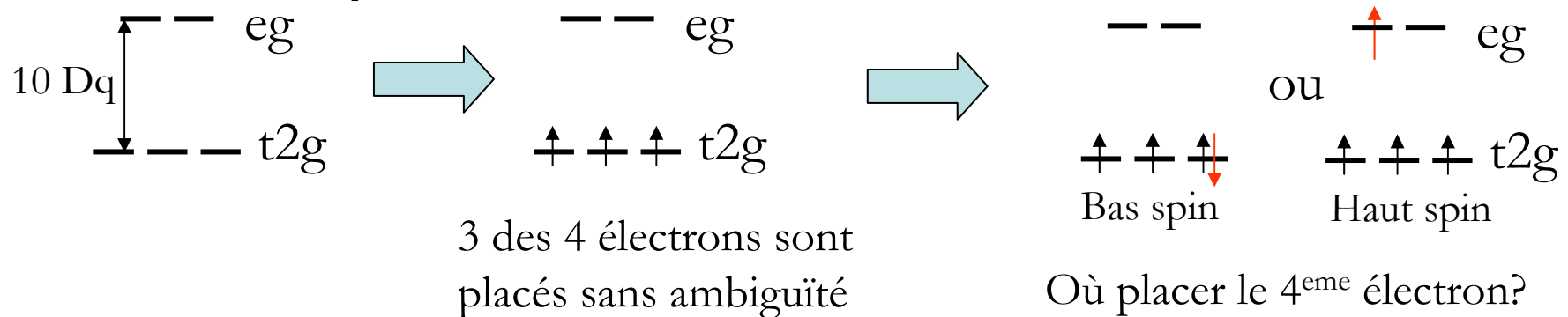
# Effet sur le spectre de $\text{Cu}^{2+}$



# V. Force du champ cristallin

# Etat de spin du système

- Hypothèse d'un ion  $d^4$  en géométrie octaédrique:



Sa position dépendra de  $10 Dq$  et de l'énergie d'appariement  $P$

Si  $P > 10 Dq$  alors énergie d'appariement plus difficile à vaincre que le champ de ligand

→ Complexe haut spin

Si  $P < 10 Dq$  alors énergie d'appariement plus facile à vaincre que le champ de ligand

→ Complexe bas spin

Traitement valable pour  $d^4$  octaèdre. Pour généraliser on calculera l'énergie de stabilisation du champ cristallin ESCC

# A- Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)

- Définition: Gain ou perte d'énergie de l'ion en symétrie donnée par rapport à la symétrie sphérique. Fonction de:
  - Géométrie (ordre des orbitales)
  - Nombre d'électron
  - Appariement des électrons

# En symétrie octaédrique

- Pour une configuration  $t_{2g}^x$  et  $e_g^y$  comprenant  $p$  paires d'électrons appariés:

$$\text{ESCC} = -4 Dq.x + 6 Dq.y + p.P$$

Nombre d'électrons sur  $t_{2g}$       Nombre d'électrons sur  $e_g$       Nombre d'électrons appariés



