



Chapitre V : Théories des complexes

V.1. Introduction

L'étude des composés de coordination a connu une évolution remarquable depuis le début du XX^e siècle, portée par la nécessité de mieux comprendre la nature des interactions entre les ions métalliques et les ligands. Ces systèmes présentent une richesse structurale et une diversité de comportements qui dépassent largement le cadre des descriptions classiques de la liaison chimique. En effet, les approches traditionnelles, basées sur des modèles simples de valence, se révèlent insuffisantes pour interpréter de manière satisfaisante certaines propriétés fondamentales observées expérimentalement.

Les complexes métalliques se distinguent par une grande variété de géométries, de propriétés électroniques et de comportements magnétiques. Leur coloration, leur stabilité, leur réactivité ou encore leur aptitude à former des structures spécifiques dépendent étroitement de la manière dont les ligands interagissent avec le centre métallique et de la distribution des électrons au sein de l'édifice. Cette complexité impose une description plus élaborée, capable de relier les observations expérimentales à une représentation cohérente de la structure interne des complexes.

Dans ce contexte, différents modèles conceptuels ont été progressivement élaborés afin d'apporter des interprétations complémentaires de la liaison métal–ligand. Chacun de ces cadres d'analyse repose sur des hypothèses spécifiques et permet d'expliquer certains aspects particuliers des propriétés des complexes, tout en présentant ses propres limites. Leur utilisation conjointe offre ainsi une vision plus complète et nuancée du comportement des composés de coordination.

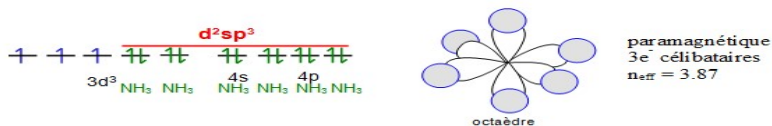
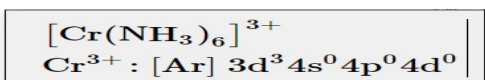
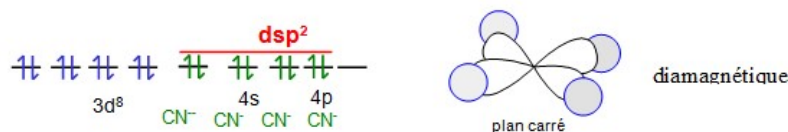
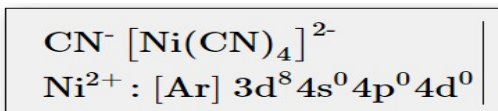
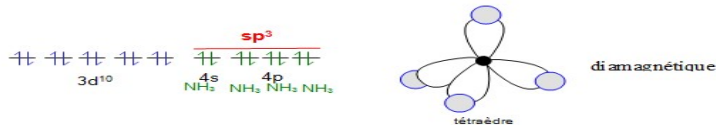
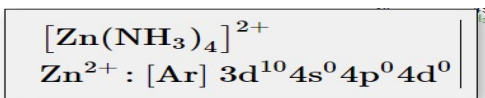
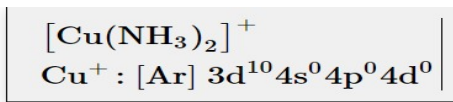
V.2. Théorie de la liaison de valence (Pauling)

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède

des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd, (n+1)s (n+1)p et (n+1)d de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

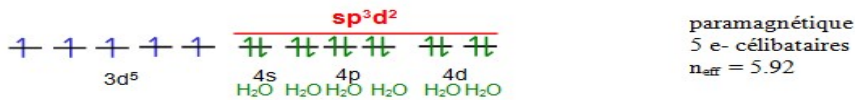
| Nombre de coordination | Géométrie | Orbitale hybride | Exemple |
|------------------------|--------------|---------------------------|--|
| 2 | linéaire | sp (ou ds) | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ou $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ |
| 4 | tétraédrique | sp^3 (ou d^3s) | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ |
| 4 | carré plan | dsp^2 | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ |
| 6 | octaédrique | d^2sp^3 (ou sp^3d^2) | $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |



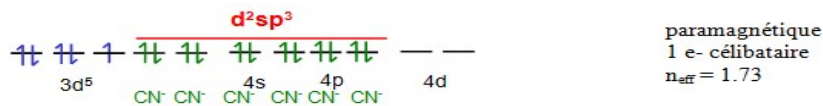
Dans certains cas, on est obligé d'admettre que l'orbitale atomique hybride fait intervenir les orbitales atomiques 4d pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé.

