



Chapitre III : Géométries des complexes

III.1. Introduction

La géométrie des complexes de coordination constitue un facteur déterminant pour leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques. La disposition spatiale des ligands autour du centre métallique conditionne en effet plusieurs caractéristiques essentielles, parmi lesquelles :

- **Réactivité chimique:** La configuration géométrique contrôle l'accessibilité du centre métallique et influence la manière dont les réactifs ou substrats peuvent s'en approcher. Cette organisation spatiale joue donc un rôle direct dans l'activité catalytique du complexe ainsi que dans le déroulement des mécanismes réactionnels.
- **Propriétés spectroscopiques:** Les différentes géométries de coordination modifient l'environnement électronique du métal, ce qui entraîne des variations dans les transitions électroniques. Ces modifications se traduisent par des changements observables dans les spectres UV-visible et infrarouges, constituant ainsi des outils importants pour l'identification et la caractérisation des complexes.
- **Propriétés magnétiques:** La disposition des ligands autour du métal affecte la distribution des électrons dans les orbitales d, notamment à travers la levée de leur dégénérescence. Cela influence le nombre d'électrons non appariés et détermine par conséquent le comportement magnétique du complexe, qu'il soit paramagnétique ou diamagnétique.
- **Stabilité du complexe:** Certaines géométries de coordination sont particulièrement favorisées selon la nature du métal et celle des ligands, en raison d'effets électroniques et stériques. Ces facteurs influencent la stabilité thermodynamique et cinétique des complexes formés.

Ainsi, la compréhension et la prédiction de la géométrie des complexes représentent un aspect fondamental de la chimie de coordination. Elles sont essentielles non seulement pour

l'analyse structurale des composés, mais également pour leurs applications dans des domaines variés tels que la catalyse, la science des matériaux, la chimie bioinorganique ou encore la dépollution des milieux aqueux.

III.2. Facteurs déterminant la géométrie des complexes

La géométrie d'un complexe de coordination n'est pas le fruit du hasard. Elle résulte de l'influence combinée de plusieurs paramètres, notamment des facteurs électroniques et stériques. Ces éléments conditionnent la disposition spatiale la plus stable des ligands autour de l'ion métallique central. L'analyse de ces facteurs est essentielle pour comprendre et anticiper la structure des complexes métalliques ainsi que leurs propriétés dans divers contextes chimiques, tels que la catalyse, les systèmes biologiques ou encore la science des matériaux.

III.2.1 Influence de l'ion métallique central

Dans un complexe de coordination, l'ion métallique central constitue l'élément déterminant qui gouverne l'organisation spatiale des ligands. Les propriétés propres du métal conditionnent en grande partie la géométrie finale du complexe. Parmi les paramètres les plus importants figurent la taille de l'ion, son état d'oxydation, sa configuration électronique ainsi que sa tendance à adopter certains nombres de coordination.

a) Taille ou rayon ionique

La dimension de l'ion métallique joue un rôle essentiel dans la capacité du métal à accueillir un certain nombre de ligands dans sa sphère de coordination. Les ions possédant un rayon ionique relativement important disposent d'un espace suffisant pour coordonner plusieurs ligands, ce qui conduit souvent à des nombres de coordination élevés. Dans ce cas, des géométries telles que l'octaèdre (coordination 6), la bipyramide pentagonale (coordination 7) ou encore l'antiprisme carré (coordination 8) peuvent être observées. À l'inverse, lorsque l'ion métallique est de petite taille, l'encombrement stérique limite l'approche des ligands, ce qui favorise des nombres de coordination plus faibles et des géométries plus simples, comme les structures tétraédriques ou plan carré.

b) Influence de l'état d'oxydation

Le degré d'oxydation du métal modifie la charge effective exercée par le noyau sur les ligands environnants. Une augmentation de l'état d'oxydation entraîne généralement une interaction électrostatique plus forte entre le métal et les ligands. Cette attraction accrue peut réduire les distances métal–ligand et modifier les angles de liaison. Par conséquent, l'état d'oxydation contribue à stabiliser certaines géométries et influence également le schéma de dédoublement des orbitales dans le champ des ligands, ce qui affecte les propriétés électroniques et magnétiques des complexes.

