



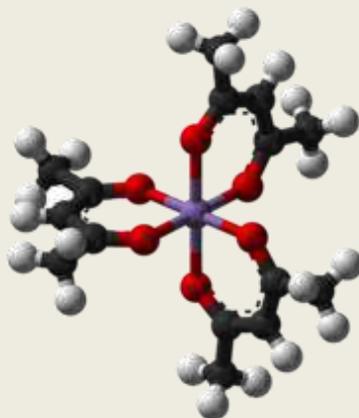
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie  
Département de Génie Chimique

## Polycopié

" CHIMIE DES COMPLEXES  
DES METAUX DE TRANSITION "  
(Cours)



Destiné aux étudiants de premier  
et second cycle en chimie

Réalisé par :

**BENABDALLAH Tayeb**

Professeur (USTO MB)

Année universitaire 2024/2025



## TABLE DES ILLUSTRATIONS

### LISTE DES FIGURES

N°	TITRE	Page
1	<i>Mouvement de rotation de l'électron autour du noyau (modèle de Bohr)</i>	3
2	<i>Moment angulaire de spin (<math>\vec{S}</math>) et moment magnétique (<math>\vec{\mu}_S</math>) de l'électron en rotation autour de lui-même</i>	7
3	<i>Quantification de l'espace du moment angulaire orbital <math>\vec{L}</math></i>	8
4	<i>Représentation vectorielle du couplage L-S dans un atome à un seul électron actif</i>	9
5	<i>Différentes valeurs du moment angulaire total <math>\vec{J}</math> selon l'orientation de <math>\vec{L}</math> et de <math>\vec{S}</math></i>	9
6	<i>Etat excité du sodium avec et sans couplage spin-orbite</i>	25
7	<i>Eclatement du niveau <math>^2D</math> en présence de couplage spin-orbite</i>	26
8	<i>Passage de l'électron de <math>Ti^{3+}</math> des orbitales <math>t_{2g}</math> sur les orbitales <math>e_g</math></i>	37
9	<i>Eclatement du terme <math>^2D</math> de l'ion <math>3d^1</math> en symétrie octaédrique</i>	38
10	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[Ti(H_2O)_6]^{3+}</math> en solution aqueuse</i>	38
11	<i>Eclatement du terme <math>^2D</math> de l'ion <math>3d^1</math> en symétrie tétraédrique</i>	39
12	<i>Eclatement du terme <math>^2D</math> de l'ion <math>3d^9</math> en symétrie octaédrique</i>	40
13	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[Cu(H_2O)_6]^{2+}</math> en solution aqueuse</i>	40
14	<i>Eclatement des termes <math>^3F</math> et <math>^3P</math> de l'ion <math>3d^2</math> en symétrie octaédrique</i>	41
15	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[V(H_2O)_6]^{3+}</math> en solution aqueuse</i>	42
16	<i>Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration <math>d^2</math> en champ octaédrique</i>	43
17	<i>Eclatement des termes <math>^3F</math> et <math>^3P</math> de l'ion <math>3d^8</math> en symétrie octaédrique</i>	44
18	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[Ni(H_2O)_6]^{2+}</math> en solution aqueuse</i>	45
19	<i>Eclatement des termes <math>^4F</math> et <math>^4P</math> de l'ion <math>3d^3</math> en symétrie octaédrique</i>	46
20	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[Cr(H_2O)_6]^{3+}</math> en solution aqueuse</i>	47
21	<i>Eclatement des termes <math>^4F</math> et <math>^4P</math> de l'ion <math>3d^7</math> en symétrie octaédrique</i>	48
22	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[Co(H_2O)_6]^{2+}</math> en solution aqueuse</i>	48
23	<i>Eclatement du terme <math>^5D</math> de l'ion <math>3d^4</math> en symétrie octaédrique</i>	49
24	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[Cr(H_2O)_6]^{2+}</math> en solution aqueuse</i>	50

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

25	<i>Eclatement du terme <math>^5D</math> de l'ion <math>3d^6</math> en symétrie octaédrique haut spin</i>	50
26	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[\text{CoF}_6]^{3-}</math> (état solide)</i>	51
27	<i>Eclatement des termes de l'ion <math>3d^5</math> en symétrie octaédrique haut spin</i>	52
28	<i>Spectre d'absorption électronique de <math>[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}</math> en solution aqueuse</i>	53
29	<i>Diagrammes de Tanabe-Sugano des complexes octaédriques <math>d^2</math> à <math>d^8</math></i>	56
30	<i>Diagramme d'Orgel D (Configurations <math>d^1</math>, <math>d^4</math>, <math>d^6</math> et <math>d^9</math> dans un champ tétraédrique ou octaédrique)</i>	59
31	<i>Diagramme d'Orgel F (Configurations <math>d^2</math>, <math>d^3</math>, <math>d^7</math> et <math>d^8</math> dans un champ tétraédrique ou octaédrique)</i>	59
32	<i>Structures des deux configurations spatiales de l'isomère <math>[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+</math>; <math>\text{Cl}^-</math></i>	69
33	<i>Structures des cinq isomères du chlorure d'hexaaminocobalt(III)</i>	70
34	<i>Représentation de la liaison de coordination dans l'ion ammonium</i>	78
35	<i>Liaison de coordination contractée par un ion métallique à case quantique vide</i>	78
36	<i>Réaction acide-base selon Lewis</i>	78
37	<i>Représentation des cinq orbitales d</i>	81
38	<i>Géométrie octaédrique de <math>[\text{TiF}_6]^{2-}</math></i>	90
39	<i>Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d</i>	91
40	<i>Structure tétraédrique d'un complexe métallique</i>	94
41	<i>Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d</i>	94
42	<i>Eclatement du champ cristallin des orbitales d d'un ion dans des complexes à différentes géométries</i>	95
43	<i>Schéma de la balance de Gouy</i>	96
44	<i>Distribution électronique de <math>\text{Co}^{3+}</math> dans les ions complexes <math>[\text{CoF}_6]^{3-}</math> et <math>[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}</math></i>	97
45	<i>Deux distributions possibles de deux électrons sur deux orbitales conduisant à un état triplet et à un état singulet</i>	98
46	<i>Distributions électroniques des systèmes <math>d^1</math> à <math>d^3</math> et <math>d^8</math> à <math>d^{10}</math> dans une géométrie octaédrique</i>	99
47	<i>Distributions électroniques et expressions des énergies des systèmes <math>d^4</math> à <math>d^7</math> dans une géométrie octaédrique</i>	100

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

48	<i>Distributions électroniques de l'état fondamental d'un système <math>d^8</math> dans les géométries tétragonale et plan carrée</i>	102
49	<i>Différentes couleurs de complexes métalliques en solutions aqueuses</i>	105
50	<i>Transition d'un électron <math>d</math> du métal d'une orbitale occupée (<math>E_1</math>) vers une orbitale vacante de plus haut énergie (<math>E_2</math>)</i>	106
51	<i>Spectre d'absorption du complexe <math>[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}</math> et transition <math>d-d</math> correspondante</i>	107
52	<i>Diagramme d'Orgel du complexe <math>[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}</math> à un seul électron <math>d</math></i>	107
53	<i>Spectre d'absorption, transitions <math>d-d</math> et diagramme d'Orgel du complexe <math>[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}</math> (système <math>d^7</math> haut spin)</i>	109

## LISTE DES TABLEAUX

N°	TITRE	Page
1	<i>Classement des termes spectroscopiques pour les ions métalliques de transition à l'état libre</i>	32
2	<i>Eclatement des termes spectroscopiques des cations métalliques complexés sous l'influence d'un champ de ligands octaédrique (<math>O_h</math>) et tétraédrique (<math>T_d</math>)</i>	35
3	<i>Hybridation des orbitales <math>d</math> dans les complexes métalliques</i>	82
4	<i>Energies de stabilisation du champ cristallin pour les ions métalliques dans un complexe octaédrique</i>	92
5	<i>Eclatement du champ de ligand (<math>\Delta_o</math>) et énergie d'appariement (<math>P</math>) pour certains complexes de métaux de transition</i>	101

# TABLE DES MATIERES

---

	<u>Page</u>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b>	
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1. Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2. Cas d'un atome à plusieurs électrons.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.3. Quelques exemples d'illustration.....</b>	<b>12</b>
<b>I.2. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE.....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1. CAS D'UN ION (OU ATOME) LIBRE.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.1. Termes spectroscopiques .....</b>	<b>18</b>
<b>II.1.2. Détermination des micro-états.....</b>	<b>20</b>
<b>II.1.3. Exemples illustrant le mode d'établissement des termes spectroscopiques, de leurs énergies et des micro-états correspondants.....</b>	<b>21</b>
<b>II.2. CAS D'UN ION METALLIQUE DE TRANSITION DANS UN COMPLEXE ; ANALYSE SPECTRALE.....</b>	<b>33</b>
<b>II.2.1. Eclatement des termes spectroscopiques sous l'effet d'un champ de ligands.....</b>	<b>33</b>
<b>II.3. PARTIE ANNEXE.....</b>	<b>54</b>
<b>II.3.1. Diagrammes de Tanabe-Sugano.....</b>	<b>54</b>
<b>II.3.2. Diagrammes d'Orgel.....</b>	<b>58</b>
<b>II.4. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE.....</b>	<b>60</b>

## TABLE DES MATIERES

---

<b>CHAPITRE III : INTRODUCTION AUX COMPLEXES METALLIQUES.....</b>	<b>61</b>
<b>III.1. PRESENTATION.....</b>	<b>61</b>
<b>III.2. DEVELOPPEMENT HISTORIQUE.....</b>	<b>66</b>
<b>III.3. PREPARATION ET PROPRIETES .....</b>	<b>67</b>
<b>III.4. NOMENCLATURE.....</b>	<b>70</b>
<b>III.4.1. Formule d'un complexe .....</b>	<b>71</b>
<b>III.4.2. Appellation des complexes ioniques (sels) .....</b>	<b>71</b>
<b>III.4.3. Complexes non ioniques (complexes organiques) .....</b>	<b>71</b>
<b>III.4.4. Nom des ligands.....</b>	<b>72</b>
<b>III.4.5. Ordre des ligands.....</b>	<b>73</b>
<b>III.4.6. Préfixes numériques dans les ligands.....</b>	<b>73</b>
<b>III.4.7. Etats d'oxydation .....</b>	<b>73</b>
<b>III.4.8. Ligands pontés.....</b>	<b>74</b>
<b>III.4.9. Point d'attache.....</b>	<b>74</b>
<b>III.4.10. Isométrie géométrique.....</b>	<b>74</b>
<b>III.5. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE.....</b>	<b>75</b>
<b>CHAPITRE IV : THEORIE DES LIAISONS DE VALENCE.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.1. NOTIONS FONDAMENTALES.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.1.1. Liaison par paire d'électrons ; liaison covalente.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.1.2. Concept de numéro atomique effectif .....</b>	<b>79</b>
<b>IV.1.3. Structures électroniques des éléments chimiques.....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2. THEORIE DES LIAISONS DE VALENCE.....</b>	<b>82</b>
<b>IV.3. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE.....</b>	<b>88</b>
<b>CHAPITRE V : THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN.....</b>	<b>89</b>
<b>V.1. LA THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN ET LES     DIFFERENTES GEOMETRIES DES COMPLEXES.....</b>	<b>89</b>

## TABLE DES MATIERES

---

<b>V.1.1. Influence de la symétrie de l'environnement sur l'éclatement du champ cristallin.....</b>	<b>89</b>
<b>V.2. ECLATEMENT DES ORBITALES ET PROPRIETES MAGNETIQUES.....</b>	<b>95</b>
<b>V.2.1. Complexes octaédriques .....</b>	<b>98</b>
<b>V.2.2. Complexes tétraédriques.....</b>	<b>101</b>
<b>V.2.3. Complexes tétragonaux et plans carrés.....</b>	<b>101</b>
<b>V.2.4. Importance de l'éclatement du champ cristallin.....</b>	<b>103</b>
<b>V.3. THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN ET SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE.....</b>	<b>105</b>
<b>V.4. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE.....</b>	<b>109</b>

# INTRODUCTION GENERALE

---

## INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'étudiant en chimie est souvent confronté, au terme de sa formation, à une nouvelle classe de composés chimiques appelés *composés de coordination* ou *complexes*. Il s'agit d'édifices chimiques formés par l'association d'une entité centrale pouvant être neutre ou cationique, entourée de deux ou plusieurs molécules neutres ou anioniques appelées *ligands* (ou *coordinats*) ; les deux étant liées par des liaisons chimiques dites *liaisons de coordination*. Dans le cas où l'entité centrale est un cation métallique, l'édifice est dit *complexe métallique* ; si cette entité est un cation minéral ou organique, il est dit tout simplement *complexe*.

Les composés de coordination font l'objet d'une branche de la chimie inorganique appelée *chimie de coordination*, qui étudie leur mode de préparation, leur structure, la nature de leurs liaisons, leurs propriétés physico-chimiques et leur réactivité.

Dans cet ouvrage pédagogique, nous nous occuperons spécifiquement des complexes métalliques et, le plus souvent, de ceux qui possèdent un cation métallique de transition comme entité centrale. Ces derniers occupent une place prépondérante et jouent un rôle essentiel, aussi bien en chimie (synthèse organique, chimie minérale, catalyse,...), que dans bien d'autres domaines scientifiques (biologie, imagerie médicale, pharmacie, colorants, métallurgie extractive, corrosion, etc.).

La littérature particulièrement prolixe dans le domaine des complexes métalliques, comporte un nombre considérable de publications, de mises au point et d'ouvrages, ce qui atteste de leur importance et de leur essor grandissant au fil du temps.

Compte tenu de l'importance des complexes métalliques, de leurs propriétés particulières, du nombre et de la diversité de leurs applications, la chimie de ces composés doit faire l'objet d'un enseignement dispensé à tout étudiant en chimie (en premier et second cycle), quelque soit son profil et sa spécialité.

L'objectif du présent ouvrage est d'initier l'étudiant à la chimie des complexes métalliques, et de le familiariser avec les notions de base concernant leurs structures, leur mode d'appellation, leurs domaines d'application, ainsi que les principales théories qui les régissent.

Structuré en cinq chapitres, le contenu de ce polycopié traite, dans les deux premiers, de quelques éléments théoriques utiles à la compréhension de la chimie des complexes métalliques (notions de mécanique quantique et de spectroscopie), suivis d'un troisième chapitre introduisant les complexes métalliques (présentation, nomenclature, préparation et

## INTRODUCTION GENERALE

---

propriétés), et enfin deux autres chapitres dans lesquels seront développées deux des principales théories régissant les complexes, à savoir la théorie des liaisons de valence et celle du champ cristallin.

A la fin de chaque chapitre, il sera présenté quelques références bibliographiques sous forme d'ouvrages, qui permettront à l'étudiant d'étoffer ses connaissances et de les approfondir. Les contenus des différents chapitres seront enfin ponctués de quelques exemples permettant d'illustrer quelques unes des notions étudiées.

**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

**CHAPITRE I :  
ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

**PLAN DU CHAPITRE**

**I.1. MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

I.1.1. Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes

I.1.2. Cas d'un atome à plusieurs électrons

I.1.3. Quelques exemples d'illustration

**I.2. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

# CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :

## MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

Les quelques rappels de mécanique quantique qui suivront nous permettront de nous familiariser avec certaines notions fondamentales de spectroscopie atomique, nécessaires pour l'analyse des spectres UV-visible des complexes des métaux de transition, telles que les notions de moments orbitaux, de moments de spin ou de couplage spin-orbite, dans les systèmes mono- et polyélectroniques.

### I.1. MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

#### I.1.1. Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes

##### I.1.1.1. Moment angulaire (ou cinétique) orbital $\vec{L}$

Dans un atome à un électron de valence, tel que l'atome d'hydrogène, l'électron circule autour du noyau le long d'une trajectoire circulaire de rayon  $r$  (figure 1).

- **En mécanique classique**, cet électron de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{v}$  sera caractérisé par un *moment angulaire (ou cinétique) orbital*  $\vec{L}$ , dont l'expression (exprimée en fonction des composantes des vecteurs position et quantité de mouvement) est :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \vec{r} \wedge m \vec{v}$$

(Expression de  $\vec{L}$  en mécanique classique)

$r$  : Position de la particule par rapport à l'origine,

$\vec{p} = m \vec{v}$  : Quantité de mouvements de la particule,

$\wedge$  : Produit vectoriel.

$\vec{L}$  décrit le mouvement de rotation de l'électron autour du noyau.

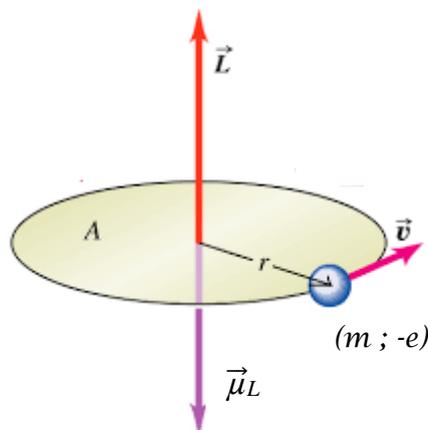


Figure 1 : Mouvement de rotation de l'électron autour du noyau (modèle de Bohr)

## CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

---

• **En mécanique quantique**, la notion de trajectoire précise pour l'électron disparaît, car elle implique la continuité (notion interdite en mécanique quantique). Cependant, le moment angulaire orbital  $\vec{L}$  caractérise toujours le mouvement de l'électron autour du noyau.

Il est établi en mécanique quantique que pour une valeur donnée de  $n$  (niveau d'énergie occupé par l'électron), l'intensité du moment angulaire orbital  $\vec{L}$  pour un ion hydrogénoïde n'a pas une valeur unique (comme le prévoit le modèle de Bohr). Le moment angulaire orbital d'un électron occupant le niveau  $n$  peut prendre  $n$  valeurs discrètes (discontinues), tel que le module de  $\vec{L}$  s'écrive :

$$|\vec{L}| = h/2\pi \sqrt{l(l+1)} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

(Expression de  $\vec{L}$  en mécanique quantique)

$l$  : Nombre quantique secondaire (nombre quantique azimutal ou du moment angulaire orbital) (entier), détermine la forme de l'orbitale ; ( $0 \leq l \leq n - 1$ ).

Le moment angulaire orbital  $\vec{L}$ , dont la valeur absolue dépend du nombre quantique du moment angulaire orbital  $l$  (qui ne prend lui-même que des valeurs entières discrètes) est donc quantifié. On peut donc conclure que :

**Le nombre quantique orbital  $l$  quantifie le moment angulaire orbital  $\vec{L}$ .**

Ou que :

**$|\vec{L}|$  permet d'introduire le second nombre quantique  $l$ .**

Par ailleurs, la composante  $L_z$  du vecteur  $\vec{L}$  selon l'axe de quantification  $oz$  permet d'introduire le troisième nombre quantique  $m_l$  (nombre quantique magnétique) et s'écrit :

$$L_z = \hbar \cdot m_l$$

(Expression de la composante  $L_z$  du vecteur  $\vec{L}$  selon l'axe  $oz$ )

$m_l$  : Nombre quantique tertiaire ou magnétique, définit l'orientation de l'orbitale dans l'espace (projection du moment angulaire orbital) ; ( $-l \leq m_l \leq +l$ ) ;  $(2l + 1)$  valeurs de  $m_l$  pour une valeur de  $l$ .

## CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

---

Il existe donc  $(2l + 1)$  orientations possibles de  $L_z$  selon  $oz$ , chacune étant associée à une valeur donnée de  $m_l$ . On peut dire que :

*Le nombre quantique magnétique  $m_l$  quantifie la composante du moment angulaire orbital  $L_z$ .*

Ou que :

*La composante  $L_z$  du moment angulaire orbital  $\vec{L}$  permet d'introduire le troisième nombre quantique  $m_l$ .*

**N.B.** : *Le premier nombre quantique  $n$  (nombre quantique principal) quant à lui est introduit par l'énergie de l'électron. Celle-ci est quantifiée et ne peut prendre que certaines valeurs discrètes, telle que :*

$$E = -13,6 / n^2 \text{ (eV)}$$

(Energie de l'électron ;  
Formule de Bohr)

### **I.1.1.2. Moment magnétique orbital $\vec{\mu}_L$**

Conformément aux lois de l'électromagnétisme, l'électron ayant une charge  $-e$  et qui est en mouvement autour du noyau possède, outre le moment angulaire orbital  $\vec{L}$ , un moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_L$ , tel que :

$$\vec{\mu}_L = -e/2m \cdot \vec{L} = \gamma_L \cdot \vec{L}$$

$\gamma_L = -e / 2m$  : Rapport gyromagnétique orbital

Le moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_L$  est donc colinéaire au moment angulaire orbital  $\vec{L}$  (figure 1).

Comme pour  $\vec{L}$  précédemment, et pour des raisons de discontinuité, nous considérons là aussi le module de  $\vec{\mu}_L$ , tel que :

$$|\vec{\mu}_L| = e/2m \cdot |\vec{L}| = e/2m \cdot \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

## CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

### I.1.1.3. Moment angulaire (ou cinétique) intrinsèque (de spin)

Si l'électron se trouve dans un état  $s$  ( $l = 0$ ), selon les expressions précédentes de  $|\vec{L}|$  et de  $|\vec{\mu}_L|$ , il ne doit posséder ni moment angulaire orbital ni moment magnétique orbital. L'expérience montre que l'électron possède quand même un moment angulaire qui est le *moment angulaire ou cinétique intrinsèque (de spin)*  $\vec{S}$ , dont le module s'écrit :

$$|\vec{S}| = \hbar \cdot \sqrt{s(s+1)} = \hbar \cdot \sqrt{3/4}$$

$s = 1/2$  : Nombre quantique de spin

*Le spin  $\vec{S}$  (concept n'ayant pas d'équivalent classique) est une caractéristique quantique des particules intimement liée à leurs propriétés de rotation.*

Contrairement au module de  $\vec{L}$  qui peut prendre plusieurs valeurs entières (car plusieurs valeurs de  $l$ ), le module de  $\vec{S}$  a pour valeur unique  $|\vec{S}| = \hbar \cdot \sqrt{3/4}$  (car une seule valeur de  $s = 1/2$ ).

On peut dire là aussi que :

*$|\vec{S}|$  permet d'introduire le nombre quantique de spin  $s$*

La composante  $S_z$  de  $\vec{S}$  selon l'axe  $oz$  s'écrit là aussi :

$$S_z = \hbar \cdot m_s = \pm 1/2 \cdot \hbar$$

(2 orientations de  $\vec{S}$   
par rapport à l'axe  $oz$ )

$m_s$  : Nombre quantique magnétique de spin ; définit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique ;  $(-s \leq m_s \leq +s)$  ;  $(m_s = \pm 1/2)$

*$m_s$  quantifie donc la composante du moment cinétique de spin  $S_z$*

### I.1.1.4. Moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$

Tout comme pour le moment angulaire orbital, on associe au moment angulaire de spin  $\vec{S}$  un *moment magnétique de spin*  $\vec{\mu}_s$  (figure 2), tel que :

$$\vec{\mu}_s = -e/m \cdot \vec{S} = \gamma_s \cdot \vec{S}$$

$\gamma_s = 2 \gamma_L = -e/m$  : Rapport gyromagnétique de spin

## CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

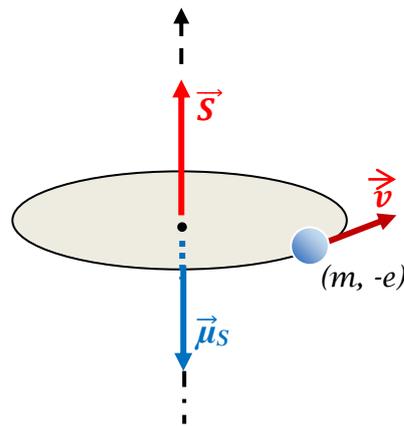


Figure 2 : Moment angulaire de spin ( $\vec{S}$ ) et moment magnétique ( $\vec{\mu}_s$ )  
de l'électron en rotation autour de lui-même

### N.B :

- Les nombres quantiques  $s$  et  $m_s$  jouent pour le moment angulaire de spin  $\vec{S}$  le même rôle que les nombres  $l$  et  $m_l$  pour le moment angulaire orbital  $\vec{L}$ .
- Les deux valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$  affectées au nombre quantique de spin  $s$  sont les valeurs de son orientation selon l'axe de quantification  $oz$ , laquelle orientation est symbolisée par  $m_s$  et peut-être soit dans le même sens que  $oz$  ( $m_s = +1/2$ ), soit dans le sens opposé ( $m_s = -1/2$ ).
- $m_s$  est pour le nombre quantique  $s$  ce que  $m_l$  est pour le nombre quantique  $l$  (une grandeur qui définit la manière dont  $s$  s'oriente  $s$  (ou  $l$ ) selon l'axe  $oz$ ).
- Les composantes suivant  $oz$  ainsi que les modules des moments angulaires et magnétiques orbitaux ou de spin sont bien définis ; par contre, il n'est pas possible de calculer les composantes suivant  $ox$  et  $oy$ , ni d'en donner une signification.
- Pour donner une représentation géométrique grossière de ces résultats, nous dirons que le vecteur moment angulaire orbital  $\vec{L}$  (ou  $\vec{\mu}_L$  qui lui est colinéaire), se trouve quelque part sur un cône de révolution d'angle d'ouverture  $\alpha$  (résultat conforme au principe d'incertitude d'Heisenberg) (figure 3) :

**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

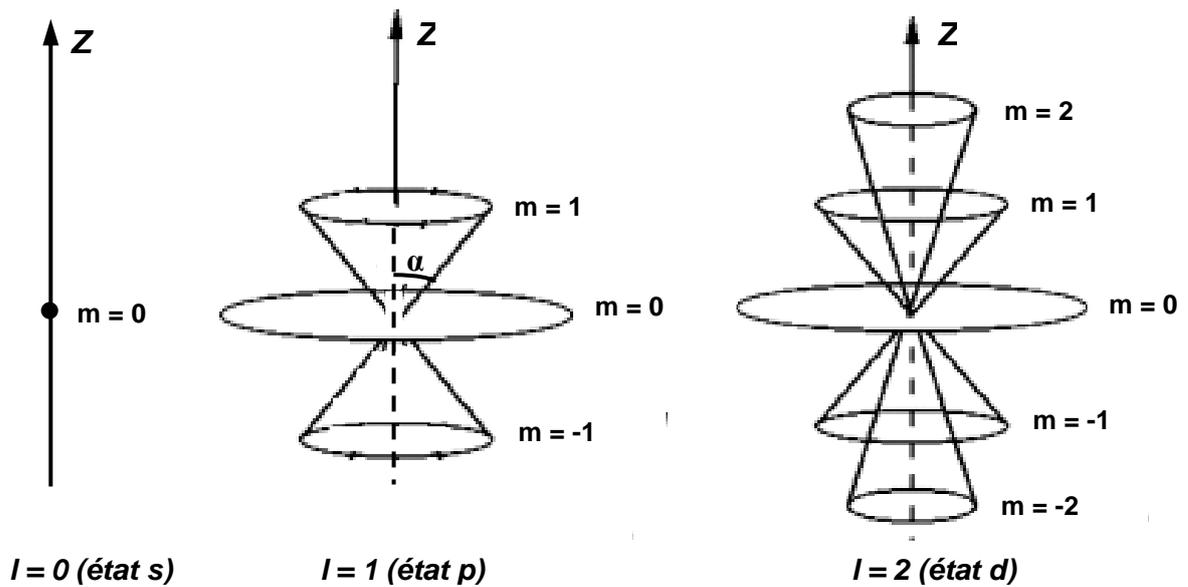


Figure 3 : Quantification dans l'espace du moment angulaire orbital  $\vec{L}$

*L'orientation de  $\vec{L}$  (et de  $\vec{S}$ ) est donc quantifiée dans un champ magnétique externe*

**I.1.1.5. Couplage spin-orbite (couplage faible)**

Dans l'état *s* d'un atome à un seul électron actif, le moment cinétique orbital de l'électron n'est pas nul. Au moment angulaire orbital  $\vec{L}$  et au moment angulaire de spin  $\vec{S}$  sont associés, respectivement les moments magnétiques  $\vec{\mu}_L$  et  $\vec{\mu}_S$  qui leurs sont colinéaires. Les moments magnétiques orbital  $\vec{\mu}_L$  et de spin  $\vec{\mu}_S$  ne sont pas indépendants mais interagissent à l'aide d'une énergie d'interaction *E*, tel que :

$$\Delta E = \vec{\mu}_L \cdot \vec{\mu}_S \cos(\vec{L}, \vec{S})$$

On dit que :

*Les deux vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont couplés et  $\Delta E$  représente l'énergie de couplage dit « couplage L-S », « couplage spin-orbite » ou « couplage de Russel Saunders ».*

Pour tenir compte de ce couplage, on définit un vecteur  $\vec{J}$  (moment angulaire ou moment cinétique total de l'électron) qui est la somme des vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  (figure 4) :

**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$\vec{J}$  représente la résultante des moments  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$

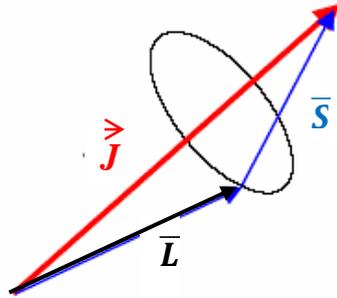


Figure 4 : Représentation vectorielle du couplage L-S dans un atome à un seul électron actif

De la même façon qu'auparavant, on définit le module de  $\vec{J}$  tel que :

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$$

$j$  : Nombre quantique du moment angulaire (cinétique) total ;  $|l - s| \leq j \leq l + s$

**N.B.** : Le moment angulaire total  $\vec{J}$  aura une valeur maximale si  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont parallèles, une valeur minimale si  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont antiparallèles et un ensemble discret de valeurs intermédiaires si  $S > 1/2$  (figure 5) :

$$J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots \dots |L - S|$$

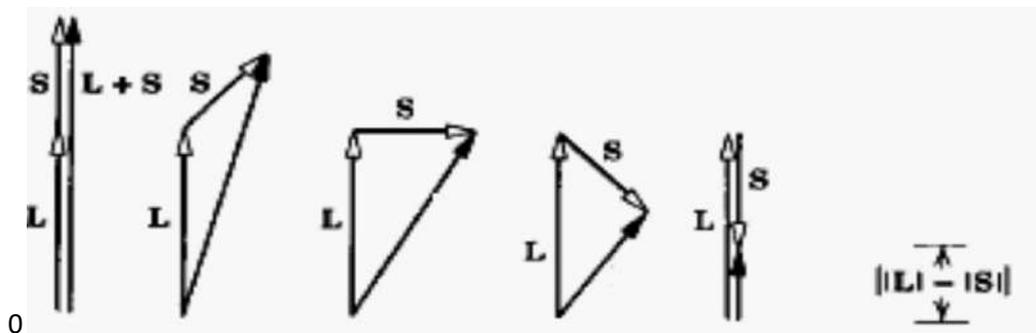


Figure 5 : Différentes valeurs du moment angulaire total  $\vec{J}$  selon l'orientation de  $\vec{L}$  et de  $\vec{S}$

## CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

---

La projection  $J_z$  du vecteur de moment angulaire total  $\vec{J}$  sur l'axe de quantification  $oz$  est donnée par :

$$\vec{J}_z = m_j \cdot \hbar$$

$m_j = m_l + m_s$  : Nombre quantique magnétique total ;

$-j \leq m_j \leq +j$  (avec un pas entier) ( $2j + 1$  valeurs différentes de  $m_j$ ).

### I.1.2. Cas d'un atome à plusieurs électrons

Dans le cas d'un atome à  $n$  électrons, chaque électron a un moment angulaire orbital et un moment angulaire de spin, notés  $\vec{L}_i$  et  $\vec{S}_i$  pour le  $i^{\text{ème}}$  électron. Trois couplages sont alors à envisager :

- Le moment angulaire orbital de l'atome polyélectronique ( $\vec{L}$ ) est obtenu à travers la somme vectorielle des moments angulaires orbitaux de ses électrons (*couplage orbite-orbite*) :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

- Le moment angulaire de spin de l'atome ( $\vec{S}$ ) est obtenu par la somme des moments angulaires de spin individuels de ses électrons (*couplage spin-spin*) :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

- Le moment angulaire total ( $\vec{J}$ ) de l'atome est obtenu par couplage du moment angulaire de spin ( $\vec{S}$ ) et du moment angulaire orbital ( $\vec{L}$ ) (*couplage spin-orbite*), tel que :

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i$$

Tout comme pour les atomes à un seul électron, les modules des moments angulaires sont quantifiés en amplitude et en direction par :

**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :**  
**MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

$$\boxed{|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}} \quad ; \quad \boxed{|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}} \quad ; \quad \boxed{|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}}$$

$$\vec{L}_z = M_L \cdot \hbar \quad ; \quad \vec{S}_z = M_S \cdot \hbar \quad ; \quad \vec{J}_z = M_J \cdot \hbar$$

Les nombres quantiques magnétiques de l'atome sont reliés à ceux des électrons par les relations suivantes :

$$M_L = \sum_i m_{l,i} \quad ; \quad M_S = \sum_i m_{s,i} \quad ; \quad M_J = M_L + M_S$$

$$-L \leq M_L \leq +L \quad ; \quad -S \leq M_S \leq +S \quad ; \quad -j \leq M_J \leq +j$$

**N.B :**

- Par analogie avec les états  $l = 0$  (état s),  $l = 1$  (p),  $l = 2$  (d) pour un système mono-électronique, les états  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$  se désignent par les lettres S, P, D, F, ... pour un système à plusieurs électrons actifs.
- Il ne faut pas confondre un état S ( $L = 0$ ) et le nombre quantique de spin total S.
- A chaque valeur de J correspond une configuration différente du triangle  $\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$  et un état énergétique différent de l'atome.
- Pour un couple donné des valeurs de L et de S, il y'a  $(2S + 1)$  valeurs de J si  $L > S$  (J, L et S nombres quantiques). La somme  $(2S + 1)$  s'appelle multiplicité de l'état ; on parlera d'état singulet, doublet, triplet, ..., selon que la multiplicité est 1, 2, 3, ...
- Un état énergétique sera désigné par le terme spectral (ou spectroscopique) symbolique :

$$\boxed{{}^{2S+1}L_J}$$

Pour préciser la valeur n du nombre quantique principal, on écrit parfois :

$$\boxed{n {}^{2S+1}L_J}$$

**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

**I.1.3. Quelques exemples d'illustration**

**Exemple 1 :**

L'état fondamental de l'hydrogène est  $1s^1$  (un seul électron dans la couche K).  
Quel est le terme spectroscopique correspondant ?

$$n = 1 \quad ; \quad L = l = 0 \text{ (état S)} \quad ; \quad S = s = 1/2 \quad ; \quad J = l + s = 1/2 \quad ; \quad \text{Multiplicité : } 2S + 1 = 2$$

Un seul terme spectroscopique pour l'état fondamental :  $^2S_{1/2}$  (état doublet). Deux états quantiques sont possibles, correspondant chacun à une direction du spin de l'électron célibataire ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ).

**N.B.** : Conformément au principe de stabilité et au principe d'exclusion de Pauli, les sous-couches les plus internes sont complétées et leurs électrons couplent les moments cinétiques orbitaux et de spin de façon que :

$$\sum_i \vec{L}_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i \vec{S}_i = 0$$

Il convient donc de ne considérer que le couplage entre les moments angulaires des électrons de valence.

**Exemple 2 :**

Même question pour l'état fondamental du sodium :  $3s^1$  ( $Z = 11$  ; un seul électron de valence).

$$n = 3 \quad ; \quad L = l = 0 \text{ (état S)} \quad ; \quad S = s = 1/2 \quad ; \quad J = l + s = 1/2 \quad ; \quad \text{Multiplicité : } 2S + 1 = 2$$

Un seul terme spectroscopique pour l'état fondamental :  $^2S_{1/2}$  (l'état fondamental est là aussi un état doublet).

**N.B.** : Le couplage spin-orbite explique la structure fine des raies spectrales. Observées avec un spectroscope ordinaire, beaucoup de raies qui paraissent simples sont des multiplets.

**Exemple 3 :**

Même question (en absence et en présence de couplage spin-orbite) pour l'état excité du sodium, où l'électron de valence se trouve sur l'orbital  $3p^1$ .

$$L = l = 1 \text{ (état P)} \quad ; \quad S = s = 1/2 \quad ; \quad \text{Multiplicité : } 2S + 1 = 2 \quad ; \quad J = L + S = 3/2 \quad \text{et} \quad L - S = 1/2$$

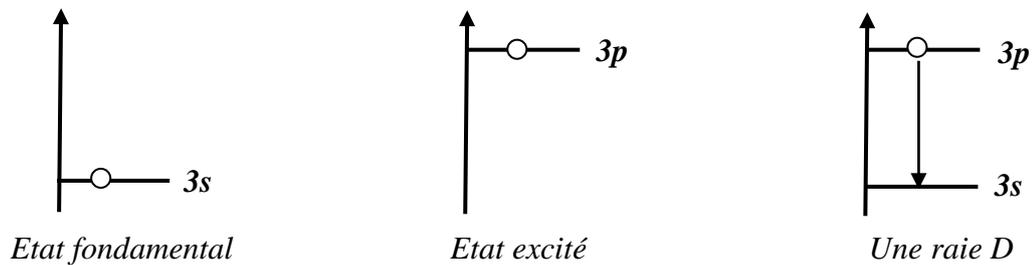
**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

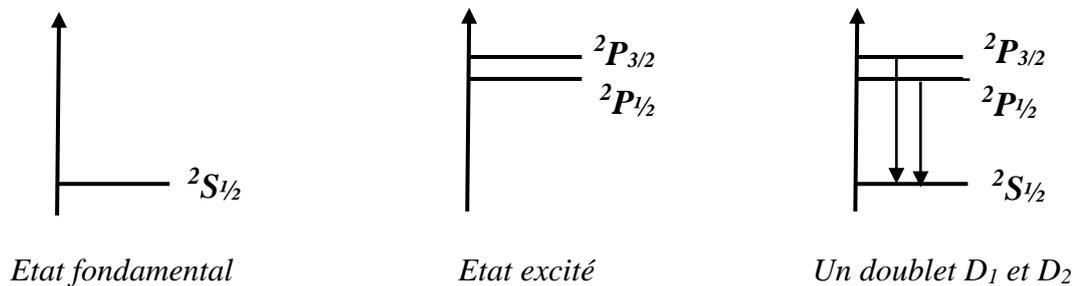
Cet état  $P$  est un état doublet. Il y'a deux valeurs de  $J$ , donc deux niveaux d'énergie légèrement différents, décrits par les termes  ${}^2P_{1/2}$  et  ${}^2P_{3/2}$ .