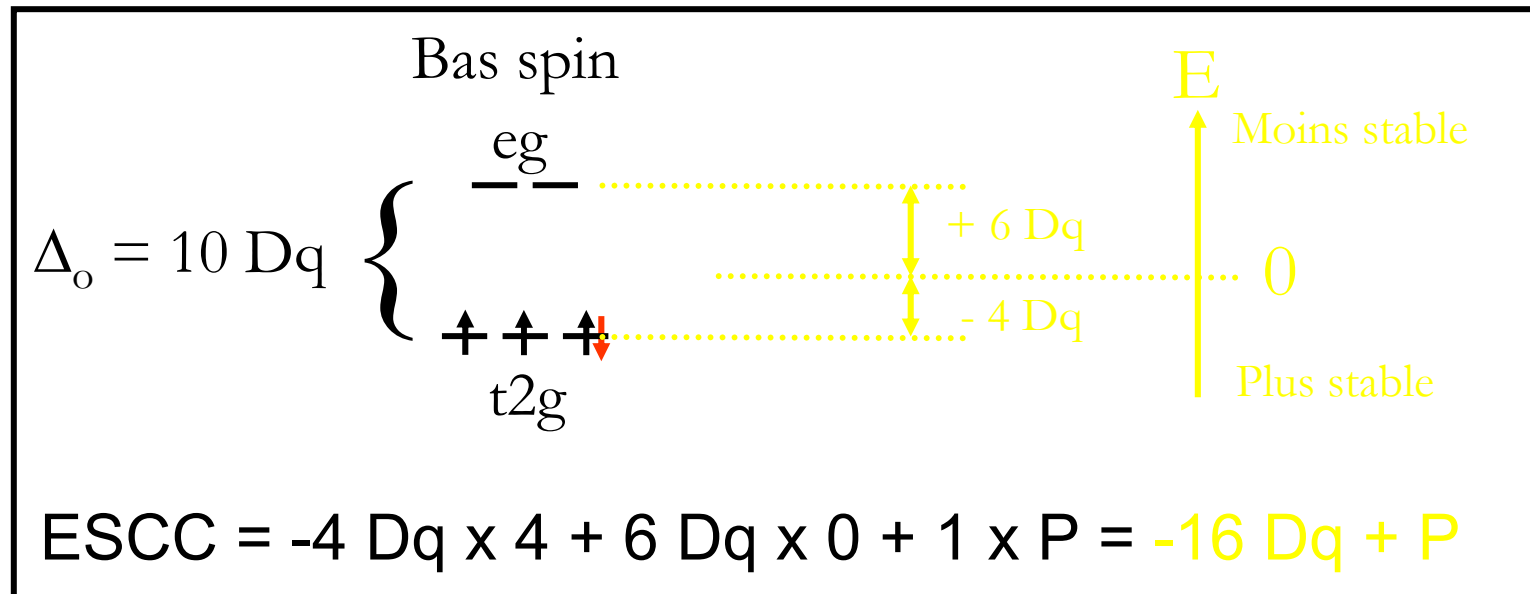
# Ex: d4

$$\text{ESCC} = -4 Dq.x + 6 Dq.y + p.P$$

Nombre d'électrons sur t2g

Nombre d'électrons sur eg

Nombre d'électrons appariés



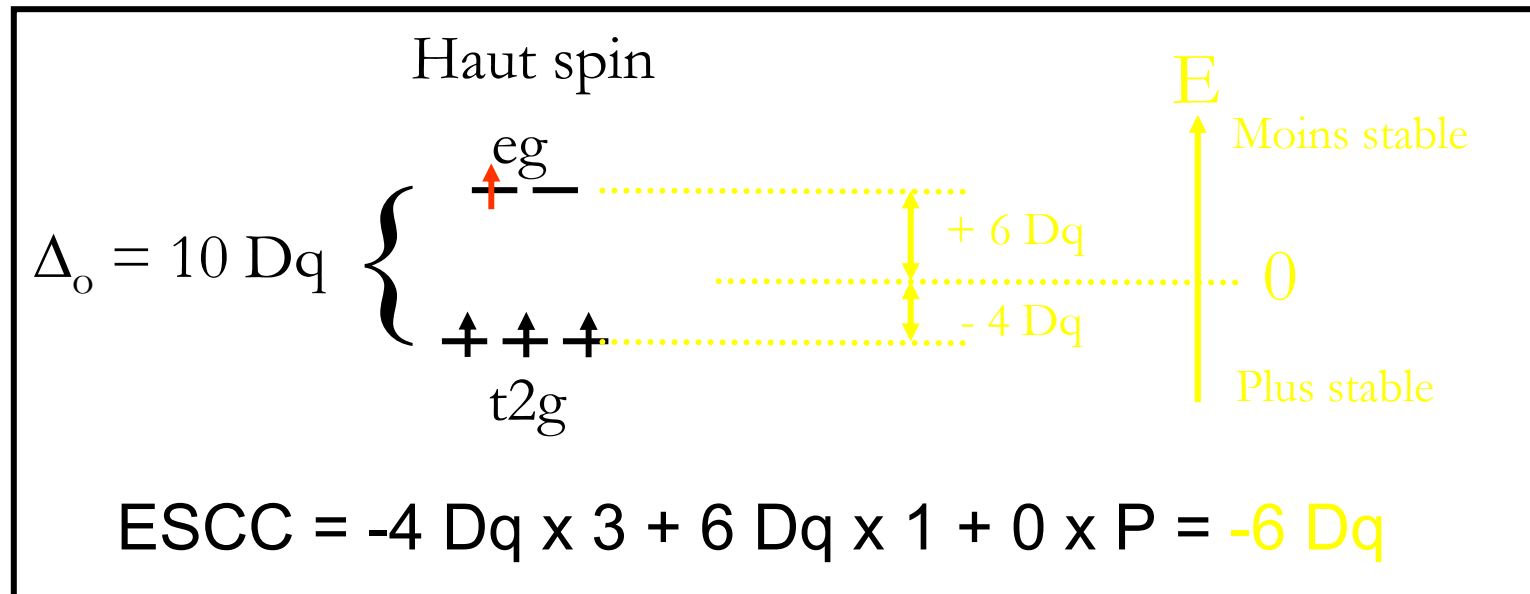
# Ex: d4

$$\text{ESCC} = -4 Dq.x + 6 Dq.y + p.P$$

Nombre d'électrons sur t2g

Nombre d'électrons sur eg

Nombre d'électrons appariés



# En symétrie octaédrique

L'état le plus stable sera celui dont ESCC le plus faible:

- Haut spin:

$$\text{ESCC} = -4 Dq \times 3 + 6 Dq \times 1 + 0 \times P = -6 Dq$$

- Bas spin:

$$\text{ESCC} = -4 Dq \times 4 + 6 Dq \times 0 + 1 \times P = -16 Dq + P$$

On retrouve bien:

Haut spin plus stable lorsque  $-6 Dq < -16 Dq + P$  soit  $P > 10 Dq$

Bas spin plus stable lorsque  $-6 Dq > -16 Dq + P$  soit  $P < 10 Dq$

En pratique  $P$  va être donné pour un métal,  $10 Dq$  pourra être changé facilement. On pourra changer l'état de spin en choisissant convenablement le ligand

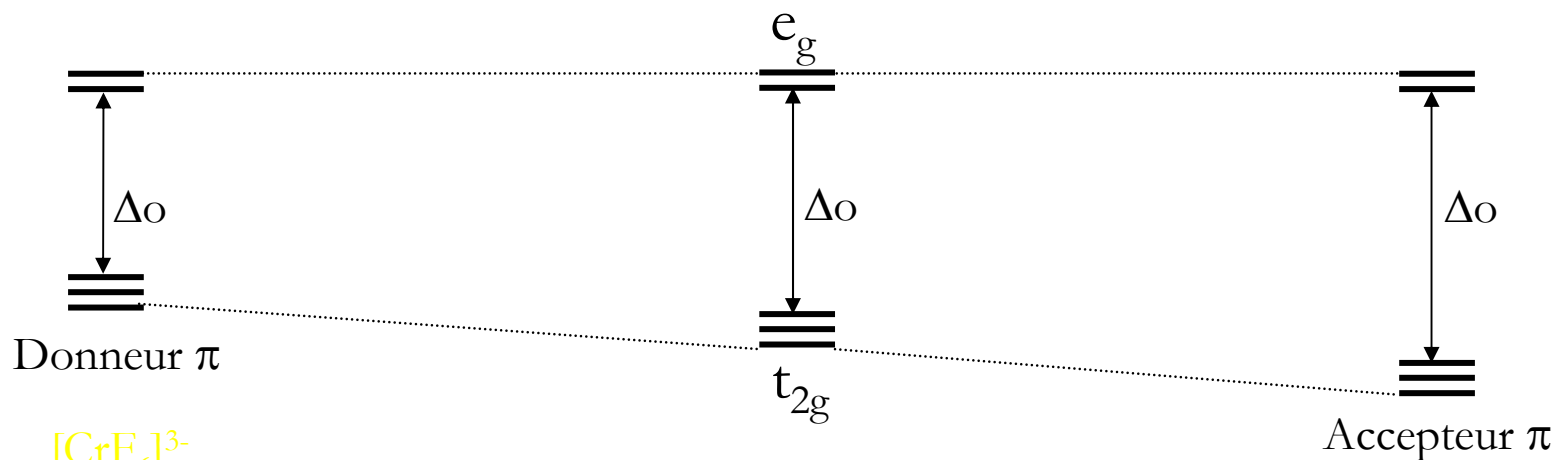
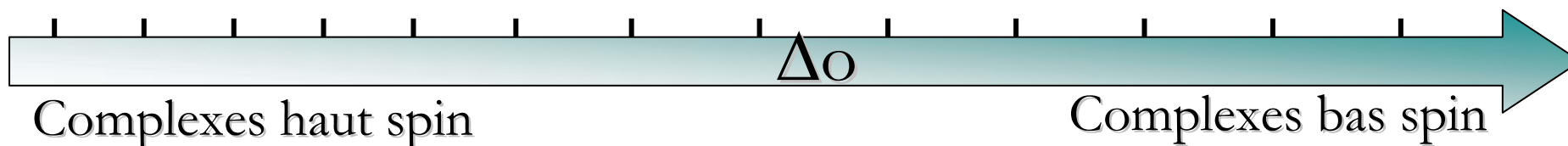
# C- Facteurs influençant $10 Dq$ (force du champ cristallin)