c) Configuration électronique du métal

La répartition des électrons dans les orbitales du métal, en particulier dans les orbitales d des métaux de transition, joue un rôle majeur dans la détermination de la structure géométrique. Les interactions entre les orbitales métalliques et les ligands peuvent stabiliser certaines dispositions spatiales. Ainsi, les ions métalliques possédant une configuration d^8 , tels que Ni^{2+} , Pd^{2+} ou Pt^{2+} , adoptent fréquemment une géométrie plan carré, qui correspond à une stabilisation énergétique favorable dans le champ des ligands. En revanche, les métaux présentant des configurations d^0 ou d^{10} , comme Ti^{4+} ou Zn^{2+} , forment plus souvent des complexes tétraédriques, car la stabilisation liée au champ de ligands n'est pas suffisante pour privilégier d'autres arrangements.

d) Tendance à adopter certains nombres de coordination

Chaque métal possède une préférence naturelle pour certains indices de coordination, résultant de la combinaison de sa taille, de sa configuration électronique et de ses interactions avec les ligands. Par exemple, le fer(II) forme le plus souvent des complexes octaédriques correspondant à une coordination de six ligands. Le cuivre(I), quant à lui, présente fréquemment des géométries linéaires ou tétraédriques, correspondant respectivement à des coordinations de deux ou quatre ligands. Les éléments des séries des lanthanides et des actinides, caractérisés par des rayons atomiques importants, ont généralement tendance à former des complexes présentant des nombres de coordination élevés, pouvant atteindre huit à dix ligands.

e) Cas particuliers et effets relativistes

Pour les éléments métalliques lourds, notamment ceux appartenant aux séries 4d et 5d, des effets relativistes peuvent modifier l'énergie et la distribution des orbitales électroniques. Ces phénomènes influencent la nature des interactions métal–ligand et peuvent conduire à des préférences géométriques différentes de celles observées pour les métaux plus légers de la série 3d. Par exemple, le platine(II) adopte très fréquemment une géométrie plan carré, en partie en raison de ces effets, tandis que le nickel(II) peut présenter soit une structure tétraédrique, soit une géométrie plan carré selon la nature des ligands présents.

III.2.2 Influence des propriétés stéréoélectroniques des ligands

Dans les composés de coordination, la géométrie adoptée par le complexe dépend non seulement des caractéristiques du métal central, mais également des propriétés propres aux ligands qui l'entourent. La taille des ligands, leur capacité de coordination et leurs propriétés électroniques influencent l'organisation spatiale autour du centre métallique. Ces paramètres peuvent modifier le nombre de coordination, la symétrie du complexe ainsi que les angles et distances de liaison métal–ligand.

a) Nature électronique et force du champ ligand

Les propriétés électroniques des ligands jouent un rôle déterminant dans la structure des complexes. Selon la théorie du champ cristallin et la série spectrochimique, les ligands peuvent générer des champs de force variable autour du métal. Les ligands dits à champ fort provoquent un dédoublement énergétique important des orbitales d du métal, ce qui peut conduire à des configurations électroniques particulières, comme les états de spin bas dans les complexes de métaux de transition. Cette stabilisation électronique peut favoriser certaines géométries dans lesquelles les interactions orbitales métal–ligand sont optimisées.

b) Influence de la denticité et de la chélation

Le nombre d'atomes donneurs qu'un ligand utilise pour se fixer au métal, appelé denticité, constitue également un facteur déterminant. Les ligands monodentates se coordonnent par un seul atome donneur et permettent souvent une plus grande flexibilité structurale. En revanche, les ligands bidentates ou polydentates, capables de former des cycles de chélation avec le métal, imposent des contraintes géométriques spécifiques en raison de la distance relativement fixe entre leurs atomes donneurs. Ce phénomène de chélation contribue

généralement à stabiliser certaines structures et peut limiter la diversité des isomères possibles.

c) Effets stériques des ligands

La taille et la forme des ligands peuvent provoquer des interactions stériques importantes lorsque plusieurs d'entre eux se trouvent autour du centre métallique. Des ligands volumineux occupent un espace considérable et peuvent ainsi restreindre le nombre de ligands pouvant se coordonner simultanément au métal. Lorsque l'encombrement devient trop important, le complexe peut adopter une géométrie différente afin de réduire les répulsions entre ligands. Par exemple, la présence de ligands de grande taille peut conduire à la formation de structures tétraédriques plutôt qu'octaédriques, car une coordination plus faible diminue les contraintes stériques.

d) Conséquences sur la structure globale du complexe

L'ensemble de ces paramètres : effets électroniques, denticité et encombrement stérique agit de manière combinée pour déterminer l'architecture tridimensionnelle des complexes de coordination. Leur compréhension permet d'interpréter la stabilité des structures observées et de prédire la géométrie probable des complexes métalliques dans différents contextes chimiques, notamment en catalyse, en chimie bioinorganique ou en science des matériaux.