La raie  $D$  observée en l'absence de couplage spin-orbite est en fait constituée de deux raies  $D_1$  et  $D_2$ , aux longueurs d'onde respectives de 589,0 et 589,59 nm (différence d'environ 0.6 nm, effet du faible couplage spin-orbite).

a) Pas de couplage spin-orbite



b) Avec couplage spin-orbite



**N.B.** :

- Les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie ne sont pas toutes permises. Certaines transitions sont interdites par des règles de sélection. Pour les atomes légers présentant le couplage L-S une transition n'est permise que si :

$$\Delta S = 0 \text{ (Pas de variation du spin total : } {}^1S \rightarrow {}^3S \text{ impossible)}$$

$$\Delta L = \pm 1 \text{ (Variation de L de 1 : } {}^1S \rightarrow {}^1D \text{ impossible ; } {}^1S \rightarrow {}^1S \text{ impossible)}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (sauf la transition interdite } J = 0 \rightarrow J = 0)$$

- Pour les éléments relativement légers ( $Z < 40$ ), tels les éléments de la 1<sup>ère</sup> série de transition, il a été établi le classement suivant aux trois couplages précédents :

$$\text{Couplage spin - spin} < \text{Couplage orbite - orbite} < \text{Couplage spin - orbite}$$

**CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE :  
MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN**

---

Si  $Z > 40$ , un autre couplage apparait, dit couplage J-J

**Exemple 4 :**

Même question pour l'état fondamental de l'atome de mercure ( $6s^2$ ).

$$L = l_1 + l_2 = 0 \quad ; \quad S = s_1 + s_2 = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad ; \quad \text{Multiplicité} : 2S + 1 = 1 \quad ; \quad J = L + S = 0$$

Le terme représentatif de l'état fondamental est donc :  $^1S_0$

**Exemple 5 :**

a) Même question pour la configuration  $6s^1 6p^1$  du mercure (à laquelle il correspond deux états excités de multiplicités différentes).

$$L = l_1 + l_2 = 0 + 1 = 1 \quad ; \quad S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \text{et} \quad S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

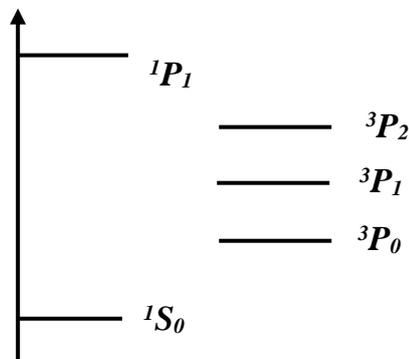
Donc :

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 0 \end{array} \right\} J = L + S = 1 \quad \text{et} \quad 2S + 1 = 1 \rightarrow ^1P_1 \text{ (état singulet)}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 1 \end{array} \right\} J = L + S = 2 ; 1 ; 0 \quad (\text{car } J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots \dots /L - S/) \\ \text{et } 2S + 1 = 3 \implies ^3P_2 ; ^3P_1 ; ^3P_0 \text{ (état triplet)}$$

b) Disposez sur un diagramme les différents niveaux d'énergie correspondants à l'état fondamental et excité.

Diagramme des différents niveaux d'énergie correspondant à l'état fondamental et excité :



## CHAP. I : ELEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE : MOMENTS ORBITAUX ET MOMENTS DE SPIN

---

Pour une configuration électronique donnée, l'état le plus stable (d'énergie la plus faible) correspond à la multiplicité de spin maximale ; l'état triplet a donc une plus faible énergie que l'état singulet. Les trois niveaux de l'état triplet ont enfin une énergie qui croît avec la valeur de  $J$ .

### **I.2. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

1. G. E. UHLENBECK and S. GOUDSMIT ; Spinning Electrons and the Structure of Spectra. Nature, 117(2938), 264–265, 1926.
2. CLAUDE COHEN TANNOUJJI, BERNARD DIU, FRANCK LALOË ; Mécanique quantique Tome II, Edition. Hermann, 1997.
3. JEAN-LOUIS RIVAIL ; Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels-Mathématiques, EDP Sciences, 1998.
4. NOUREDINE ZETTILI ; Quantum Mechanics: Concepts and applications, Edition Wiley, 2001.
5. CLAUDE LEFORESTIER ; Introduction à la chimie quantique, Cours et exercices corrigés, Collection Sciences sup, Paris : Edition Dunod, 2005.

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

**CHAPITRE II :  
RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

**PLAN DU CHAPITRE**

**II.1. CAS D'UN ION (OU ATOME) LIBRE**

II.1.1. Termes spectroscopiques

II.1.2. Détermination des micro-états

II.1.3. Exemples illustrant le mode d'établissement des termes spectroscopiques, de leurs énergies et des micro-états

**II.2. CAS D'UN ION METALLIQUE DE TRANSITION DANS UN COMPLEXE;  
ANALYSE SPECTRALE**

II.2.1. Eclatement des termes spectroscopiques sous l'effet d'un champ de ligands (cas des complexes octaédriques des métaux de transition de  $3d^1$  à  $3d^9$ )

**II.3. PARTIE ANNEXE**

II.3.1. Diagrammes de Tanabe-Sugano

II.3.2. Diagrammes d'Orgel

**II.4. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

Le spectre électronique d'un ion métallique de transition dans un complexe reflète les différentes bandes d'absorption dues aux transitions des électrons entre les niveaux d'énergie de l'ion métallique, suite à l'absorption de la lumière dans le domaine de l'UV-visible.

Pour prédire et savoir interpréter le spectre d'absorption d'un ion métallique, il faut connaître précisément ses différents niveaux d'énergie électroniques (*états énergétiques*) entre lesquels ont lieu les transitions électroniques. Pour cela, il faudrait connaître la nature de ces états énergétiques (sachant que chacun est caractérisé par un symbole, appelé *terme spectroscopique*), ainsi que leurs énergies relatives (ce qui nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à ce système).

L'établissement des termes spectroscopiques d'un ion métallique (ou d'un atome en général) diffère selon que celui-ci est un système mono- ou polyélectronique, qu'il est libre ou complexé. Nous traiterons, dans ce qui suit, chacun de ces cas en commençant par les éléments mono- et polyélectroniques d'abord à l'état libre, puis ensuite dans un complexe métallique.

### II.1. CAS D'UN ION (OU ATOME) LIBRE

Dans le cas d'un système monoélectronique, l'état énergétique de l'électron (donc de l'atome lui-même) se confond avec l'orbitale atomique qu'il occupe. Cette orbitale atomique ainsi que son énergie (qui est aussi l'énergie de l'état de l'atome) sont établies par résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{H \cdot \Psi = E \cdot \Psi} \quad (\text{Equation indépendante du temps})$$

$H$  : Opérateur hamiltonien, devant tenir compte de l'ensemble des interactions dans le système:

$$H = \underbrace{\sum p_i^2 / 2m}_{\text{Energie cinétique}} - \underbrace{\sum ze^2/r_i}_{\text{Energie potentielle de Coulomb attractive électron - noyau}} + \underbrace{1/2 \sum e^2/r_{ik}}_{\text{Energie potentielle de Coulomb répulsive électron - électron (RIE)}}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système monoélectronique est facile car le 3<sup>ème</sup> terme de  $H$  s'annule (1 seul électron donc pas de répulsions inter-électroniques (RIE)).

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

Les solutions  $(E, \Psi)$  de l'équation sont donc tout simplement l'état énergétique du système (l'orbitale atomique qu'occupe son électron unique) et son énergie. Nous dirons alors qu'à une configuration (couche) donnée de l'électron (donc de l'atome) correspond un seul état énergétique (sous-couche ou orbitale), représenté par un terme spectroscopique. Il s'agit là d'une *dégénérescence* (une configuration donc un seul état). Aux configurations  $ns^1$ ,  $np^1$  et  $nd^1$  correspondent les états énergétiques (les termes)  $S$ ,  $P$  et  $D$ , respectivement.

**N.B** : L'état énergétique de l'atome monoélectronique se confond avec l'orbitale atomique occupée par son électron unique, car dans ce cas :

$$L = l = 0 \text{ (configuration } ns^1) \rightarrow \text{état } S$$

$$L = l = 1 \text{ (configuration } np^1) \rightarrow \text{état } P$$

$$L = l = 2 \text{ (configuration } nd^1) \rightarrow \text{état } D$$

$l$  : nombre quantique orbital de l'électron unique

$L$  : nombre quantique orbital total de l'atome

**Dans le cas d'un système polyélectronique** (atome ou ion), on doit tenir compte des répulsions inter-électroniques (RIE), le 3<sup>ème</sup> terme de l'équation étant non nul. Ces RIE engendrent une levée de dégénérescence au sein d'une couche (d'une configuration).

A chaque configuration (couche) correspondent ici plusieurs états énergétiques (plusieurs sous-couches ou orbitales) d'énergies différentes, entre lesquelles se font les transitions électroniques, chacun de ces états étant représenté par un terme spectroscopique.

Chaque état, correspondant à un couple  $(L, S)$  donné et représenté par un terme spectroscopique, renferme  $(2L + 1)(2S + 1)$  micro-états de même énergie, chacun d'eux correspondant à un couple  $(M_L, M_S)$  donné.  $(2L + 1)(2S + 1)$  représente la multiplicité totale du système ou nombre de micro-états correspondant à un état énergétique.

Dans le cas où on tient compte du couplage spin-orbite, une nouvelle levée de dégénérescence survient et les  $(2L + 1)(2S + 1)$  micro-états d'un même état énergétique (qui étaient préalablement dégénérés) acquièrent des énergies légèrement différentes (ils se démultiplient).

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

**N.B** : Il existe plusieurs levées de dégénérescence :

- La première a lieu lors du passage des systèmes mono- aux systèmes polyélectroniques dans lesquels on doit tenir compte des RIE ( $3^{\text{eme}}$  terme de l'opérateur  $H$ ). Ceci a pour effet de lever la dégénérescence au sein d'une couche (d'une configuration), à laquelle correspondent désormais plusieurs sous-couches (plusieurs orbitales ou états énergétiques) différentes (pouvant à leur tour, chacune renfermer plusieurs sous-états de même énergie). Il est à rappeler que dans les systèmes monoélectroniques où il n'existait pas de RIE, à une couche (configuration), il correspondait une seule sous-couche (une seule orbitale ou état énergétique).
- Une deuxième levée de dégénérescence survient lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite. Dans ce cas, un état énergétique peut se démultiplier en plusieurs sous-états (micro-états) d'énergies différentes. Rappelons que dans le cas où on néglige un tel couplage, un état énergétique (orbitale ou sous-couche) renfermerait plusieurs sous-états (micro-états) de même énergie.
- Une troisième dégénérescence a lieu dans le cas d'un ion métallique complexé. En effet, l'effet du champ cristallin (effet de ligands) générera dans ce cas un éclatement des états énergétiques (orbitales  $d$ ) de l'ion métallique de transition.

On verra plus tard par exemple, qu'un terme (état énergétique)  $^2D$  de l'ion libre (symétrie sphérique) subit un éclatement en deux termes,  $^2T_{2g}$  et  $^2E_g$  dans un complexe octaédrique, de même qu'un terme  $^3F$  éclate en trois termes,  $^3T_{1g}(F)$ ,  $^3T_{2g}$  et  $^3A_{2g}$ , etc.

### II.1.1. Termes spectroscopiques

A une configuration (couche) du système polyélectronique peuvent donc correspondre plusieurs états énergétiques, chacun représenté par un terme spectroscopique dépendant du couple ( $L, S$ ). Un terme spectroscopique est noté par :

$^{2S+1}X$

Notation spectroscopique sans tenir compte du couplage spin-orbite

$S$  : nombre quantique de spin total,

$X$  : valeur de  $L$  (nombre quantique orbital total) avec la correspondance :

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

$L = 0$  ( $X = S$ ) ;  $L = 1$  ( $X = P$ ) ;  $L = 2$  ( $X = D$ ) ;  $L = 3$  ( $X = F$ ) ;  $L = 4$  ( $X = G$ ) ; ...

En tenant compte du couplage spin-orbite, la notation du terme devient :

$$2S+1 X_J$$

$J$  : nombre quantique cinétique total.

Le couplage spin-orbite démultiplie donc les niveaux d'énergie (états) de l'atome en sous-niveaux (micro-états).

Chaque état énergétique de l'atome est caractérisé par son propre terme spectroscopique (correspondant à une valeur de  $L$  et de  $S$  précise) (état fondamental, états excités, etc.). A chacun de ces états correspond une énergie.

Le classement des différents états selon leurs énergies respectives se fait à l'aide de calculs en mécanique quantique. Ces énergies peuvent aussi être déduites des spectres électroniques, ce qui constitue une confirmation expérimentale de leurs valeurs établies théoriquement.

Les électrons passent d'un état énergétique à un autre lors de leurs excitations, conduisant à des raies spectrales (cas de l'ion libre).

Toutes les transitions électroniques ne sont pas permises. Elles sont soumises aux règles de sélection suivantes :

Une transition n'est permise que si :

- $\Delta J = 0$  ou  $\pm 1$  (Excepté la transition interdite  $J = 0 \rightarrow J = 0$ ).
- $\Delta L = \pm 1$  (Règle de Laporte) (Les transitions entre les niveaux énergétiques provenant de la même sous-couche, telles les transitions  $d \rightarrow d$ , sont donc interdites) ( $\Delta L = 0$  interdites).
- $\Delta S = 0$  (Règle de la multiplicité de spin) (Les transitions donnant lieu à un changement de la multiplicité de spin sont interdites ( $\Delta S \neq 0$  interdites)).

**N.B.** : Dans le cas des complexes des éléments de transition, les règles de sélection ne s'appliquent que pour les complexes centrosymétriques, tels les complexes octaédriques, pour lesquels les transitions devraient être interdites. Cependant, les vibrations moléculaires dans

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

ces complexes rompent momentanément cette centrosymétrie, annulant les règles de sélection, ce qui permet de visualiser les transitions  $d-d$ , mais avec de faibles intensités. Les complexes tétraédriques quant à eux ne sont pas centrosymétriques et les transitions  $d-d$  y sont permises.

### II.1.2. Détermination des micro-états

Les atomes (ou les molécules) sont généralement décrits par leurs configurations électroniques (c.à.d. le nombre d'électrons dans chaque orbitale :  $1s^2, 2s^2, 2p^1, \dots$ ). En fait, la configuration est une description incomplète de la disposition des électrons dans les atomes.

Dans la configuration  $2p^2$  par exemple, les deux électrons peuvent occuper des orbitales ayant différentes valeurs de  $m_l$  ( $m_l = 1, 0, -1$ ). De même, la configuration  $2p^2$  ne dit rien sur l'orientation du spin des deux électrons ( $m_s = +1/2$  ou  $m_s = -1/2$ ). L'atome peut donc avoir plusieurs états différents du moment cinétique orbital total ( $\vec{L}$ ) (multiplicité orbitalaire =  $2L + 1$ ) et plusieurs états différents du moment cinétique de spin total ( $\vec{S}$ ) (multiplicité de spin =  $2S + 1$ ), correspondant à l'occupation d'orbitales ayant différentes valeurs de  $m_l$  par des électrons ayant différentes valeurs de  $m_s$ .

Les différentes façons dont les électrons peuvent occuper les orbitales de la configuration sont appelés les micro-états de cette configuration.  $(2L + 1)(2S + 1)$  représente la multiplicité totale ou nombre de micro-états correspondant à un état énergétique (un terme).

Le nombre de micro-états correspondant à l'ensemble de la configuration est déterminé par l'expression suivante :

$$C_n^e = \frac{n!}{e! h!}$$

$n$  : nombre maximal d'électrons que peut prendre l'orbital,

$h$  : nombre de places vides (pas de cases !),

$e$  : nombre d'électrons pour l'atome.

Chaque micro-état est décrit par une combinaison particulière des nombres quantiques  $M_L$  et  $M_S$  et se note  $|M_L, M_S\rangle$ .

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

### N.B :

- La multiplicité totale  $(2L+1)(2S+1)$  représente le nombre de micro-états correspondant à un seul état dans la configuration (car relatif à un seul couple  $L, S$ ).
- $C_n^e$  représente le nombre de micro-états correspondant à l'ensemble de la configuration  $(\sum(2L + 1)(2S + 1))$ .
- Dans un système monoélectronique, à une seule configuration correspond un seul état, avec  $(2L+1)(2S+1)$  micro-états (d'énergies égales ou différentes selon que l'on considère ou pas les couplages spin-orbite).
- Dans un système polyélectronique, à une seule configuration correspondent plusieurs états, avec  $C_n^e$  micro-états (il existe toujours  $(2L+1)(2S+1)$  micro-états par état, sauf qu'il y'a plusieurs états dans la configuration).
- Le nombre de micro-états correspondant à la même configuration dans un atome est initialement caractérisé par la même énergie. Par exemple, les 15 micro-états du carbone ont initialement la même énergie : ils sont dégénérés. La dégénérescence est ensuite levée par les facteurs suivants :
  - La répulsion inter-électronique (RIE) (les électrons respectent la règle de Hund et ont tendance à occuper le maximum d'orbitales),
  - Le couplage spin-orbite (un terme  $^{2S+1}X$  peut-être démultiplié en plusieurs sous-niveaux),
  - Le champ de ligands (effet des ligands sur les orbitales  $d$  du métal dans le complexe).
- Le nombre de micro-états d'une configuration donnée étant établi, il s'agit ensuite de déterminer les différents termes spectroscopiques des micro-états possédant la même énergie.

### **II.1.3. Exemples illustrant le mode d'établissement des termes spectroscopiques, de leurs énergies et des micro-états correspondants**

#### **II.1.3.1. Systèmes mono-électroniques**

a) Termes spectroscopiques et micro-états issus des configurations  $nl^1$  ( $ns^1; np^1; nd^1$ )

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

**Exemple 1 :**

**Terme spectroscopique (avec et sans couplage spin-orbite) et micro-états de l'état fondamental de l'hydrogène ( $1s^1$ ) :**

a) *Sans couplage spin-orbite :*

$n = 1 ; L = l = 0 \rightarrow$  état  $S$  (un seul état pour la configuration  $1s^1$  car il s'agit d'un système mono-électronique) ;  $S = s = 1/2 \rightarrow 2S + 1 = 2 \rightarrow$  Etat doublet  $^2S$ .

Nombre de micro-états :  $C_2^1 = \frac{2!}{1! 1!} = 2$  (2 micro-états de même énergie)

Ce nombre peut aussi être calculé à travers la multiplicité totale (qui représente le nombre de micro-états correspondant à un état donné dans la configuration) :  $(2L + 1)(2S + 1) = 1 \times 2 = 2$ .

On dira qu'en absence de couplage spin-orbite, il correspond à la configuration  $1s^1$  de l'hydrogène un seul état énergétique dont le terme spectroscopique est  $^2S$ . Ce dernier renferme 2 micro-états de même énergie, le spin pouvant être égal à  $+1/2$  ou  $-1/2$  ( $|M_L, M_S\rangle : (|0, 1/2\rangle \boxed{\uparrow}$  et  $|0, -1/2\rangle \boxed{\downarrow}$ ) (ici  $M_L = m_l$  et  $M_S = m_s$  car système mono-électronique).

b) *Avec couplage spin-orbite :*

Le couplage spin-orbite induit un moment cinétique total ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ) et par conséquent un nombre quantique cinétique total :

$$J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots \dots |L - S| = 1/2$$

Le terme spectroscopique s'écrit donc  $^2S_{1/2}$

Il existe là aussi 2 micro-états correspondant au terme  $^2S_{1/2}$ , mais dont les énergies deviennent légèrement différentes (levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite).

**N.B. :** Ici on ne peut pas appliquer la règle des  $(2S + 1)$  valeurs de  $J$  correspondant à un couple  $(L, S)$  car  $L < S$ .

**Exemple 2 :**

**Même question pour l'état fondamental du sodium ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) :**

On considère uniquement l'électron externe  $3s^1$  :

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

a) Sans couplage spin-orbite :

$n = 3$  ;  $L = l = 0 \rightarrow$  état  $S$  ;  $S = s = 1/2 \rightarrow 2S + 1 = 2$  ; il s'agit d'un état doublet  $^2S$  (un seul état dans la configuration).

Nombre de micro-états :  $C_2^1 = \frac{2!}{1! 1!} = 2$  (2 micro-états de même énergie).

Ce nombre peut aussi être établi en utilisant la multiplicité totale :  $(2L + 1)(2S + 1) = 1 \times 2 = 2$

De même que pour la configuration  $1s^1$  précédente, on dira qu'en absence de couplage spin-orbite, il correspond à la configuration  $3s^1$  du sodium un seul état énergétique de terme spectroscopique  $^2S$ , qui renferme 2 micro-états de même énergie.

b) Avec couplage spin-orbite :

En procédant de la même manière que pour la configuration  $1s^1$  précédente, on établit pour l'état fondamental du sodium le terme spectroscopique  $^2S_{1/2}$ .

**N.B.** : Quelque soit la valeur de  $n$ , à toutes les configurations  $ns^1$  il correspond toujours un seul état énergétique (un seul terme)  $^2S$  (sans couplage spin-orbite) ou  $^2S_{1/2}$  (en tenant compte du couplage).

### **Exemple 3 :**

**Même question pour l'état excité du sodium où l'électron de valence se trouve sur l'orbital  $3p^1$ :**

a) Sans couplage spin-orbite :

$L = l = 1 \rightarrow$  état  $P$  ;  $S = s = 1/2 \rightarrow 2S + 1 = 2$  ; état doublet  $^2P$  (un seul état car système mono-électronique).

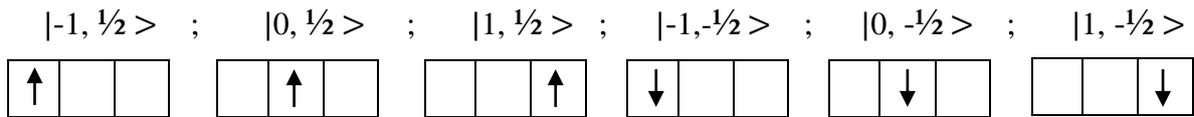
Nombre de micro-états :  $C_6^1 = \frac{6!}{1! 5!} = \frac{720}{120} = 6$  (6 micro-états de même énergie

$\rightarrow$  6 manières de placer l'électron dans les trois orbitales  $p$ ).

Ce nombre peut être obtenu par utilisation de la multiplicité totale :  $(2L + 1)(2S + 1) = 3 \times 2 = 6$

Les 6 micro-états sont :

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**



$M_L = -1 \quad 0 \quad 1$

On dira qu'à la configuration  $3p^1$  il correspond un seul état énergétique (ou un seul terme) de dégénérescence  $(2L + 1)(2S + 1) = 6$ , et renfermant 6 micro-états de même énergie en l'absence de couplage spin-orbite.

b) Avec couplage spin-orbite :

$$J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots \dots |L - S| = 3/2 ; 1/2$$

En présence de couplage spin-orbite, l'état (le niveau)  $^2P$  se démultiplie en 2 sous-niveaux d'énergies légèrement différentes :  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  (figure 6).

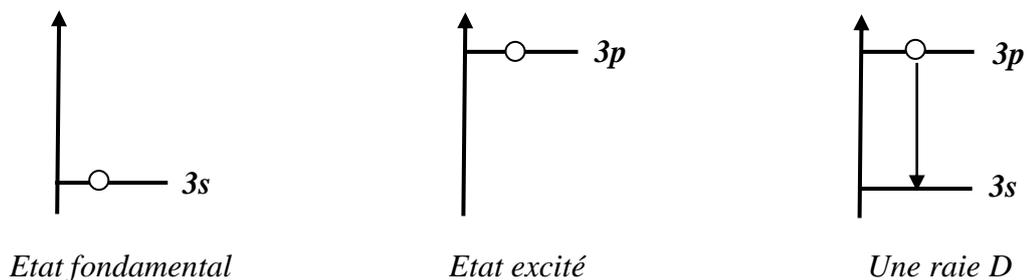
**N.B.** :

- La raie D observée en l'absence de couplage spin-orbite est en fait constituée de deux raies  $D_1$  et  $D_2$ , aux longueurs d'onde respectives de 589,0 et 589,59 nm (différence d'environ 0.6 nm, effet du faible couplage spin-orbite).
- Les 2 transitions obéissent ici aux règles de sélection :

\*  $\Delta S = 0$  ;     $\Delta L = -1$  ( $P \rightarrow S$ ) ;     $\Delta J = 0$  ( $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ )

\*  $\Delta S = 0$  ;     $\Delta L = -1$  ( $P \rightarrow S$ ) ;     $\Delta J = -1$  ( $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ )

a) Sans couplage spin-orbite



**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

b) Avec couplage spin-orbite

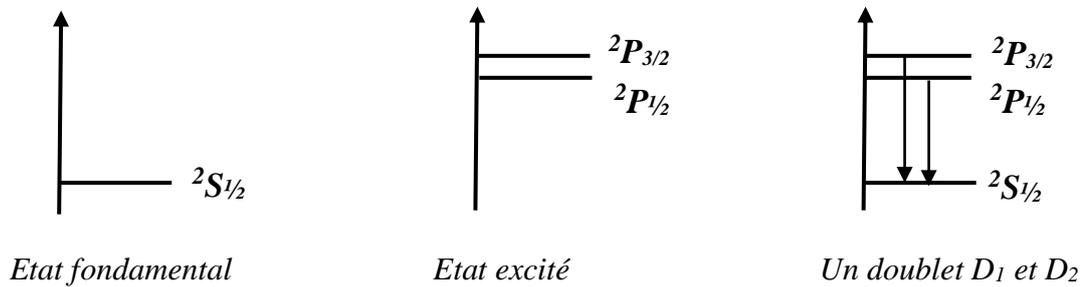


Figure 6 : Etat excité du sodium avec et sans couplage spin-orbite

**Exemple 4 :**

**Même question pour l'état fondamental de l'ion  $Ti^{3+}$  ( $3d^1$ ) :**

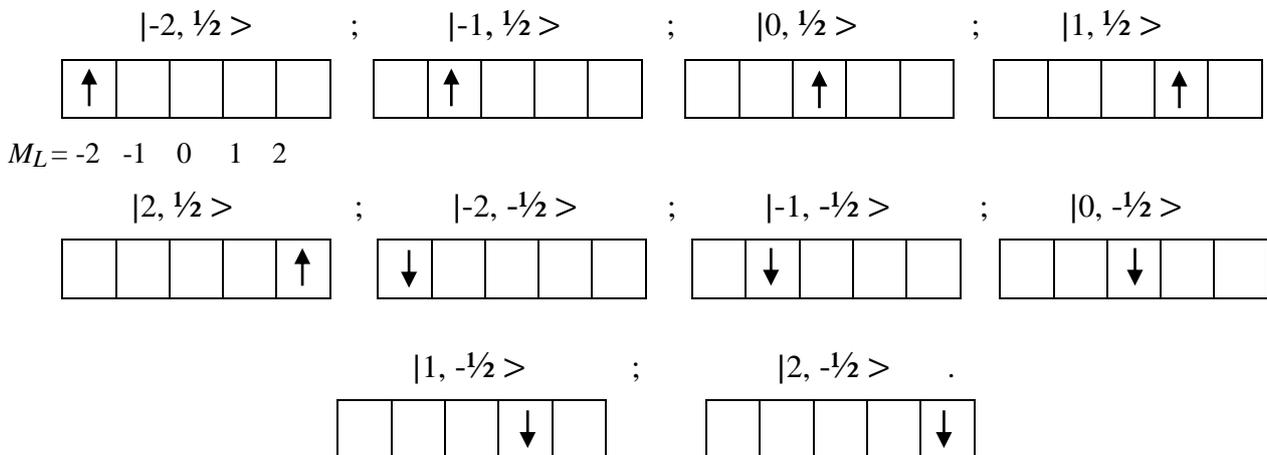
a) Sans couplage spin-orbite :

$n = 3$  ;  $L = l = 2 \rightarrow$  état  $D$  ;  $S = s = 1/2 \rightarrow 2S + 1 = 2$  ; état doublet  $^2D$

Nombre de micro-états :  $C_6^1 = \frac{10!}{1! 9!} = \frac{3628800}{362880} = 10$

Ou bien, par utilisation de la multiplicité totale :  $(2L + 1)(2S + 1) = 5 \times 2 = 10$

En l'absence de couplage spin-orbite, il correspond donc à la configuration  $3d^1$  un seul terme  $^2D$  de dégénérescence  $(2L + 1)(2S + 1) = 10$ , donc renfermant 10 micro-états dégénérés (10 manières de placer l'électron dans les cinq orbitales  $d$ ) :



## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

b) Avec couplage spin-orbite :

$$J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots \dots |L - S| = 5/2 ; 3/2$$

En présence de couplage spin-orbite, le niveau  $^2D$  se démultiplie en 2 sous-niveaux d'énergies différentes :  $^2D_{3/2}$  et  $^2D_{5/2}$ . On a alors la structure représentée par le diagramme des niveaux d'énergie de la figure 7 suivante :

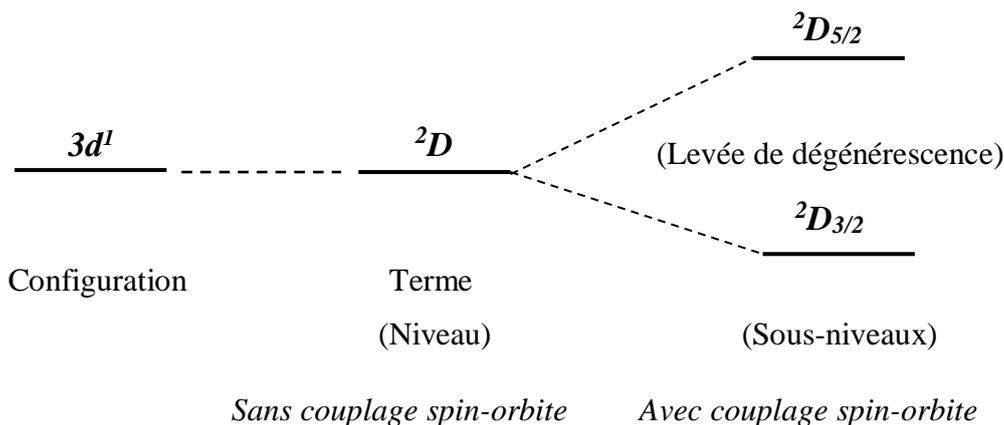


Figure 7 : Eclatement du niveau  $^2D$  en présence de couplage spin-orbite

b) Termes spectroscopiques et micro-états issus des configurations externes à 2 électrons non équivalents ( $ns^1 np^1$ ;  $ns^1 nd^1$ ;  $np^1 nd^1$ )

### Exemple 1 :

**Termes spectroscopiques et micro-états correspondant à la configuration  $ns^1 np^1$  :**

a) Sans couplage spin-orbite :

$$L = l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1 ; l_1 + l_2 - 2 ; \dots \dots |l_1 - l_2| = 1$$

( $L$  ne peut prendre que des valeurs  $> 0$ . On ne peut donc pas prendre  $l_1 + l_2 - 1 = 1 - 1 = 0$ .)

Par ailleurs,  $|l_1 - l_2|$  est aussi égal à 1).

$$S = s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1 ; s_1 + s_2 - 2 ; \dots \dots |s_1 - s_2| = 1/2 + 1/2 ; 1/2 + 1/2 - 1 = 1 ; 0$$

On en déduit les combinaisons suivantes :

\* ( $L = 1 ; S = 1$ ) : état  $^3P$  ;  $(2L + 1)(2S + 1) = 3 \times 3 = 9$  micro-états

\* ( $L = 1 ; S = 0$ ) : état  $^1P$  ;  $(2L + 1)(2S + 1) = 3 \times 1 = 3$  micro-états

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

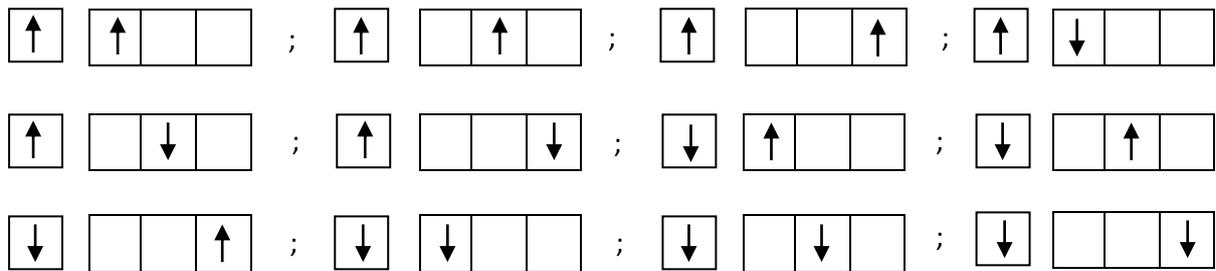
On a donc au total  $9 + 3 = 12$  micro-états dans la configuration  $ns^1 np^1$

Ceci peut aussi être établi directement par utilisation de  $C_n^e$  :

$$ns^1 : C_2^1 = \frac{2!}{1! 1!} = 2 \quad \boxed{\uparrow} ; \boxed{\downarrow}$$

$$np^1 : C_2^1 = \frac{6!}{1! 5!} = 6 \quad \begin{array}{l} \boxed{\uparrow} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\uparrow} \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\uparrow} \\ \boxed{\downarrow} \boxed{\phantom{\downarrow}} \boxed{\phantom{\downarrow}} ; \boxed{\phantom{\downarrow}} \boxed{\downarrow} \boxed{\phantom{\downarrow}} ; \boxed{\phantom{\downarrow}} \boxed{\phantom{\downarrow}} \boxed{\downarrow} \end{array}$$

En combinant les 2  $C_n^e$  on aura :  $2 \times 6 = 12$  combinaisons (12 micro-états au total dans la configuration) :



**N.B.** : Il y'a ici deux termes  $^1P$  et  $^3P$  car les deux électrons ne sont pas équivalents (ils n'appartiennent pas à la même orbitale). La règle de Pauli n'est pas applicable et on ne doit donc pas éliminer les combinaisons  $(L + S)$  impaires.

b) Avec couplage spin-orbite :

Si on considère le couplage spin-orbite, il y'a levée de dégénérescence de certains états :

\*  $(L = 1 ; S = 0) : J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots |L - S| = 1 \rightarrow$  Terme  $^1P_1$   
(1 seul état singulet)

(On ne considère pas la valeur  $J = 0$  car  $|L - S| = L + S = 1 : 1$  seule valeur de  $J$ )

\*  $(L = 1 ; S = 1) : J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots |L - S| = 2 ; 1 ; 0 \rightarrow$   $^3P_2 ; ^3P_1 ; ^3P_0$   
(3 états triplets ; 3 sous-niveaux d'énergies différentes)

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

### N.B. :

- Pour une configuration électronique donnée, l'état le plus stable correspond à la multiplicité de spin  $(2S + 1)$  la plus élevée. Par exemple, pour la configuration  $ns^1 np^1$ , parmi les 4 termes P (3 triplets et 1 singulet), l'état triplet est le plus stable.
- Les 3 sous-niveaux de l'état triplet ont une énergie qui croît avec la valeur de J.

### Exemple 2 :

Même question pour la configuration  $ns^1 nd^1$  :

a) Sans couplage spin-orbite :

$$L = l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1 ; l_1 + l_2 - 2 ; \dots \dots |l_1 - l_2| = 0 + 2 = 2$$

$$S = s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1 ; s_1 + s_2 - 2 ; \dots \dots |s_1 - s_2| = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 = 1 ; 0$$

D'où les combinaisons suivantes :

\*  $(L = 2 ; S = 1)$  : état  $^3D$  ;  $(2L + 1)(2S + 1) = 5 \times 3 = 15$  micro-états

\*  $(L = 2 ; S = 0)$  : état  $^1D$  ;  $(2L + 1)(2S + 1) = 5 \times 1 = 5$  micro-états

Il y'a donc au total :  $15 + 5 = 20$  micro-états (de même énergie car sans couplage spin-orbite) pour la configuration  $ns^1 nd^1$ . De la même façon que dans l'exemple précédent, la règle de Pauli n'est pas applicable car il s'agit de deux électrons non équivalents.

On peut aussi établir les 20 micro-états précédents en appliquant  $C_n^e$  :

$$ns^1 : C_2^1 = \frac{2!}{1! 1!} = 2 \quad \boxed{\uparrow} ; \boxed{\downarrow}$$

$$nd^1 : C_5^1 = \frac{10!}{1! 9!} = 10 \quad \boxed{\uparrow} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}}$$

$$\boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}}$$

$$\boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} ; \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}} \boxed{\phantom{\uparrow}}$$

La combinaison des 2  $C_n^e$  conduit à  $2 \times 10 = 20$  combinaisons (20 micro-états au total, pouvant être symbolisés comme dans le cas de l'exemple précédent).