- Nature de l'ion métallique (charge, série)
  - Charge augmente:  $10 Dq$  augmente
  - passage 1ere à 2eme, puis 3eme, série:  $10 Dq$  augmente
- Symétrie du complexe ( $\Delta_o > \Delta_t$ )
- Nature du ligand: Série spectro

**Effet sur l'état de spin (haut / bas spin) et sur la longueur d'onde d'absorption**

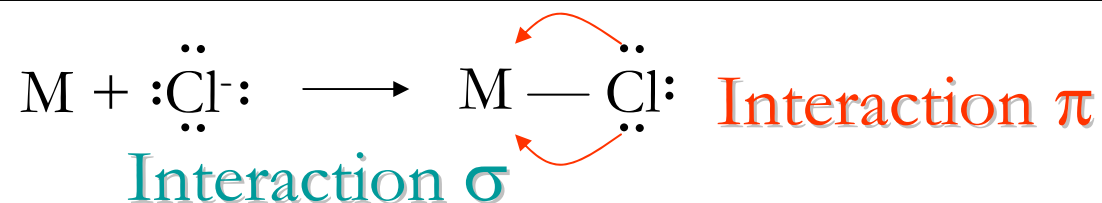
# Classification des ligands selon $\Delta_o$

I<sup>-</sup> Br<sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> F<sup>-</sup> OH<sup>-</sup> O<sup>2-</sup> H<sub>2</sub>O NH<sub>3</sub> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> CH<sub>3</sub><sup>-</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> CN<sup>-</sup> CO