III.2.3 Nombre de coordination et organisation géométrique des ligands

Dans un complexe de coordination, le nombre de coordination correspond au nombre d'atomes donneurs appartenant aux ligands qui sont directement liés à l'ion métallique central. Ce paramètre constitue l'un des éléments essentiels pour comprendre la structure des complexes, car il détermine la manière dont les ligands s'organisent dans l'espace autour du métal.

Le nombre de coordination influence directement la géométrie adoptée par le complexe. Pour un métal donné, certains arrangements spatiaux sont plus favorables que d'autres, car ils permettent de réduire les répulsions entre les doublets électroniques portés par les ligands tout en assurant une interaction efficace entre le métal et les atomes donneurs. Ainsi, la disposition des ligands autour du centre métallique tend naturellement vers la configuration qui minimise l'énergie globale du système.

Dans les composés de coordination, certains nombres de coordination apparaissent plus fréquemment que d'autres. Parmi les plus courants figurent les coordinations 2, 4 et 6, chacune étant généralement associée à des géométries caractéristiques. Une coordination de deux ligands conduit souvent à une disposition linéaire autour du métal. Lorsque quatre ligands sont présents, deux géométries principales peuvent être observées : la structure tétraédrique ou la géométrie plan carré, selon la nature du métal et des ligands impliqués. Enfin, une coordination de six ligands correspond généralement à une organisation octaédrique, qui est l'une des géométries les plus répandues dans les complexes des métaux de transition.

Il convient toutefois de souligner que le nombre de coordination n'est pas une propriété fixe et universelle pour un métal donné. Il dépend de plusieurs paramètres physicochimiques, notamment la taille de l'ion métallique, sa configuration électronique, son état d'oxydation, ainsi que les caractéristiques stériques et électroniques des ligands présents dans la sphère de coordination. Par exemple, des ligands volumineux peuvent limiter le nombre de ligands pouvant s'approcher du centre métallique, tandis que des ligands plus petits permettent souvent des coordinations plus élevées.

Ainsi, l'indice de coordination résulte d'un équilibre entre différents facteurs structuraux et électroniques. L'étude de ce paramètre est essentielle pour interpréter la structure tridimensionnelle des complexes métalliques et pour comprendre leurs propriétés chimiques, physiques et réactives dans divers domaines, notamment en catalyse, en chimie bioinorganique et en science des matériaux.

III.3. Géométries des complexes en fonction du nombre de coordination

La structure spatiale d'un complexe de coordination dépend principalement du nombre de coordination du métal central, c'est-à-dire du nombre d'atomes donneurs provenant des ligands qui lui sont directement liés. Ce paramètre joue un rôle déterminant dans l'organisation des ligands autour du centre métallique et conditionne la géométrie globale du complexe.

Pour une valeur donnée du nombre de coordination, certaines dispositions géométriques sont généralement plus stables que d'autres. Cette préférence géométrique résulte de plusieurs facteurs, notamment la configuration électronique du métal, les

interactions répulsives entre les ligands ainsi que la nature des orbitales impliquées dans la formation des liaisons métal-ligand.

Dans cette section, les principales géométries rencontrées dans les complexes de coordination seront présentées en fonction du nombre de ligands coordonnés au métal. Les structures les plus fréquemment référencées pour des nombres de coordination compris entre 2 et 9 seront décrites, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques structurales ainsi que sur les conditions favorisant leur formation.

III.3.1 Complexes à nombre de coordination 2

Les complexes possédant un nombre de coordination égal à deux sont caractérisés par la présence de deux atomes donneurs de ligands directement liés à l'ion métallique central. Ce type de coordination est relativement peu fréquent dans la chimie des métaux de transition, car la plupart des métaux ont tendance à s'entourer d'un plus grand nombre de ligands. Toutefois, cette situation peut être observée pour certains ions métalliques présentant une configuration électronique particulière, notamment ceux dont la sous-couche d est complètement remplie ou dans des systèmes où des contraintes stériques importantes limitent l'approche de ligands supplémentaires.