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

b) Avec couplage spin-orbite :

\*  $(L = 2 ; S = 0) : J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots |L - S| = 2 \rightarrow {}^1D_2$

\*  $(L = 2 ; S = 1) : J = L + S ; L + S - 1 ; L + S - 2 ; \dots |L - S| = 3 ; 2 ; 1 \rightarrow {}^3D_3 ; {}^3D_2 ; {}^3D_1$

**Exemple 3 :**

**Même question pour la configuration  $np^1 nd^1$  :**

$$L = l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1 ; l_1 + l_2 - 2 ; \dots |l_1 - l_2| = 3 ; 2 ; 1$$

$$S = s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1 ; s_1 + s_2 - 2 ; \dots |s_1 - s_2| = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 = 1 ; 0$$

D'où les combinaisons suivantes :

(L, S) :	(3, 1)	;	(3, 0)	;	(2, 1)	;	(2, 0)	;	(1, 1)	;	(1, 0)
Etats :	${}^3F$		${}^1F$		${}^3D$		${}^1D$		${}^3P$		${}^1P$
$(2L+1)(2S+1)$ :	21		7		15		5		9		3 (micro-états)

Au total, la configuration  $np^1 nd^1$  renferme :  $21 + 7 + 15 + 5 + 9 + 3 = 60$  micro-états de même énergie. Ces 60 micro-états peuvent être aussi établis par  $C_n^e$  :

$$np^1 : C_6^1 = \frac{6!}{1! 5!} = 6 \quad ; \quad nd^1 : C_2^1 = \frac{10!}{1! 9!} = 10.$$

En combinant les 2 on obtient :  $6 \times 10 = 60$  micro-états dans la configuration  $np^1 nd^1$ .

L'établissement des termes spectroscopiques en tenant compte de l'effet de couplage ainsi que la représentation des micro-états se font de la même manière que dans les cas précédents.

**II.1.3.2. Systèmes polyélectroniques**

a) Termes spectroscopiques et micro-états issus des configurations  $nl^N$  (avec  $N > 1$ )  
( $ns^2 ; np^2 ; nd^2$ )

**Exemple 1 :**

**Termes spectroscopiques (sans couplage spin-orbite) et nombre de micro-états correspondant à la configuration  $ns^2$  :**

$$L = l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1 ; l_1 + l_2 - 2 ; \dots |l_1 - l_2| = 0 + 0 = 0$$

$$S = s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1 ; s_1 + s_2 - 2 ; \dots |s_1 - s_2| = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 = 1 ; 0$$

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

On obtient les deux combinaisons  $(L, S)$  suivantes, correspondant chacune à un état énergétique (à un terme spectroscopique) :

\*  $(L = 0 ; S = 1)$  : état  ${}^3S$  ;  $(2L + 1)(2S + 1) = 1 \times 3 = 3$  micro-états

\*  $(L = 0 ; S = 0)$  : état  ${}^1S$  ;  $(2L + 1)(2S + 1) = 1 \times 1 = 1$  micro-état :  $|M_L, M_S\rangle : |0, 0\rangle$

La combinaison  $(0, 1)$  est à éliminer car  $(L+S)$  impair (Règle de Pauli). Cet état correspond à  $\boxed{\uparrow\uparrow}$  qui est interdit. Il demeure donc le seul état  $(0, 0)$   $\boxed{\uparrow\downarrow}$  dans la configuration  $6s^2 \rightarrow$  état  ${}^1S$ .

**N.B.** : D'une manière générale, dans le cas d'une configuration à deux électrons identiques (occupant la même orbitale), on applique la règle de Pauli : on élimine les combinaisons  $(L+S)$  impaires.

Etablissement du nombre de micro-états par utilisation de  $C_n^e$  :

$$C_2^2 = \frac{2!}{2! 0!} = 1$$

**Exemple 2 :**

**Même question pour la configuration  $np^2$  :**

$$L = l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1 ; l_1 + l_2 - 2 ; \dots \dots |l_1 - l_2| = 2 ; 1 ; 0$$

$$S = s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1 ; s_1 + s_2 - 2 ; \dots \dots |s_1 - s_2| = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 = 1 ; 0$$

$$(L, S) : \quad (2, 1) \quad ; \quad (2, 0) \quad ; \quad (1, 1) \quad ; \quad (1, 0) \quad ; \quad (0, 1) \quad ; \quad (0, 0)$$

$$\text{Etats :} \quad \quad {}^3D \quad \quad {}^1D \quad \quad {}^3P \quad \quad {}^1P \quad \quad {}^3S \quad \quad {}^1S$$

$$(2L+1)(2S+1) : \quad 15 \quad \quad 5 \quad \quad 9 \quad \quad 3 \quad \quad 3 \quad \quad 1 \text{ (micro-états)}$$

Après application de la règle de Pauli, il reste dans la configuration  $np^2$  trois termes ( ${}^1D$ ,  ${}^3P$  et  ${}^1S$ ) avec  $5 + 9 + 1 = 15$  micro-états.

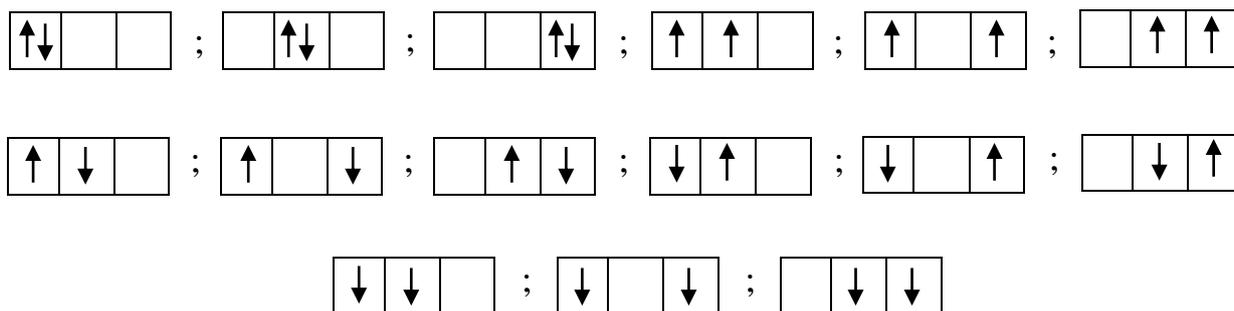
Ceci peut être établi par utilisation des  $C_n^e$  :

$$C_6^2 = \frac{6!}{2! 4!} = 15$$

La configuration  $np^2$  est donc initialement 15 fois dégénérée (elle renferme 15 micro-états ayant la même énergie) (15 façons différentes donc de placer les deux électrons dans l'orbitale  $np^2$ ) :

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---



**Exemple 3 :**

**Même question pour la configuration  $nd^2$  :**

$$L = l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1 ; l_1 + l_2 - 2 ; \dots \dots |l_1 - l_2| = 4 ; 3 ; 2 ; 1 ; 0$$

$$S = s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1 ; s_1 + s_2 - 2 ; \dots \dots |s_1 - s_2| = 1/2 + 1/2 ; 1/2 + 1/2 - 1 = 1 ; 0$$

On obtient les combinaisons suivantes :

$$(L, S) : (4, 1) ; (4, 0) ; (3, 1) ; (3, 0) ; (2, 1) ; (2, 0) ; (1, 1) ; (1, 0) ; (0, 1) ; (0, 0)$$

$$\text{Etats : } \quad {}^3G \quad {}^1G \quad {}^3F \quad {}^1F \quad {}^3D \quad {}^1D \quad {}^3P \quad {}^1P \quad {}^3S \quad {}^1S$$

$$(2L+1)(2S+1): 27 \quad 9 \quad 21 \quad 7 \quad 15 \quad 5 \quad 9 \quad 3 \quad 3 \quad 1$$

Après élimination des combinaisons  $(L+S)$  impaires, il demeure pour la configuration  $nd^2$  cinq termes ( ${}^1S$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3F$  et  ${}^1G$ ) avec  $1 + 9 + 5 + 21 + 9 = 45$  micro-états.

**N.B. :**

- *On peut aussi déterminer les termes spectroscopiques des configurations  $nl^N$  précédentes par utilisation des micro-états. Pour cela, on doit :*
  - *Ecrire tous les micro-états (en éliminant ceux qui ne répondent pas au principe d'exclusion de Pauli),*
  - *Pour chacun, déterminer  $M_L$  et  $M_S$*
  - *Rassembler tous les micro-états correspondant à des valeurs de  $L$  et  $S$  donnant un terme (pour chaque terme,  $L$  correspond à la valeur maximale de  $M_L$ ).*
- *Pour trouver le terme fondamental dans chaque configuration, on utilise la règle empirique de Hund :*

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

- Plus grande multiplicité de spin
- S'il y'a plusieurs termes de mêmes multiplicités de spin, on choisit la plus grande dégénérescence orbitale (plus grande valeur de L).

Pour la configuration  $nd^2$  par exemple, la plus grande multiplicité de spin correspond à  $^3F$  et  $^3P$ . Par ailleurs,  $^3F$  correspond à la plus grande dégénérescence orbitale, donc  $^3F$  représente le terme fondamental.

- Il existe des tables qui permettent d'éviter la détermination fastidieuse des états associés à chaque configuration. Le tableau 1 résume les états correspondant à une configuration d'électrons équivalents (appartenant à la même sous-couche) pour les ions métalliques de transition à l'état libre. Le classement des termes est ici réalisé sans tenir compte de l'effet de couplage spin-orbite qui démultiplie ces niveaux d'énergie en sous niveaux. Les états notés en rouge correspondent aux termes fondamentaux des différentes configurations.

On remarque dans ce tableau que les configurations comportant  $n$  électrons dans une sous-couche correspondent aux mêmes états que celles auxquelles il manque  $n$  électrons pour compléter cette sous-couche (règle du « trou équivalent »).

Tableau 1 : Classement des termes spectroscopiques pour les ions métalliques de transition à l'état libre

Micro-états	Configurations	Termes
	$d^0 ; d^{10}$	<b><math>^1S</math></b>
10	$d^1 ; d^9$	<b><math>^2D</math></b>
45	$d^2 ; d^8$	$^1S ; ^1D ; ^1G ; ^3P ; ^3F$
120	$d^3 ; d^7$	$^2P ; ^2D_{(2)} ; ^2F ; ^2G ; ^2H ; ^4P ; ^4F$
210	$d^4 ; d^6$	$^1S_{(2)} ; ^1D_{(2)} ; ^1F ; ^1G_{(2)} ; ^1I ; ^3P_{(2)} ; ^3D ; ^3F_{(2)} ; ^3G ; ^3H ; ^5D$
252	$d^5$	$^2S ; ^2P ; ^2D_{(3)} ; ^2F_{(2)} ; ^2G_{(2)} ; ^2H ; ^2I ; ^4P ; ^4D ; ^4F ; ^4G ; ^6S$

## II.2. CAS D'UN ION METALLIQUE DE TRANSITION DANS UN COMPLEXE ; ANALYSE SPECTRALE

### II.2.1. Eclatement des termes spectroscopiques sous l'effet d'un champ de ligands

Contrairement aux études précédentes ayant porté sur la spectroscopie de toutes sortes de systèmes (atomes et ions) mono- et polyélectroniques à l'état libre, l'étude des systèmes complexés sera réservée aux seuls cations métalliques de transition ( $nd^{1-9}$ ), dont nous étudierons les spectres d'absorption (nombre d'absorption, types et énergies des transitions) en utilisant le concept des termes spectroscopiques.

En se plaçant dans le cadre de la théorie du champ cristallin où les ligands dans le complexe sont assimilés à des charges ponctuelles, ces derniers exerceront sur l'ion métallique une interaction coulombienne supplémentaire due à la répartition dissymétrique des charges partielles autour de l'ion (qui aura perdu sa symétrie sphérique d'ion libre). La présence des ligands autour de l'ion métallique crée ce qu'on appelle communément le *champ de ligands* ou *champ cristallin*. On aura ainsi dans l'hamiltonien un terme supplémentaire, noté  $\hat{H}_{c.c.}$ , représentant l'énergie potentielle provoquée par le champ de ligands. L'expression de l'hamiltonien renfermera en outre trois autres termes, associés respectivement à l'énergie cinétique des électrons, à l'attraction coulombienne électron-noyau et à la répulsion électron-électron. La notation  $\hat{H}_{c.c.}$  du quatrième terme est utilisée pour rappeler la théorie du champ cristallin :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum p_i^2 / 2m - \sum z e^2 / r_i}_{\text{Ion libre}} \underbrace{- \frac{1}{2} \sum e^2 / r_{ik}}_{\text{Ion complexé}} + \underbrace{\hat{H}_{c.c.}}_{\text{(symétrie locale, champ cristallin)}}$$

(symétrie sphérique)

Le terme  $\hat{H}_{c.c.}$  dépendra de la nature de l'ion métallique et de celle des ligands. Selon les valeurs relatives du champ de ligands ( $\Delta = 10 Dq$ ) et du terme des répulsions inter-électroniques (RIE), deux cas sont à considérer : un premier cas où les répulsions inter-électroniques sont prédominantes devant la force du champ de ligands, il s'agit alors d'un complexe à champ faible (complexe à haut spin ou « *high spin* », où le champ cristallin apparaît comme une perturbation de l'hamiltonien décrivant les RIE), et un second cas où le champ de ligands est d'énergie supérieure à celle des répulsions inter-électroniques, ce qui

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

correspond à un complexe à champ fort (complexe à bas spin ou « *low spin* », où ce sont les RIE qui interviennent comme une perturbation de l'opérateur décrivant le champ cristallin).

Dans l'approximation du champ faible, les termes de l'ion libre sont généralement éclatés en états spectroscopiques dont la nature dépend du groupe ponctuel de symétrie du complexe. Un champ de ligands 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, et les états spectroscopiques sont obtenus par la méthode du produit direct.

L'énergie des états spectroscopiques issus de l'éclatement des termes (ou des configurations) dépend à la fois de  $\Delta = 10 Dq$  et de  $B$  (*paramètre de Racah*<sup>1</sup> caractéristique des répulsions inter-électroniques). La valeur du rapport  $\Delta/B$  permet d'évaluer si l'on se trouve dans une situation de champ faible ou de champ fort (champ faible pour les faibles valeurs de  $\Delta/B$  et champ fort pour les fortes valeurs de  $\Delta/B$ ).

La répulsion inter-électronique est plus faible dans un complexe que dans l'ion libre et les valeurs expérimentales de  $B$  sont plus petites, ce qui suggère que les électrons  $d$  sont plus éloignés les uns des autres que dans l'ion libre. Cette "dilatation" des orbitales  $d$  est appelée *effet néphélauxétique* (du grec : expansion du nuage). La diminution de la valeur de  $B$  est généralement expliquée par une augmentation du caractère covalent de la liaison métal-ligand: les électrons  $d$  n'ont plus un caractère purement métallique mais sont partiellement délocalisés sur les ligands. Cette délocalisation augmente la séparation entre les électrons  $d$  et réduit la valeur de  $B$ .

Le rapport  $\beta$ , défini par C. K. Jørgensen<sup>2</sup>, permet de classer les ligands selon le pourcentage de covalence de la liaison métal-ligand :

$$\beta = B_{(\text{dans complexe})} / B_{(\text{dans ion libre})}$$

La valeur de  $\beta$  varie entre 0.2 et 1 pour les complexes des métaux de transition : plus  $\beta$  est grand (proche de 1), plus la liaison métal-ligand est ionique et plus il est petit, plus elle est covalente.

---

<sup>1</sup> G. Y. Racah, « *Theory of complex spectra II* », *Physical Review*, vol. 62, n° 9–10, p. 438–462, 1942.

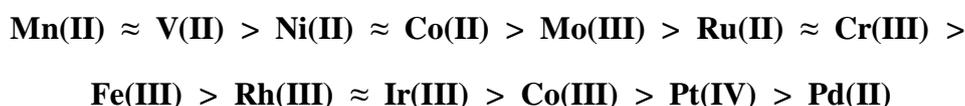
<sup>2</sup> C. K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes," Pergamon, Oxford, p. 113, 1962.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

Le classement des ligands selon les  $\beta$  décroissants, c'est-à-dire selon le pourcentage croissant de covalence de la liaison métal-ligand permet d'obtenir la série dite néphélauxétique<sup>3</sup> :



Ainsi, des ligands ioniques tels que  $\text{F}^-$  donnent des valeurs de  $\beta$  élevées (proches de l'unité), indiquant des liaisons ioniques, alors que des ligands tels que  $\text{I}^-$  ou les ligands  $S$ -donneurs formant des liaisons plutôt covalentes, conduisent à des valeurs de  $\beta$  proches de 0,2. En se basant sur le même critère, les ions métalliques peuvent être classés selon l'ordre suivant :



Il en ressort de ce classement que plus le pouvoir polarisant de l'ion métallique est élevé, plus la liaison métal-ligand est covalente, et plus  $\beta$  est petit.

L'interprétation correcte des spectres d'absorption des complexes des métaux de transition nécessite l'utilisation du concept des termes spectroscopiques. Le tableau 2 résume les termes spectroscopiques relatifs aux ions complexés de configurations  $d^0$  à  $d^{10}$ , se trouvant sous l'influence d'un champ de ligands octaédrique (symétrie  $O_h$ ) et tétraédrique (symétrie  $T_d$ ).

*Tableau 2 : Eclatement des termes spectroscopiques des cations métalliques complexés sous l'influence d'un champ de ligands octaédrique ( $O_h$ ) et tétraédrique ( $T_d$ )<sup>4</sup>*

Configurations	Ion libres	Ions complexés	
	(symétrie sphérique)	(symétrie octaédrique)	(symétrie tétraédrique)
$d^0 ; d^{10} ; d^5$	$S$ $P$	$A_{1g}$ $T_{1g}$	$A_1$ $T_1$
$d^1 ; d^9 ; d^6 ; d^4$	$D$	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$
$d^2 ; d^8 ; d^7 ; d^3$	$F$	$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$	$A_2 + T_2 + T_1$

<sup>3</sup> C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry (4th ed.)*, Prentice Hall, p. 699, 2012.

<sup>4</sup> F. Albert Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry, New York*, (3rd éd.), John Wiley & Sons, p. 838, 1995.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

### N.B. :

- *Des arguments de la théorie des groupes permettent de se rendre compte que les éclatement des termes spectroscopiques des ions métalliques sous l'influence d'un champ de ligands octaédrique ( $O_h$ ) et tétraédrique ( $T_d$ ) sont toujours ceux résumés dans le tableau 2 précédent.*
- *Tous les éléments possédant le même état fondamental (même terme) à l'état libre, conduiront aux mêmes états énergétiques (mêmes termes) après levée de dégénérescence sous l'influence du champ de ligands dans le complexe.*
- *Dans les noms des états électroniques, par exemple  $^4A_{2g}$ , les lettres A, E et T signifient non dégénéré, doublement dégénéré et triplement dégénéré, respectivement, tandis que l'exposant numérique représente la multiplicité de l'état (nombre d'électrons non appariés plus un).*
- *Dans la dénomination des termes, on ne mentionne pas les caractères g (gerade) et u (ungerade) du tétraèdre, qui n'est pas centrosymétrique).*

De nombreux ouvrages et publications expliquent le mode d'établissement des différentes transitions pour les complexes des métaux de transition, ainsi que le mode de calcul des paramètres B (paramètre de Racah) et  $\Delta_o$  (paramètre d'éclatement du champ de ligands), en se basant sur les diagrammes de Tanabe-Sugano<sup>5</sup> et les spectres d'absorption expérimentaux. Nous donnerons comme exemples, dans ce qui suit, le cas des complexes octaédriques des métaux de transition de  $3d^1$  à  $3d^9$  (géométrie octaédrique la plus courante et la mieux étudiée), pour lesquels nous évoquerons les termes spectroscopiques des ions métalliques libres et complexés, les diagrammes des niveaux d'énergie, les transitions électroniques permises, ainsi que les valeurs des paramètres B et  $\Delta_o$ . Les différentes configurations seront étudiées par couples ( $d^1$  et  $d^9$  ;  $d^2$  et  $d^8$  ; ...), étant donné l'équivalence entre les diagrammes énergétiques des configurations  $d^n$  et  $d^{10-n}$ .

Le cas le plus simple à étudier est celui des configurations  $d^1$  et  $d^9$  (complexes de  $Ti^{3+}$  et de  $Cu^{2+}$ , respectivement), auxquelles correspond une seule bande d'absorption dans le

---

<sup>5</sup> Y. Tanabe, S. Sugano, « On the absorption spectra of complex ions II », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 9, n° 5, p. 766–779, 1954.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

domaine du visible. Pour les configurations à plusieurs électrons  $d$ , une à trois bandes d'absorption sont observées.

### II.2.1.1. Configurations $d^1$ et $d^9$

#### a) Configuration $d^1$

Dans le cas de la configuration  $d^1$ , le terme inter-électronique de l'hamiltonien s'annule (il n'existe pas d'électrons  $e_k$  repoussant l'électron  $e_i$ ). Les termes se confondent ici avec les configurations (les orbitales occupées par l'électron unique) (aux électrons  $s, p, d, f, \dots$  correspondent les termes  $S, P, D, F, \dots$ , respectivement). De même les éclatements de ces termes correspondent aux éclatements des configurations elles-mêmes sous l'influence du champ de ligands.

#### \* Complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ion $\text{Ti}(\text{III})$ ; champ octaédrique)<sup>6</sup>

L'état fondamental pour le cation  $\text{Ti}^{3+}$  libre (symétrie sphérique) est un doublet  ${}^2D$ . Après complexation et sous l'effet d'un champ de ligands octaédrique, l'ion métallique subit une levée de dégénérescence et le terme spectroscopique  ${}^2D$  éclate en deux termes (deux configurations ou deux niveaux énergétiques) : un terme  ${}^2T_{2g}$  correspondant au niveau fondamental associé à la configuration  $t_{2g}^1 e_g^0$  (énergie  $-0.4\Delta_o$ ) et un terme  ${}^2E_g$  correspondant au niveau excité associé à la configuration  $t_{2g}^0 e_g^1$  (énergie  $+0.6\Delta_o$ ). Les deux termes sont séparés par une énergie  $\Delta_o = 10 D_q = 19\,600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta_q = 1960 \text{ cm}^{-1}$ ) (figures 8 et 9).

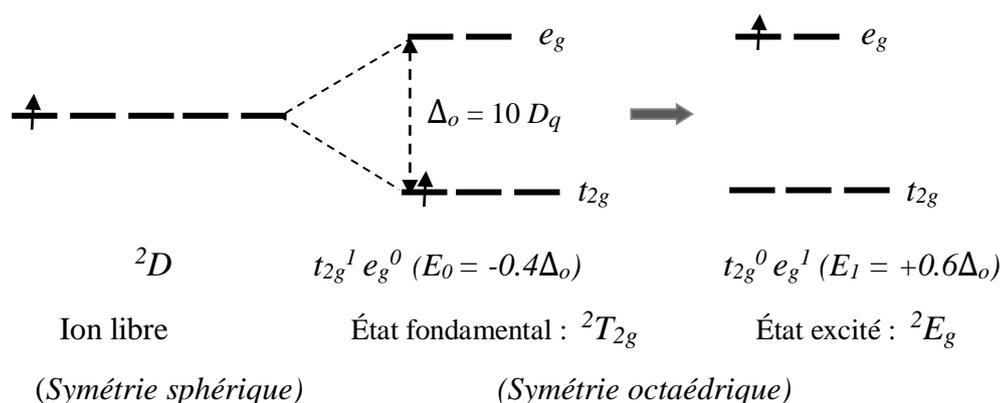


Figure 8 : Passage de l'électron de  $\text{Ti}^{3+}$  des orbitales  $t_{2g}$  sur les orbitales  $e_g$

<sup>6</sup> La molécule d'eau est un ligand à champ faible

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

On devrait donc s'attendre à une seule transition électronique permise de spin  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  associée au passage de l'électron unique des orbitales  $t_{2g}$  aux orbitales  $e_g$ .

Ion libre (symétrie sphérique)

Ion complexé (symétrie  $O_h$ )

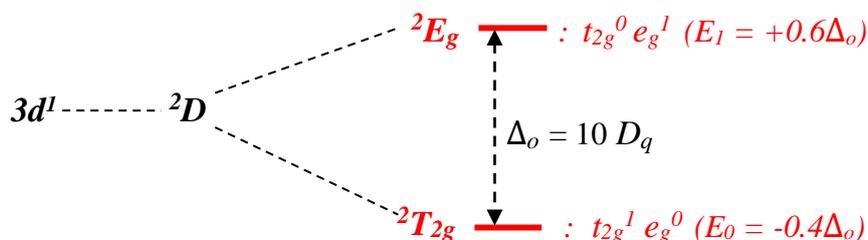


Figure 9 : Eclatement du terme  ${}^2D$  de l'ion  $3d^1$  en symétrie octaédrique

Une solution aqueuse du complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  absorbe de la lumière dans le vert, complémentaire de la couleur rouge observée. Tel que cela est prévu, une seule bande d'absorption est obtenue sur son spectre UV-visible, à  $19600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{max}} \approx 510 \text{ nm}$ ). Celle-ci correspond à la transition électronique  $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$  c.à.d.  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  (figure 10).

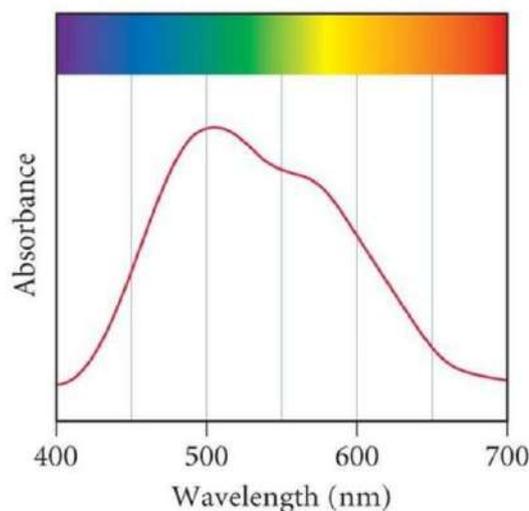


Figure 10 : Spectre d'absorption électronique de  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en solution aqueuse

L'épaulement observé vers les longueurs d'ondes élevées (basses fréquences) est dû à l'effet Jahn-Teller (distorsion de la géométrie octaédrique) qui lève la dégénérescence des états excités  ${}^2E_g$ .

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

### N.B. :

- Des déformations Jahn-Teller sont généralement observées pour les configurations  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$  et  $d^5$  bas spin ;  $d^6$  haut spin,  $d^7$  et  $d^9$ ).
- Il n'y a pas de répulsion inter-électronique dans un complexe  $d^1$  puisqu'il n'y a qu'un électron célibataire (celui-ci étant dans l'orbitale  $t_{2g}$  de l'état fondamental). Aucun paramètre  $B$  (paramètre de Racah relatif à la répulsion électronique) ne peut donc être déterminé. La transition  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  ne nécessite pas un diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration  $d^1$ .

### \* Complexe $[\text{TiCl}_4]^-$ (ion $\text{Ti(III)}$ ) ; champ tétraédrique

En symétrie tétraédrique ( $T_d$ ), tel que pour le complexe  $[\text{TiCl}_4]^-$ , l'éclatement des orbitales ainsi que celui des termes est inversé par rapport à celui dans le champ octaédrique (figure 11). Une seule transition permise de spin est ainsi prévue :  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ , en accord avec le spectre UV-visible obtenu. Le paramètre du champ cristallin est plus faible en champ tétraédrique ( $\Delta_t$ ) qu'en champ octaédrique ( $\Delta_o$ ).

#### Ion libre (symétrie sphérique)

#### Ion complexé (symétrie $T_d$ )

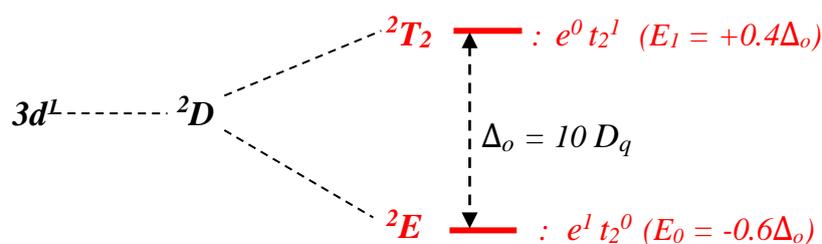


Figure 11 : Eclatement du terme  ${}^2D$  de l'ion  $3d^1$  en symétrie tétraédrique

### b) Configuration $d^9$

#### \* Complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ion $\text{Cu(II)}$ ) ; champ octaédrique

La configuration  $d^9$  peut-être discutée de la même façon que la configuration  $d^1$ , mais du point de vue complémentaire avec un trou positif dans la sous-couche  $3d$ . La configuration de plus basse énergie de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (ion  $d^9$ ) dans le complexe octaédrique  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

$t_{2g}^6 e_g^3$ . Le terme atomique fondamental de l'ion libre de symétrie sphérique est  $^2D$  (le même que pour le cation  $Ti^{3+}$  de configuration  $d^1$ ) (figure 12).

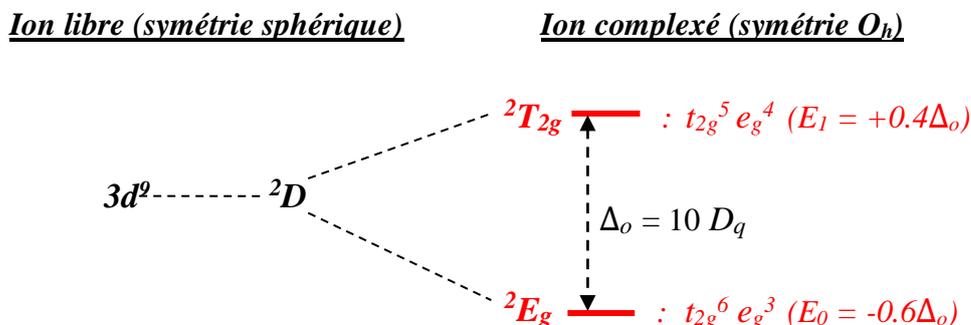


Figure 12 : Eclatement du terme  $^2D$  de l'ion  $3d^9$  en symétrie octaédrique

Dans un champ octaédrique, ce terme est dédoublé, et l'ordre énergétique des niveaux est inversé par rapport à la configuration  $d^1$ ; l'énergie de  $^2E_g$  étant plus basse que celle de  $^2T_{2g}$ . La promotion d'un électron des orbitales  $t_{2g}$  vers les orbitales  $e_g$  conduit à la transition permise de spin  $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$  d'énergie  $\Delta_o$ .

La solution aqueuse du complexe absorbe dans le rouge (couleur complémentaire du bleu-vert observé), conduisant à une bande large à environ  $12000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 835 \text{ nm}$ ), ce qui confirme les prévisions théoriques (figure 13).

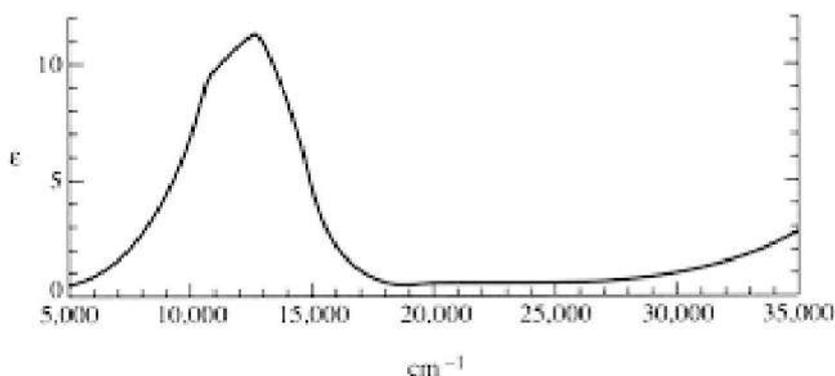


Figure 13 : Spectre d'absorption électronique de  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  en solution aqueuse

L'absorption à environ  $23000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 435 \text{ nm}$ ) est due à l'effet Jahn-Teller responsable de la distorsion tétragonale du complexe  $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ , dont les deux liaisons métal-ligand axiales sont plus longues que les quatre liaisons équatoriales.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

**N.B.** : Les configurations  $d^1$  et  $d^9$  étant symétriques (concept de « trou positif »), il n'y a qu'une seule transition possible dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  qui ne nécessite pas non plus de diagramme de Tanabe-Sugano. Aucun paramètre de Racah ne peut-être calculé puisqu'un seul état excité est possible.

### II.2.1.2. Configurations $d^2$ et $d^8$

#### a) Configuration $d^2$

\* Complexe  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (ion V(III) ; champ octaédrique)

L'état fondamental de l'ion  $\text{V}^{3+}$  dans un champ sphérique (ion libre) est  ${}^3F$ . Sous l'effet d'un champ de ligands octaédrique,  ${}^3F$  se décompose en 3 termes :  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  et  ${}^3A_{2g}$ .

Trois transitions permises de spin sont prévues théoriquement pour la configuration  $d^2$  (figure 14).

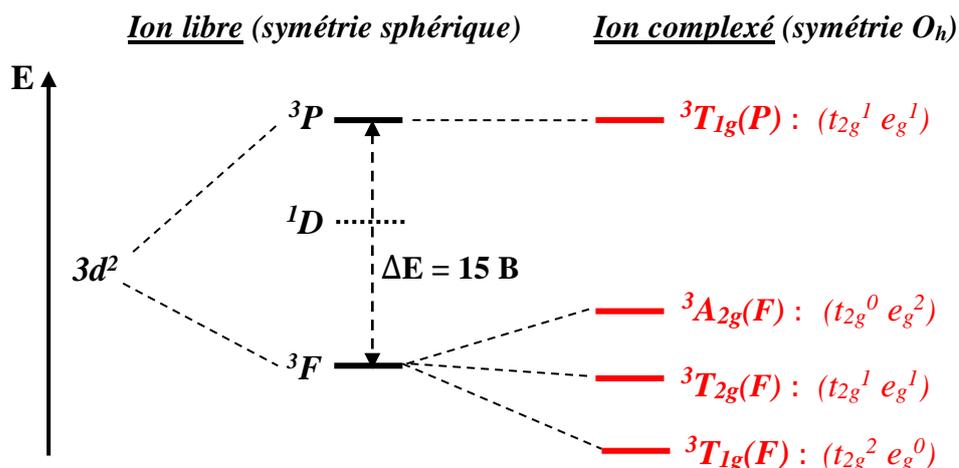


Figure 14 : Eclatement des termes  ${}^3F$  et  ${}^3P$  de l'ion  $3d^2$  en symétrie octaédrique

L'état fondamental dans le complexe est un état triplet  $T$ . Parmi les deux termes d'énergies supérieures de l'ion libre ( ${}^1D$  et  ${}^3P$ ), seul  ${}^3P$  est à considérer car de même multiplicité de spin que l'état fondamental (règle de sélection de spin ;  $\Delta S = 0$ ). L'état excité  ${}^3P$  conduit au terme  ${}^3T_{1g}(P)$  en symétrie  $O_h$ .

Les trois transitions prévues dans le cas du complexe  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  sont :

$$\nu_1 : {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g} \quad ; \quad \nu_2 : {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) \quad ; \quad \nu_3 : {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$$

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

Le spectre électronique du complexe  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  affiche deux bandes d'absorption avec des fréquences de  $17000\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 590\text{ nm}$ ) et  $25500\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 392\text{ nm}$ ), assignées aux transitions  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , respectivement (figure 15). Située dans la zone des transferts de charge, la troisième bande apparaît à environ  $36000\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 280\text{ nm}$ ) et n'est donc généralement pas observée.