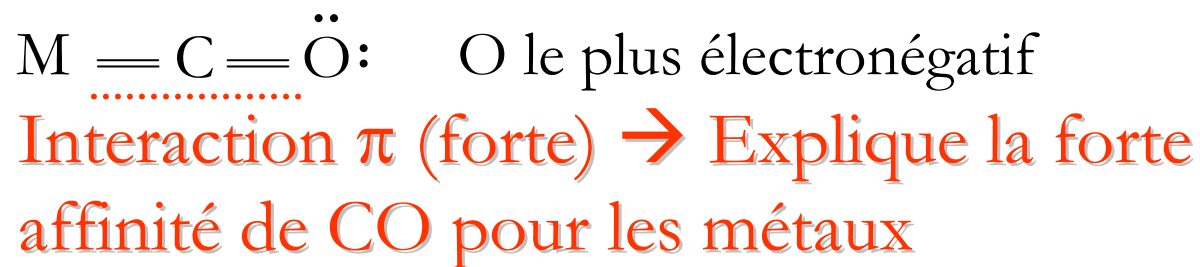


$[\text{CrF}_6]^{3-}$   
 $\rightarrow \Delta_o = 15060 \text{ cm}^{-1}$

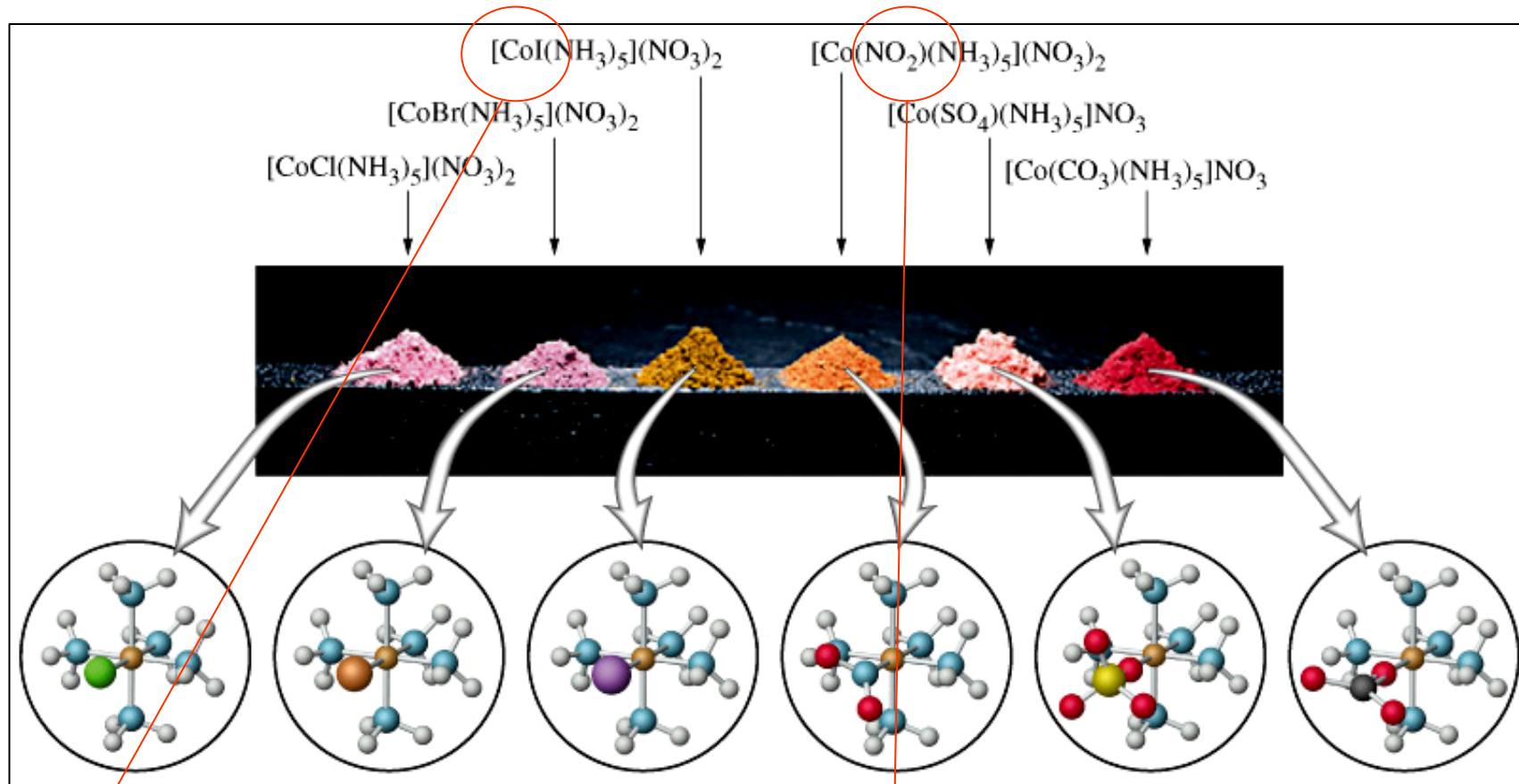
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$   
 $\rightarrow \Delta_o = 26600 \text{ cm}^{-1}$



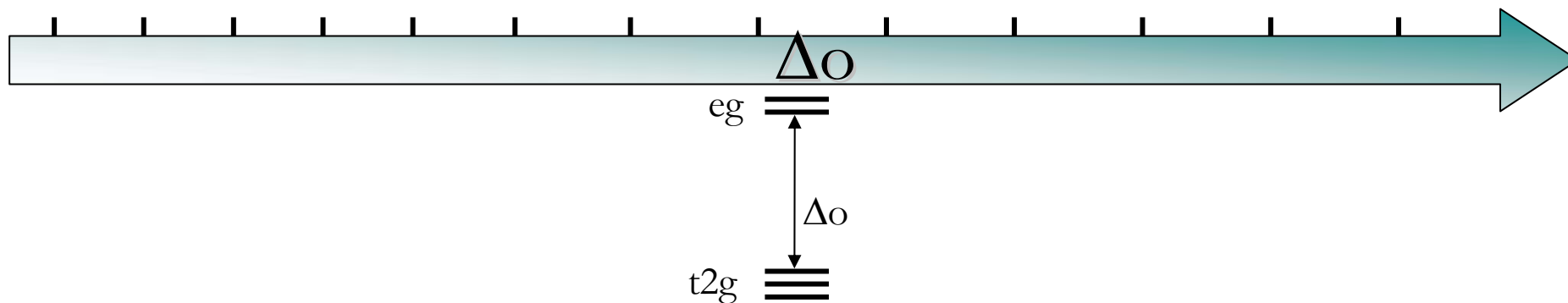
Ligand donne des électrons au centre métallique



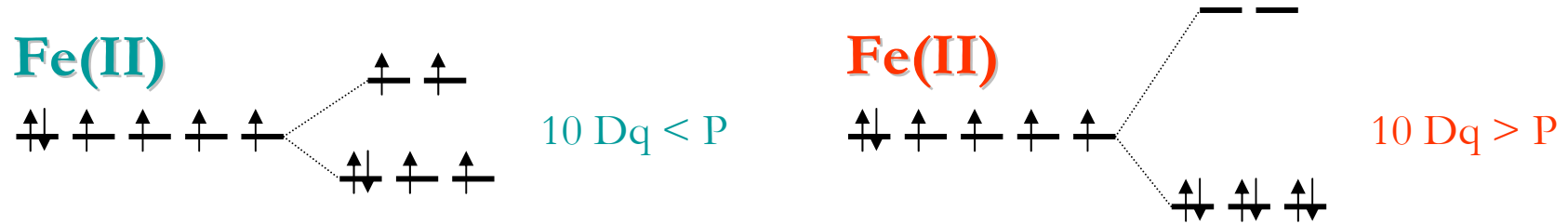
Ligand accepte des électrons du centre métallique



$\text{I}^-$     $\text{Br}^-$     $\text{Cl}^-$     $\text{F}^-$     $\text{OH}^-$     $\text{O}^{2-}$     $\text{H}_2\text{O}$     $\text{NH}_3$     $\text{NO}_2^-$     $\text{CH}_3^-$     $\text{C}_6\text{H}_5^-$     $\text{CN}^-$     $\text{CO}$