L'ion $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ présente les deux types d'hybridation :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -> utilisation des orbitales 4d



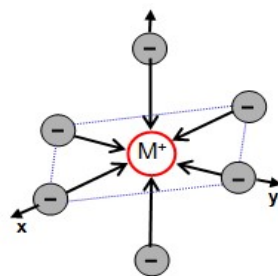
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -> utilisation des orbitales 3d



Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes.

V.3. Théorie du champ cristallin

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central à charge positive \Leftrightarrow ligand avec doublet libre à charge négative).

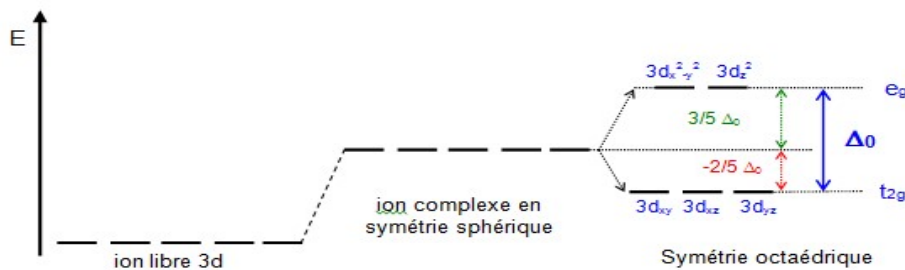


Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE .

Si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence .

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée . Elles sont appelées t_{2g} .

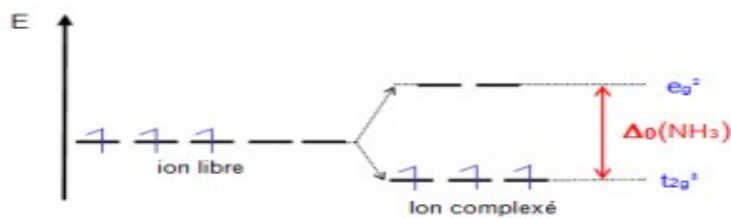
Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .



Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

Exemples de complexes – calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin ESCC[6]

Pour une configuration générale $t_{2g}^x e_g^y$: $ESCC [6] = x (-2/5 \Delta_0) + y (3/5 \Delta_0)$



$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – ion Cr^{3+} : d^3

Sous l'effet du champ octaédrique des ligands H_2O , les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund (multiplicité maximale c'est à dire le maximum d'électrons non appariés).

L'énergie gagnée après formation du complexe est :

$$ESCC = 3(-2/5 \Delta_0) = -6/5 \Delta_0 = -1.2 \Delta_0$$

$\Delta_o = 21600 \text{ cm}^{-1}$ pour 6 ligands H_2O

Mn^{3+} : ion d^4

Au delà de 3 électrons d, deux possibilités se présentent :

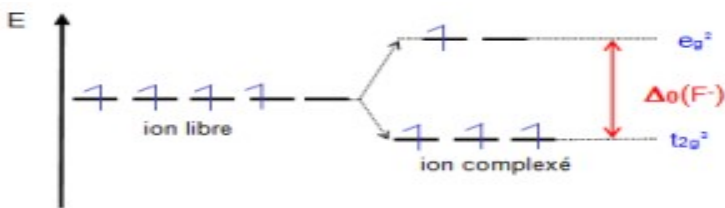
- soit l'électron occupe le niveau d'énergie élevée e_g
- soit l'électron s'apparie avec un électron de l'une des orbitales t_{2g} .

Configuration 1 : $[\text{MnF}_6]^{3-}$ – ion Mn^{3+} : d^4

Sous l'effet du champ octaédrique faible des ligands F^- , une levée de dégénérescence des niveaux est observée. Le remplissage électronique se fait en respectant la règle de Hund.

$$E_{\text{SCC}} = 3(-2/5 \Delta_o) + 1(3/5 \Delta_o) = -3/5 \Delta_o = -0.6 \Delta_o$$