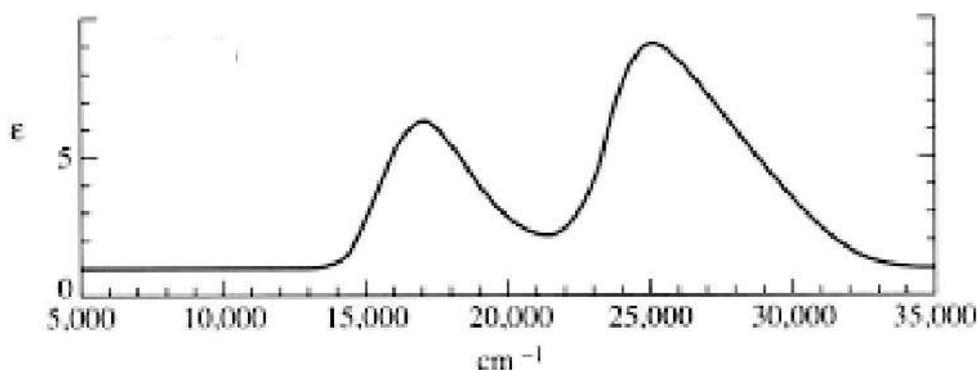


Figure 15 : Spectre d'absorption électronique de  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  en solution aqueuse

### Calcul des paramètres :

*Calcul par utilisation des équations des énergies des états<sup>7</sup> :*

$${}^3T_{1g}(F) : 7.5 B - 3D_q - \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$${}^3T_{2g} : 2 D_q$$

$${}^3T_{1g}(P) : 7.5 B - 3D_q + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$${}^3A_{2g} : 12 D_q$$

$$\nu_1 = {}^3T_{2g} - {}^3T_{1g}(F) = -7.5 B + 5 D_q + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(P) - {}^3T_{1g}(F) = (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\nu_3 = {}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}(F) = -7.5 B + 15 D_q + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\rightarrow \nu_3 - \nu_1 = 10 D_q ; \text{ or } \nu_3 \text{ n'est pas connue,}$$

$$\rightarrow 2 \nu_1 - \nu_2 = 10 D_q - 15 B = 2 \times 17000 - 25500 = 8500 \rightarrow D_q = 850 + 1.5 B$$

En remplaçant  $D_q$  dans  $\nu_2$ , on obtient une équation du second degré en  $B$  :

$$B^2 + 600 B - 755556 = 0$$

$$\text{D'où : } \mathbf{B = 620\text{ cm}^{-1}} ; \mathbf{\beta = B / B^0 = 0.72} \text{ (} B^0(V^{3+}) = 861\text{ cm}^{-1}\text{)} ; \mathbf{D_q = 1780\text{ cm}^{-1}}$$

<sup>7</sup> E. König, *Structure & Bonding*, Vol. 9, Springer: Germany, p. 175, 1970.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

*Exemple de calcul par utilisation du diagramme de Tanabe-Sugano (figure 16) :*

- Sur le spectre électronique (figure 15) : rapport des énergies des transitions  $\nu_2$  et  $\nu_1$  :

$$\nu_2 / \nu_1 = 25500 / 17000 = 1,5$$

- Sur le diagramme de Tanabe-Sugano (figure 16) : valeur de  $\Delta/B$  pour laquelle  $(\nu_2/B) / \nu_1/B = 1.5$  :

$$\nu_1/B = 28 \text{ et } \nu_2/B = 41 \quad (41 / 28 \approx 1.5)$$

- Sur le diagramme de Tanabe-Sugano : valeur de  $\Delta/B$  correspondant au rapport 1.5 :

$$\Delta / B = 31$$

- Pour la transition  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\nu_1)$  :

$$\nu_1/B = 28 \text{ et } \nu_1 = 17000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = \nu_1 / 28 = 607 \text{ cm}^{-1}$$

- Pour la transition  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\nu_2)$  :

$$\nu_2/B = 41 \text{ et } \nu_2 = 25500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = \nu_2 / 41 = 622 \text{ cm}^{-1}$$

- Valeur moyenne de **B** : **615 cm<sup>-1</sup>** ;  $\Delta/B = 31 \rightarrow \Delta_0 = 19065 \text{ cm}^{-1}$

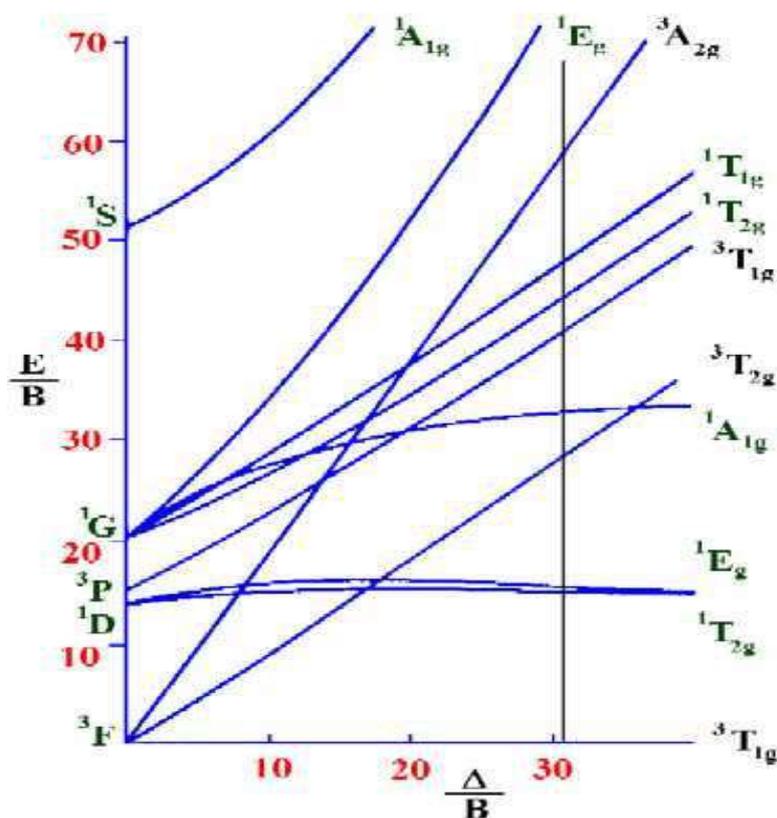


Figure 16 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration  $d^2$  en champ octaédrique

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

**N.B.** : Plus le champ est fort, plus les niveaux d'énergie s'écartent. Les niveaux de même symétrie peuvent se mélanger (tel que c'est le cas des niveaux  ${}^3T_{1g}(F)$  et  ${}^3T_{1g}(P)$ ), ce qui provoque leur déviation (interaction de configuration). A partir d'un champ suffisamment fort, les niveaux peuvent même se croiser comme c'est le cas pour  ${}^3A_{2g}$  et  ${}^3T_{1g}(P)$ .

### b) Configuration $d^8$

#### \* Complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ion Ni(II) ; champ octaédrique)

Le terme de l'état fondamental du cation  $\text{Ni}^{2+}$  (ion  $d^8$ ) dans un champ sphérique est  ${}^3F$  ( $L = 3 ; S = 1$ ). Dans un champ octaédrique, ce dernier éclate en trois termes :  ${}^3A_{2g}$  ;  ${}^3T_{2g}$  et  ${}^3T_{1g}(F)$ . Le niveau excité de même multiplicité de spin  ${}^3P$  en symétrie sphérique conduit quant à lui au terme  ${}^3T_{1g}(P)$  (figure 17).

Théoriquement, on prévoit pour le complexe octaédrique à haut spin  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  trois transitions permises de spin :

$$\nu_1 : {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} \quad ; \quad \nu_2 : {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F) \quad ; \quad \nu_3 : {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

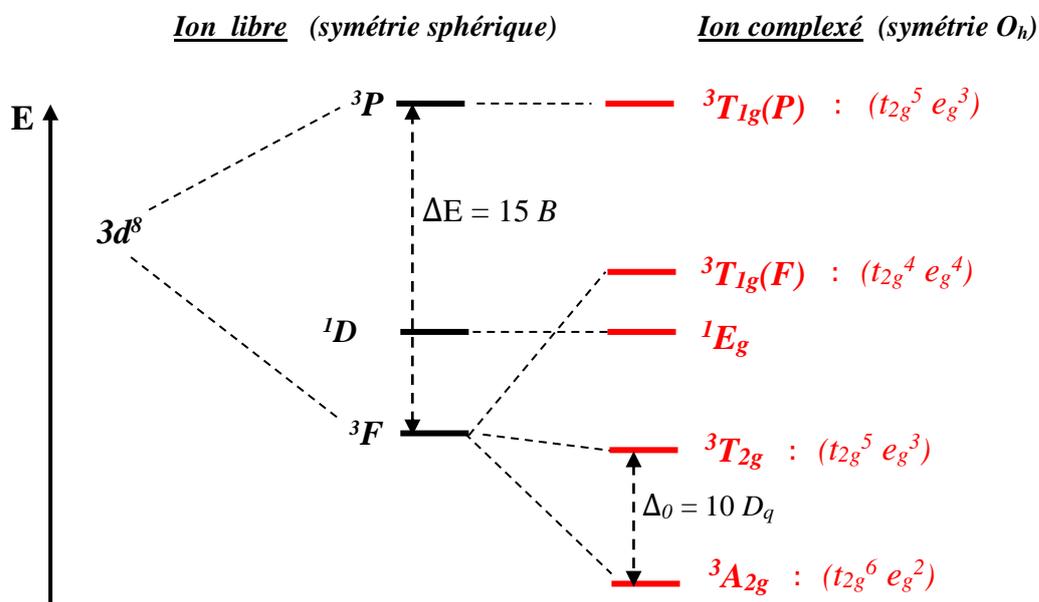


Figure 17 : Eclatement des termes  ${}^3F$  et  ${}^3P$  de l'ion  $3d^8$  en symétrie octaédrique

On observe sur le spectre électronique de ce complexe trois bandes d'absorption centrées à environ  $8500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 1175 \text{ nm}$ ),  $13800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 725 \text{ nm}$ ) et  $25300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 395 \text{ nm}$ ),

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

correspondant respectivement aux transitions  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  et qui sont en concordance avec le diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion  $d^8$  en symétrie octaédrique (figure 18).

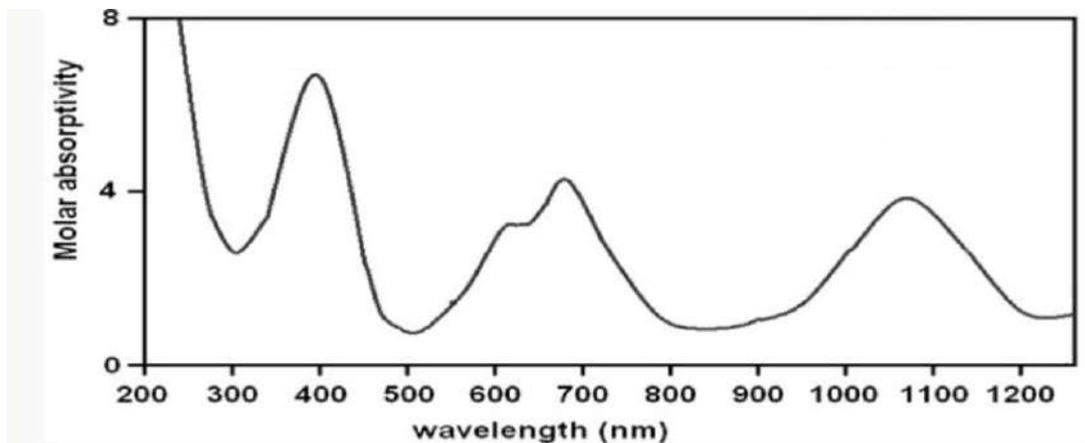


Figure 18 : Spectre d'absorption électronique de  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  en solution aqueuse

Un épaulement est également observé à  $15200\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 658\text{ nm}$ ) et qui est attribué à la transition interdite de spin  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ .

### Calcul des paramètres :

La combinaison des équations des énergies des états suivantes permet de déterminer les valeurs des paramètres  $B$  et  $D_q$  :

$$\nu_1 = {}^3T_{2g} - {}^3A_{2g} = 10 D_q$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) - {}^3A_{2g} = 15 D_q + 7,5 B - 1/2 (225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) - {}^3A_{2g} = 15 D_q + 7,5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\rightarrow D_q = \nu_1 / 10 = 8500 / 10 = \mathbf{850\text{ cm}^{-1}}$$

$$B = \nu_3 + \nu_2 - 3 \nu_1 / 15 = 25300 + 13800 - 3 (8500) / 15 = \mathbf{907\text{ cm}^{-1}}$$

$$\beta = B / B^0 = \mathbf{0.87} \quad (B^0 = 1041\text{ cm}^{-1})$$

**N.B.** : Il est à signaler que dans le cas où les six ligands entourant le cation métallique ne sont pas à égale distance, la sphère de coordination entourant  $Ni(II)$  passe d'une configuration octaédrique pure (symétrie  $O_h$ ) à un octaèdre distordu (géométrie pseudo-octaédrique de symétrie  $D_{4h}$ ). Cette baisse de symétrie s'accompagne d'une levée de dégénérescence, où les états excités  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  et  ${}^3T_{1g}(P)$  se dédoublent pour donner lieu,

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

en plus de l'état fondamental  ${}^3B_{1g}$ , aux états excités  ${}^3E_g^a$  ;  ${}^3B_{2g}$  ;  ${}^3A_{2g}^a$  ;  ${}^3E_g^b$  ;  ${}^3A_{2g}^b$  et  ${}^3E_g^c$ . Six transitions permises de spin sont théoriquement attendues et qui donnent lieu pratiquement sur les spectres, au dédoublement de certaines bandes dont notamment les transitions  $\nu_1$  et  $\nu_2$  de plus faibles énergies.

### II.2.1.3. Configurations $d^3$ et $d^7$

#### a) Configuration $d^3$

\* **Complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (ion Cr(III) ; champ octaédrique)**

L'état fondamental de l'ion libre  $\text{Cr}^{3+}$  (configuration  $d^3$ ) est  ${}^4F$ . Placé dans un champ octaédrique, l'état  ${}^4F$  donne trois niveaux quadruplets de spin :  ${}^4A_{2g}$  ;  ${}^4T_{2g}$  et  ${}^4T_{1g}(F)$ , alors que le premier état excité  ${}^4P$  donne l'état  ${}^4T_{1g}(P)$  (figure 19). L'éclatement des termes de la configuration  $d^3$  est donc le même que celui de la configuration  $d^8$  précédente, seule la multiplicité de spin change.

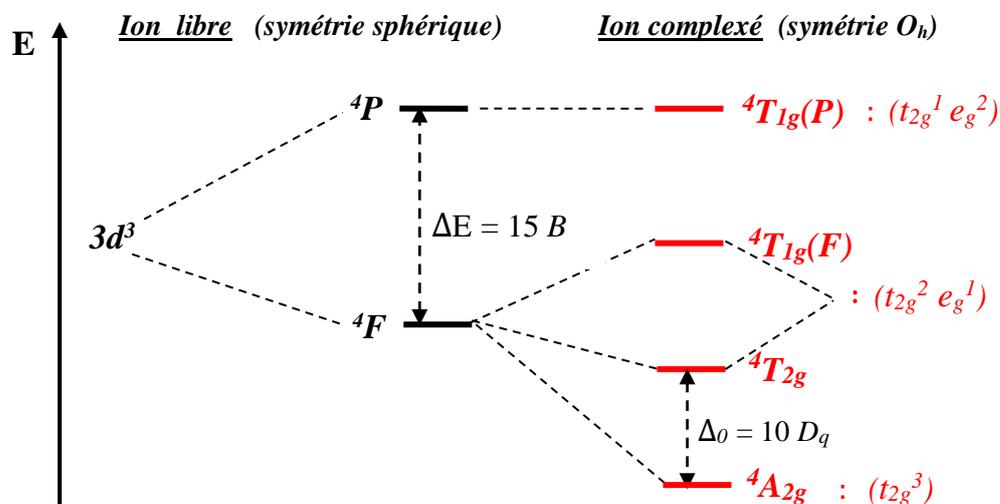


Figure 19 : Eclatement des termes  ${}^4F$  et  ${}^4P$  de l'ion  $3d^3$  en symétrie octaédrique

On prévoit donc théoriquement pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  trois transitions permises de spin :

$$\nu_1 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} \quad ; \quad \nu_2 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F) \quad ; \quad \nu_3 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

En pratique, le spectre UV-visible du complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  présente trois bandes d'absorption situées à environ  $17000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 588 \text{ nm}$ ) ;  $24000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 415 \text{ nm}$ ) et  $37000 \text{ cm}^{-1}$

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

( $\approx 270$  nm), correspondant aux transitions  $\nu_1$  ;  $\nu_2$  et  $\nu_3$  précédentes (figure 20). La bande correspondant à la transition  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ( $\nu_3$ ), située dans le domaine ultra-violet est souvent masquée par les bandes intenses de transfert de charge.

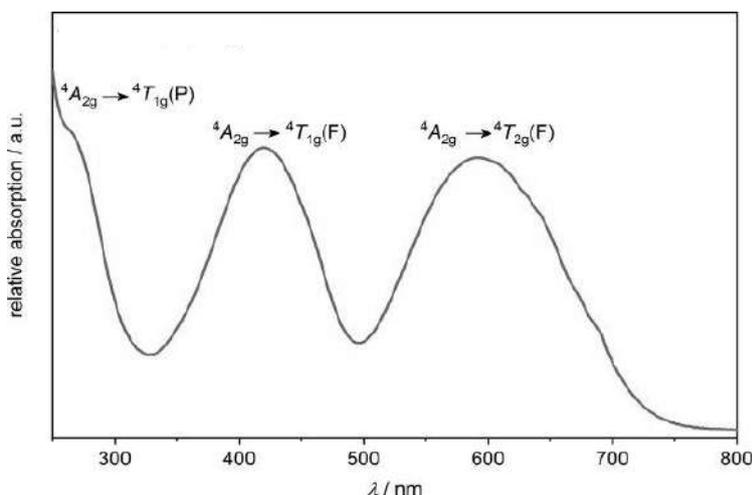


Figure 20 : Spectre d'absorption électronique de  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  en solution aqueuse

### Calcul des paramètres :

De la même manière que pour les configurations précédentes, la combinaison des équations des énergies des états suivantes permet de déterminer les valeurs des paramètres  $B$  et  $D_q$  :

$$\nu_1 = {}^4T_{2g} - {}^4A_{2g} = 10 D_q$$

$$\nu_2 = {}^4T_{1g}(F) - {}^4A_{2g} = 7,5 B + 15 D_q - 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 D_q \cdot B )^{1/2}$$

$$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) - {}^4A_{2g} = 7,5 B + 15 D_q + 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 D_q \cdot B )^{1/2}$$

$$\rightarrow D_q = \nu_1 / 10 = 17000 / 10 = \mathbf{1700 \text{ cm}^{-1}}$$

$$B = \nu_3 + \nu_2 - 3 \nu_1 / 15 = 37000 + 24000 - 3(17000) / 15 = \mathbf{667 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\beta = B / B^0 = \mathbf{0.65} \quad (B^0 = 1030 \text{ cm}^{-1})$$

### *b) Configuration $d^7$*

\* *Complexe  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  (ion Co(II) ; champ octaédrique ; haut spin)*

L'état fondamental de l'ion Co(II) (ion  $d^7$ ) est  ${}^4F$ . Placé dans un champ octaédrique, l'état  ${}^4F$  éclate en trois termes :  ${}^4T_{1g}(F)$  ;  ${}^4T_{2g}(F)$  et  ${}^4A_{2g}(F)$  (figure 21). L'état excité  ${}^4P$  (de

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

même multiplicité de spin que l'état fondamental) conduit quant à lui au terme  ${}^3T_{1g}(P)$  en symétrie  $O_h$  (l'éclatement des termes de la configuration  $d^7$  est le même que celui de la configuration  $d^2$ , seule la multiplicité de spin est différente).

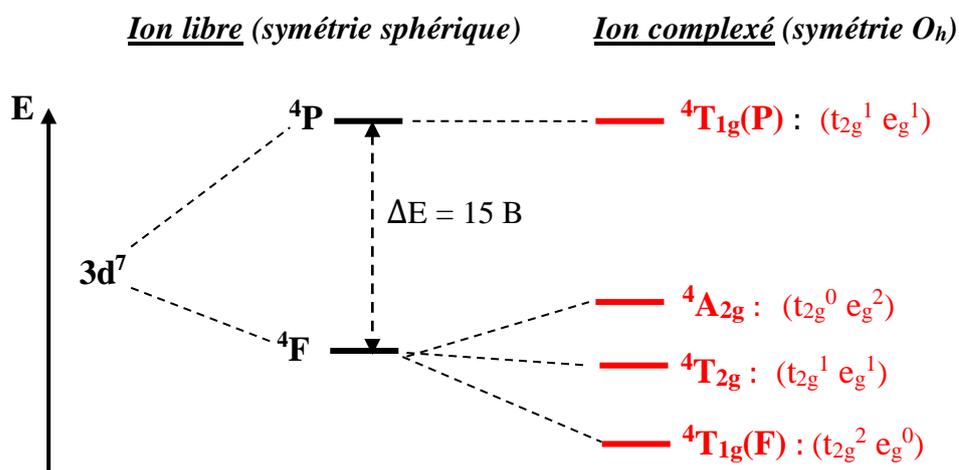


Figure 21 : Eclatement des termes  ${}^4F$  et  ${}^4P$  de l'ion  $3d^7$  en symétrie octaédrique

Trois transitions permises de spin sont donc prévues, à savoir :

$$\nu_1: {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F) ; \quad \nu_2: {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F) ; \quad \nu_3: {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

Le spectre électronique de l'ion complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  présente une bande dans le proche infrarouge autour de  $7750 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 130 \text{ nm}$ ), une bande peu intense à  $15500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 645 \text{ nm}$ ) et une bande proéminente, relativement large, à  $19500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 510 \text{ nm}$ ) correspondant aux transitions  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$ , respectivement et qui concordent avec les prévisions théoriques (figure 22).

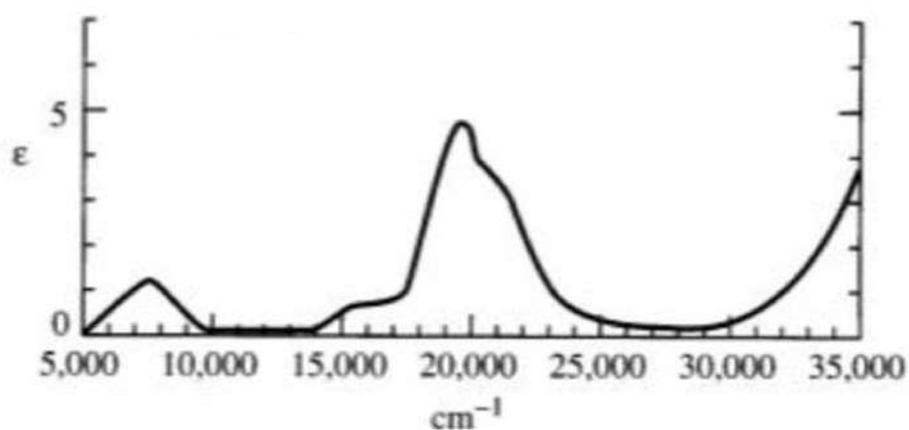


Figure 22 : Spectre d'absorption électronique de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en solution aqueuse

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

---

**Calcul des paramètres :**

$${}^4T_{1g}(F) : 7,5 B - 3 D_q - 1/2 (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$${}^4T_{2g} : 2 D_q$$

$${}^4A_{2g} : 12 D_q$$

$${}^4T_{1g}(P) : 7,5 B - 3 D_q + 1/2 (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\nu_1 = 5 D_q - 7,5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\nu_2 = 15 D_q - 7,5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\nu_3 = (225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q \cdot B)^{1/2}$$

$$\rightarrow \nu_2 - \nu_1 = 10 D_q = 15500 - 7750 = 10 D_q \rightarrow \mathbf{D_q = 775 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\nu_1 - 1/2 \nu_3 = 5 D_q - 7,5 B \rightarrow 2 \nu_1 - \nu_3 = 10 D_q - 15 B$$

$$\mathbf{B} = (\nu_3 - 2 \nu_1 + 10 D_q) / 15 = (19500 - 2 \times 7750 + 10 \times 775) / 15 = \mathbf{783 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\mathbf{\beta = 0,81} \quad (B^0 = 971 \text{ cm}^{-1})$$

**II.2.1.4. Configurations  $d^4$  et  $d^6$**

**a) Configuration  $d^4$**

\* **Complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ion Cr(II) ; champ octaédrique ; haut spin)**

L'état fondamental pour l'ion libre  $\text{Cr}^{2+}$  de configuration  $d^4$  a pour terme  ${}^5D$  (aucun autre terme de même multiplicité). Sous l'influence d'un champ octaédrique, et en situation de champ faible ( $\Delta_0 \ll B$ ), celui-ci se décompose en deux termes, dont celui de l'état fondamental est  ${}^5E_g$  et celui de l'état excité  ${}^5T_{2g}$  (figure 23).

Ion libre (symétrie sphérique)

Ion complexé (symétrie  $O_h$ )

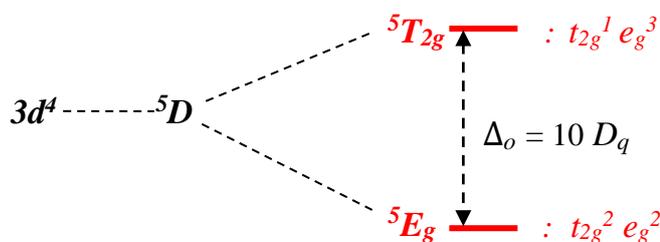


Figure 23 : Eclatement du terme  ${}^5D$  de l'ion  $3d^4$  en symétrie octaédrique

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

On observe sur le spectre électronique du complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  une bande d'absorption centrée à environ  $14100 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 710 \text{ nm}$ ), correspondant à la transition  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  (figure 24).

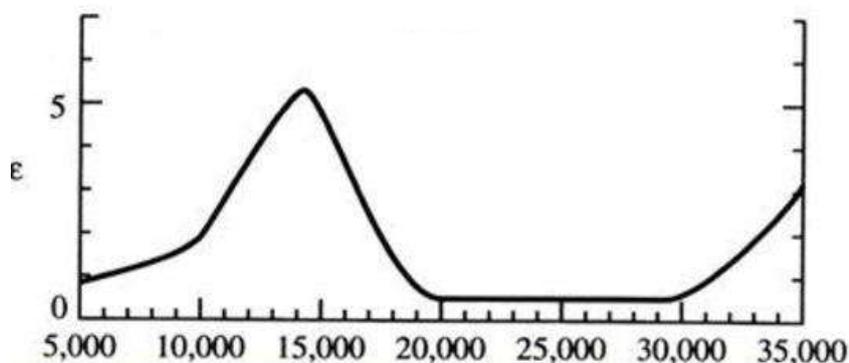


Figure 24 : Spectre d'absorption électronique de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en solution aqueuse

### Calcul des paramètres :

La valeur de l'éclatement du champ cristallin ( $\Delta_o = 10 D_q$ ) dans les complexes d'un ion  $d^4$  haut spin est obtenue directement à travers la fréquence de la bande d'absorption unique sur le spectre UV-visible. L'énergie de la transition  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  donne directement la valeur de  $\Delta_o$ , qui est égale dans ce cas à  $14100 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_q = 1410 \text{ cm}^{-1}$ ).

### *b) Configuration $d^6$*

\* *Complexe  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (ion Co(III) ; champ octaédrique ; haut spin)*

Tout comme la configuration  $d^4$  précédente, l'état fondamental pour l'ion libre  $\text{Co}^{3+}$  (ion  $d^6$ ) a pour terme  ${}^5D$ . Pour les champs octaédriques à haut spin, l'état fondamental d'un complexe  $d^6$  (tel que le complexe  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ) est  ${}^5T_{2g}$ , et la seule transition permise de spin est  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  (figure 25).

Ion libre (symétrie sphérique)

Ion complexé (symétrie  $O_h$ )

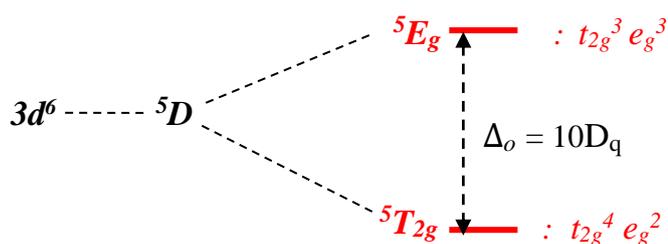


Figure 25 : Eclatement du terme  ${}^5D$  de l'ion  $3d^6$  en symétrie octaédrique haut spin

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

Le spectre de ce complexe, de couleur bleue, présente une bande d'absorption dédoublée à environ  $12000\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 830\text{ nm}$ ) et  $15000\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 667\text{ nm}$ ) (dédoublément dû à l'effet d'une déformation Jahn-Teller sur l'état excité  $E_g$ ) (figure 26).

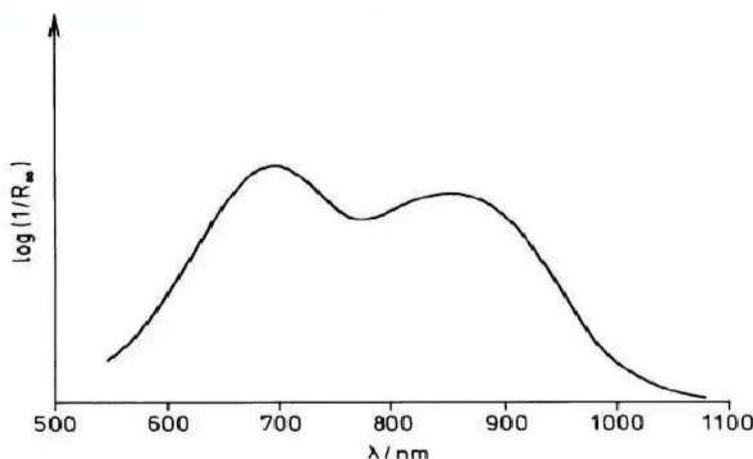


Figure 26 : Spectre d'absorption électronique de  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (état solide)

**N.B.** : La diminution de la symétrie dans le complexe (déformation tétragonale de la symétrie octaédrique par exemple) provoque généralement le dédoublément des niveaux d'énergie. Ceci génère une augmentation du nombre de transitions possibles et donc une augmentation du nombre de bandes d'absorption dans le spectre.

### **Calcul des paramètres :**

A l'instar de la configuration  $d^4$ , le seul paramètre à rechercher pour calculer la grandeur de l'éclatement du champ cristallin dans le complexe  $d^6$  à champ faible est la bande d'absorption unique dans le spectre d'absorption UV-visible. L'énergie de la transition  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  donne directement la valeur de  $\Delta_o$ , qui est égale à  $14500\text{ cm}^{-1}$  (valeur issue de la composante de plus grande énergie de la bande dédoublée) ( $D_q = 1450\text{ cm}^{-1}$ ).

### **II.2.1.5. Configuration $d^5$**

\* **Complexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ion Mn(II) ; champ octaédrique ; haut spin)**

La configuration  $d^5$  de l'ion libre Mn(II) donne lieu à un seul terme sextet,  ${}^6S$  comme état fondamental, les termes des états excités étant tous de multiplicités 4 et 2 (figure 27).

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

Dans un champ octaédrique faible, le terme  ${}^6S$  n'est pas éclaté, et l'état correspondant est  ${}^6A_{1g}$ . Dans ce cas, toutes les transitions à partir de l'état fondamental  ${}^6A_{1g}$  vers les états quartets sont interdites de spin et l'intensité de leurs bandes d'absorption est très faible (transitions observées grâce à des mécanismes de relaxation liés au couplage spin-orbite). Les transitions vers les états doublets sont doublement interdites de spin et leurs bandes ne sont pas observées.

Les transitions vers les états quartets, interdites de spin, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_1: {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G) \quad ; \quad \nu_2: {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(G) \quad ; \quad \nu_3: {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G) \quad ; \\ \nu_4: {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(D) \quad ; \quad \nu_5: {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D) \end{aligned}$$

Les énergies des bandes observées sont de 18300 ( $\nu_1$ ) ; 23500 ( $\nu_2$ ) ; 25200 ( $\nu_3$ ) (sous forme d'un doublet) ; 28600 ( $\nu_4$ ) et 30300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ).

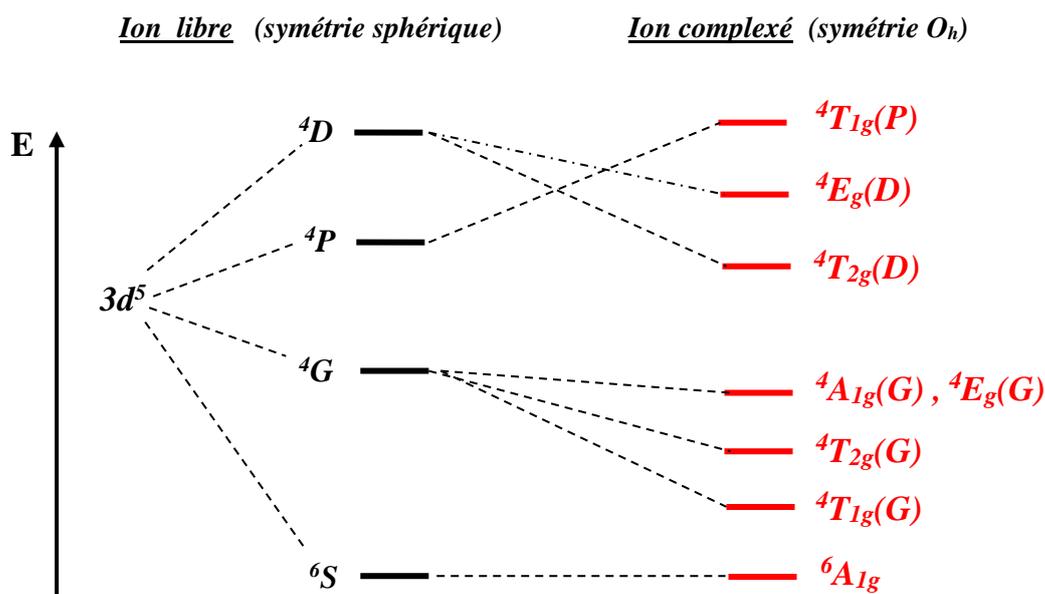


Figure 27 : Eclatement des termes de l'ion  $3d^5$  en symétrie octaédrique haut spin

Le complexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est de couleur rose pâle, du fait des transitions interdites de spin. Les bandes d'absorption observées sont toutes caractérisées par de très faibles intensités ( $\epsilon < 0,15$ ) (figure 28).

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

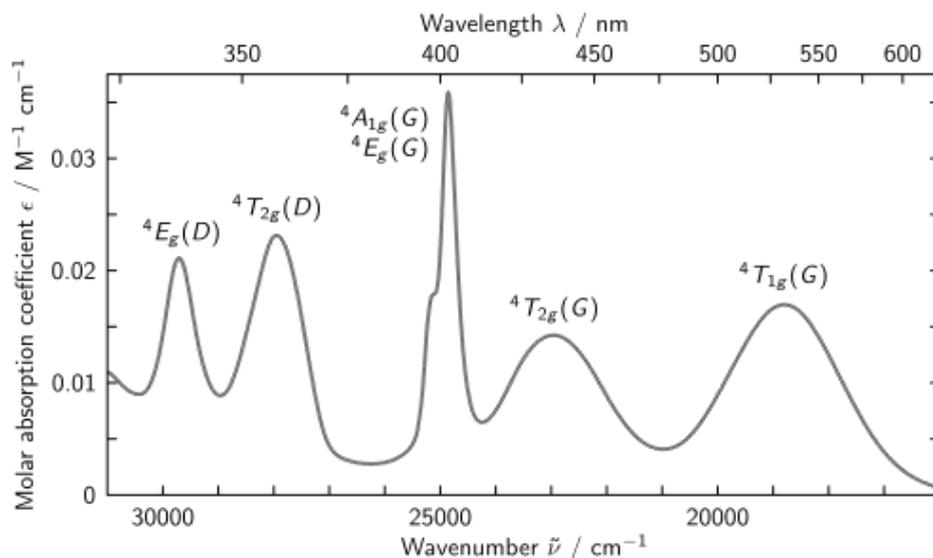


Figure 28 : Spectre d'absorption électronique de  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  en solution aqueuse

**Calcul des paramètres :**

Selon le diagramme de Tanabe-Sugano, l'énergie des états  ${}^4A_{1g}(G)$ ,  ${}^4E_g(G)$  et  ${}^4E_g(D)$  est constante quelque soit  $\Delta_0/B$  (champ faible), ce qui permet de calculer B :

$$E_3 / B = 32.5 \quad ; \quad B = 25200 / 32.5 = 775 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_4 / B = 39.5 \quad ; \quad B = 28600 / 39.5 = 724 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_5 / B = 40 \quad ; \quad B = 30300 / 40 = 757 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{\text{(moyen)}} = 752 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \text{d'où } \Delta_0 = 11.3 \times 752 = 8498 \text{ cm}^{-1}$$

**II.2.1.6. Configuration  $d^{10}$**

Dans les complexes métalliques  $d^{10}$ , il n'y a pas de transitions  $d-d$  possibles, car les orbitales  $d$  sont complètement remplies. Les bandes d'absorption UV-visibles ne sont pas observées et il n'existe pas de diagramme de Tanabe-Sugano.

**N.B.** : Les diagrammes des niveaux d'énergie des configurations  $d^1$  à  $d^9$  préalablement étudiés sont régis par les règles suivantes :

- À partir de la configuration  $d^8$ , les situations champ fort (bas spin) et champ faible (haut spin) conduisent au même remplissage des électrons dans les orbitales  $d$ . Par ailleurs, la force du champ des ligands ne joue aucun rôle dans le cas des configurations  $d^1$ ;  $d^2$  et  $d^3$  où les électrons occupent chacun une orbitale basse.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

- Pour les configurations  $d^1$  ;  $d^6$  ;  $d^4$  et  $d^9$  (toutes de terme fondamental  $D$  en symétrie sphérique), on a une seule transition électronique, donc une seule bande d'absorption.  
Pour les configurations  $d^2$  ;  $d^7$  ;  $d^3$  et  $d^8$  (toutes de terme fondamental  $F$  en symétrie sphérique), on a trois transitions électroniques, donc trois bandes d'absorption.
- Pour une même configuration, l'éclatement en symétrie tétraédrique est l'inverse de celui en symétrie octaédrique ( $\Delta_t$  pour les complexes tétraédriques étant égal à environ  $4/9$  de  $\Delta_o$  pour les complexes octaédriques).
- Le diagramme des niveaux d'énergie pour une configuration  $d^n$  tétraédrique est semblable à celui d'une configuration  $d^{10-n}$  octaédrique.
- L'éclatement des termes d'une configuration  $d^n$  est le même que pour une configuration  $d^{5+n}$  (seule la multiplicité de spin est différente).
- L'éclatement des termes d'une configuration  $d^n$  est l'inverse de celui observé pour  $d^{10-n}$ .

Ces deux dernières règles permettent, à partir des cas  $d^1$  et  $d^2$ , de calculer les éclatements en champ faible de toutes les autres configurations (sauf  $d^5$ ). Deux diagrammes seulement sont donc à mémoriser, à partir desquels on peut inférer ceux des autres configurations.

### II.3. PARTIE ANNEXE

#### II.3.1. Diagrammes de Tanabe-Sugano

Les diagrammes de Tanabe-Sugano<sup>8</sup> sont utilisés en chimie de coordination pour prédire les absorptions électromagnétiques des complexes des métaux de transition de géométries octaédriques et tétraédriques. Les résultats de l'analyse des diagrammes peuvent être comparés aux données spectroscopiques expérimentales, ce qui permet de trouver une

---

<sup>8</sup> Tanabe-Sugano Diagram, Editors, Lambert M. Surhone, Mariam T. Tennoe, Susan F. Henssonow. Publisher, Betascript Publishing, 2011.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

approximation de l'énergie d'éclatement du champ cristallin ( $10 D_q$ ) généré par les ligands entourant le cation métallique.