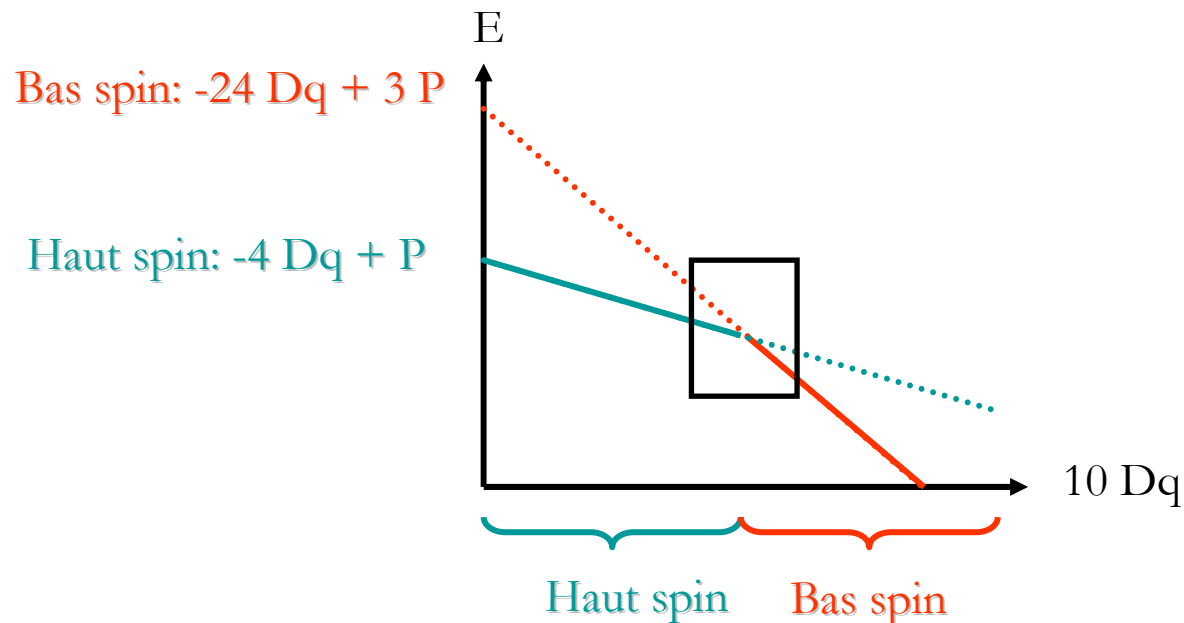
# C- Transition de spin (inversion d'état fondamental)