Dans ces complexes, la disposition des ligands autour du métal peut conduire à différentes organisations géométriques, bien que l'une d'elles soit nettement dominante.

a) Géométrie linéaire

La structure la plus courante pour une coordination de deux ligands est la géométrie linéaire. Dans cette configuration, les deux ligands se situent de part et d'autre du métal central avec un angle de liaison proche de 180° . Cette disposition permet de réduire au minimum les interactions répulsives entre les doublets électroniques portés par les ligands et correspond souvent à l'utilisation d'orbitales hybrides de type *sp* par le métal.

Les complexes linéaires sont particulièrement fréquents chez certains ions métalliques monovalents présentant une configuration électronique d^{10} , tels que les ions des métaux du groupe du cuivre.

Exemples :

- $[\text{CuCl}_2]^-$: complexe linéaire formé par le cuivre(I), caractéristique des métaux à configuration d^{10} .
- $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$: complexe linéaire stable dans lequel l'or(I) est coordonné par deux ligands cyanure.

b) Géométrie coudée

Bien que la disposition linéaire soit la plus répandue pour les complexes de coordination 2, certaines espèces peuvent présenter une géométrie coudée. Dans ce cas, l'angle formé par les deux liaisons métal–ligand est inférieur à 180° . Ce type de structure apparaît généralement lorsque des facteurs supplémentaires modifient l'organisation électronique autour de l'atome central.

Plusieurs situations peuvent conduire à une telle déviation par rapport à la linéarité, notamment la présence de doublets électroniques non liants sur l'atome central, des effets de répulsion entre ligands volumineux ou encore des contraintes structurales imposées par certains ligands particuliers. Ces effets sont comparables à ceux décrits par la théorie de la répulsion des paires électroniques de valence (VSEPR).

Exemple :

- $[\text{PbCl}_2]$ (à l'état moléculaire) : la présence d'un doublet électronique non liant sur le plomb(II) entraîne une organisation coudée des deux ligands chlorure autour de l'atome central.

De manière générale, les géométries coudées sont plus fréquemment observées pour des éléments des groupes principaux que pour les métaux de transition, car les doublets électroniques non liants du centre métallique peuvent influencer fortement la disposition spatiale des ligands.

III.3.2 Complexes à nombre de coordination 3

Les complexes caractérisés par un nombre de coordination égal à trois possèdent trois atomes donneurs provenant de ligands directement liés au centre métallique. Ce type de coordination est moins fréquent que les coordinations plus élevées, car de nombreux métaux peuvent accueillir un plus grand nombre de ligands dans leur sphère de coordination.

Néanmoins, certaines conditions électroniques et stériques peuvent stabiliser des structures impliquant seulement trois ligands.

Dans ces systèmes, la disposition spatiale des ligands dépend principalement de la configuration électronique du métal central, de la présence éventuelle de doublets électroniques non liants ainsi que de la taille des ligands. Deux organisations géométriques principales peuvent être observées.

a) Structure plane trigonale

Dans cette configuration, les trois ligands se trouvent dans un même plan et sont répartis de manière régulière autour du métal central, formant entre eux des angles proches de 120° . Cette organisation correspond à une répartition symétrique des interactions métal–ligand et peut être associée à une hybridation de type sp^2 .

La géométrie trigonale plane est généralement observée lorsque les ligands ne présentent qu'un faible encombrement stérique et lorsque la distribution électronique autour du métal ne génère pas de répulsion supplémentaire susceptible de déformer la structure.

Exemple :

- $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$: complexe dans lequel trois ligands cyanure entourent le cuivre en adoptant une disposition approximativement trigonale plane.

b) Structure pyramidale trigonale

Une autre organisation possible pour les complexes de coordination trois est la géométrie pyramidale trigonale. Dans ce cas, les trois ligands constituent la base d'une pyramide tandis que l'atome métallique occupe le sommet. Cette disposition apparaît généralement lorsque le centre métallique possède un doublet électronique non liant qui influence la répartition des liaisons métal–ligand.

La présence de ce doublet entraîne une répulsion électronique supplémentaire, ce qui provoque une légère déformation de la structure et conduit à une organisation spatiale comparable à celle observée pour certaines molécules simples telles que l'ammoniac.

Exemple :

- $[\text{SbCl}_3]$: composé dans lequel l'antimoine(III) présente une géométrie pyramidale due à la présence d'un doublet non liant sur l'atome central.

Ainsi, les complexes à coordination trois peuvent adopter différentes organisations spatiales selon les interactions électroniques et les contraintes structurales imposées par les ligands. Ces variations géométriques influencent la symétrie des molécules ainsi que leurs propriétés chimiques et leur réactivité.