Tanabe-Sugano ont calculé des diagrammes d'énergie pour toutes les configurations  $d^n$ , en fonction du rapport  $\Delta/B$ . Ces diagrammes sont établis selon les règles suivantes :

- Les unités des axes sont rapportées au paramètre  $B$ . La valeur de  $B$  choisie dépend de l'ion métallique considéré.
- L'énergie de l'état fondamental est prise égale à zéro pour toutes valeur de  $\Delta$ . Pour les configurations  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  et  $d^7$ , l'état fondamental changera lors de la transition haut spin- bas spin. Ceci cause l'apparition de points de rebroussement artificiels.
- Lorsque  $\Delta/B = 0$ , on retrouve les termes de l'ion libre (ordonnée gauche). Pour la valeur la plus élevée de ce rapport, on est dans la situation du champ fort.
- Lorsque la symétrie est octaédrique ( $O_h$ ), on remplace  $\Delta/B$  par  $\Delta_0/B$  et on ajoute aux labels des niveaux le suffixe  $g$  qui indique la présence du centre d'inversion.
- Les complexes des ions  $d^1$ ,  $d^9$  et  $d^{10}$  ne nécessitent pas de diagramme de Tanabe-Sugano. Il n'y a pas de répulsion inter-électronique dans un complexe  $d^1$  étant donné qu'il n'y a qu'un électron célibataire et donc une seule transition électronique possible. Il en est de même pour la configuration  $d^9$  qui est symétrique par rapport à la  $d^1$  (conversion des cases quantiques occupées en cases quantiques vides). Dans les complexes  $d^{10}$ , les orbitales  $d$  totalement remplies ne permettent pas de transitions électroniques ni de bandes d'absorption UV-visible.
- Tout comme pour les complexes octaédriques évoqués dans cette étude, il existe aussi des diagrammes de Tanabe-Sugano pour les espèces tétraédriques qui ne sont pas discutés. Notons que le diagramme correspondant à une configuration  $d^n$  tétraédrique est semblable à celui d'une configuration  $d^{10-n}$  octaédrique, avec un éclatement  $\Delta_t$  pour les champs tétraédriques égal à environ  $4/9$  de  $\Delta_o$  pour les champs octaédriques. Par ailleurs, et comme conséquence de la faible valeur de  $\Delta_t$ , tous les complexes tétraédriques sont à champ faible.

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

La figures 29 représente les diagrammes de Tanabe-Sugano des complexes octaédriques des métaux de transition  $d^2$  à  $d^8$ .

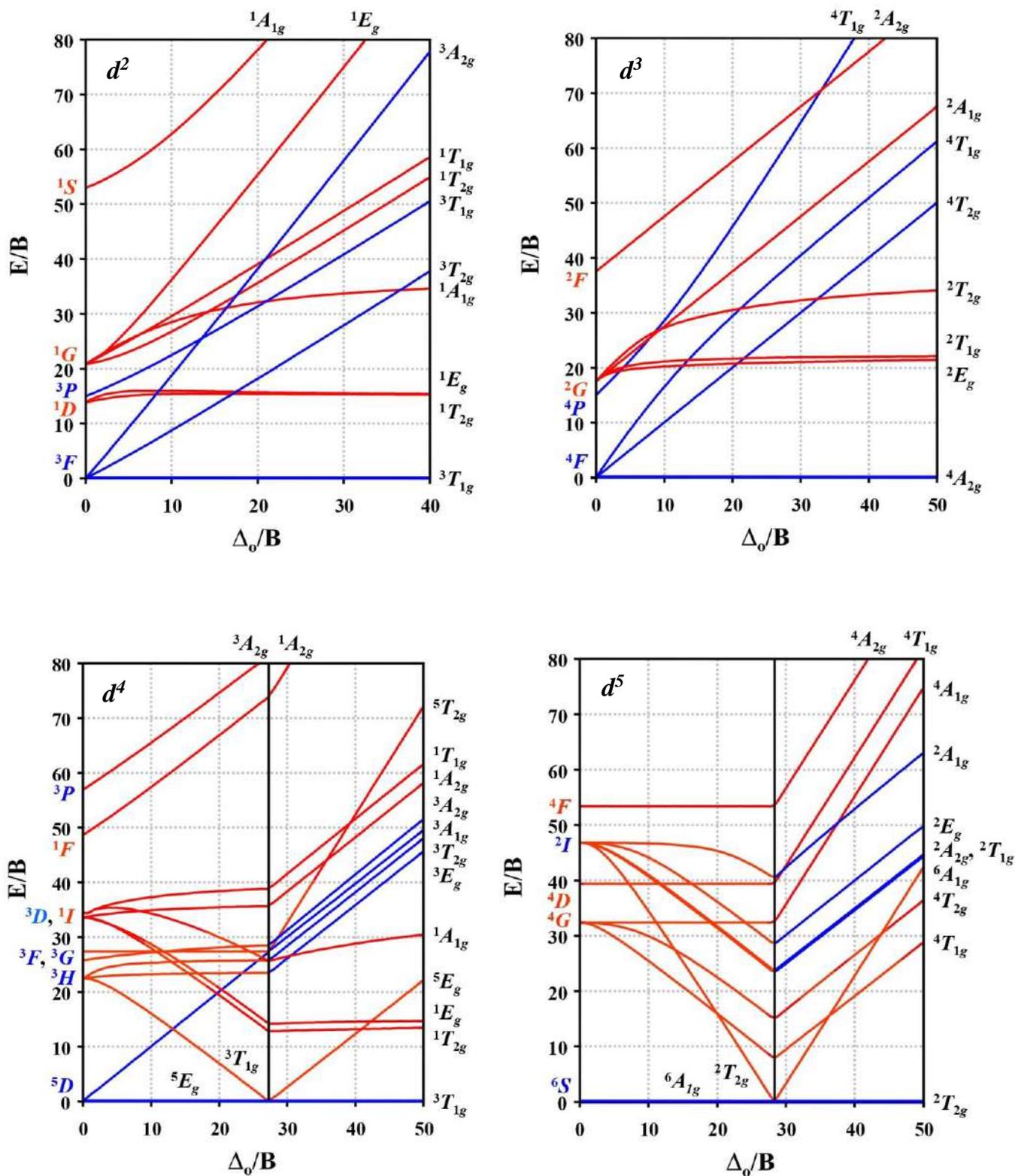


Figure 29 : Diagrammes de Tanabe-Sugano des complexes octaédriques  $d^2$  à  $d^8$

CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

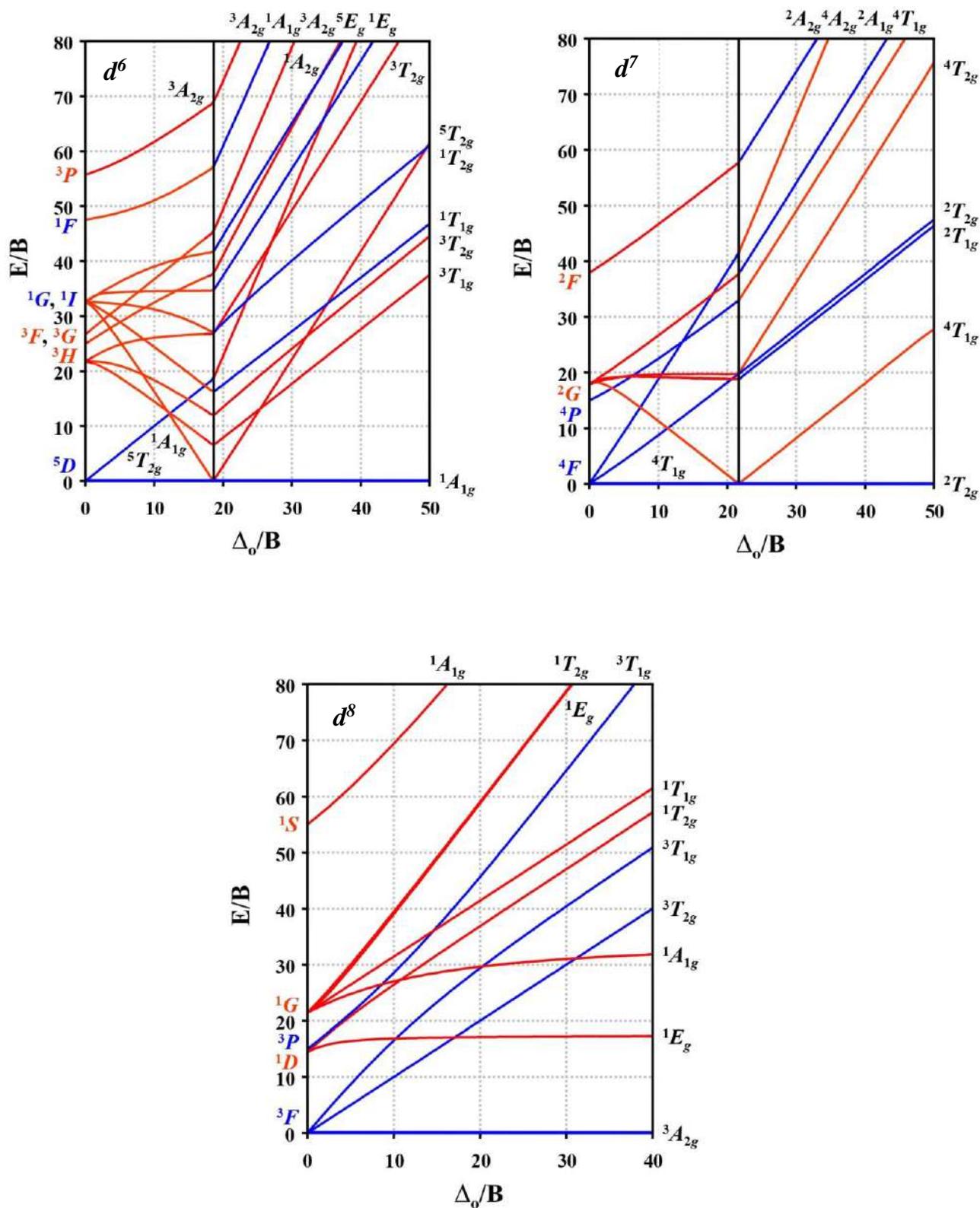


Figure 29 bis : Diagrammes de Tanabe-Sugano des complexes octaédriques  $d^2$  à  $d^8$

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

### II.3.2. Diagrammes d'Orgel

Tout comme les diagrammes de Tanabe-Sugano, les diagrammes d'Orgel<sup>9</sup> sont des diagrammes de corrélation qui montrent les énergies relatives des termes électroniques dans les complexes de métaux de transition octaédriques et tétraédriques. Ils ne montrent par ailleurs que les transitions permises de spin, et se limitent uniquement aux cas de champ faible, n'offrant aucune information sur les cas de champ fort.

A l'inverse des diagrammes de Tanabe-Sugano, les diagrammes d'Orgel sont qualitatifs et ne permettent aucun calcul d'énergie. Ils ne montrent en outre que les états de symétrie de la multiplicité de spin la plus élevée au lieu de l'ensemble des termes possibles. Ils indiquent toutefois le nombre de transitions de spin autorisées, ainsi que leurs désignations de symétrie respectives.

Dans un diagramme d'Orgel, l'énergie est représentée sur l'axe des abscisses. Le terme de base ( $P$ ,  $D$  ou  $F$ ) en l'absence de champ de ligands ( $\Delta = 0$ ) est situé au centre du diagramme, les termes dus à la configuration électronique en présence d'un champ de ligands se trouvant de chaque côté. Les lignes ayant les mêmes termes de Russell-Saunders divergeront en raison de la règle de non-croisement, alors que toutes les autres lignes seront linéaires.

Il existe deux diagrammes d'Orgel, l'un pour les configurations  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  et  $d^9$  (termes fondamentaux  $D$ ) et l'autre pour les configurations  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  et  $d^8$  (termes fondamentaux  $F$ ).

Pour les complexes  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  et  $d^9$  (termes fondamentaux  $D$ ), une seule transition électronique est attendue et l'énergie de transition correspond directement à  $D$  (figure 30).

Pour le diagramme d'Orgel  $D$ , le côté gauche contient des complexes tétraédriques  $d^1$  et  $d^6$  et des complexes octaédriques  $d^4$  et  $d^9$ . Le côté droit contient les complexes tétraédriques  $d^4$  et  $d^9$  et les complexes octaédriques  $d^1$  et  $d^6$ .

---

<sup>9</sup> L. E. Orgel, *The Journal of Chemical Physics*, 23, 1004-14, 1955.

**CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES  
DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS**

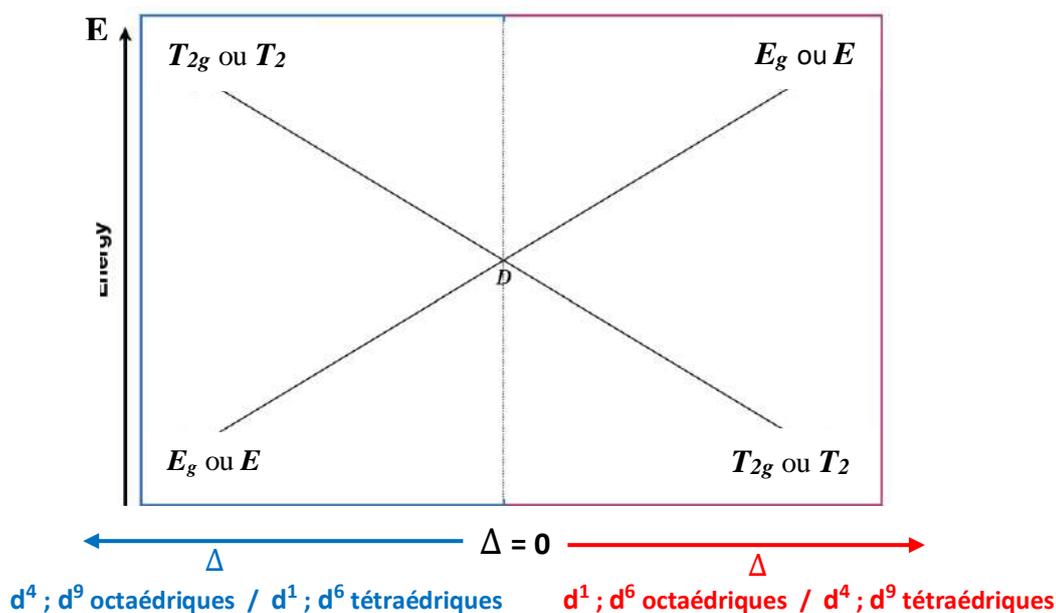


Figure 30 : Diagramme d'Orgel D

(Configurations  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  et  $d^9$  dans un champ tétraédrique ou octaédrique)

Pour les complexes  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  et  $d^8$  (termes fondamentaux F), trois transitions électroniques sont attendues et D peut ne pas correspondre directement à l'énergie de transition (figure 31).

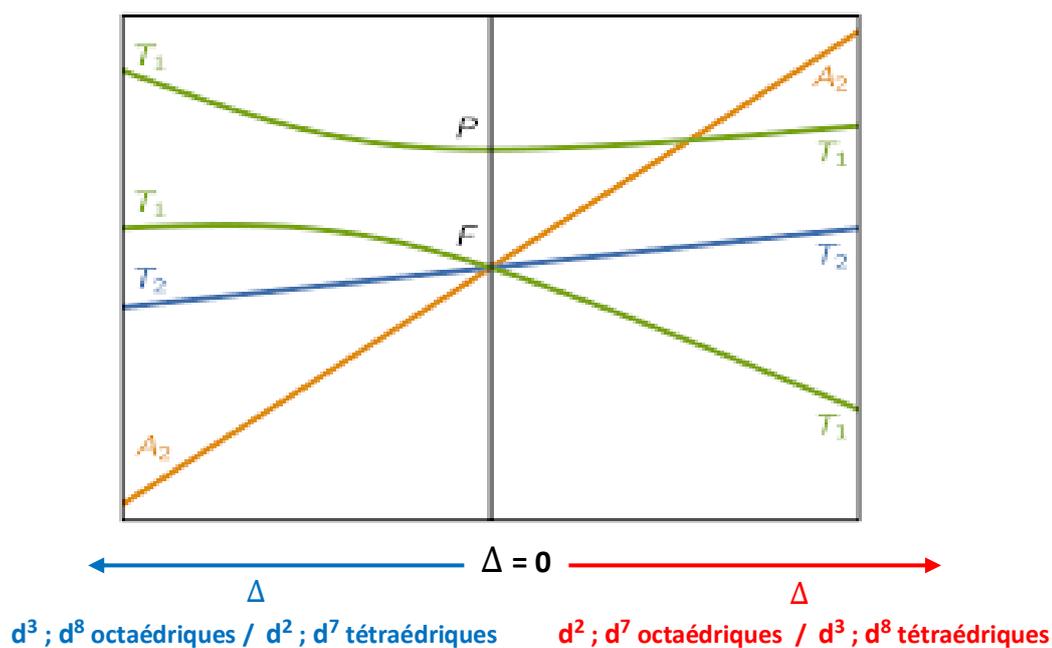


Figure 31 : Diagramme d'Orgel F

(Configurations  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  et  $d^8$  dans un champ tétraédrique ou octaédrique)

## CHAP. II : RAPPELS SUR LES TERMES SPECTROSCOPIQUES DES IONS METALLIQUES LIBRES ET COMPLEXÉS

---

Pour le diagramme d'Orgel  $F$ , le côté gauche contient les complexes tétraédriques  $d^2$  et  $d^7$  et les complexes octaédriques  $d^3$  et  $d^8$ . Le côté droit contient les complexes tétraédriques  $d^3$  et  $d^8$  et les complexes octaédriques  $d^2$  et  $d^7$ .

### II.4. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE

1. HANS L. SCHLAFER and GÜNTER GLIEMANN ; Basic Principles of Ligand Field Theory, Wiley-InterScience, London and New York, 1969.
2. DAVID NICHOLLS ; Complexes and First-Row Transition Elements, Macmillan Press Ltd, London, 1974.
3. JAMES EDWARD HUHEEY; Inorganic Chemistry : principles of structure and reactivity, Harper and Row, New York, 3rd Ed., 1983.
4. ALFRED BEVERLEY PHILIP LEVER ; Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 2nd Ed., 1984.
5. JURAJ ČERNÁK avec la participation de CHARLES KAPPENSTEIN ; Chimie Minérale, Chimie de coordination (Cours), Poitiers, 2000.
6. CATHERINE E. HOUSECROFT and ALAN G. SHARPE ; Inorganic Chemistry, England, Pearson Prentice Hall, 2nd Ed., 2005.
7. P. ATKINS, T. OVERTON, J. ROURKE, M. WELLER, F. ARMSTRONG, P. SALVADOR, M. HAGERMAN, T. SPIRO and E. STIEFEL ; Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, New York, W. H. Freeman and Company 4th Ed., 2006.

**CHAPITRE III :  
INTRODUCTION AUX COMPLEXES METALLIQUES**

**PLAN DU CHAPITRE**

**III.1. PRESENTATION**

**III.2. DEVELOPPEMENT HISTORIQUE**

**III.3. PREPARATION ET PROPRIETES**

**III.4. NOMENCLATURE**

III.4.1. Formule d'un complexe

III.4.2. Appellation des complexes ioniques (sels)

III.4.3. Complexes non ioniques (complexes organiques)

III.4.4. Nom des ligands

III.4.5. Ordre des ligands

III.4.6. Préfixes numériques dans les ligands

III.4.7. Etats d'oxydation

III.4.8. Ligands pontés

III.4.9. Point d'attache

III.4.10. Isométrie géométrique

**III.5. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

### III.1. PRESENTATION

Les composés de coordination (ou complexes) sont des édifices polyatomiques renfermant une entité centrale neutre ou cationique (cation organique, cation minéral tel l'ion ammonium ou cation métallique  $M^{n+}$ ), entourée de deux ou plusieurs entités neutres ou anioniques, appelées ligands (ou coordinats). L'entité centrale doit posséder des lacunes électroniques, et donc pouvoir accepter des doublets d'électrons; il s'agit d'un acide de Lewis. A l'inverse, les ligands sont des donneurs de doublets, et constituent donc des bases de Lewis. Assurée par une paire d'électrons provenant du ligand, les liaisons entre l'entité centrale et les ligands sont dites liaisons de coordination. Le nombre de liaisons de coordination contractées par l'entité centrale est appelé nombre de coordination (coordinance ou indice de coordination).

Dans le cas où l'entité centrale est un cation métallique, l'édifice est dit complexe métallique ; si cette entité est un cation minéral ou organique, il est dit tout simplement complexe. Nous nous occuperons spécifiquement dans ce chapitre des complexes métalliques et, le plus souvent, de ceux qui possèdent un cation métallique de transition comme entité centrale.

Ci-dessous, les formules de quelques exemples de complexes métalliques :



Il s'agit dans ce chapitre de se familiariser avec la notion de complexes métalliques, en évoquant quelques unes de leurs propriétés, leur mode de formation, leurs principales applications, ainsi que les règles régissant leur mode d'appellation.

Du fait de leur diversité et de leur importance, les complexes métalliques connaissent au fil des années un essor grandissant, comme l'atteste le nombre de prix Nobel décernés dans le domaine de la chimie de coordination (plus de 5 prix Nobel depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle).

L'intérêt accordé aux complexes métalliques se justifie par le rôle essentiel qu'ils jouent dans l'industrie chimique et dans la vie en général. Pour s'en convaincre, il suffit de savoir qu'un grand nombre de substances naturelles sont en fait des complexes métalliques :

- *La chlorophylle*, pigment caractéristique des plantes vertes et qui constitue une substance vitale dans la photosynthèse, est un complexe de magnésium,
- *L'hémoglobine*, constituant essentiel des globules rouges assurant le transport de

l'oxygène dans le corps, est un complexe de fer,

- *La tyrosinase, la superoxyde dismutase, les cytochromes*, sont des exemples de métalloenzymes, renfermant différents ions métalliques ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,...), et jouant un rôle crucial dans les fonctions vitales du corps humain.

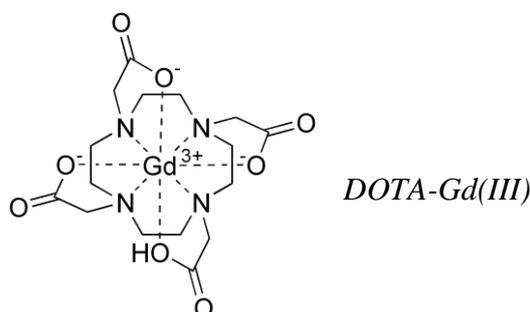
L'intérêt accordé aux complexes métalliques se justifie aussi par le nombre et la diversité de leurs domaines d'application, dont on peut citer :

### a) *En médecine, dans des usages aussi bien diagnostiques que thérapeutiques*

#### - **Utilité diagnostique :**

Ils sont utilisés comme produits contrastants en imagerie médicale (IRM : imagerie par résonance magnétique). On utilise pour cela différents complexes paramagnétiques à base de gadolinium, qui est un élément paramagnétique possédant sept électrons célibataires (le complexe le plus utilisé étant le DOTA-Gd(III)).

{  ${}_{64}Gd$  : Gadolinium (lanthanide)  
DOTA (ligand cyclique) : Acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique



L'utilisation de tels complexes administrés aux patients permet, à travers leurs propriétés magnétiques, de différencier entre les tissus sains de l'organisme et les tissus cancéreux.

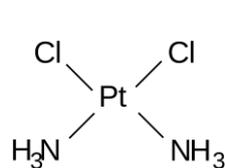
#### - **Utilité thérapeutique :**

Un grand nombre de complexes métalliques possèdent des propriétés antimicrobiennes<sup>1</sup> (antibactériennes, antifongiques,...). Certains complexes issus du platine(II)

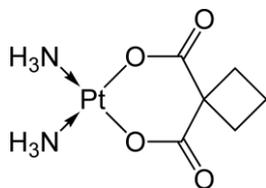
---

<sup>1</sup> *Bharti Sharma, Sudeep Shukla, Rohit Rattan, Musarrat Fatima, Mayurika Goel, Mamta Bhat, Shruti Dutta, Rakesh Kumar Ranjan, Mamta Sharma, Antimicrobial Agents Based on Metal Complexes: Present Situation and Future Prospects, International Journal of biomaterials, 2022.*

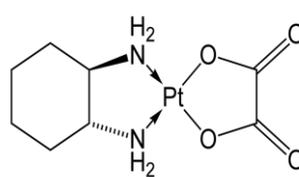
et d'or(I) possèdent même des vertus thérapeutiques anticancéreuses<sup>2</sup>, comme c'est le cas du cisplatine, du carboplatine, de l'oxaliplatine, largement utilisés en chimiothérapie, et qui sont particulièrement efficaces contre les tumeurs génito-urinaires :



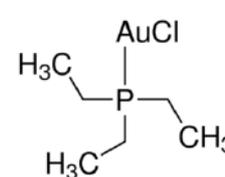
*Cisplatine*<sup>3</sup>



*Carboplatine*

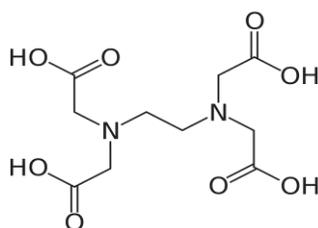


*Oxaliplatine*

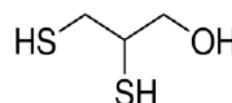


*Chlorure de tri-méthylphosphine or(I)*

Par ailleurs, des empoisonnements par certains métaux sont traités par administration de produits organiques servant de ligands chélatants, tels l'EDTA, le BAL, etc. Ces derniers sont capables de fixer l'ion métallique responsable de l'intoxication (Pb, Hg,...) et de former des complexes qui seront éliminés par voie urinaire :



*H<sub>4</sub>-éthylénediaminetétraacétate*  
(EDTA)



*2-3-dimercapto-1-propanol*  
(BAL : British Anti Lewisite)

### **a) Utilisation comme agents de conservation alimentaires**

De par ses propriétés complexantes, l'EDTA est aussi utilisé comme antioxydant alimentaire, qu'on ajoute à certains aliments de longue conservation (sauces, légumes, poissons en boîtes etc.). Celui-ci forme avec les ions métalliques des complexes stables. Il les séquestre et les empêche de catalyser les réactions de dégradation des aliments par certaines bactéries en présence d'oxygène (il empêche donc la fermentation).

---

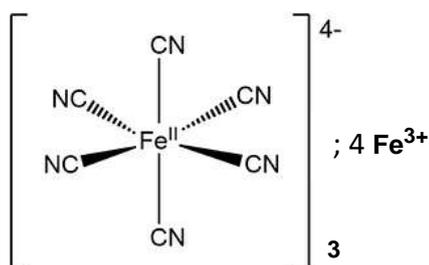
<sup>2</sup> *Metal Ions in Biological Systems, Volume 42: Metal Complexes in Tumor Diagnosis and as Anticancer Agents, (1st Ed.), Helmut Sigel, 2004.*

<sup>3</sup> *Il s'agit de l'isomère cis du diamminedichloroplatine(II) (puissant médicament anticancéreux), dont l'isomère trans ne possède aucune activité antitumorale.*

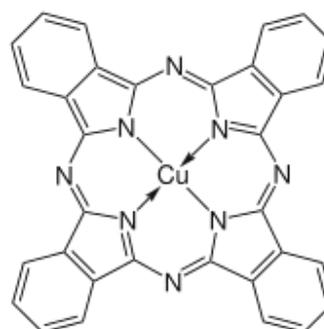
*b) Utilisation comme pigments de coloration*

Beaucoup de colorants se présentent sous forme de complexes métalliques. C'est le cas par exemple du ferrocyanure ferrique, appelé *bleu de Prusse*, utilisé en peinture et pouvant donner plusieurs teintes, bleues, violettes,...

De nombreux complexes métalliques issus de ligands organiques macrocycliques sont aussi utilisés comme colorants, tel que la phtalocyanine de cuivre(II) (dit *bleu phtalo*), pigment bleu utilisée pour les peintures, la teinture des plastiques et les encres d'imprimerie :

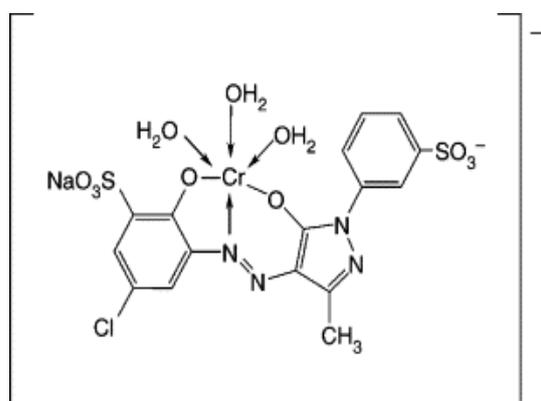


*Ferrocyanure ferrique  
(bleu de Prusse)*

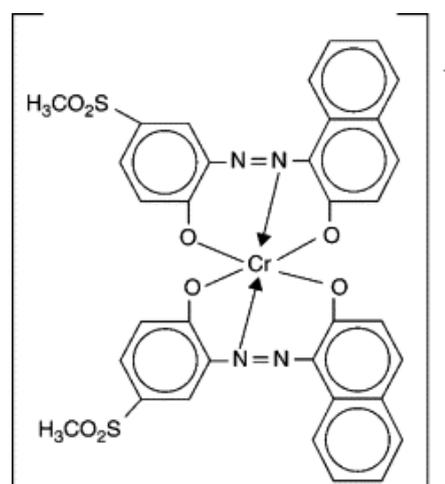


*Phtalocyanine de cuivre(II)  
(bleu phtalo)*

Les colorants azoïques, sont eux aussi des complexes métalliques de chrome, de fer, de cuivre, de cobalt, de nickel,...., utilisés dans la teinture du cuir, du papier, etc. Les colorants à complexes métalliques 1:1 et les colorants à complexes métalliques 1:2 comprennent un atome de métal lié à une ou deux molécules de ligand colorant azoïque :



*Exemple de colorant à  
complexe métallique 1:1*



*Exemple de colorant à  
complexe métallique 1:2*

**c) Autres domaines d'utilisation**

Les complexes métalliques sont utilisés dans bien d'autres domaines, tels que celui de l'extraction liquide-liquide (extraction de métaux lourds polluants notamment), de la corrosion (comme inhibiteurs de corrosion), de la chimie et de la pétrochimie (catalyse par complexes métalliques), etc.

Par ailleurs, dans le cadre des travaux pratiques de chimie, l'étudiant a souvent affaire aux complexes métalliques lors de son premier cycle (en connaissance de cause ou non). Ils sont par exemple utilisés en chimie minérale, dans l'analyse qualitative et quantitative, ainsi que dans la séparation et l'identification de certains ions métalliques inconnus. Un T.P classique consiste, par exemple, à identifier l'ion  $\text{Ag}^+$  en solution.

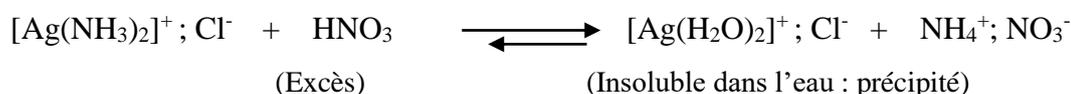
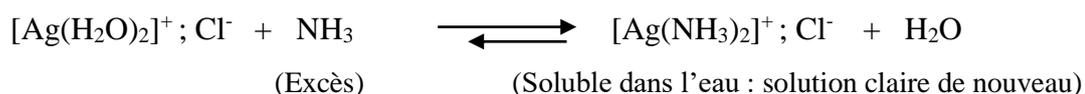
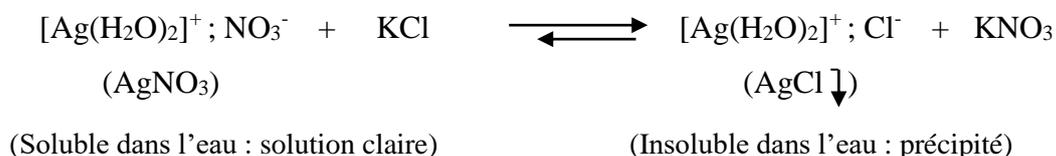
Une solution aqueuse est initialement préparée et il s'agit de savoir si elle renferme des ions  $\text{Ag}^+$  (qu'on aurait dissous sous forme de  $\text{AgNO}_3$ , auquel cas ils seraient invisibles à l'œil nu, car totalement solubles dans l'eau). L'expérience se fait alors en 3 étapes :

1°) Il s'agit, dans un premier temps, d'ajouter des ions chlorure (sous forme de  $\text{KCl}$  par exemple) à la solution aqueuse initiale claire. Lorsque l'ion  $\text{Ag}^+$  est présent, l'ajout de  $\text{Cl}^-$  conduit immédiatement à un précipité blanc de chlorure d'argent.

2°) Dissous dans un excès d'une solution aqueuse d'ammoniaque, ce précipité conduit de nouveau à une solution claire.

3°) Lors de l'ajout d'une solution d'acide nitrique en excès au mélange, le précipité blanc de chlorure d'argent est de nouveau reformé.

Un tel comportement est dû aux différents équilibres suivants :



Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent car ce dernier est insoluble dans l'eau. L'ajout d'un excès d'ammoniaque dissout ce dernier en changeant sa structure et le transforme en solution claire de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . L'addition d'acide nitrique oriente l'équilibre vers la gauche. Le proton de  $\text{HNO}_3$  réagit sur  $\text{NH}_3$  pour conduire à l'ammonium  $\text{NH}_4^+$ , la concentration en  $\text{NH}_3$  en solution diminue et le précipité d' $\text{AgCl}$  se reforme de nouveau.

Une des principales caractéristiques des complexes métalliques consiste en leur coloration variée, à la fois en solution et à l'état solide. Cette absorption dans le domaine du visible est directement liée à leurs structures et à leurs modes de coordination comme on le verra dans les prochains chapitres.

### III.2. DEVELOPPEMENT HISTORIQUE

La date à laquelle les complexes métalliques sont apparus est estimée à 1798, date correspondant à la découverte, par le chimiste français *B. M. Tassaert*, du premier complexe métallique, à savoir le chlorure d'hexaammincobalt(III) ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}; 3\text{Cl}^-$ ). Après sa découverte, ce complexe suscita un énorme intérêt chez les chimistes de l'époque, du fait de son originalité et de ses propriétés inédites, différentes à la fois de celles des composés organiques purs et des ions métalliques.

A défaut d'une théorie chimique disponible, il fut impossible à l'époque d'expliquer ces nouvelles propriétés, ainsi que l'ensemble des observations expérimentales faites par *Tassaert*. Il fut par exemple impossible d'expliquer comment deux entités chimiques stables individuellement, telles  $\text{CoCl}_3$  et  $\text{NH}_3$  (ayant servi à la préparation de ce complexe), avec des valences saturées pour chacun, peuvent se combiner pour conduire à un composé encore plus stable.

Ce type de questions a suscité un grand nombre de travaux, mais les questions posées à propos de ce complexe et de nombreux autres complexes similaires élaborés étaient restées sans réponses pendant plusieurs décennies. Quelques théories ont toutefois été proposées pour expliquer la formation et les propriétés des nouveaux complexes découverts, parmi lesquelles la théorie dite des chaînes de *Blomstrand-Jørgensen*<sup>4</sup> (1869), qui a servi de base expérimentale à la première véritable théorie, à savoir la *théorie de coordination de Werner*, établie en 1893 par le chimiste suisse d'origine alsacienne *Alfred Werner*.

---

<sup>4</sup> *Théorie dite des chaînes, selon laquelle les molécules d'ammoniac dans le complexe pouvaient se lier entre elles sous forme de chaînes  $-\text{NH}_3-$ , comme les chaînes  $-\text{CH}_2-$  dans les hydrocarbures.*

### III.3. PREPARATION ET PROPRIETES

La préparation des complexes métalliques se fait en général par addition d'un sel métallique à d'autres molécules ou ions (ligands), dans un solvant organique ou même dans l'eau.

La plupart des premiers travaux réalisés ont utilisé l'ammoniaque comme ligand et les complexes résultants ont été appelés *amines métalliques*. Il a été observé par la suite que d'autres amines et d'autres anions tels que  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,... formaient des complexes métalliques. Beaucoup de complexes ont été préparés à partir de ces anions et leurs noms ont été affectés d'après les noms des chimistes qui les ont originellement découverts. Avec le nombre croissant de ces complexes, il fut alors nécessaire d'établir les bases d'une nomenclature universelle pour les complexes métalliques, nomenclature dont on verra les règles de base à la fin de ce chapitre.

Quand aux interprétations théoriques ayant essayé d'expliquer la structure et l'évolution des complexes, la toute première théorie fut celle établie par le chimiste suisse *Alfred Werner*<sup>5</sup>. Etablie en 1893, la *théorie de coordination de Werner* exploita le concept de valence des éléments et fut basée sur les 3 postulats suivants :

**1°) La plupart des éléments métalliques possèdent deux types de valence, une valence primaire et une valence secondaire :** valences dont les valeurs sont connues pour chaque élément. Il était établi par exemple que pour l'ion  $\text{Co}^{3+}$ , la valence primaire est égale à 3 et la valence secondaire à 6. Dans la terminologie moderne, la première valence correspond à l'état d'oxydation et la seconde au nombre de coordination.

**2°) L'ensemble des éléments tendent, lors de leur complexation, à satisfaire à la fois la première et la seconde valence.**

**3°) La valence secondaire est dirigée selon des positions fixes dans l'espace :** ceci constitue de nos jours la base de la stéréochimie des complexes métalliques.

Utilisons, dans ce qui suit, les trois postulats de la théorie de Werner pour interpréter certains faits expérimentaux observés autrefois à propos des complexes métalliques.

Considérons pour cela le même chlorure d'hexaaminocobalt(III) mis au point par *Tassaert* et certaines de ses propriétés : Ce composé existe sous forme de cinq isomères,

---

<sup>5</sup> *Alfred Werner (1866-1919) ; chimiste suisse ; prix Nobel de chimie en 1913 pour ses travaux en chimie inorganique.*

possédant des formules et des propriétés différentes. Il s'agit de  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  *cis* ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  *trans* et  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , dont les couleurs respectives sont le jaune, le pourpre, le vert, le violet et le rouge.

On remarque, par ailleurs, que lors de l'addition d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) à une solution fraîchement préparée de  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , il en résulte immédiatement la précipitation de trois ions chlorures. La même opération avec  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  conduit à la précipitation instantanée de deux chlorures et un seul précipite avec  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Le  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  enfin ne libère, dans les mêmes conditions, aucun chlorure.

Comment peut-on expliquer l'ensemble de ces propriétés à l'aide de la théorie de coordination de Werner ?