4 électrons célibataires

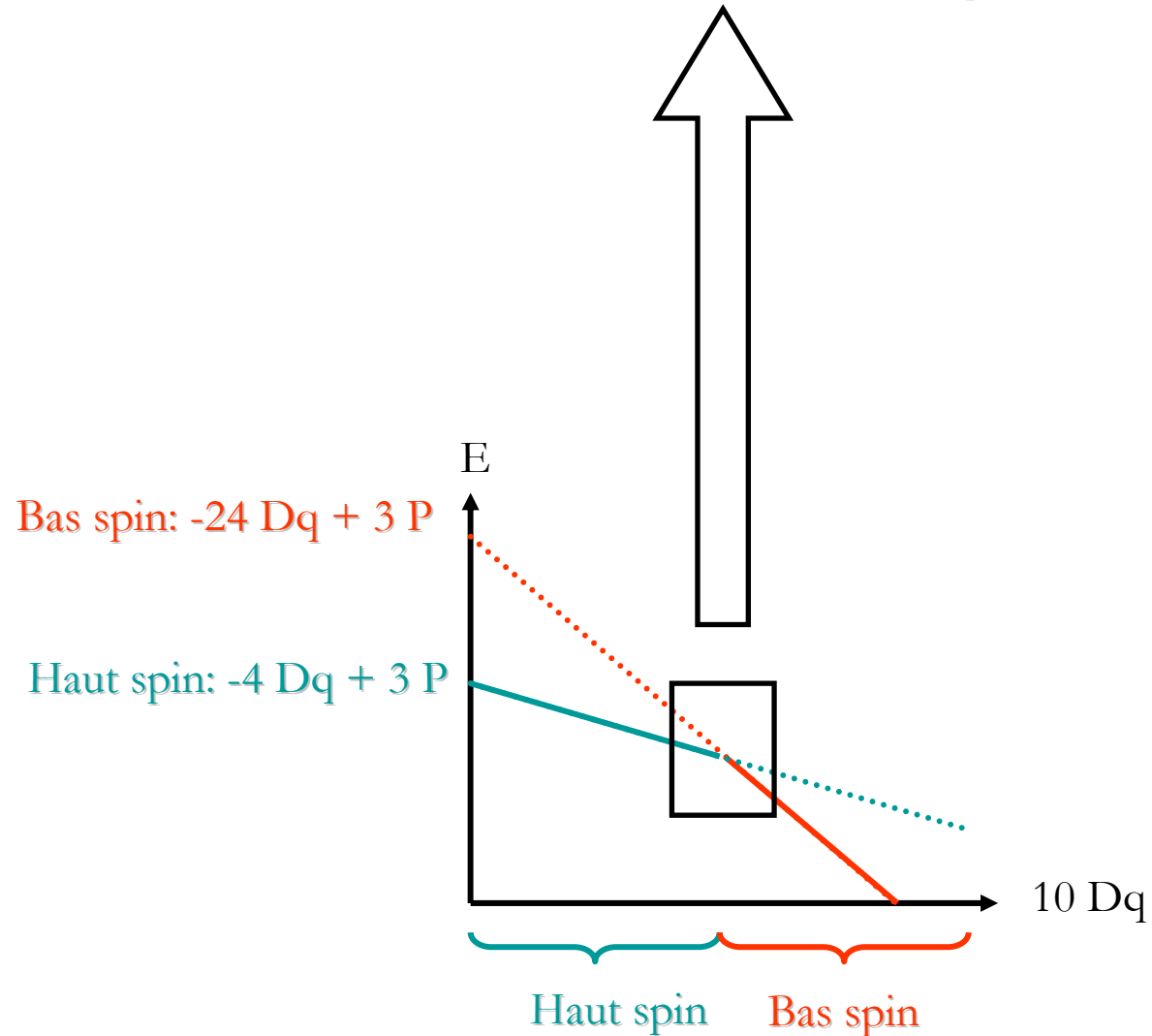
Pas d'électron célibataire

$$ESCC = -4 Dq \cdot x_{t2g} + 6 Dq \cdot y_{eg} + p \cdot P$$



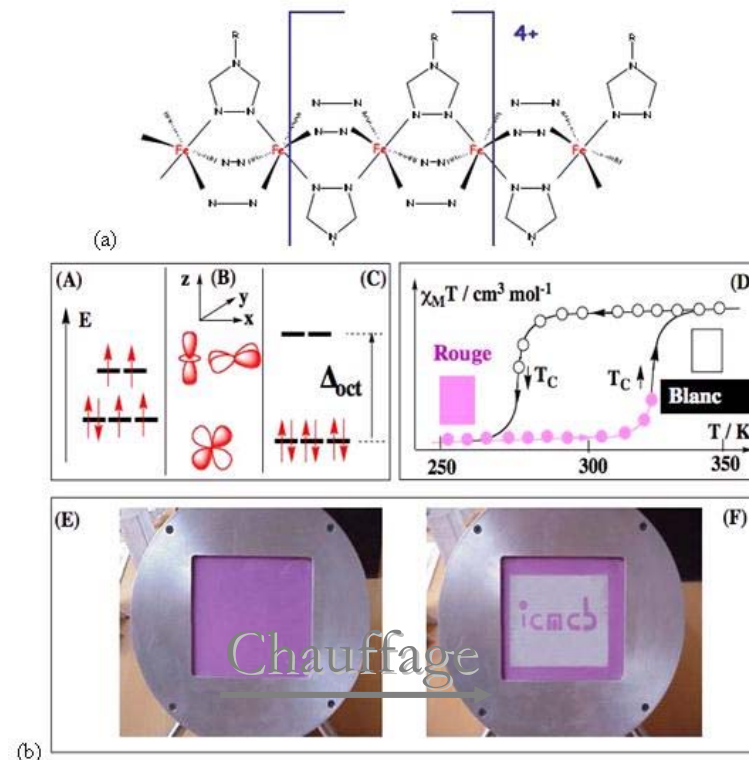


# Inversion d'état fondamental: Transition de spin



# C-1 Transition de spin induite

- Par ajout de ligands CN-, CO (ligands forts se substituant facilement à ceux présents initialement)
- Par la température quand faible différence entre  $10 Dq$  et  $P$ : Etat haut spin et bas spin coexistent et leur % dépend de  $T$ .



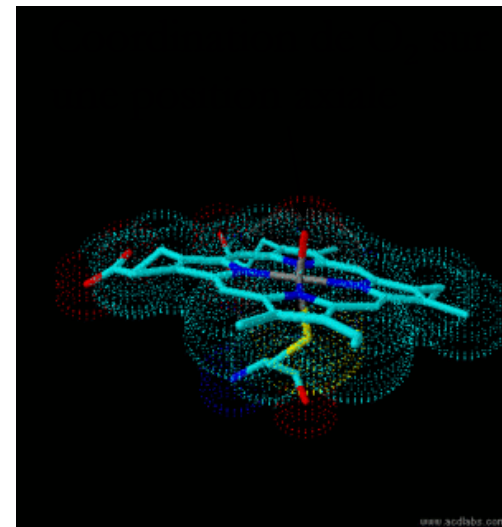
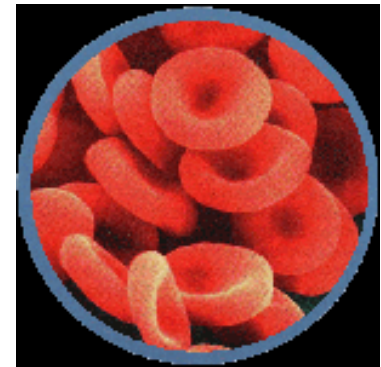
→ Haut spin et bas spin  
de couleur différente  
(rose ou blanc)



Dispositifs d'affichage

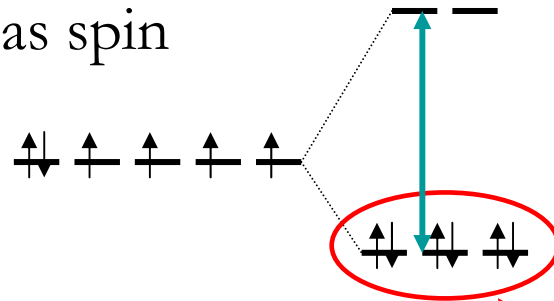
# C-2 Effet de la transition de spin dans les molécules biologiques: Hémoglobine

- Contient 4 hèmes
- Chaque hème peut fixer une molécule de  $O_2$

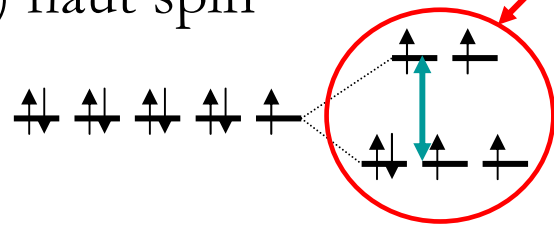




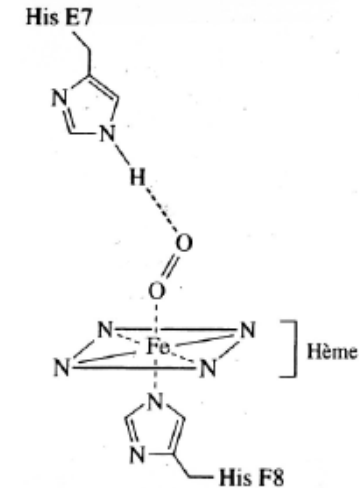
Oxy: Fe(II) bas spin



Deoxy: Fe(II) haut spin



Répartition électronique ( $\propto$  diamètre de l'atome ferreux) différente



- Oxy: 415 nm (Soret), 541 nm ( $\beta$ ) et 577 nm ( $\alpha$ )
- Deoxy: 430 nm (Soret), 555 nm