$n_{\text{eff}} = 4.95$ soit 4 électrons célibataires

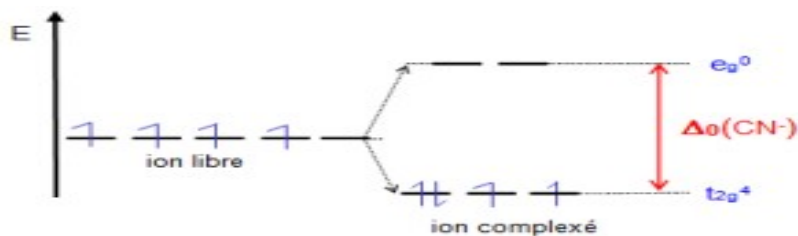


Configuration 2 : $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ – ion Mn^{3+} : d^4

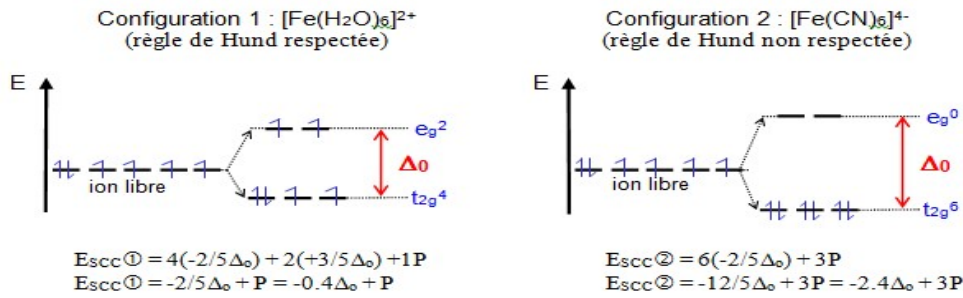
Sous l'effet du champ octaédrique fort des ligands CN^- , la règle de Hund n'est plus suivie et les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} avant de remplir les orbitales e_g .

Ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour appairer 2 électrons (P) dans une orbitale est inférieure à Δ_o . Il y a alors modification des propriétés magnétiques : $n_{\text{eff}} = 2.92$ soit 2 électrons célibataires

$$E_{\text{SCC}} = 4(-2/5 \Delta_o) + 1P = -8/5 \Delta_o + P = -1.6 \Delta_o + P$$



La configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie la plus basse, cela dépendra des importances relatives de Δ_o et P.



Pour observer la configuration 1, il faut : $E_{\text{SCC}(1)} < E_{\text{SCC}(2)}$ soit $0.4\Delta_0 + P < -2.4\Delta_0 + 3P$ ou encore $\Delta_0 < P$. La configuration adoptée dépend donc de l'importance relative de Δ_0 et de P :

Si $\Delta_0 < P$, on observe la configuration 1 et on parle de configuration spin élevé et de champ faible

Si $\Delta_0 > P$, on observe la configuration 2 et on parle de configuration spin faible et de champ fort

Pour $\text{Fe}^{2+} \rightarrow P = 19200 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_0 = 33800 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

On a $\Delta_0 > P \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: complexe à champ fort

Pour $\text{Fe}^{2+} \rightarrow P = 19200 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_0 = 10400 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

On a $\Delta_0 < P \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: complexe à champ faible

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aura la configuration $t_{2g}^6 e_g^0$. Il ne possède pas d'électron célibataire et est diamagnétique.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ aura la configuration $t_{2g}^4 e_g^2$. Il possède 4 électrons célibataires et est paramagnétique.

Les valeurs de Δ_0 sont accessibles par l'expérience alors que les énergies d'appariement P sont obtenues par le calcul pour l'ion libre.

- Energies d'appariement pour l'ion libre (* Pour l'ion complexé, les valeurs de P sont inférieures de 15 à 30%)

| | d ⁴ | | d ⁵ | | d ⁶ | | d ⁷ |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ion | Cr ²⁺ | Mn ³⁺ | Mn ²⁺ | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | Co ³⁺ | Co ²⁺ |
| P (cm ⁻¹) | 20500 | 25200 | 23800 | 29900 | 19200 | 23600 | 20800 |

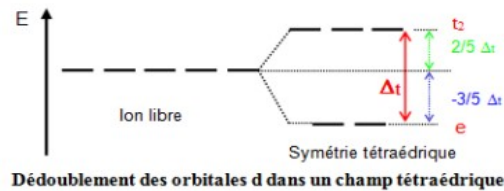
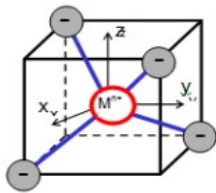
Les éléments les plus stabilisés en coordinence octaédrique sont les éléments d³ et d⁸ ($E_{\text{SCC}} = -1.2\Delta_0$). L'élément d⁶ présentera facilement une configuration spin faible (donc diamagnétique) dans un champ des ligands fort ($E_{\text{SCC}} = -2.4\Delta_0$).