\* Soit  **$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$**  : Selon la théorie de coordination, la valence primaire (aujourd'hui dite état d'oxydation) de  $\text{Co}^{3+}$  est égale à 3 (1<sup>er</sup> postulat). Dans cet isomère, les trois chlorures saturent cette première valence de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  et neutralisent par la même occasion sa charge positive (2<sup>ème</sup> postulat). L'isomère est donc stable car ses deux valences sont saturées (2<sup>ème</sup> postulat).

Aujourd'hui, les trois chlorures sont dits se trouver dans la deuxième sphère de coordination de l'ion métallique (valence primaire). Il en est de même pour la deuxième valence de  $\text{Co}^{3+}$  (dite aujourd'hui nombre de coordination = nombre d'atomes ou de molécules directement liés au métal), qui est égale à 6. Dans l'isomère précédent, celle-ci est saturée par les six amines (ligands) qui coordinent le métal. Les ligands sont directement attachés au métal et se trouvent donc dans la première sphère de coordination du métal (2<sup>ème</sup> valence).

Les trois chlorures se trouvent de ce fait éloignés du métal et ne constituent pas des ligands. A cause de leur éloignement, ces derniers sont moins retenus et précipitent facilement sous forme de chlorures d'argent lors de l'addition de  $\text{Ag}^+$  (sous forme d' $\text{AgNO}_3$ ).

Compte tenu de tout cela, le complexe étudié sera donc cationique, portera trois charges positives et aura pour formule :  **$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} ; 3\text{Cl}^-$**  (figure 33).

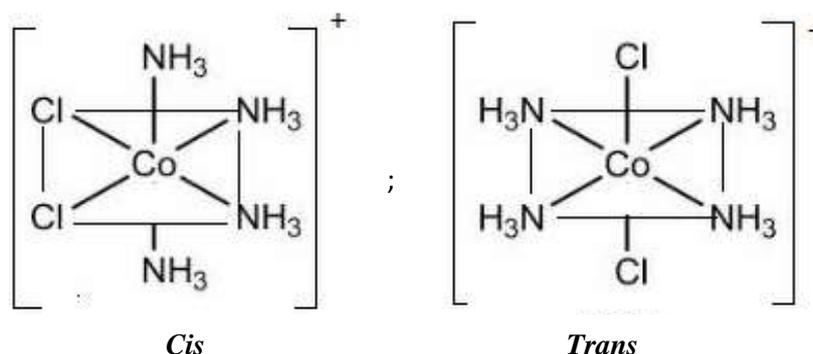
\* Soit  **$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$**  : De la même façon, selon les deux premiers postulats, la valence primaire est ici satisfaite par les trois chlorures, neutralisant, par la même, la charge du cation métallique (2<sup>ème</sup> sphère de coordination).

Par ailleurs, et en accord avec le 2<sup>ème</sup> postulat, la valence secondaire du cobalt(III) égale à 6, ne pouvant être satisfaite par les cinq amines présentes, doit ici faire appel à un des trois ions chlorures se trouvant dans la valence primaire. L'ion chlorure doit donc occuper les deux valences (les deux sphères de coordination en même temps). Etant coordonné au métal, ce même chlorure ne va donc pas précipiter lors de l'addition de  $\text{Ag}^+$ . Le complexe résultant sera donc cationique et portera deux charges positives. Sa formule s'écrira :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} ; 2\text{Cl}^-$

\* L'extension de cette théorie aux autres isomères, notamment  $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$  conduit à la coordination du métal par deux ions  $\text{Cl}^-$  en plus des quatre amines afin de satisfaire sa valence secondaire et, en l'occurrence, son nombre de coordination égal à 6. Seul, dans ce cas, un seul  $\text{Cl}^-$  est libéré et précipite avec  $\text{Ag}^+$ . Sa formule s'écrit alors :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ ; \text{Cl}^-$

**Remarque :**

L'isomère  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ ; \text{Cl}^-$  existe en fait sous forme de deux configurations spatiales différentes : il s'agit des deux stéréoisomères *cis* et *trans* (figure 32).



*Figure 32 : Structures des deux configurations spatiales de l'isomère  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ ; \text{Cl}^-$*

Le stéréoisomère *trans*, de couleur verte, est caractérisé par une configuration octaédrique, avec quatre amines équatoriales et deux chlorures axiaux aux deux sommets opposés de l'octaèdre. Le *cis*, de couleur violette, possède deux chlorures axiaux aux deux sommets voisins de l'octaèdre.

\* Quand à  $\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$ , les trois chlorures occupent les deux valences, ce qui explique qu'aucun chlorure ne précipite. Il s'agit ici d'un complexe neutre dont la formule s'écrit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

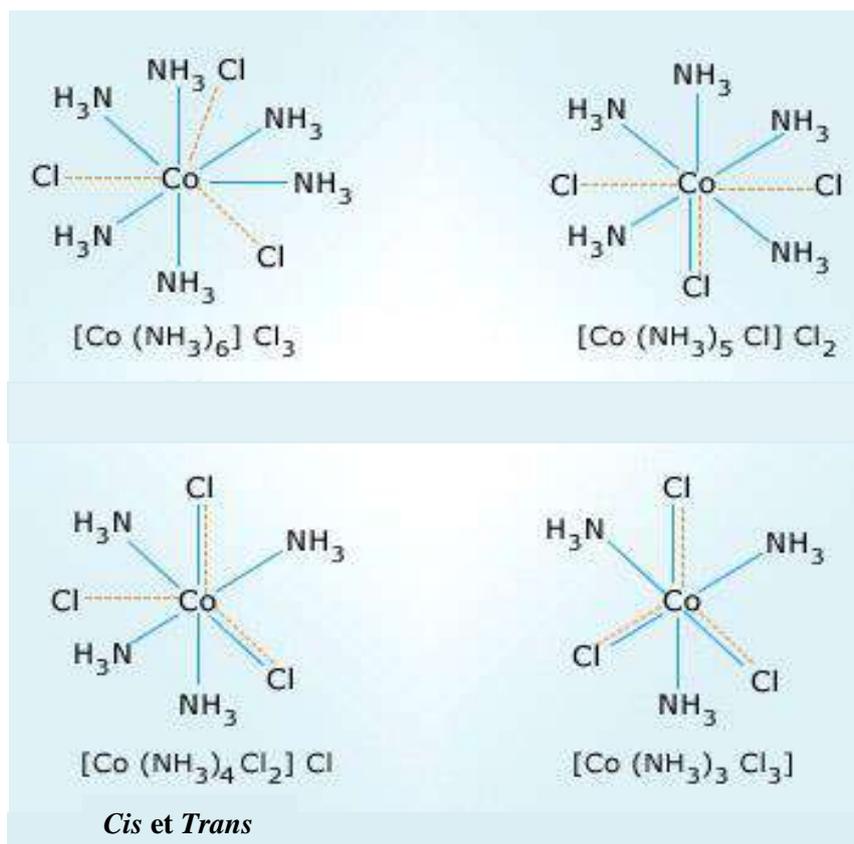


Figure 33 : Structures des cinq isomères du chlorure d'hexaaminocobalt(III).

*Valence primaire ; Valence secondaire*

La théorie de coordination de Werner, avec son concept de valences primaire et secondaire, constitue un outil adéquat pour expliquer l'existence, les propriétés et la stéréochimie des complexes tel le chlorure d'hexaaminocobalt(III). Cependant cette théorie, ayant vu le jour une trentaine d'années avant le concept électronique moderne des atomes, s'avère incapable d'expliquer dans des termes modernes la nature de la valence secondaire et de la liaison de coordination telles qu'elles sont conçues de nos jours.

Trois théories modernes sont aujourd'hui établies, et qui essaient, chacune, d'expliquer la formation des complexes métalliques ainsi que la nature et les caractéristiques de leurs liaisons. Il s'agit de *la théorie des liaisons de valence*, *la théorie du champ cristallin* et *la théorie des orbitales moléculaires* (chapitres IV et V).

### III.4. NOMENCLATURE

Nous évoquerons dans ce qui suit les règles de base constituant la nomenclature internationale régissant l'appellation des complexes métalliques (nomenclature *UICPA*,

utilisant le système de *Stock*, qui désigne les états d'oxydation des cations métalliques par des chiffres romains entre parenthèses).

Les complexes métalliques peuvent être de deux types : *des complexes ioniques* (des sels) et *des complexes non ioniques* (des complexes organiques). Les complexes ioniques sont désignés par utilisation d'un nom composé de deux mots, alors qu'un nom à un simple mot est utilisé pour les complexes non ioniques.

### III.4.1. Formule d'un complexe

La formule générale d'un complexe s'écrit entre crochets, la charge éventuelle se plaçant à l'extérieur :



$n$  : nombre de ligands (L) entourant l'ion métallique (indice de coordination de l'ion métallique).

$q$  : charge du complexe (la somme des charges apportées par  $M$  et  $L$ ).

Si la charge  $q$  n'est pas nulle, le complexe est un ion (anion ou cation), et il est associé à un contre-ion.

### III.4.2. Appellation des complexes ioniques (sels)

Dans un complexe ionique (un sel), l'anion est toujours cité avant le cation (ordre inversé en anglais) :

NaCl ou (Na<sup>+</sup> ; Cl<sup>-</sup>) : Chlorure de sodium (*Sodium chloride* en anglais)

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> (ou [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> ; 3Cl<sup>-</sup> pour faire ressortir les charges) : Chlorure d'hexaammincobalt(III)

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] : Hexacyanoferrate(III) de potassium

### III.4.3. Complexes non ioniques (complexes organiques)

Les complexes non ioniques ou complexes organiques sont désignés par utilisation d'un nom à un seul mot :

[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] : Diamminedichloroplatine(II)

[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] : Triamminetrinitrocobalt(III)

[Cu(CH<sub>3</sub>-CO-CH-CO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] : Bis(acétylacétonato)cuivre(II)

### III.4.4. Nom des ligands

Les ligands entourant le métal peuvent être neutres, anioniques ou cationiques :

\* Les ligands neutres sont généralement nommés comme les molécules :

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  : éthylènediamine (*en*) ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  : triphénylphosphine

Les molécules suivantes constituent des exceptions à cette règle :

$\text{H}_2\text{O}$  : aqua ;  $\text{NH}_3$  : ammine (on écrit un seul *m* pour les autres amines) ;

$\text{CO}$  : carbonyl ;  $\text{NO}$  : nitrosyl ;  $\text{CS}$  : thiocarbonyl ;  $\text{NS}$  : thionitrosyl

\* Les ligands anioniques finissent par *o* :

$\text{Cl}^-$  : chloro ;  $\text{OH}^-$  : hydroxo ;  $\text{NH}_2^-$  : amido ;  $\text{NO}_3^-$  : nitrato ;

$\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$  : acétato

\* Les ligands cationiques (très rares) finissent par *ium* :  $\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$  : hydrazinium

#### Remarques :

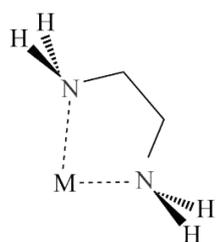
Il existe deux types de ligands :

\* Ligands monodentés (monodentates : *denticité* = 1) : ligands possédant un seul site de fixation à l'ion métallique (liés à l'ion central par une seule liaison). A travers ce site, ils cèdent au métal central un doublet non liant, formant une liaison de coordination :

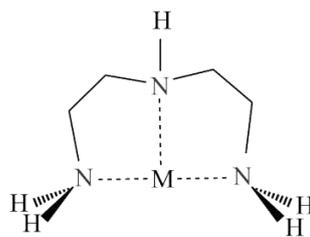
Exemples :  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{NH}_3$  ;  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ;  $\text{F}^-$  ;  $\text{CN}^-$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{NO}_2^-$  ;  $\text{HO}^-$  (ligands monodentates).

\* Ligands polydentés (polydentates ou chélatants : *denticité* > 1) : ligands possédant plusieurs sites de fixation à l'ion métallique central (plusieurs liaisons). En coordonnant le métal, ils forment avec celui-ci un cycle stable à cinq ou six chaînons appelé *chélate*. Le nombre de liaisons contractées par l'ion central est appelé *Indice de Coordination (IC)* (*nombre de coordination* ou *coordinance*) :

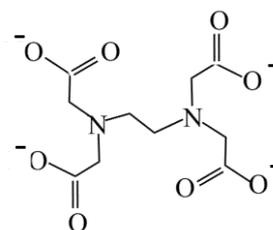
Exemples :



Ethylènediamine (*en*)  
(ligand bidenté)



Diéthylènetriamine  
(ligand tridenté)



Ethylènediaminetétraacétate  
(EDTA) (ligand hexadenté)

### III.4.5. Ordre des ligands

\* Lors de l'établissement de la formule d'un complexe, les ligands sont écrits dans l'ordre suivant : négatif, neutre et positif, et par ordre de complexité croissante dans chaque catégorie.

\* Les ligands polyatomiques sont écrits entre parenthèse ( $H_2O$ ). La même règle s'applique aux abréviations de certains ligands, telle que la pyridine par exemple (*py*).

\* En nommant le complexe, les ligands sont annoncés dans l'ordre alphabétique, sans tenir compte des charges et des préfixes multiplicatifs :

$[PtCl(NO_2)(NH_3)_4]SO_4$  : Sulfate de tétraamminechloronitroplatine(IV)

$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$  : Diamminetétrathiocyanatochromate(III) d'ammonium

### III.4.6. Préfixes numériques dans les ligands

\* Lorsqu'il y a plusieurs ligands identiques, on place les indices : *di* ; *tri* ; *tétra*,... devant le nom du ligand : dibromo ; dinitro ; dicyano ;...

\* Les préfixes *bis* ; *tris* ; *tétrakis* ;... sont utilisés devant les noms des ligands complexes : bis(oxalato) ; tris(éthylénediamine) ; tétrakis(triéthylphosphine),...

\* Si le complexe est anionique, le métal portera la terminaison ate :

$K_2[Ni(CN)_4]$  : Tétracyanonickelate(II) de potassium

$K[PtCl_3(C_2H_5)]$  : Trichloro(éthylène)platinate(II) de potassium

$Ca_2[Fe(CN)_6]$  : Hexacyanoferrate(II) de calcium

\* Pour les complexes neutres ou cationiques, il n'existe pas de terminaison spécifique (le nom du métal est inchangé) :

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  : Diaminedichloroplatine(II)

$[Co(H_2O)_4Cl_2]Cl$  : Chlorure de tétraaquadichlorocobalt(III)

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$  : Sulfate d'hexaaquafer(II)

### III.4.7. Etats d'oxydation

\* L'état d'oxydation de l'atome central est désigné par un chiffre romain entre parenthèses à la fin du nom du complexe, sans laisser d'espace.

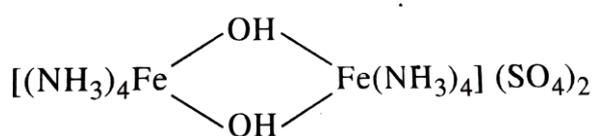
\* Pour des états d'oxydation négatifs, un signe (-) est utilisé avant le chiffre romain et 0 est utilisé pour un état d'oxydation nul :

Na[Co(CO)<sub>4</sub>] : Tétracarbonylcobaltate(-I) de sodium

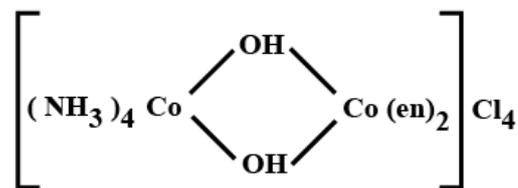
K<sub>4</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] : Tétracyanonickélate(0) de potassium

### III.4.8. Ligands pontés

Les ligands pontés ou ligands coordonnant deux centres de coordination (deux ions métalliques) sont précédés par la lettre grecque  $\mu$  (répétée devant le nom de chaque ligand) :



*Sulfate d'octaamine- $\mu$ -dihydroxodifé(III)*



*Chlorure de tétraaminécobalt(III)- $\mu$ -dihydroxobis(éthylènediamine) cobalt(III)*

### III.4.9. Point d'attache

Le point d'attache d'un ligand est désigné en plaçant le symbole de l'élément attaché (écrit en italique) avant le nom du groupe (après dans le système anglais), en séparant par des tirets :

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Cr(NCS)<sub>6</sub>] : Hexa-*N*-thiocyanatochromate(III) d'ammonium

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(SCN)<sub>6</sub>] : Hexa-*S*-thiocyanatoplatinate(IV) d'ammonium

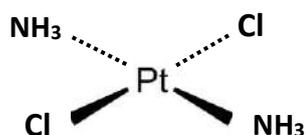
### III.4.10. Isomérisie géométrique

L'isomérisie géométrique a lieu dans les complexes octaédriques et plans carrés mais pas dans les complexes tétraédriques (où les quatre ligands sont en position *cis* les uns par rapport aux autres). Nous évoquons dans ce qui suit le mode d'appellation des isomères géométriques dans le cadre de l'UICPA.

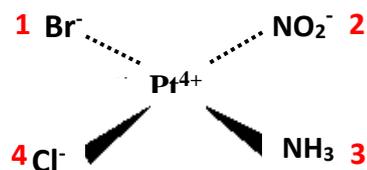
Les isomères géométriques sont généralement désignés par utilisation des termes *cis* (indiquant des positions adjacentes, à 90° l'une de l'autre) et *trans* (positions opposées à 180°). Il est toutefois nécessaire d'utiliser le système numérique pour désigner les positions de chaque ligand.

## CHAP. III : INTRODUCTION AUX COMPLEXES METALLIQUES

\* Pour les complexes plan-carré, les groupes 1-3 et 2-4 sont en positions *trans* :

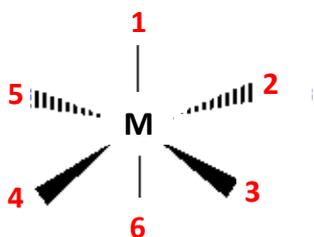


*Trans*-dichlorodiammineplatine(II)

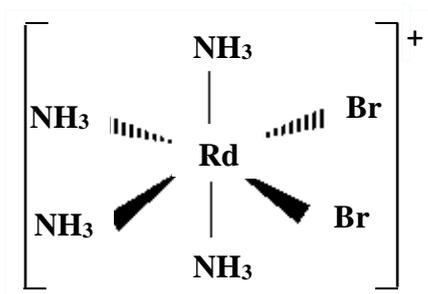


L'ion bromo-1-nitro-2-chloroammineplatine(II)

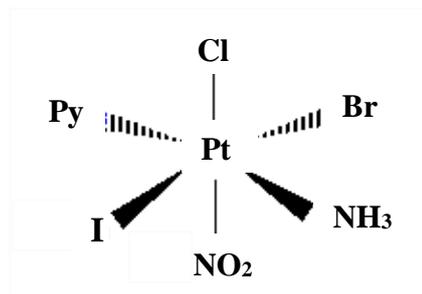
\* Pour les complexes octaédriques, les six positions de l'édifice sont numérotées comme suit :



Les positions *trans* sont en 1-6 ; 2-4 et 3-5. Les autres positions sont en *cis*



L'ion *cis*-dibromotétraamminerhodium(III)



Chloro-1-bromo-2-iodo-4-nitro-6-amminepyridineplatine(IV)

### III.5. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE

1. JURAJ ČERNÁK avec la participation de CHARLES KAPPENSTEIN ; Chimie Minérale, Chimie de coordination (Cours), Poitiers, 2000.
2. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations, Prepared for publication by Neil G. Connelly, Ture Damhus, Richard M. Hartshorn, Alan T. Hutton, Royal Society of Chemistry; 1st Edition, 2005.
3. R. K. SHARMA ; Text Book of Coordination Chemistry, Discovery Publishing House, New Delhi, 2007.

4. RAMANEE D. WIJESEKERA ; Coordination Compounds: Bonding, Structure and Nomenclature, Alpha Science International, Oxford, U.K., 2008.
5. MARK J. WINTER ; La chimie du bloc-d, Collection Enseignement sup - Chimie, EDP Sciences, 2017.
6. YOUNESS BENJALLAL ; Chimie descriptive et chimie de coordination des complexes. Cours, exercices et corrigés, Edition universitaires européennes, 2019.
7. M. ANDONI and R. POP ; Chimie inorganique. Notes de cours. Editura Victor Babeş, Timișoara, 2022.
8. Coordination Chemistry: Molecular Science of Organic–Inorganic Complexes, Edited by Tomoaki Tanase; Yoichi Ishii, Royal Society of Chemistry; 1st edition, 2024.

**CHAPITRE IV :  
THEORIE DES LIAISONS DE VALENCE**

**PLAN DU CHAPITRE**

**IV.1. NOTIONS FONDAMENTALES**

IV.1.1. Liaison par paire d'électrons ; liaison covalente

IV.1.2. Concept de numéro atomique effectif

IV.1.3. Structure électronique des éléments chimiques

**IV.2. THEORIE DES LIAISONS DE VALENCE**

**IV.3. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

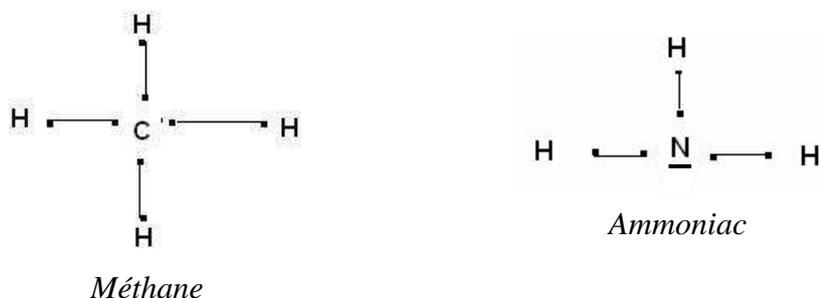
Le contenu du présent chapitre a pour but d'expliquer la nature des liaisons dans les complexes métalliques (liaisons ligands-métal), dans le cadre de *la théorie des liaisons de valence*. De par la simplicité de ses concepts, celle-ci constitue une des théories les plus utilisées, permettant de fournir aux chimistes une image réaliste de la liaison de coordination dans les complexes métalliques, et d'expliquer certaines de leurs propriétés (propriétés magnétiques et géométrie des complexes notamment).

### IV.1. NOTIONS FONDAMENTALES

Avant d'entamer l'étude systématique de cette théorie, il ne serait pas inutile de revoir quelques notions fondamentales concernant la liaison de valence, la liaison de coordination, la structure électronique des atomes..., notions indispensables pour bien assimiler le contenu des différentes théories régissant les complexes.

#### IV.1.1. Liaison par paire d'électrons ; liaison covalente

En 1916, le Professeur *G. N. Lewis*<sup>1</sup> a postulé que la liaison entre deux atomes A et B dans un composé organique en général est assurée par la mise en commun de deux électrons. Souvent, dans cette paire, chaque électron provient d'un atome. Ce type de liaison par paire électronique est appelé *liaison covalente* :



Ce type de représentation s'appelle *diagramme de Lewis*

Les molécules  $\text{CH}_4$  et  $\text{NH}_3$  étant analogues sur le plan de leurs liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène, il est à noter que l'azote dans l'ammoniac est porteur d'un doublet électronique libre. Ce dernier est capable de contracter une quatrième liaison covalente dans  $\text{NH}_3$  avec un quatrième atome d'hydrogène, ou plutôt avec un proton ayant une case quantique vide (figure 34) :

<sup>1</sup> *Gilbert Newton Lewis, 1875-1946 ; chimiste et physicien américain, prix Nobel de chimie en 1934.*

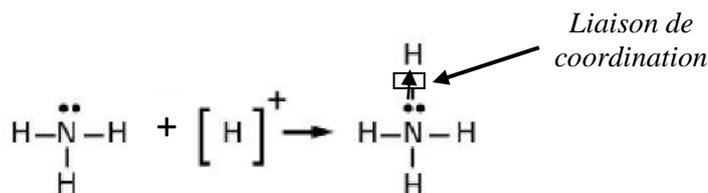


Figure 34 : Représentation de la liaison de coordination dans l'ion ammonium

Il s'agit là aussi d'une liaison covalente, assurée par une paire d'électron, mais une liaison covalente particulière, étant donné que les deux électrons du doublet proviennent du même atome, l'azote en l'occurrence. Il s'agit d'une *liaison covalente de coordination* ou tout simplement *liaison de coordination*.

Tout comme avec les protons, ce type de liaisons de coordination peut aussi être contracté par des ions métalliques à cases quantiques vides (figure 35) :

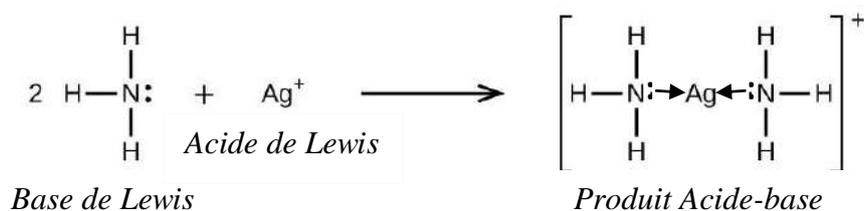
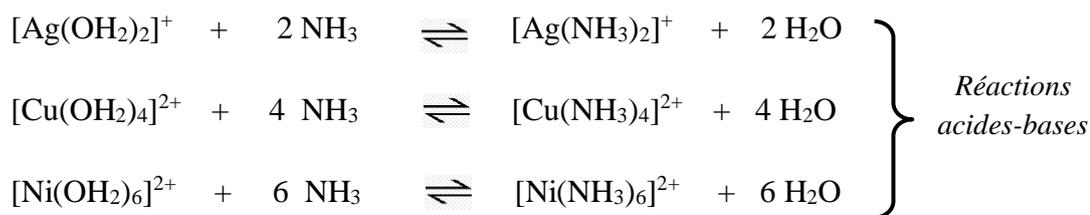


Figure 35 : Liaison de coordination contractée par un ion métallique à case quantique vide

Ce type de réaction a généralement lieu en solutions aqueuses, où les ions métalliques, initialement sous forme de complexes aqueux, se font remplacer les molécules H<sub>2</sub>O par NH<sub>3</sub> :



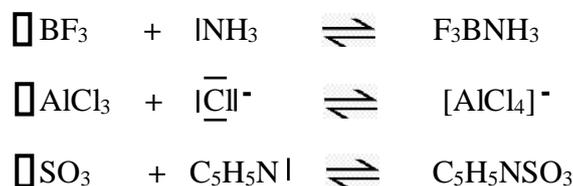
La théorie de Lewis définit les acides comme étant des entités possédant un déficit en électrons donc capables d'accepter des électrons, et les bases comme étant excédentaires en électrons donc capables de partager des électrons. Une réaction acide-base selon Lewis conduit donc à la formation d'une *liaison de coordination* et d'un *composé de coordination* (figure 36).



Figure 36 : Réaction acide-base selon Lewis

Le concept acide-base selon *Lewis* classe donc les métaux comme étant des acides.

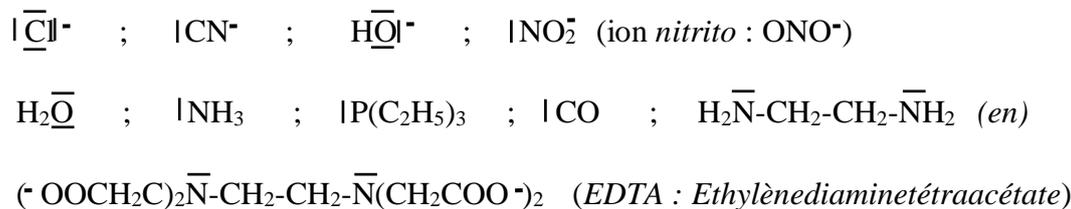
Dans le même ordre d'idées, des composés tels que  $\square \text{BF}_3$  ;  $\square \text{AlCl}_3$  et  $\square \text{SO}_3$ , pouvant accepter des électrons, sont aussi considérés comme des acides de Lewis :



**Remarques :**

Les acides de Lewis peuvent donc être des entités neutres (atomes ou molécules) ou des ions.

Les bases de Lewis peuvent aussi être des molécules ou des ions :



**IV.1.2. Concept de numéro atomique effectif**

Il est connu en chimie que les gaz rares sont des éléments non réactifs, du fait de la stabilité due à la saturation de leurs orbitales ( $ns^2 np^6$  : octet respecté). Le Professeur Anglais *N. V. Sidgwick* fit l'analogie entre la stabilité des complexes métalliques et celle des gaz rares. Il postulat que dans un complexe, le métal central a tendance à s'entourer d'un nombre de ligands capable de lui apporter un nombre d'électrons suffisant pour assurer sa stabilité, tel un gaz rare. Ce nombre d'électron entourant le métal dans un complexe métallique est appelé *nombre atomique effectif (NAE)*.

*Exemple :* NAE du cobalt(III) dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ;  $3\text{Cl}^-$  est égal à 36 :

$$\text{Co} : Z = 27 ; \quad \text{Co(III)} : Z - 3 = 24 ; \quad 6 (\text{I} \text{NH}_3) : 6 \times 2 = 12$$

$$\text{NAE de Co(III)} : 24 + 12 = 36$$

**IV.1.3. Structures électroniques des éléments chimiques**

**IV.1.3.1. Configurations électroniques des atomes**

Rappelons dans ce qui suit quelques notions de base concernant la structure électronique des atomes, notions nécessaires pour la compréhension de la théorie des liaisons de valence.

## CHAP. IV : THEORIE DES LIAISONS DE VALENCE

Rappelons que dans un atome, chaque électron se trouve dans un état quantique défini par quatre nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$ .

\*  $n =$  nombre quantique principal  $\rightarrow$  couche

( $n = 1$  : couche K ;  $n = 2$  : couche L ;  $n = 3$  : couche M...) ( $n = 1 \rightarrow \infty$ )

\*  $l =$  nombre quantique secondaire  $\rightarrow$  sous-couche ou orbitale ( $0 \leq l \leq n-1$ )

( $l = 0$  : orbitale  $s$  ;  $l = 1$  : orbitale  $p$  ;  $l = 2$  : orbitale  $d$  ;  $l = 3$  : orbitale  $f$ ...)

\*  $m =$  nombre quantique magnétique  $\rightarrow$  case quantique ( $-1 \leq m \leq +1$ )

( $2l + 1$  valeurs de  $m$  pour une valeur donnée de  $l \rightarrow (2l + 1)$  cases quantiques dans une orbitale donnée)

\*  $s =$  nombre quantique de spin  $\rightarrow$  nombre d'orientations possibles de l'électron dans une case quantique ( $s = \pm \frac{1}{2} \rightarrow 2$  orientations possibles).

Exemple :

$n = 2 \rightarrow 2^{\text{ème}}$  couche  $\rightarrow$   $l = 0$  (orbitale  $s$ ) ;  $l = 1$  (orbitales  $p$ )

$\swarrow$   
 $m = 0$

$\swarrow$   
 $m = -1 ; 0 ; +1$

orbitales schématisées :  $2s$    $2p$

- Les électrons dans un atome ont tendance à occuper successivement les différents niveaux d'énergie (couches principales).

- Les couches sont divisées en sous-couches ou orbitales ( $s, p, d, f$ ...).

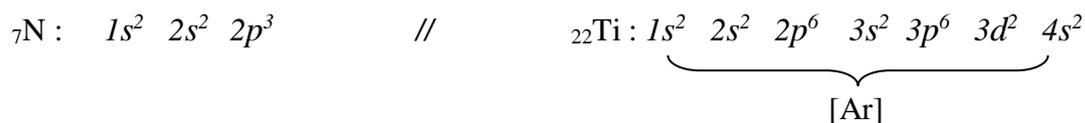
- L'orbitale  $s$  peut contenir 2 électrons, l'orbitale  $p$  : 6 électrons, l'orbitale  $d$  : 10 électrons....

- Les différentes orbitales sont énergétiquement classées selon l'ordre suivant :

$$s < p < d < f$$

- La répartition des électrons dans ces différentes orbitales est régie par un certain nombre de règles dont : la règle de Klechkowski, la règle de Pauli, la règle de Hund, la règle de stabilité,...

Exemples de structures électroniques de quelques atomes :



### IV.1.3.2. Configurations électroniques des ions

Qu'en est-il de la structure électronique des ions ?

En général, la formation d'un ion positif résulte de la perte d'un ou de plusieurs électrons des orbitales les plus hautes occupées. Les métaux de transition, par exemple, ont tendance à perdre des électrons de leurs orbitales externes  $4s$ . La structure de  $\text{Ti}^{3+}$  sera par exemple :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$  (voir configuration de  ${}_{22}\text{Ti}$  plus haut)

### IV.1.3.3. Notion d'orbitale

Rappelons enfin qu'une orbitale atomique représente la région spatiale autour du noyau où la probabilité de présence des électrons est la plus élevée.

Nous limiterons notre étude aux orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$ , étant donné que c'est elles qui interviennent lors de l'établissement des liaisons dans les complexes métalliques des métaux de transition.

L'orbitale  $s$  possède une symétrie sphérique. Les orbitales  $p$ , au nombre de trois, sont constituées chacune de deux lobes et sont orientées selon les axes  $ox$  ( $p_x$ ),  $oy$  ( $p_y$ ) et  $oz$  ( $p_z$ ). Les orbitales  $d$  (au nombre de cinq), possèdent quant à elles différentes symétries :  $dx^2-y^2$  ;  $d_{z^2}$  ;  $d_{xy}$  ;  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  (figure 37).

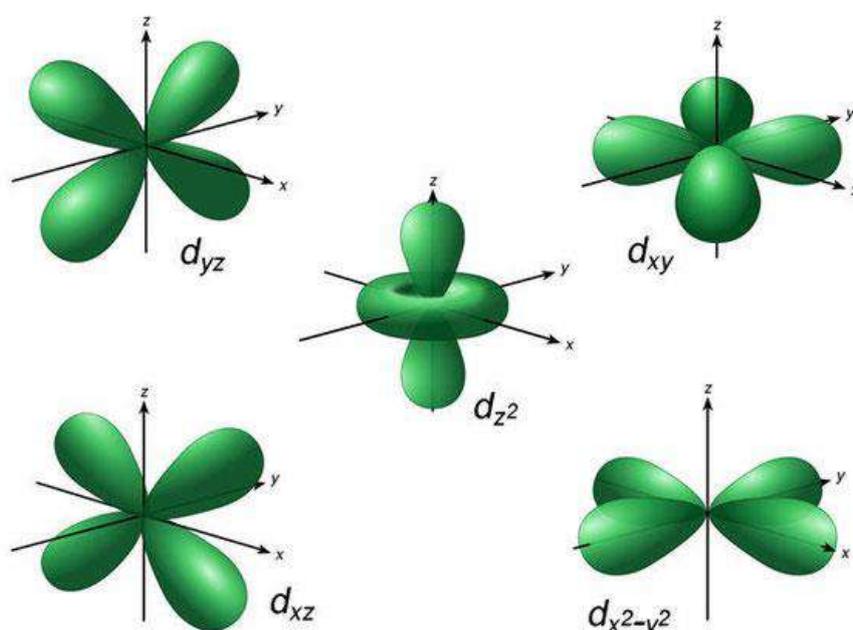


Figure 37 : Représentation des cinq orbitales  $d$

**IV.2. THEORIE DES LIAISONS DE VALENCE**

La *théorie des liaisons de valence* a été développée en 1940 par *Linus Pauling*<sup>2</sup>. Celle-ci a permis d'expliquer la nature des liaisons dans les complexes métalliques et quelques unes de leurs propriétés, tels que le moment magnétique et la géométrie des complexes.

Cette théorie considère les liaisons ligands-métal (L-M) dans un complexe métallique comme ayant une nature purement covalente. Il s'agit de liaisons covalentes de coordination, s'établissant entre des ligands porteurs de doublets libres (bases de Lewis) et un ion métallique possédant des cases quantiques vides (acide de Lewis) (à l'instar de la liaison covalente de coordination s'établissant entre NH<sub>3</sub> et H<sup>+</sup> pour la formation de l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Nous illustrerons cette théorie à l'aide de quelques exemples qui permettront de la comprendre et de la comparer à d'autres théories régissant les complexes métalliques (notamment la théorie du champ cristallin).

*Pauling* considéra qu'à l'instar de ce qui a lieu dans les composés organiques, les orbitales atomiques du cation métallique de transition (orbitales *s*, *p* et *d*), avant de se recouvrir avec celles des ligands (selon la méthode LCAO) pour établir les liaisons de coordination ligands-métal dans le complexe, subissent d'abord une opération d'hybridation. Selon la géométrie du complexe et l'indice de coordination de son métal, plusieurs types d'hybridation sont connus (tableau 3).