III.3.3 Complexes à nombre de coordination 4

Les complexes possédant quatre ligands directement liés au métal central représentent l'une des situations les plus courantes en chimie de coordination. Dans ces systèmes, l'arrangement spatial des ligands peut conduire principalement à deux types de structures géométriques : la géométrie tétraédrique et la géométrie plan carré. Le choix entre ces deux organisations dépend de plusieurs paramètres, notamment la configuration électronique du métal, son état d'oxydation ainsi que la nature des ligands présents dans la sphère de coordination.

a) Structure tétraédrique

Dans un complexe tétraédrique, les quatre ligands occupent les sommets d'un tétraèdre autour du centre métallique. Les angles formés entre les liaisons métal–ligand sont proches de $109,5^\circ$, ce qui permet une distribution relativement homogène des ligands dans l'espace. Cette organisation est souvent observée lorsque les ligands ne présentent qu'un faible encombrement stérique et lorsque la configuration électronique du métal ne favorise pas une autre disposition particulière.

Les complexes tétraédriques sont fréquemment rencontrés chez certains ions métalliques présentant des configurations électroniques telles que d^0 ou d^{10} , ainsi que chez certains métaux de transition lorsque l'environnement ligand ne génère pas un champ suffisamment fort pour stabiliser une autre géométrie.

Exemples :

- $[\text{CoCl}_4]^{2-}$: ion tétrachlorocobaltate(II), présentant une structure tétraédrique caractéristique.
- $[\text{CdI}_4]^{2-}$: ion tétraiodocadmiate(II), dans lequel les ligands iodure entourent le métal selon une disposition tétraédrique.

b) Structure plan carré

Une autre géométrie possible pour les complexes de coordination quatre est la structure plan carré. Dans cette configuration, les quatre ligands se situent dans un même plan autour du métal central, formant des angles d'environ 90° entre les liaisons métal–ligand. Cette organisation est particulièrement courante pour certains métaux de transition possédant une configuration électronique d^8 .

La formation d'une géométrie plan carré est souvent associée à la présence de ligands capables de générer un champ ligand relativement fort, ce qui entraîne une stabilisation énergétique de cette structure selon les principes de la théorie du champ cristallin. Ce type de géométrie est fréquemment observé chez des métaux appartenant aux deuxième et troisième séries de transition.

Exemples :

- $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: ion tétrachloropalladate(II), typiquement plan carré.
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$: ion tétrachloroplatinate(II), qui adopte également une structure plane carrée très stable.

Ainsi, les complexes à coordination quatre peuvent présenter des structures différentes selon l'équilibre entre facteurs électroniques et contraintes stériques. La distinction entre géométrie tétraédrique et plan carré est particulièrement importante, car elle influence les propriétés spectroscopiques, magnétiques et réactives des complexes métalliques.

III.3.4 Complexes à nombre de coordination 5

Les complexes dans lesquels cinq ligands sont liés directement au métal central constituent une catégorie moins courante que les coordinations quatre ou six. Dans ces systèmes, plusieurs arrangements spatiaux peuvent être envisagés, mais deux géométries principales sont généralement observées : la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée. Ces deux structures présentent souvent des énergies très proches, si bien que la géométrie réellement adoptée dépend de facteurs subtils tels que la nature des ligands, l'état électronique du métal et les contraintes stériques dans la sphère de coordination.

a) Structure bipyramidale trigonale

Dans la géométrie bipyramidale trigonale, les cinq ligands se répartissent en deux types de positions. Trois ligands occupent un plan équatorial et sont séparés par des angles

d'environ 120° , tandis que les deux autres se situent au-dessus et au-dessous de ce plan, formant les positions axiales. Cette organisation donne naissance à une structure ressemblant à deux pyramides triangulaires partageant une base commune.

Ce type de géométrie est souvent observé lorsque les ligands sont de taille comparable et ne créent pas de contraintes stériques importantes. Les interactions métal–ligand sont alors réparties de manière relativement uniforme entre les positions axiales et équatoriales.

Exemple :

- $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$: complexe carbonyle dans lequel les cinq ligands CO sont disposés selon une organisation bipyramidale trigonale.

b) Structure pyramidale à base carrée

Une autre disposition possible pour les complexes pentacoordonnés est la géométrie pyramidale à base carrée. Dans cette structure, quatre ligands occupent les sommets d'un carré situé dans un même plan, tandis que le cinquième ligand se place au-dessus du centre de ce plan, constituant ainsi le sommet d'une pyramide.