# Point de vue structural

Déviation Fe / plan moyen: 0.4 Å

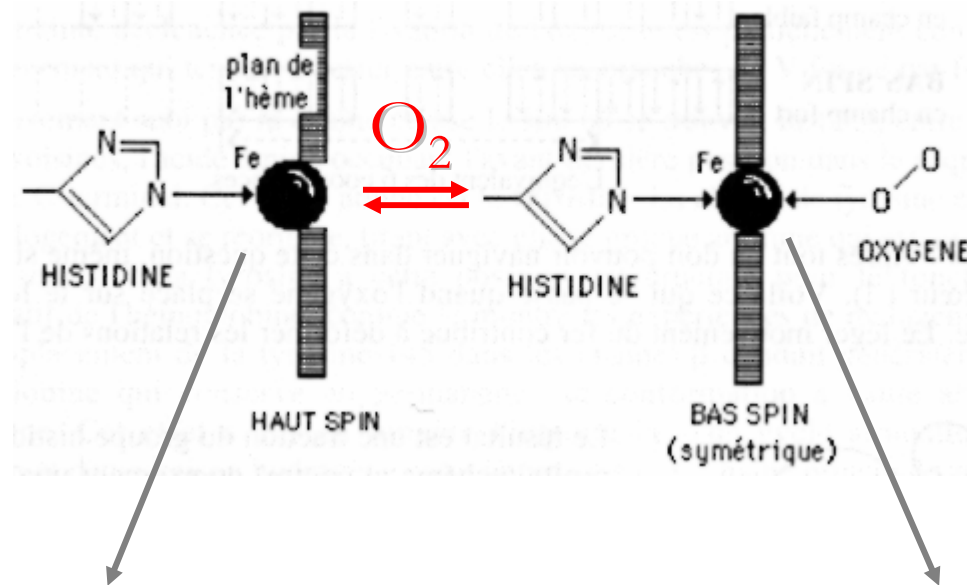
Fe-N<sub>porph</sub>: 2.02 Å

Fe-N<sub>His</sub>: 2.21 Å

Déviation Fe / plan moyen: 0.1 Å

Fe-N<sub>porph</sub>: 1.99 Å

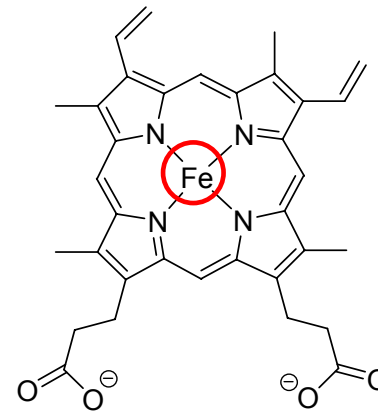
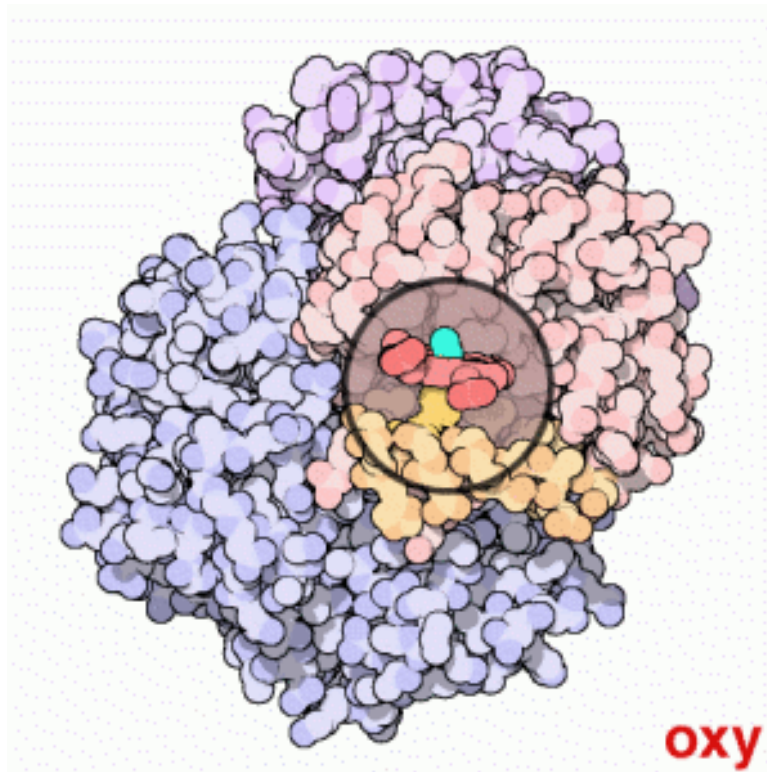
Fe-N<sub>His</sub>: 1.94 Å



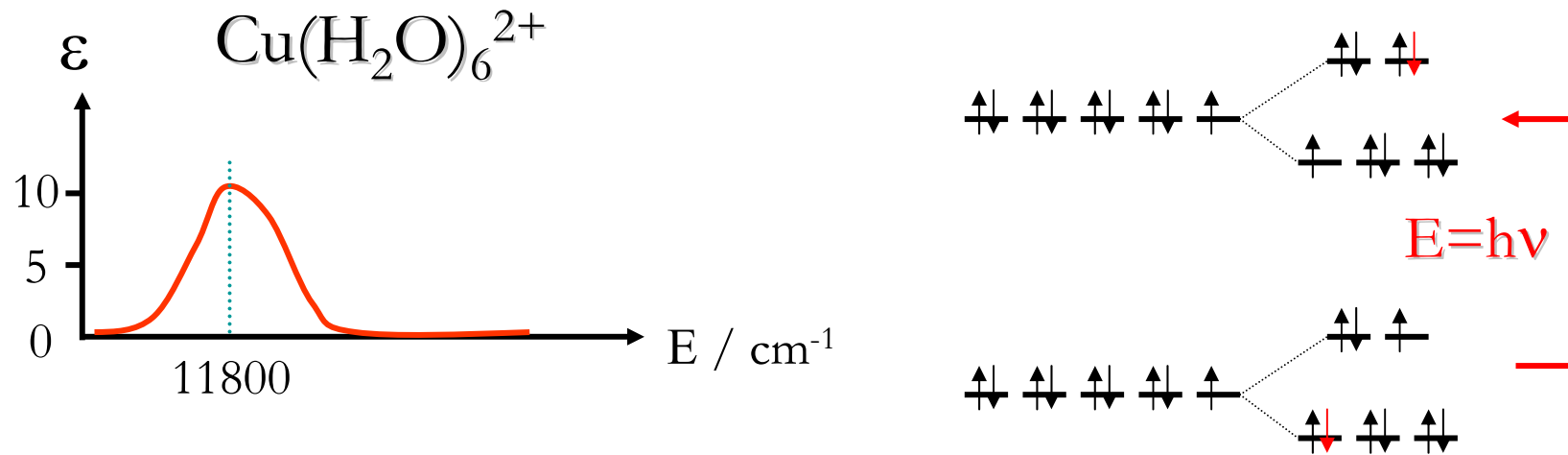
Fe(II) haut spin trop gros pour occuper la cavité centrale