*Tableau 3 : Hybridation des orbitales d dans les complexes métalliques*

Indice de coordination	Hybridation	Géométrie	Exemple
2	<i>sp</i>	linéaire	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
4	<i>dsp<sup>2</sup></i>	plan carré	[PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
4	<i>sp<sup>3</sup></i>	tétraédrique	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
5	<i>dsp<sup>3</sup></i>	bipyramide triangulaire	PCl <sub>5</sub>
6	<i>d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup></i> ou <i>sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup></i>	octaédrique	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>
7	<i>sp<sup>3</sup>d<sup>3</sup></i>	bipyramide pentagonale	IF <sub>7</sub>
8	<i>d<sup>4</sup>sp<sup>3</sup></i>	dodécaèdre	[Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>
9	<i>d<sup>5</sup>sp<sup>3</sup></i>	prisme trigonal	[ReH <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>

<sup>2</sup> *Linus Carl Pauling (1901-1994) ; chimiste et physicien américain ; prix Nobel de chimie en 1954 pour ses travaux sur la nature de la liaison chimique.*

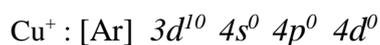
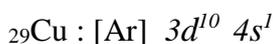
Exemples de complexes dotés d'hybridations et de géométries différentes :

**Exemple 1 :**

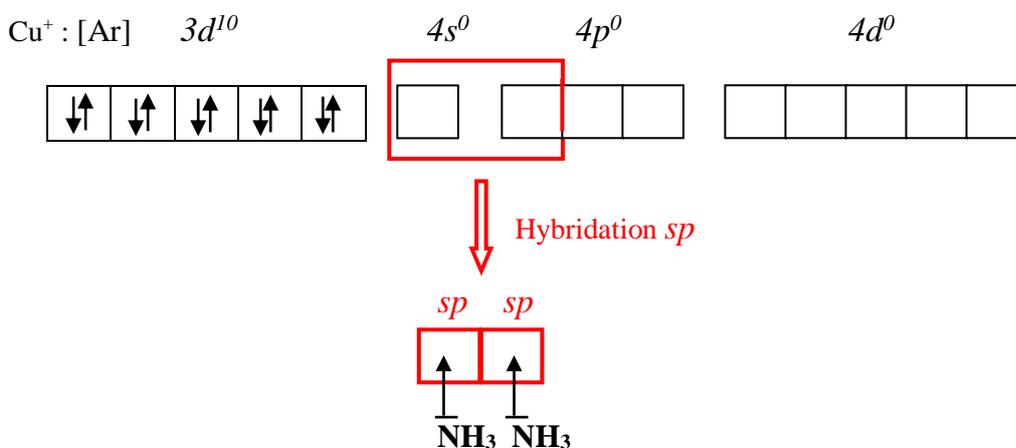


- \* Résultats d'analyses
- Complexe de géométrie linéaire
  - Deux liaisons Cu-NH<sub>3</sub> identiques
  - Complexe diamagnétique
- ( $\mu = 0 = \sqrt{n(n+2)} \rightarrow n = 0$  : nombre d'électrons célibataires)

\* Exploitation des résultats d'analyses (élucidation du mode de formation du complexe, de sa géométrie et de la nature de ses liaisons) :



Complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  de géométrie linéaire  $\rightarrow$  hybridation  $sp$  (tableau 3).

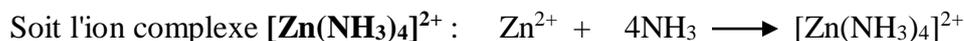


Formation de deux orbitales hybrides  $sp$  vides, capables de recevoir les doublets de deux molécules  $\bar{\text{N}}\text{H}_3$  et former deux liaisons  $\text{Cu}-\bar{\text{N}}\text{H}_3$  identiques, adoptant une géométrie linéaire :



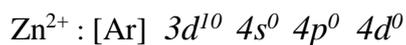
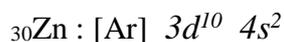
Le complexe demeure diamagnétique car l'ensemble de ses électrons sont appariés.

**Exemple 2 :**

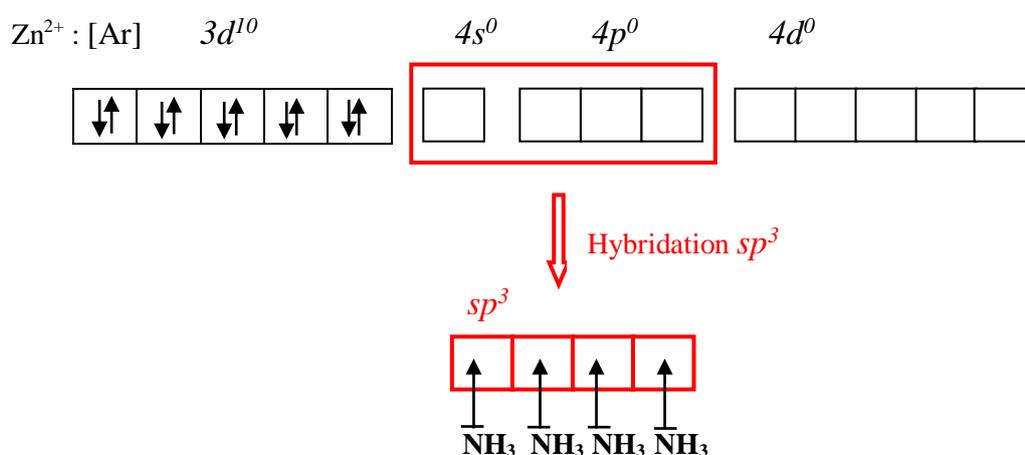


- \* Résultats d'analyses
- Complexe de géométrie tétraédrique
  - Quatre liaisons Zn-NH<sub>3</sub> identiques
  - Complexe diamagnétique

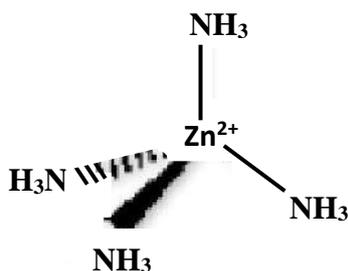
\* Exploitation des résultats d'analyses :



Complexe de géométrie tétraédrique → hybridation  $sp^3$  (tableau 3)



Formation de quatre orbitales hybrides  $sp^3$  vides, capables de recevoir les doublets de quatre molécules  $\bar{\text{N}}\text{H}_3$  et former quatre liaisons Zn- $\bar{\text{N}}\text{H}_3$  identiques, adoptant une géométrie tétraédrique :



Il s'agit d'un complexe diamagnétique car l'ensemble de ses électrons sont appariés.

**Exemple 3 :**

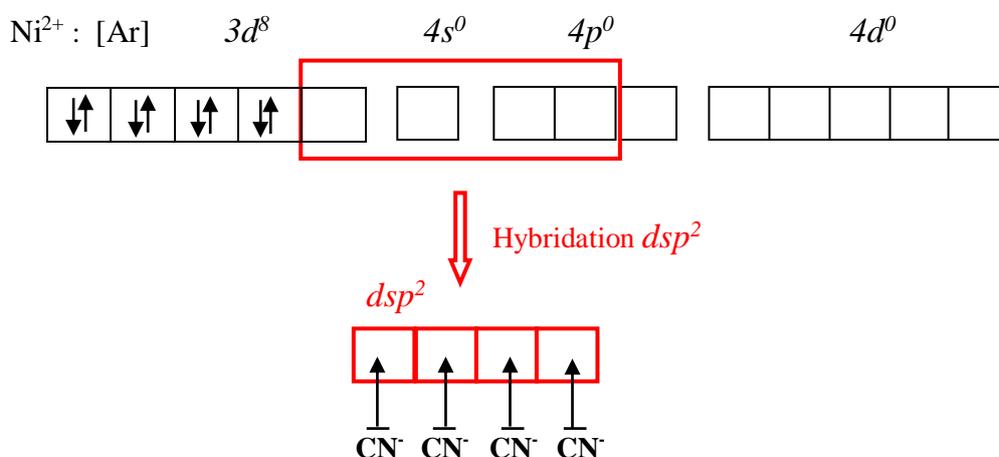


- \* Résultats d'analyses
- Complexe de géométrie plan carré
  - Quatre liaisons Ni-CN identiques
  - Complexe diamagnétique

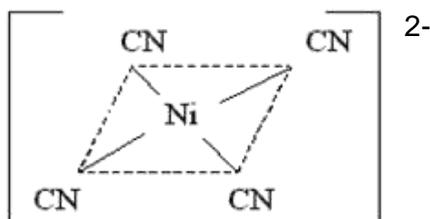
\* Exploitation des résultats d'analyses :



Complexe de géométrie plan carré → hybridation  $dsp^2$  (tableau 3)



Formation de quatre orbitales hybrides  $dsp^2$  vides, capables de recevoir les doublets de quatre ions  $\text{CN}^-$  et former quatre liaisons Ni-CN identiques, adoptant une géométrie plan carrée :



Le complexe est diamagnétique, l'ensemble de ses électrons étant appariés.

**Exemple 4 :**



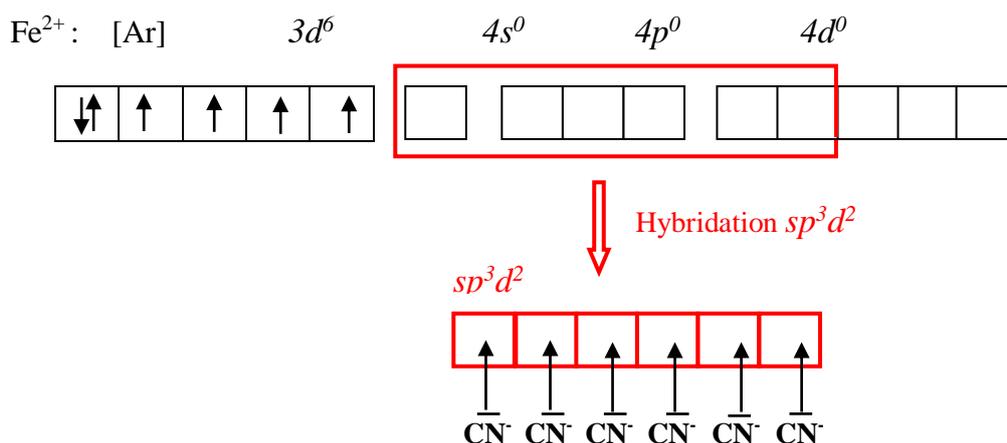
- \* Résultats d'analyses
- Complexe de géométrie octaédrique
  - Six liaisons Fe-CN identiques
  - Complexe paramagnétique, avec  $\mu = 4.90$

\* Exploitation des résultats d'analyses :

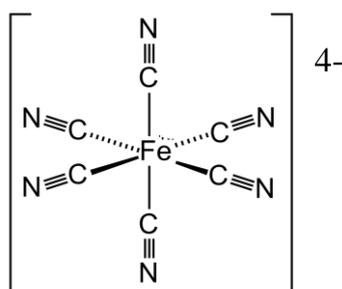


Géométrie octaédrique  $\rightarrow$  hybridation  $d^2sp^3$  ou  $sp^3d^2$ . Or, la seule manière d'expliquer le paramagnétisme de la molécule, c'est de considérer l'hybridation  $sp^3d^2$  qui laisserait libres les quatre électrons  $3d$  et justifierait la valeur de  $\mu$  et donc de  $n = 4$  :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = 4.90 \rightarrow n = 4 \text{ (nombre d'électrons célibataires)}$$



Formation de six orbitales atomiques hybrides  $sp^3d^2$  vides pouvant recevoir, chacune, un doublet libre de  $\overline{\text{CN}}$  et former six liaisons de coordination Fe-CN identiques, pointant vers les axes d'un octaèdre :



Le complexe est paramagnétique avec quatre électrons célibataires.

**Exemple 5 :**

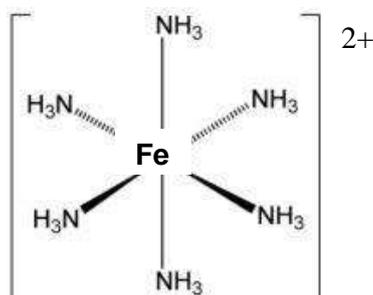
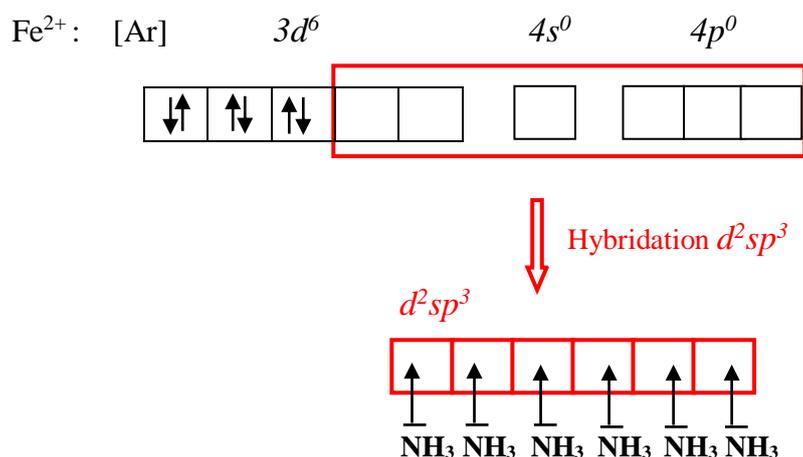


- \* Résultats d'analyses
- Complexe de géométrie octaédrique
  - Six liaisons Fe-NH<sub>3</sub> identiques
  - Complexe diamagnétique

\* Exploitation des résultats d'analyses :

Complexe diamagnétique donc absence d'électrons célibataires → passage de  $\text{Fe}^{2+}$  par un état où il y'a regroupement deux à deux des électrons externes ( $3d^6$ ).

Seule l'hybridation  $d^2sp^3$  justifierait le diamagnétisme de la molécule observé expérimentalement, car elle regrouperait les six électrons deux à deux :



Le complexe est diamagnétique, ses 6 électrons étant tous appariés.

**Remarque :**

La théorie des liaisons de valence rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie des complexes métalliques mais ne permet pas d'expliquer leurs couleurs.

**IV.3. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

1. F. A. COTTON and G. WILKINSON ; Advanced Inorganic Chemistry, 5th edition. New York: John Wiley and Sons, 1988.
2. BODIE E. DOUGLAS and DARL H. McDANIEL ; Concepts and Models of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1994
3. SIDNEY F. A. KETTLE ; Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination, Édition : De Boeck; 1er édition,1999.
4. DIGVIJAYSINH K. PARMAR, HARESH D. NAKUM and PRAVIN H. PARMAR ; Coordination Chemistry: Nomenclature, Isomerism and Bonding, Édition : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018.
5. YOUNESS BENJALLAL ; Chimie descriptive et chimie de coordination des complexes. Cours, exercices et corrigés, Edition universitaires européennes, 2019.
6. RAJARAM DHOK ; Coordination Chemistry: (Approach to Various Coordination Theories), 2021.

**CHAPITRE V :  
THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN**

**PLAN DU CHAPITRE**

**V.1. LA THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN ET LES DIFFERENTES  
GEOMETRIES DE COMPLEXES**

V.1.1. Influence de la symétrie de l'environnement sur l'éclatement du champ cristallin

**V.2. ECLATEMENT DES ORBITALES ET PROPRIETES MAGNETIQUES**

V.2.1. Complexes octaédriques

V.2.2. Complexes tétraédriques

V.2.3. Complexes tétraonaux et plans carrés

V.2.4. Importance de l'éclatement du champ cristallin

**V.3. THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN ET SPECTRES D'ABSORPTION  
ELECTRONIQUES DES COMPLEXES**

**V.4. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE**

La *théorie du champ cristallin* et la théorie des liaisons de valence sont très différentes dans leurs contenus. Si la théorie des liaisons de valence considère que les liaisons entre le métal et les ligands ont une nature covalente, la théorie du champ cristallin quant à elle, néglige totalement le caractère covalent de ces liaisons et les considère comme étant purement électrostatiques.

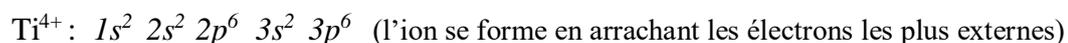
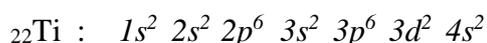
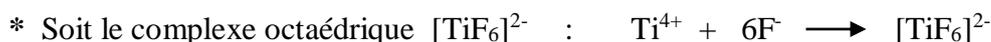
Les physiciens *Bethe*<sup>1</sup> et *Van Vleck*<sup>2</sup> ont été les premiers, en 1930, à expliquer la couleur des complexes métalliques et leurs propriétés magnétiques à l'aide de cette nouvelle théorie. Depuis 1951, l'importance de cette théorie ne cesse de croître chez les chimistes notamment, qui l'utilisent pour expliquer les spectres électroniques des complexes des métaux de transition.

Afin de bien assimiler le contenu de cette théorie, il est indispensable de bien avoir en tête la symétrie des différentes orbitales *d* et leurs orientations spatiales. Selon cette théorie, c'est l'interaction des orbitales *d* du métal de transition avec les orbitales des ligands environnants qui produit l'effet du champ cristallin. Afin de mieux cerner cette théorie, nous essaierons de l'illustrer à l'aide de quelques exemples.

### V.1. LA THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN ET LES DIFFERENTES GEOMETRIES DES COMPLEXES

#### V.1.1. Influence de la symétrie de l'environnement sur l'éclatement du champ cristallin

##### V.1.1.1. Entourage octaédrique



Considérons d'abord l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  libre (non complexé), aucun électron *d* n'est présent. Les cinq orbitales *d* de cet ion sont libres et possèdent initialement la même énergie : elles sont *dégénérées* et sont caractérisées par une *symétrie sphérique*.

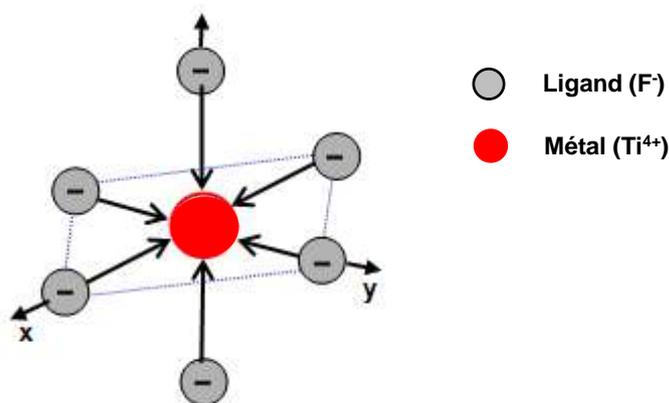
---

<sup>1</sup> Hans Albrecht Bethe est un physicien américain d'origine allemande, lauréat du prix Nobel de physique de 1967.

<sup>2</sup> John Hasbrouck van Vleck est un physicien américain, lauréat du prix Nobel de physique de 1977.

Dans le complexe  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  se trouve entouré de six ions  $\text{F}^-$ . Les cinq orbitales  $d$  de l'ion métallique qui étaient dotées de la même énergie dans l'ion libre (*orbitales dégénérées*) vont se trouver perturbées par l'approche des six ligands  $\text{F}^-$ , placés deux à deux sur les axes  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$ . Cette perturbation va conduire à un éclatement des niveaux d'énergie des orbitales  $d$  (*levée de dégénérescence*), qui seront caractérisées par une symétrie octaédrique ( $O_h$ ) (toute levée de dégénérescence est généralement accompagnée d'un abaissement de la symétrie; il s'agit ici d'une descente de la symétrie sphérique de l'ion libre vers la symétrie octaédrique de l'ion complexé).

Le complexe  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  possède une structure octaédrique où les six ions  $\text{F}^-$  sont disposés sur les axes  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$  d'un octaèdre (figure 38).



*Figure 38 : Géométrie octaédrique de  $[\text{TiF}_6]^{2-}$*

L'approche des six ligands dans cette orientation fait éclater les cinq orbitales  $d$  initialement dégénérées en deux groupes (figure 39) :

- Un premier groupe constitué par les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , appelées *orbitales  $e_g$* , dont l'énergie est supérieure à celle des orbitales  $d$  initiales,
- Un second groupe constitué par les trois orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , dont l'énergie sera plus faible que celles des orbitales  $d$  dans l'ion libre et qui seront appelées *orbitales  $t_{2g}$* .

Cet éclatement, appelé *champ de ligand* est dû au fait que les orbitales  $e_g$  dans le complexe octaédrique sont directement orientés vers les ligands  $\text{F}^-$  et seront donc plus repoussée par ces derniers (elles sont donc déstabilisées et leur énergie augmente). Les

orbitales  $t_{2g}$  quant à elles, orientées entre les axes  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$  et donc entre les ligands  $F^-$ , seront moins repoussés et auront une énergie plus faible (elles sont plutôt stabilisées par l'approche des ligands).

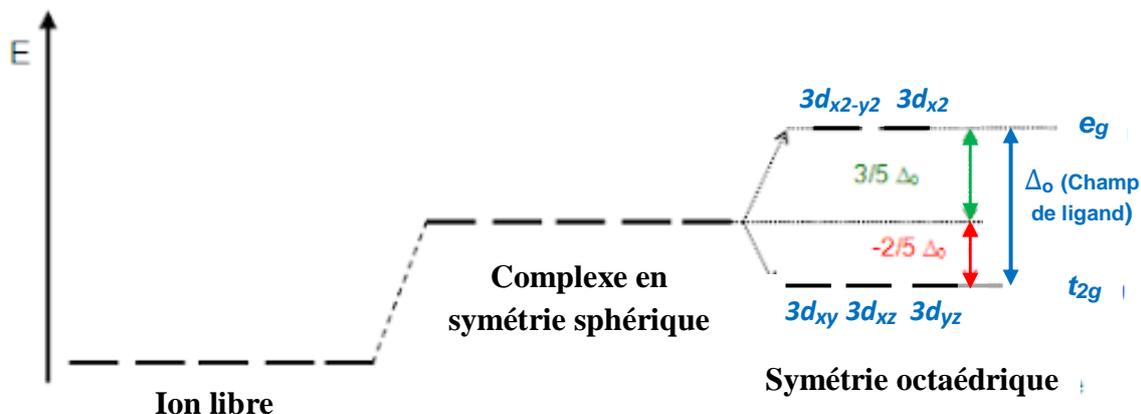


Figure 39 : Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales  $d$

Dans un arrangement octaédrique des ligands, les deux groupes d'orbitales  $d$  ( $e_g$  et  $t_{2g}$ ) seront séparés par une énergie symbolisée par  $\Delta_o$ , appelée *éclatement du champ cristallin*. L'énergie des orbitales  $t_{2g}$  est de  $0.4\Delta_o$  ( $2/5\Delta_o$ ) plus basse que les orbitales  $d$  dégénérées initiales, alors que les  $e_g$  seront de  $0.6\Delta_o$  ( $3/5\Delta_o$ ) supérieurs à l'énergie des orbitales dégénérées.

Dans un complexe octaédrique à un seul électron  $d$  tel  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , cet électron unique sera placé dans une des trois orbitales  $t_{2g}$  de plus basse énergie. La configuration électronique de l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  complexé sera désormais :  $t_{2g}^1 e_g^0$ .

Le complexe sera ainsi de  $0.4\Delta_o$  ( $2/5\Delta_o$ ) plus stable que le cas initial où les cinq orbitales  $d$  étaient dégénérées. Cette valeur de  $0.4\Delta_o$  sera appelée *énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)*.

- **Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) :**

Chaque ion métallique dans un complexe, selon le nombre de ses électrons  $d$  et leur distribution dans les orbitales (champ faible ou champ fort), aura une valeur propre de l'énergie de stabilisation du champ cristallin. Elle correspond au gain ou à la perte d'énergie de l'ion en symétrie octaédrique par rapport à la symétrie sphérique.

## CHAP. V : THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Le tableau 4 donne les énergies de stabilisation du champ cristallin pour les ions métalliques dans un complexe octaédrique. Ces valeurs énergétiques sont calculées en affectant une valeur de  $-0.4\Delta_o$  ( $-2/5\Delta_o$ ) pour chaque électron placé dans les orbitales  $t_{2g}$  et une valeur de  $+0.6\Delta_o$  ( $+3/5\Delta_o$ ) pour chaque électron placé dans les  $e_g$ .

D'une manière générale, ESCC d'un élément métallique de configuration  $(t_{2g})^x (e_g)^y$  dans un complexe octaédrique peut être déduite de l'expression suivante :

$$ESCC = x(-2/5\Delta_o) + y(+3/5\Delta_o)$$

L'énergie de stabilisation du champ cristallin pour un système  $d^5$  par exemple sera donc :  $ESCC = 3(-0.4\Delta_o) + 2(+0.6\Delta_o) = 0.0$  ou bien  $5(-0.4\Delta_o) + 0(+0.6\Delta_o) = -2.0$ , selon le mode de distribution des cinq électrons dans les groupes  $e_g$  et  $t_{2g}$ .

*Tableau 4 : Energies de stabilisation du champ cristallin pour les ions métalliques dans un complexe octaédrique*

<i>é d</i> dans les ions métalliques	$t_{2g}$	$e_g$	ESCC ( $-\Delta_o$ )	$t_{2g}$	$e_g$	ESCC ( $-\Delta_o$ )
1	↑ — —	— —	0.4			
2	↑ ↑ —	— —	0.8			
3	↑ ↑ ↑	— —	1.2			
4	↑ ↑ ↑	↑ —	0.6	↑↓ ↑ ↑	— —	1.6
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.0	↑↓ ↑↓ ↑	— —	2.0
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	0.4	↑↓ ↑↓ ↑↓	— —	2.4
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	0.8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ —	1.8
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	1.2			
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	0.6			
10	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0.0			

### V.1.1.2. Entourage tétragonal

Qu'en est-il maintenant de l'application de la théorie du champ cristallin aux complexes ayant d'autres géométries ?

Il est plus pratique de commencer par l'éclatement du champ de ligand dans des structures octaédriques et de considérer ensuite comment cet éclatement change avec les autres géométries.

En allant de l'octaèdre régulier vers une structure plan carrée, le changement provient de l'éloignement (par rapport au métal central) des deux ligands *trans* (axiaux) de l'octaèdre (repoussés à l'infini dans la structure plan carrée). Nous parlons généralement du plan *oxy* comme étant le plan carré, alors que les deux ligands *trans* seront éloignés selon l'axe *oz*.

Si, cependant, les deux ligands sur l'axe *oz* sont éloignés de telle manière à ce que leur distance par rapport au métal central est légèrement supérieure à celle séparant ce métal des quatre autres ligands sur le plan *oxy*, le résultat sera une *structure tétragonale*.

L'éloignement des deux ligands *trans* permettra aux quatre ligands du plan *oxy* de se rapprocher d'avantage de l'ion central. Par conséquent, les orbitales *d* dans le plan *oxy* seront plus repoussés par les ligands qu'elles ne l'étaient dans la structure octaédrique. Cela conduit à une augmentation de l'énergie des deux orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . En même temps, les orbitales *d* situées sur l'axe *oz* ou sur les plans *xz* et *yz* seront faiblement repoussés par les ligands. Le résultat sera une diminution notable de l'énergie de l'orbitale  $d_{z^2}$  et une diminution moyenne des deux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  par rapport à l'arrangement octaédrique.

On retrouve un éclatement similaire pour une *structure pyramidale plane*, dans laquelle il y a un ligand sur l'axe *oz* et quatre autres ligands plus le métal central dans le plan *oxy*.

### V.1.1.3. Entourage plan carré

Le retrait total des deux ligands axiaux, conduisant à une configuration plan carrée, s'accompagne par une plus grande élévation de l'énergie des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  et d'une diminution des énergies des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .

### V.1.1.4. Entourage tétraédrique

L'éclatement du champ cristallin des orbitales *d* pour une structure tétraédrique est plus difficile à visualiser. Essayons d'abord de situer un tétraèdre placé à l'intérieur d'un cube (figure 40). Les quatre coins du tétraèdre seront localisés aux quatre coins du cube. Si nous insérons les axes *ox*, *oy* et *oz* de manière à ce qu'ils passent par le centre du cube et sortent par les centres des six faces, nous commencerons à voir les positions des quatre ligands.

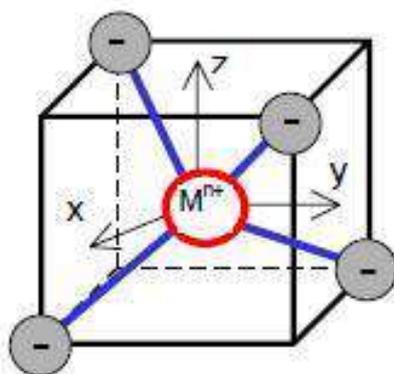


Figure 40 : Structure tétraédrique d'un complexe métallique

Les orbitales  $d$  placées sur les axes ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) sont plus éloignées des quatre ligands que ne le sont les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  situées entre les axes. Les orbitales  $e$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) seront ainsi les orbitales de plus basse énergie dans un complexe tétraédrique et les  $t_2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) auront une énergie plus haute (figure 41).

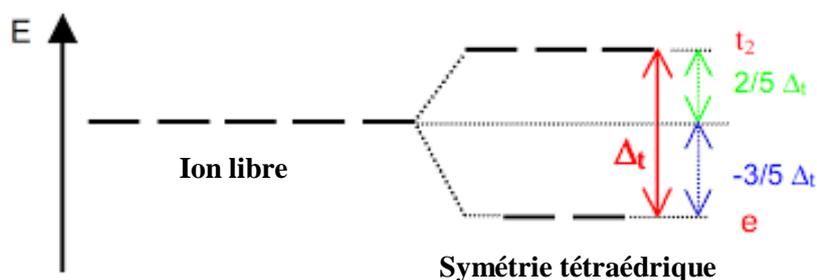


Figure 41 : Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales  $d$

- **Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) :**

Tout comme dans le cas de l'environnement octaédrique, l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) pour les ions dans un complexe tétraédrique peut être déduite de la manière suivante :

$$ESCC = x(-3/5\Delta_o) + y(+2/5\Delta_o)$$

Pour clore l'étude de l'influence de la symétrie de l'environnement sur l'éclatement du champ cristallin, nous avons résumé dans la figure 42 les éclatements du champ cristallin des orbitales  $d$  d'un ion central dans des complexes à différentes géométries.

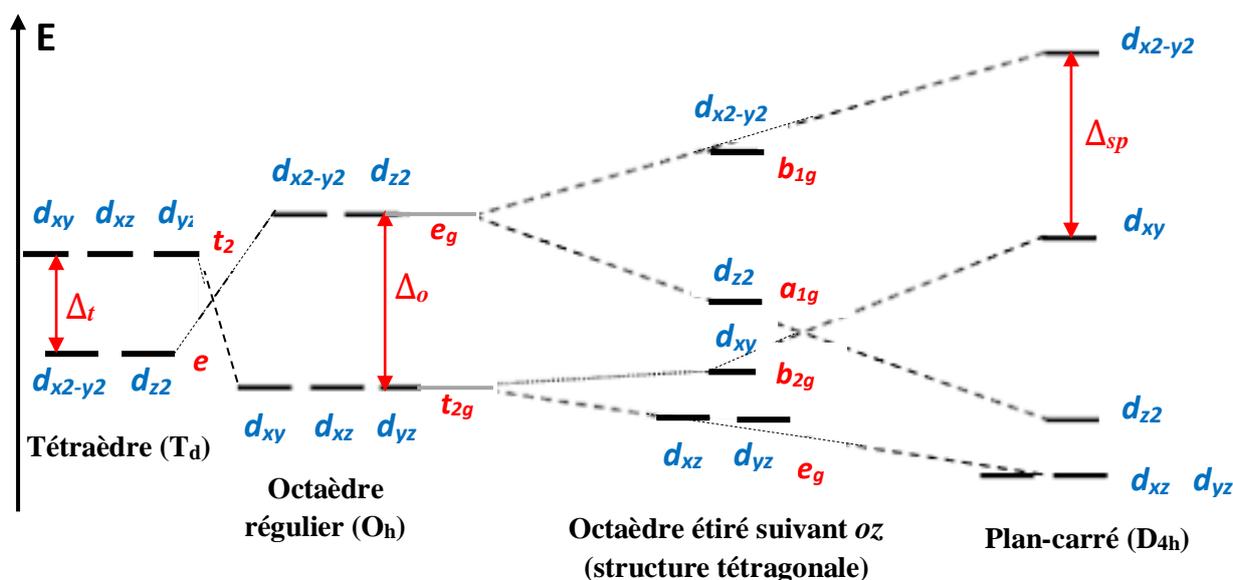


Figure 42 : Eclatement du champ cristallin des orbitales  $d$  d'un ion dans des complexes à différentes géométries

**N.B :**

- Il a été observé que la séparation énergétique entre les  $e$  et les  $t_2$  (éclatement  $\Delta_t$ ) est d'environ la moitié seulement de  $\Delta_o$ . L'effet du champ cristallin favoriserait donc la formation du complexe octaédrique par rapport au complexe tétraédrique.
- En théorie des groupes, les symboles  $a$ ,  $b$ ,  $e$  et  $t$  signifient respectivement :  
 $a$ ,  $b$  : orbitales non dégénérées  
 $e$  : orbitales doublement dégénérées  
 $t$  : orbitales triplement dégénérées
- Dans l'entourage tétraédrique, les deux groupes d'orbitales  $d$  sont symbolisés par  $t_2$  et  $e$  (au lieu de  $t_{2g}$  et  $e_g$ ). L'indice  $g$  n'existe plus car le complexe dans un tel entourage n'est plus centrosymétrique.

**V.2. ECLATEMENT DES ORBITALES ET PROPRIETES MAGNETIQUES**

Les propriétés magnétiques des complexes des métaux de transition peuvent être facilement assimilées dans le cadre de la théorie du champ cristallin. Les ions métalliques de transition (ions libres) possèdent, par définition, des orbitales  $d$  partiellement vides. La répartition des électrons dans ces orbitales  $d$  respecte la règle de Hund et conduit obligatoirement à la présence d'électrons célibataires.

Par exemple, un ion métallique ayant trois électrons  $d$ , appelé *système  $d^3$* , doit avoir trois électrons impairs ( $\uparrow \uparrow \uparrow - -$ ) ; un ion  $d^8$  doit avoir deux électrons impairs et trois paires électroniques ( $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ ),... Ces systèmes contenant des électrons impairs sont attirés par un aimant et sont dits *paramagnétiques*. L'importance de l'attraction d'un système par un aimant est donc une mesure du nombre d'électrons célibataires dans ce système.

**N.B.** :

- *Le paramagnétisme peut être mesuré à l'aide d'un appareil simple, appelé balance de Gouy (figure 43). L'échantillon est suspendu dans la balance et son poids est mesuré en présence et en absence de champ magnétique. Si l'échantillon est paramagnétique, son poids est supérieur quand le champ magnétique (qui l'attire) est présent. L'augmentation du poids est une mesure du nombre d'électrons célibataires de l'échantillon, ce nombre étant reflété par la valeur de son moment magnétique.*

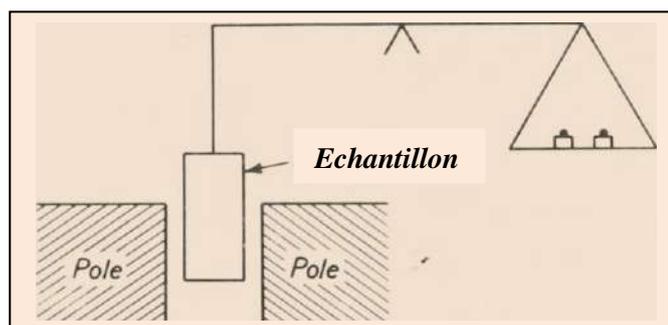


Figure 43 : Schéma de la balance de Gouy

- *On mesure en pratique la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  à l'aide de la balance de Gouy et on en tire le moment magnétique expérimental  $\mu_{exp}$  :*

$$\mu_{exp} = \sqrt{2,828 \chi_M \times T}$$

( $\chi_M > 0$  : complexe paramagnétique ;  $\chi_M < 0$  : complexe diamagnétique)

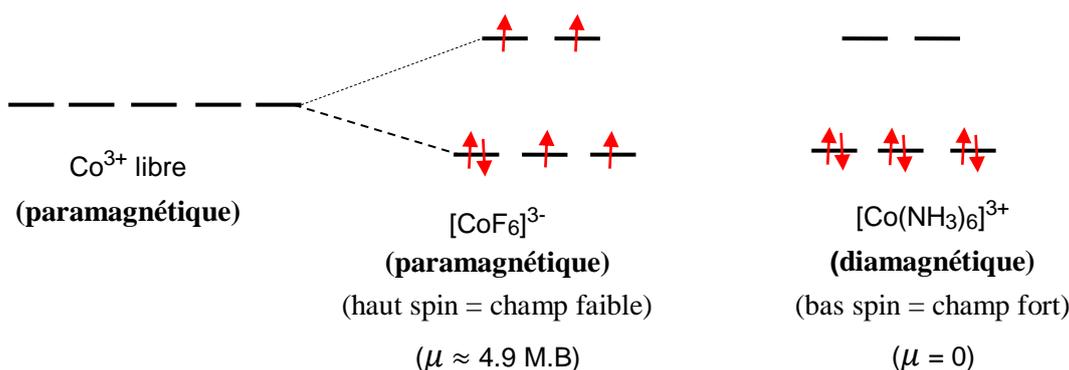
*On applique ensuite la règle donnant l'expression du moment magnétique effectif  $\mu_{eff}$  ( $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$ ), ce qui nous permet d'avoir le nombre d'électrons célibataires  $n$ , et donc, d'écrire la configuration électronique de l'ion métallique.*

Qu'en est-il des propriétés magnétiques des cations métalliques de transition, lorsqu'ils sont présents dans des complexes métalliques ?

Il a été observé, que dans certains complexes, des ions métalliques de transition se caractérisent par une distribution électronique similaire à celle de l'ion libre, préservant ainsi leur paramagnétisme. C'est le cas, par exemple, du cation Co(III) (système  $d^6$ ) dans le complexe octaédrique  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , qui demeure *paramagnétique* avec une configuration à quatre électrons célibataires.

Le même cobalt(III) dans un autre complexe,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  en l'occurrence, déroge à la règle de Hund et se caractérise par une distribution électronique dépourvue d'électrons célibataires. Un tel complexe n'étant pas attiré par un aimant est dit *diamagnétique*.

La distribution électronique de Co(III) dans ces deux ions complexes est représentée dans la figure 44.



*Figure 44 : Distribution électronique de  $\text{Co}^{3+}$  dans les ions complexes  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$*

**N.B. :**

- Un complexe dans lequel l'ion métallique de transition respecte la règle de Hund (loi de multiplicité maximale) et contient le maximum d'électrons célibataires est dit complexe à haut spin (champ faible).
- Un complexe dans lequel l'ion métallique de transition déroge à la règle de Hund et contient le minimum d'électrons célibataires est dit complexe à bas spin (champ fort).

Il est maintenant nécessaire de comprendre pourquoi dans de tels systèmes, les électrons des orbitales  $d$  se distribuent différemment.

Il est reconnu, d'une manière générale, que deux facteurs au minimum déterminent la distribution électronique des cations métalliques de transition dans les complexes :

- La grandeur de l'éclatement du champ de ligand ( $\Delta E$ ),
- L'énergie d'appariement des électrons ( $P$ ).