Cette organisation apparaît souvent lorsque les interactions métal–ligand dans le plan carré sont particulièrement fortes ou lorsque l'un des ligands possède des caractéristiques différentes des autres (par exemple une taille plus importante ou un pouvoir donneur distinct). Dans ces conditions, ce ligand tend à occuper la position axiale.

Exemple :

- $[\text{VO}(\text{acac})_2]$: complexe du vanadium dans lequel l'atome d'oxygène terminal occupe généralement la position axiale au-dessus d'une base carrée formée par les ligands acétylacétonate.

c) Dynamique structurale des complexes pentacoordonnés

Un aspect intéressant des complexes à coordination cinq est leur comportement souvent dynamique. Dans certains cas, les ligands peuvent échanger rapidement leurs positions axiales et équatoriales par un mécanisme de réarrangement intramoléculaire. Ce phénomène, parfois appelé pseudorotation de Berry, conduit à une interconversion rapide entre différentes dispositions géométriques.

Ce caractère fluxionnel peut rendre la détermination précise de la structure plus difficile en solution, car les positions des ligands changent rapidement à température ambiante. En revanche, l'étude à basse température ou à l'état solide permet généralement d'identifier plus clairement la géométrie dominante du complexe.

III.3.5 Complexes à nombre de coordination 6

Parmi les différentes coordinations observées en chimie des complexes, la coordination six est de loin la plus répandue, en particulier pour les métaux de transition. Lorsque six ligands entourent un ion métallique central, l'organisation spatiale la plus stable correspond généralement à une structure octaédrique. Cette disposition permet une répartition relativement uniforme des ligands autour du métal et limite les interactions répulsives entre eux. Toutefois, selon les caractéristiques électroniques du métal ou la nature des ligands, la structure réelle peut s'écarter de la géométrie octaédrique idéale et présenter certaines déformations.

a) Structure octaédrique

Dans un complexe octaédrique, les six ligands se placent aux sommets d'un octaèdre autour du métal central. Les liaisons métal–ligand sont orientées suivant trois axes perpendiculaires et les angles formés entre deux ligands voisins sont généralement proches de 90° . Cette géométrie offre une disposition équilibrée qui réduit la répulsion entre les ligands tout en assurant des interactions efficaces avec les orbitales du métal.

La géométrie octaédrique peut être rencontrée pour un grand nombre de métaux de transition et pour divers types de ligands, qu'ils soient monodentates ou polydentates. Elle est particulièrement fréquente pour les ions métalliques présentant des états d'oxydation modérés ou élevés, tels que +2 ou +3.

Exemples :

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion hexaaquacobalt(II), présentant une structure octaédrique typique.
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: complexe hexaamminechrome(III), également caractérisé par une organisation octaédrique régulière.
- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaaquatitanium(III), autre exemple de complexe hexacoordonné.

b) Déformations de la structure octaédrique

Bien que la géométrie octaédrique soit souvent considérée comme la structure idéale pour les complexes hexacoordonnés, des déviations par rapport à cette symétrie peuvent apparaître. Ces distorsions sont généralement liées à des effets électroniques ou à des interactions particulières entre le métal et certains ligands.

L'une des causes les plus connues de ces déformations est l'effet Jahn–Teller, qui se manifeste lorsque certaines orbitales électroniques du métal présentent une dégénérescence énergétique. Pour réduire l'énergie globale du système, la structure peut alors subir une modification de la longueur de certaines liaisons métal–ligand.

Deux types de distorsions sont fréquemment observés :

- Allongement tétragonal : les liaisons situées sur l'axe vertical du complexe deviennent plus longues que celles situées dans le plan équatorial. Ce phénomène est souvent rencontré dans les complexes de cuivre(II), possédant une configuration électronique d^9 .

- Compression tétragonale : dans ce cas, les liaisons axiales sont plus courtes que celles du plan équatorial. Ce type de distorsion est moins courant, mais peut apparaître dans certains systèmes où les interactions métal–ligand diffèrent selon la direction de la liaison.

Ces variations géométriques ont des conséquences importantes sur les propriétés physiques et chimiques des complexes, notamment sur leurs spectres électroniques, leur comportement magnétique et leur réactivité chimique. L'analyse de ces distorsions constitue donc un élément essentiel pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus par des techniques telles que la spectroscopie UV-visible ou la résonance paramagnétique électronique.