Champ cristallin tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$).

Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} et les orbitales stabilisées sont d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e .



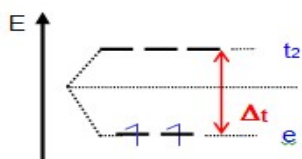
Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \cong 4/9 \Delta_o$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments d^3 à d^6 , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

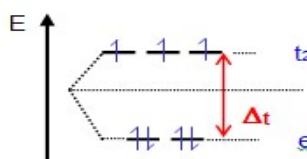
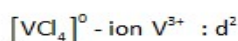
Application : calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin $E_{SCC}[4]$

Pour une configuration générale :

$$[E_{SCC} [4] = x (-3/5 \Delta_t) + y (2/5 \Delta_t)$$



$$E_{SCC}[4] = 2(-3/5 \Delta_t) - 0 = -1.2 \Delta_t$$



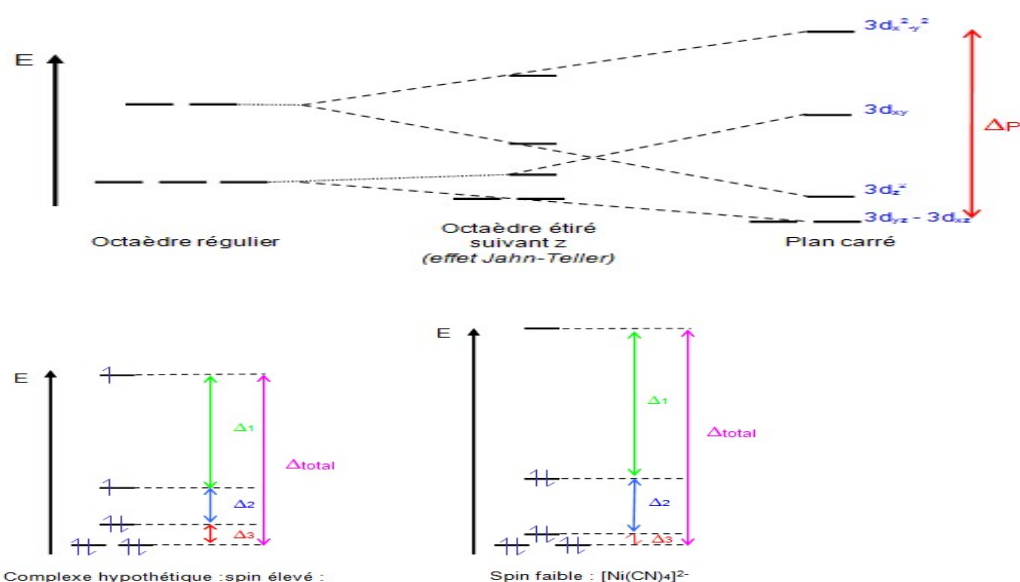
$$E_{SCC}[4] = 4(-3/5 \Delta_t) + 3(2/5 \Delta_t) = -1.2 \Delta_t$$



Champ cristallin plan-carré

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 ($Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées.

Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+}) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous.



La figure ci-dessous représente l'éclatement des niveaux d'énergie dans le cas d'un champ faible et d'un champ fort (complexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$).

Dans le cas d'un champ fort (ligands CN^-), les électrons vont occuper les niveaux d'énergie les plus bas car Δ_1 est grand ; le complexe est alors diamagnétique.

En principe, il est possible d'obtenir des complexes à spin élevé (champ faible) si l'énergie d'appariement P est supérieure à Δ_1 mais aucun exemple de complexe ne semble connu.

On définit Δ_P comme égal à Δ_{total} ($\Delta_{total} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$).

D'une manière générale Δ_P reste voisin de $1,3 \Delta_0$

**La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments d, en accord avec leurs géométries.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est relié à la force du champ des ligands qui doit passer de champ faible à champ fort.

Théorie du champ cristallin : explication de la couleur

On explique la couleurs des complexes des éléments de transition par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.