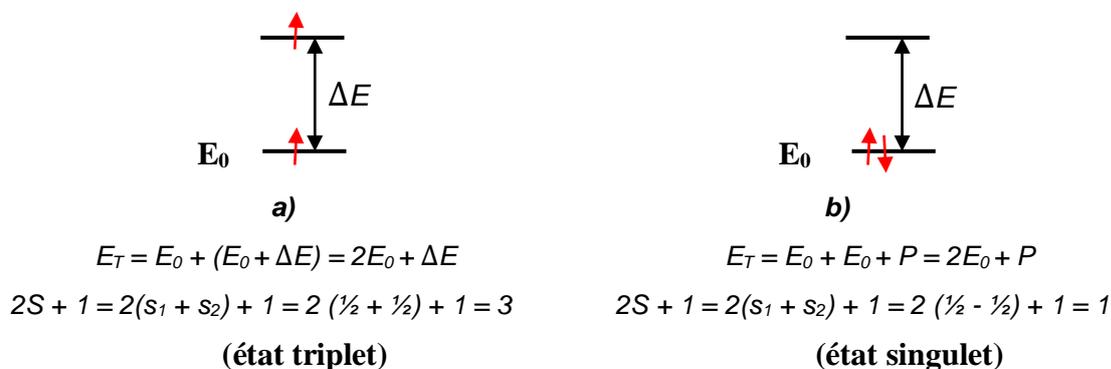
Supposons que dans une molécule hypothétique, nous ayons deux orbitales séparées par une énergie  $\Delta E$  et qu'on a à placer deux électrons sur ces deux orbitales. Comme nous l'indique la figure 45, nous remarquons que quand on place un électron sur chaque orbitale, leurs spins demeurent non couplés (impairs) et leur énergie totale est  $2E_0 + \Delta E$ .

Si nous les plaçons tous les deux dans la plus basse orbitale, leurs spins se coupleront pour satisfaire au *principe d'exclusion de Pauli* et l'énergie totale devient  $2E_0 + P$ .

Le fait que le système ait la distribution *a)* ou *b)* dans son état fondamental dépend du fait que  $\Delta E$  est supérieure ou inférieure à  $P$  :

- Si  $\Delta E < P$ , l'état triplet *a)* devient le plus stable,
- Si  $\Delta E > P$ , c'est l'état singulet *b)* qui devient le plus stable.

Deux distributions possibles des deux électrons :



( $2S + 1$  = multiplicité de spin,  $S$  étant la somme des spins).

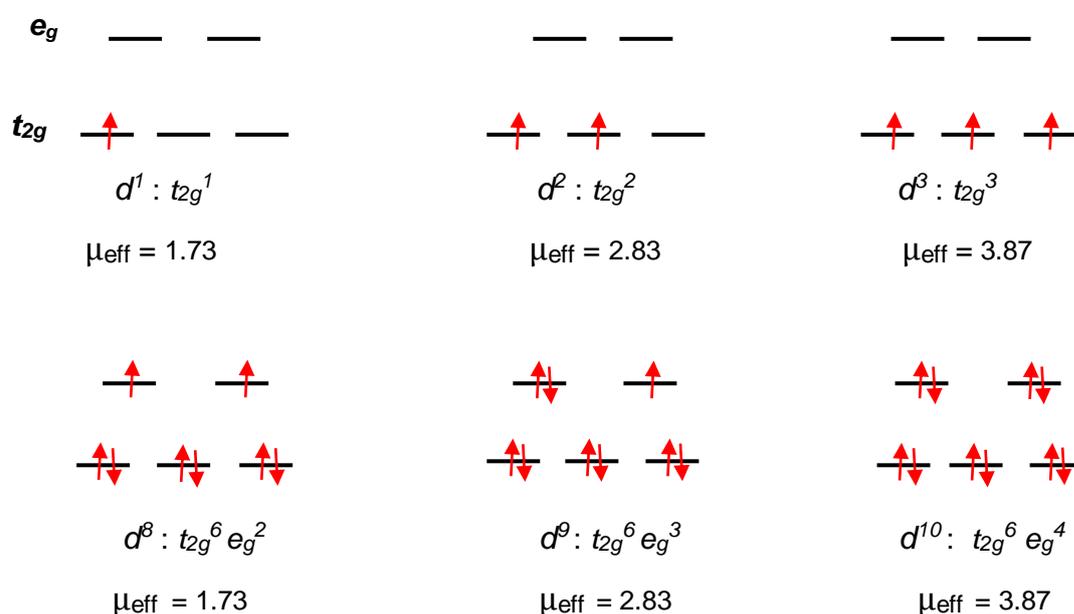
*Figure 45 : Deux distributions possibles de deux électrons sur deux orbitales conduisant à un état triplet et à un état singulet*

### V.2.1. Complexes octaédriques

Nous commencerons par appliquer ces arguments aux complexes octaédriques, en utilisant l'éclatement des orbitales  $d$  correspondant à cette géométrie. Nous passerons en

revue les différentes distributions électroniques des systèmes  $d^1$  à  $d^{10}$  dans une telle géométrie.

Tel que ceci est indiqué dans la figure 46, nous pouvons placer 1, 2 ou 3 électrons dans les orbitales  $d$  sans aucune incertitude. Ils occuperont naturellement les orbitales dégénérées  $t_{2g}$  les plus stables, avec des spins tous parallèles. Ceci restera vrai indépendamment de la force du champ de ligand. De la même façon, les ions avec 8, 9 et 10 électrons  $d$  verront leurs électrons distribués d'une façon unique pour conduire à l'énergie la plus basse :



*Figure 46 : Distributions électroniques des systèmes  $d^1$  à  $d^3$  et  $d^8$  à  $d^{10}$  dans une géométrie octaédrique*

Pour chacune des quatre configurations restantes  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  et  $d^7$ , il existe deux distributions possibles, et le choix de la distribution représentant l'état fondamental est déterminé par la comparaison entre les valeurs de  $\Delta_o$  et de  $P$ .

Nous résumons dans la figure 47 les différentes distributions, ainsi que les expressions de leurs différentes énergies (ESCC).

La configuration avec le nombre maximal possible d'électrons célibataires est dite *configuration haut spin* ou à *champ faible*. Celle avec un minimum d'électrons célibataires est dite *configuration bas spin* ou à *champ fort*.

Ces configurations peuvent être écrites en utilisant une notation similaire à celle utilisée pour les configurations électroniques des atomes libres. L'indice utilisé dans chaque symbole indique le nombre d'électrons présents. Chaque électron  $t_{2g}$  possède  $-2/5\Delta_o$  et chaque électron  $e_g$   $+3/5\Delta_o$  et  $P$  représente l'énergie d'appariement pour chaque paire d'électrons occupant la même orbitale.

	Haut spin	Bas spin	Haut spin	Bas spin
$e_g$				
$t_{2g}$				
	$d^4 : t_{2g}^3 e_g^1$	$d^4 : t_{2g}^4$	$d^5 : t_{2g}^3 e_g^2$	$d^5 : t_{2g}^5$
	$\mu_{\text{eff}} = 4.90$	$\mu_{\text{eff}} = 2.83$	$\mu_{\text{eff}} = 5.92$	$\mu_{\text{eff}} = 1.73$
	ESCC = $-3/5\Delta_o$	ESCC = $-8/5\Delta_o + P$	ESCC = 0	ESCC = $-2\Delta_o + 2P$
$e_g$				
$t_{2g}$				
	$d^6 : t_{2g}^4 e_g^2$	$d^6 : t_{2g}^6$	$d^7 : t_{2g}^5 e_g^2$	$d^7 : t_{2g}^6 e_g^1$
	$\mu_{\text{eff}} = 4.90$	$\mu_{\text{eff}} = 0$	$\mu_{\text{eff}} = 3.87$	$\mu_{\text{eff}} = 1.73$
	ESCC = $(-2/5\Delta_o) + P$	ESCC = $(-12/5\Delta_o) + 3P$	ESCC = $(-4/5\Delta_o) + 2P$	ESCC = $(-9/5\Delta_o) + 3P$

( $\mu_{\text{eff}}$  en Magnéton de Bohr (M.B))

*Figure 47 : Distributions électroniques et expressions des énergies des systèmes  $d^4$  à  $d^7$  dans une géométrie octaédrique*

La relation est la même dans chacun des cas, indiquant que l'état de spin de chaque ion dans un champ électrostatique octaédrique dépend simplement du fait que la grandeur du champ mesuré par  $\Delta_o$  soit plus grande ou plus petite que l'énergie d'appariement  $P$ .

Pour les éléments de la 2<sup>ème</sup> et de la 3<sup>ème</sup> série de transition,  $\Delta_o$  est toujours  $> P$ , ce qui implique que leurs complexes métalliques sont toujours à bas spin.

Les valeurs de  $\Delta_o$  et de  $P$  dépendent d'un certain nombre de facteurs tels, la nature des ligands, celle du cation métallique etc.

## CHAP. V : THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Le tableau 5 indique les différentes valeurs des énergies d'appariement  $P$  et des énergies  $\Delta_o$  pour certains complexes.

*Tableau 5 : Eclatement du champ de ligand ( $\Delta_o$ ) et énergie d'appariement ( $P$ ) pour certains complexes de métaux de transition*

Configuration	Ion	$P$ (cm <sup>-1</sup> )	Ligand	$\Delta_o$ (cm <sup>-1</sup> )	Etat de spin	
					Prédit	Observé
$d^4$	Cr <sup>2+</sup>	23500	6 H <sub>2</sub> O	13900	Haut	Haut
	Mn <sup>3+</sup>	28000	6 H <sub>2</sub> O	21000	Haut	Haut
$d^5$	Mn <sup>2+</sup>	25500	6 H <sub>2</sub> O	7800	Haut	Haut
	Fe <sup>3+</sup>	30000	6 H <sub>2</sub> O	13700	Haut	Haut
$d^6$	Fe <sup>2+</sup>	17600	6 H <sub>2</sub> O	10400	Haut	Haut
		17600	6 CN <sup>-</sup>	33000	Bas	Bas
	Co <sup>3+</sup>	21000	6 F <sup>-</sup>	13000	Haut	Haut
			6 NH <sub>3</sub>	23000	Bas	Bas
$d^7$	Co <sup>2+</sup>	22500	6 H <sub>2</sub> O	9300	Haut	Haut

### V.2.2. Complexes tétraédriques

Pratiquement tous les complexes tétraédriques connus sont des complexes à haut spin. Ceci est dû au fait que  $\Delta_t$  dans cette géométrie est trop faible ( $\Delta_t \approx \frac{1}{2} \Delta_o$ ), alors que les complexes à bas spin (champs forts) exigent que  $\Delta_t$  soit supérieur à  $P$ , ce qui n'est pas le cas.

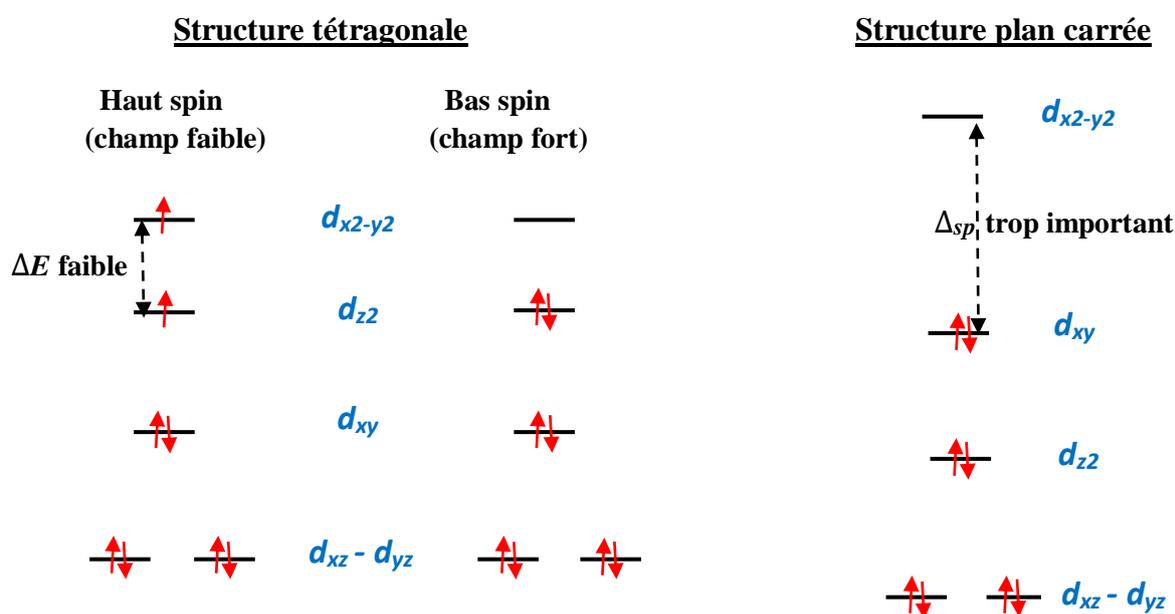
### V.2.3. Complexes tétraogonaux et plans carrés

Ces deux cas seront traités ensemble, car tel que cela a été indiqué plus haut, ils découlent l'un de l'autre (le passage de la géométrie tétraogonale au plan carré se fait en rejetant à l'infini les ligands axiaux, selon l'axe  $oz$ ).

Nous pouvons explorer ces deux géométries en procédant à une étude systématique passant en revue l'ensemble des complexes de tous les cations métalliques de transition, allant de  $d^1$  à  $d^{10}$ , pour chacune des deux géométries (tel que cela a été précédemment réalisé avec la géométrie octaédrique). Cela étant trop fastidieux, nous traiterons chacune de ces deux

géométries à travers un seul exemple, à savoir un complexe métallique d'un ion  $d^8$  (complexes de nickel(II), de palladium(II)...). Quelle serait la distribution électronique reflétant l'état fondamental d'un tel complexe dans chacune de ces deux géométries et quelles seront les propriétés magnétiques qui en découlent ?

Nous avons établi antérieurement les diagrammes reflétant la disposition énergétique des orbitales  $d$  dans le cas des complexes à structures tétragonale et plan carrée, ces deux géométries découlant l'une de l'autre et découlant toutes les deux de la structure octaédrique, par éloignement, par rapport au métal central, des deux ligands axiaux (figure 48).



*Figure 48 : Distributions électroniques de l'état fondamental d'un système  $d^8$  dans les géométries tétragonale et plan carrée*

Dans l'une et l'autre des deux géométries, les deux orbitales les moins stables ne sont plus dégénérées comme dans le cas de l'arrangement octaédrique, mais séparées par une énergie  $\Delta E$ .

Dans le cas du complexe de structure tétragonale, cette énergie est relativement faible (les deux orbitales les plus hautes,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  ne sont pas trop éloignées. Par conséquent, les huit électrons d'un système  $d^8$  peuvent se distribuer aussi bien selon une répartition à haut spin qu'à bas spin, cela dépend de certains paramètres, telle la nature des ligands etc.

*Les complexes  $d^8$  dotés d'une géométrie tétragonale peuvent donc être à haut spin ou à bas spin, selon les valeurs comparées de  $\Delta E$  et de  $P$ .*

Dans le cas d'un arrangement plan carré, du fait de la valeur élevée de  $\Delta_{sp}$  (grande séparation énergétique des deux niveaux les plus élevés,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ ), la configuration à haut spin est impossible à réaliser. Les huit électrons du système  $d^8$  sont donc tous appariés et occupent, comme dernier niveau, l'orbitale  $d_{xy}$ .

*Les complexes plans carrés des ions de transition  $d^8$  ne possèdent aucun électron célibataire et sont donc tous diamagnétiques (indépendamment de la nature des ligands).*

### **V.2.4. Importance de l'éclatement du champ cristallin**

Nous constatons à travers les exemples étudiés jusque là, que la valeur de l'éclatement du champ cristallin ( $\Delta$ ) dans les différentes géométries, déterminent le mode de distribution des électrons de l'ion métallique dans les orbitales  $d$  et génère, soit l'appariement de ces électrons, soit conduit à une répartition ayant le maximum d'électrons célibataires, selon la règle de Hund.

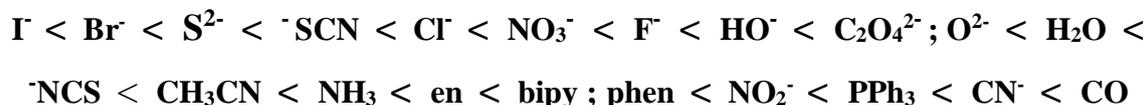
Il est important par ailleurs de savoir quels sont les facteurs qui déterminent la grandeur de l'éclatement  $\Delta$  lui-même.

***a) La nature des ligands constitue le facteur le plus important déterminant la valeur de  $\Delta$  :***

\* Du point de vue électrostatique, il est clair que les petits ligands, ayant une large charge négative et pouvant approcher de très près le métal central, interagissent fortement avec lui et provoquent un éclatement élevé. Ceci est en accord avec l'observation expérimentale selon laquelle les petits anions  $F^-$  causent un plus grand éclatement comparés aux grands halogénures  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ .

\* Les ligands possédant un seul doublet libre, tel  $\overline{NH_3}$ , ont tendance à mieux le focaliser sur le cation métallique central, beaucoup plus fortement que ceux ayant deux doublets ou plus. L'interaction avec les orbitales  $d$  sera plus grande et l'éclatement  $\Delta$  plus important. Expérimentalement,  $NH_3$  reflète, avec le même cation métallique central, un éclatement plus fort que celui de  $H_2O$  ou des halogénures  $X^-$ .

\* En compilant de très nombreuses sources, un classement des ligands par ordre de  $\Delta_o$  croissant pour un même ion métallique à pu être établi en se basant sur les complexes octaédriques des métaux  $3d$  ; c'est ce qu'on appelle *la série spectrochimique des ligands* :



Pour expliquer l'ordre des premiers ligands de cette série, il est nécessaire de faire intervenir, à la fois la théorie du champ cristallin et la théorie des liaisons de valence. Cette théorie modifiée s'appelle *théorie du champ de ligands*.

En effet, des molécules telles que  $\text{CO}$  ;  $\text{CN}^-$  ;  $\text{NO}_2^-$  et *phen*, provoquant un champ élevé, possèdent toutes des liaisons multiples et sont capables de former des liaisons  $\pi$  avec le métal central. Ces liaisons  $\pi$  ont tendance à augmenter fortement l'éclatement du champ cristallin.

L'ordre adopté par les ligands restants s'explique par les quelques règles préalablement évoquées.

### ***b) Autres facteurs déterminant la valeur de l'éclatement du champ cristallin :***

La valeur de  $\Delta$  est aussi influencée par d'autres facteurs, tels l'état d'oxydation de l'ion métallique et le type d'électrons  $d$  présents.

\* Plus l'état d'oxydation du cation métallique est élevé, plus le champ est élevé. Le complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  est un complexe diamagnétique à bas spin, alors que  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  est paramagnétique à spin élevé. L'éclatement du champ cristallin dans le complexe  $\text{Co(III)}$  est expérimentalement estimé comme étant le double de celui dans le complexe  $\text{Co(II)}$ , ce qui conduit à l'appariement des électrons dans le premier.

On pourrait attribuer la plus grande valeur de  $\Delta$  pour le complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  au fait que dans ce complexe, l'ion  $\text{Co(III)}$  est trop petit et que les ligands peuvent donc l'approcher de plus près (comparé à  $\text{Co(II)}$ ), l'interaction entre les ligands et les orbitales  $d$  du métal est plus forte et l'éclatement est plus élevé.

\* L'éclatement est en général plus grand dans les complexes contenant des cations métalliques à électrons  $5d$  et plus faible dans ceux ayant des électrons  $3d$ .

L'expérience révèle en effet que l'éclatement du champ cristallin dans  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et dans  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  est plus élevé que celui dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Les électrons  $5d$  auraient tendance à s'étaler beaucoup plus amplement dans l'espace et donc à interagir plus fortement avec les ligands.

### V.3. THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN ET SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE

Une des caractéristiques les plus importantes des complexes des métaux de transition réside dans leur coloration variée, aussi bien en solution qu'à l'état solide, coloration due à leur mode d'absorption dans le domaine du visible (figure 49).

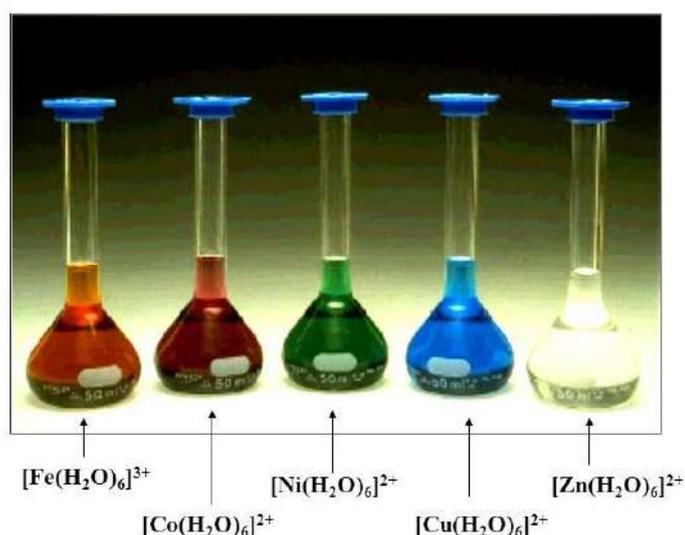


Figure 49 : Différentes couleurs de complexes métalliques en solutions aqueuses

Soumis à un faisceau de lumière visible, chaque complexe métallique de transition conduit en effet à un spectre d'absorption électronique caractéristique, constitué par des bandes d'absorption observées à des longueurs d'onde différentes. Chaque bande d'absorption constituant le spectre correspond en fait à la transition d'un électron  $d$  du métal, d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante de plus haute énergie ; on parle alors de *transitions électroniques d-d* (figure 50).

L'énergie de la radiation lumineuse absorbée lors de la transition électronique est égale à la différence d'énergie  $\Delta E$  des orbitales entre lesquelles cette transition a eu lieu ( $\Delta_o$  ;

$\Delta_f ; \dots$ ). Ceci permet, à travers une simple lecture du spectre (valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  d'une bande), d'établir la valeur de  $\Delta E$  correspondante :

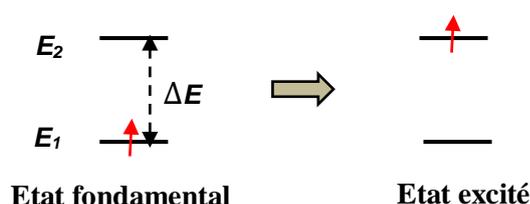
$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h.c / \lambda$$

$\Delta E$  = différence d'énergie entre orbitales (Joule)

$c$  = vitesse de la lumière =  $3. 10^8$  m/s

$h$  = Cste de *Planck* =  $6,62. 10^{-34}$  m<sup>2</sup> kg/s

$\lambda$  = longueur d'onde de la bande observée (m)



*Figure 50 : Transition d'un électron d du métal d'une orbitale occupée ( $E_1$ ) vers une orbitale vacante de plus haut énergie ( $E_2$ )*

**Exemple 1 :**

Soit le complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , complexe paramagnétique de couleur violet-rouge, caractérisé par un entourage octaédrique autour de Ti(III).

Un tel complexe reflète dans le visible un spectre d'absorption constitué par une bande unique, centrée à environ 510 nm (région verte du spectre visible). Il apparaît donc à nos yeux comme présentant la couleur complémentaire (rouge violet) (figure 51).

Il est facile d'interpréter un tel mode d'absorption et donc une telle couleur dans le cadre de la théorie du champ cristallin.

En effet, le cation  $\text{Ti}^{3+}$  (système  $d^1$ ), contient un seul électron situé sur une des trois orbitales  $t_{2g}$  de plus basse énergie (entourage octaédrique). L'absorption d'un photon lumineux permet la promotion de cet électron unique du niveau  $t_{2g}$  vers le niveau  $e_g$ . On parle d'une transition  $d-d$  de l'électron de l'état fondamental  $t_{2g}^1 e_g^0$  d'énergie  $E_0$  vers l'état excité  $t_{2g}^0 e_g^1$  d'énergie  $E_1$  (voir diagramme d'Orgel ; figure 52).

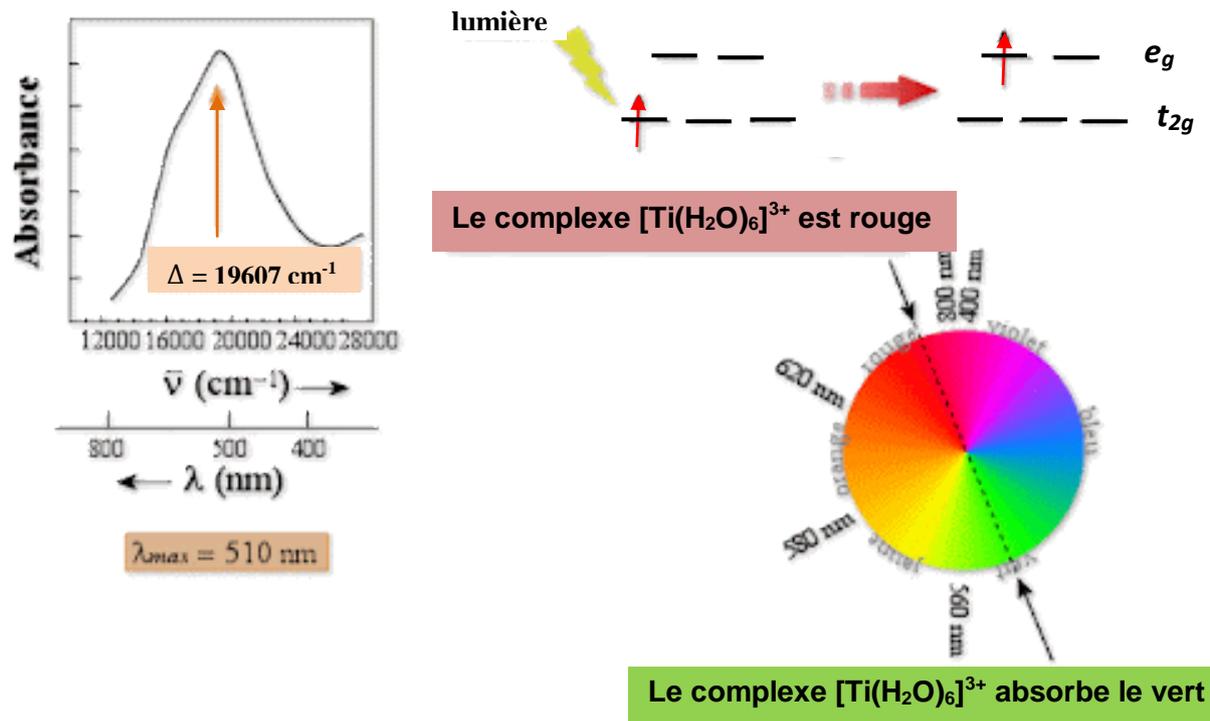


Figure 51 : Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et transition d-d correspondante

**N.B :**

- Le diagramme d'Orgel prévoit une seule transition électronique reflétée par une bande unique dans le visible, ce qui est confirmé expérimentalement par le spectre électronique obtenu ; il y'a donc concordance entre la théorie et l'expérience, ce qui valide la théorie du champ cristallin.

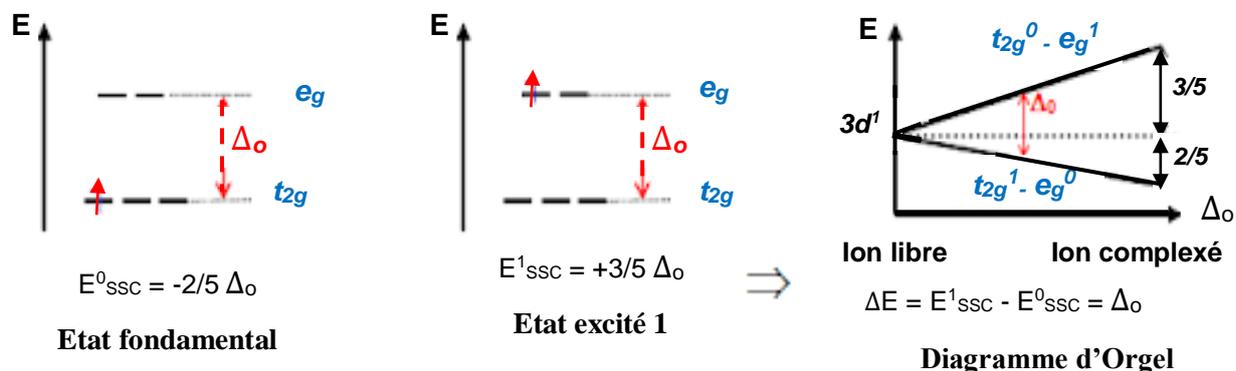


Figure 52 : Diagramme d'Orgel du complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  à un seul électron d

Il est facile en outre de calculer la valeur de l'éclatement  $\Delta_o$  correspondant à une telle transition (éclatement généré par les six ligands  $H_2O$ ) :

$$\Delta E = \Delta_o = h\nu = h.c / \lambda = 6.62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 / 510 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta_o = 3.894 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad ; \quad \text{pour une mole : } \Delta_o = 3.894 \cdot 10^{-19} \times 6.023 \cdot 10^{23} = 234 \text{ KJ / mole}$$

$$\text{Or, } 1 \text{ KJ / mole} = 83.59 \text{ cm}^{-1} \quad \text{donc } \Delta_o = 234 \times 83.59 = 19560 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Soit pour un seul ligand } H_2O : 19560 / 6 = 3260 \text{ cm}^{-1}$$

**Exemple 2 :**

Soit le complexe  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  dans lequel le cation  $Co(III)$  est un système  $d^7$  haut spin. Il s'agit là d'un système plus complexe renfermant plusieurs électrons célibataires, donnant lieu à plusieurs transitions électroniques entre les niveaux  $t_{2g}$  et les niveaux  $e_g$  et permettant donc de prévoir plusieurs bandes d'absorption sur le spectre. La bande caractérisée par l'énergie la plus faible ( $\Delta_o$  le plus petit) correspond à la longueur d'onde  $\lambda$  la plus grande.

La prévision du nombre de bandes d'absorption se fait à l'aide du diagramme d'Orgel. Ce diagramme est construit après avoir déterminé les états excités possibles conduisant au même nombre d'électrons célibataires qu'à l'état fondamental ( $\Delta S = 0$  : règle de sélection). On obtient ainsi trois niveaux d'énergie, donc deux transitions  $d-d$  permises, ce qui devrait entraîner l'apparition de deux bandes d'absorption sur le spectre de ce complexe (figure 53).

$$\begin{cases} \Delta_1 = \Delta_o & \text{pour la transition } t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^3 \\ \Delta_2 = 2\Delta_o & \text{pour la transition } t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^4 \end{cases}$$

Expérimentalement, on obtient :

$$\begin{cases} \Delta_1 = 1 / 1250 \cdot 10^{-7} = 8000 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta_2 = 1 / 520 \cdot 10^{-7} = 19230 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

La valeur de  $\Delta_o$  correspond en général à l'énergie de la bande située à la longueur d'onde la plus élevée (ici  $\Delta_1 = \Delta_o = 8000 \text{ cm}^{-1}$ ). L'énergie de la deuxième bande ne correspond pas à la valeur attendue par le diagramme d'Orgel ( $\Delta_2 = 19230 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $2\Delta_o = 16000 \text{ cm}^{-1}$ ).

On pourra enfin remarquer que la bande à la longueur d'onde la plus élevée ( $\lambda = 1250$  nm) se trouve dans l'infrarouge et ne peut donc pas être observée sur la plupart des spectromètres classiques.

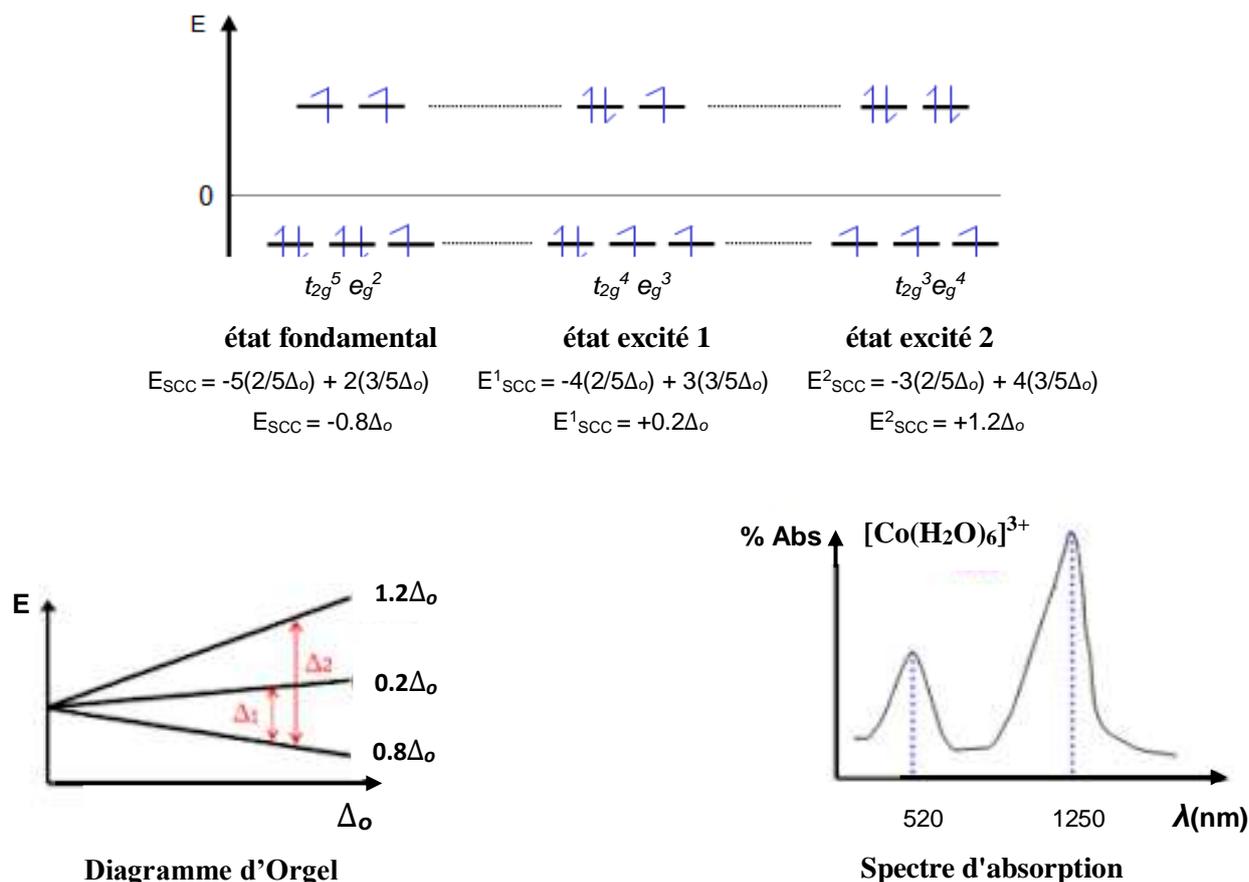


Figure 53 : Spectre d'absorption, transitions d-d et diagramme d'Orgel du complexe  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  (système  $d^7$  haut spin)

#### V.4. QUELQUES OUVRAGES DE REFERENCE

1. J. H. VAN VLECK ; Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group, Physical Review, vol. 41, no 2, , p. 208-215, 1932.
2. THOMAS M. DUNN, DONALD S. MCCLURE and RALPH G. PEARSON ; Some Aspects of Crystal Field Theory, Harper & Row, 1965.
3. JAMES E. HUHEEY, ELLEN A. KEITER and RICHARD L. KEITER ; Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, 4<sup>th</sup> Ed., Harper Collins College Publishers, New York, USA, 1993.

4. JURAJ ČERNÁK avec la participation de CHARLES KAPPENSTEIN ; Chimie Minérale, Chimie de coordination (Cours), Poitiers, 2000.
5. J. S. GRIFFITH ; The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press; Reissue Edition, 2009.
6. K. PARMAR DIGVIJAYSINH, D. NAKUM HARESH and MD. NASIM KHAN ; Crystal Field Theory : Introduction to Crystal Field Splitting, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018.

# POLYCOPIE PEDAGOGIQUE

## " CHIMIE DES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION "

(Cours)

### RESUME :

Le contenu du présent ouvrage, intitulé " *Chimie des complexes des métaux de transition* " (Cours), se rapporte à l'étude des complexes de coordination renfermant un ion métallique de transition comme entité centrale (ou complexes des métaux de transition). Ce polycopié pédagogique traite des fondements de la chimie des complexes des métaux de la première série de transition.

Il s'agit, dans les premiers chapitres, du rappel de quelques notions théoriques de base utiles à la chimie de ces composés (notions de mécanique quantique et de spectroscopie), suivis d'une introduction qui permettra à l'étudiant de se familiariser avec les complexes des métaux de transition, leur développement historique, leur nomenclature, leur mode de préparation et quelques uns de leurs domaines d'application. La dernière partie sera réservée à l'étude de deux des principales théories régissant ces composés de coordination, à savoir la théorie des liaisons de valence et celle du champ cristallin, qui décriront la structure de ces complexes, la nature de leurs liaisons (liaisons ligands-métal), et certaines de leurs propriétés (propriétés magnétique, couleurs,...).

L'enseignement de la chimie des complexes métalliques, faisant l'objet d'une branche de la chimie inorganique, devrait être dispensé à l'ensemble des étudiants en chimie, quelque soient leurs spécialités et leurs profils. En effet, l'importance de ces composés, l'originalité de leurs propriétés physico-chimiques, le nombre et la diversité de leurs domaines d'application (chimie, biologie, pharmacie, métallurgie,...) suscite chez les chercheurs un intérêt sans cesse croissant, tel que cela est reflété par le nombre considérable de publications, de mises au point et d'ouvrages réservés à ce sujet.

### MOTS CLES :

*Chimie de coordination ; Complexes métalliques ; Métaux de transition ; Théorie des liaisons de valence ; Théorie du champ cristallin.*