Le diamètre du fer(II) est rétréci et celui-ci peut occuper la cavité centrale de la porphyrine

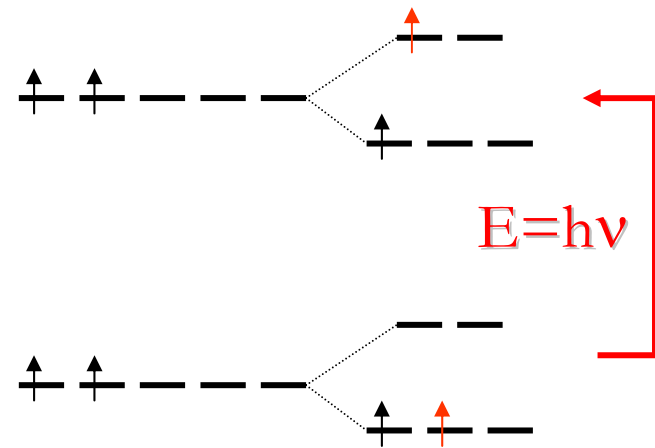
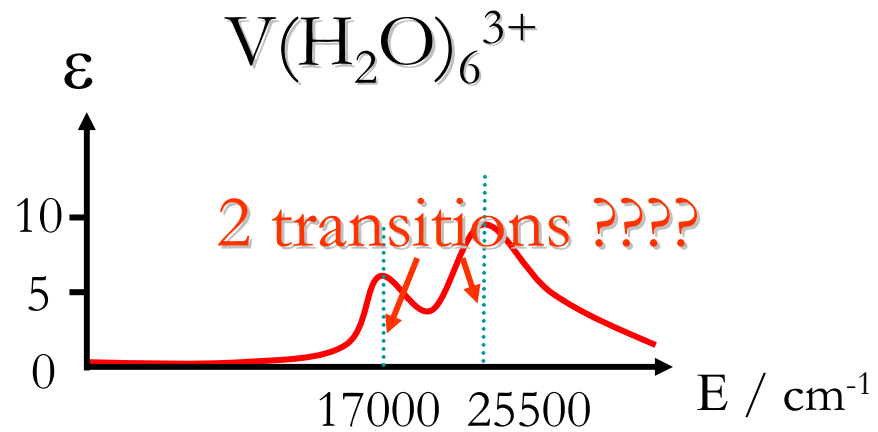
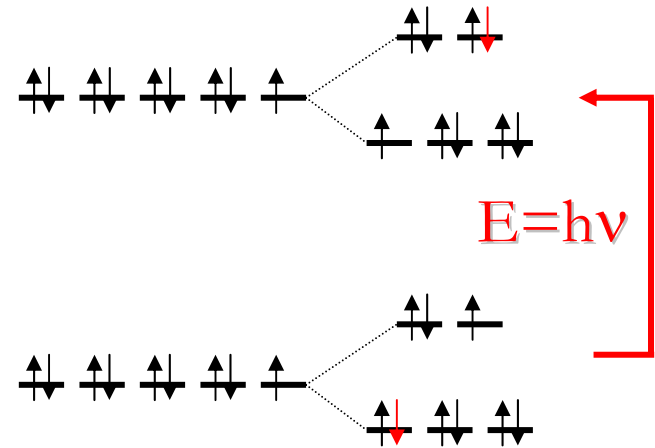
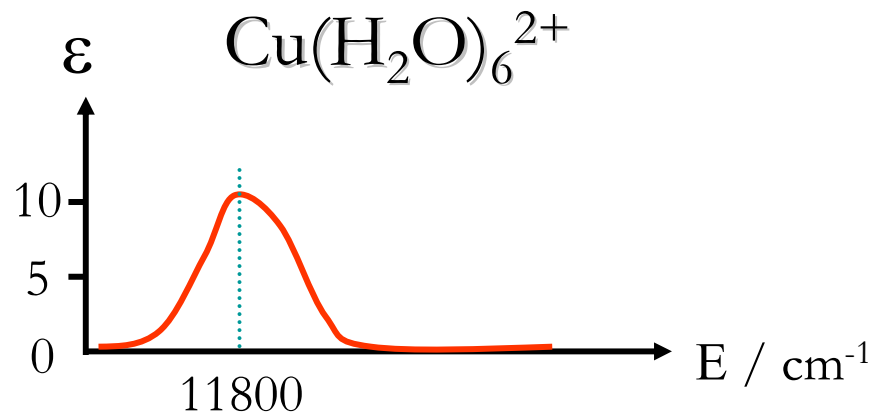
# Changement de spin = Relaxation de TOUTE la protéine



# VI. Conclusion: Interprétation de spectres



On peut relier le champ de ligand et la bande d'absorption (couleur) du complexe



Il faut considérer la RI pour interpréter !!!