

CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COMPOSES DE COORDINATION

I- Introduction

Les complexes de métaux de transition (composés de coordination), avec leurs sous niveaux nd incomplets, possèdent des propriétés physiques très particulières notamment : ce sont les propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique), ils dépendent de la nature de la liaison dans le complexe et de l'environnement du métal.

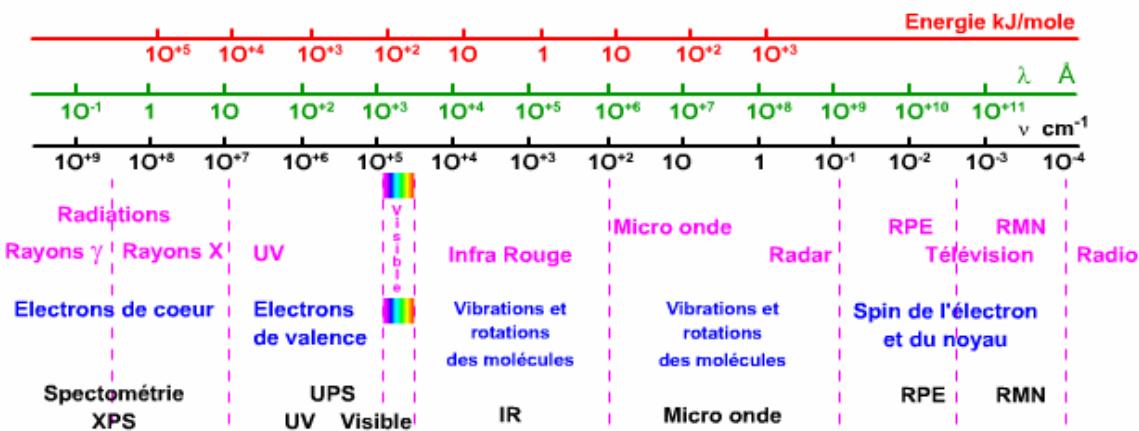
II- Propriétés optiques

La couleur est l'un des éléments les plus attractifs d'un minéral, C'est pourquoi, la couleur est souvent considérée comme étant l'un des critères de reconnaissance des minéraux. Elle prend le plus souvent ses sources dans les interactions entre la lumière (énergie) et les électrons. On peut distinguer :

- Les interactions physiques, pour lesquelles la lumière n'est affectée que d'une manière élastique, c'est à dire que sa direction est perturbée mais pas son intensité (comme les phénomènes de réfraction, de diffusion ou de diffraction).
- Des interactions chimiques où les interactions sont inélastiques, pour lesquelles une partie de l'énergie de la lumière est absorbée. Il s'agit ici principalement de phénomènes d'absorption par des éléments de transition, de centres colorés ou par des transferts de charges dans des groupements de plusieurs atomes.

II-1- Rappels

- La Lumière et sa Perception : la lumière blanche du soleil est une superposition continue de faisceaux d'ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'ondes auxquelles sont assimilées des couleurs.
- Le spectre des ondes électromagnétique est divisé en plusieurs domaines allant des rayons γ aux ondes radio.



- La longueur d'onde λ (ou la fréquence $v = c/\lambda$ avec c la vitesse de la lumière) est la caractéristique de l'onde. Nous parlerons également du photon. Selon Einstein et sa théorie onde corpuscule, à chaque onde lumineuse est associé un photon dont l'énergie est :

$$E = h v = h c / \lambda \quad \text{où } h \text{ est la constante de Planck.}$$

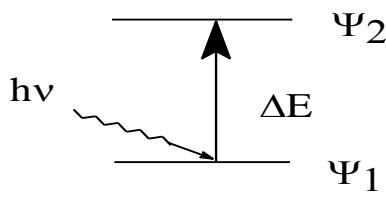
- L'œil humain est capable de voir des ondes lumineuses dont la longueur d'onde est comprise entre 350 nm (violet) et 650nm (rouge), en passant par le bleu, le vert, le jaune et l'orange.

Lorsque la lumière du soleil frappe un objet (un être ou un minéral), une partie de cette lumière (certaines fréquences ou longueur d'ondes) est absorbée ou transmise, et les autres ondes lumineuses sont réémises. Ce sont ces ondes réémises que notre œil perçoit et qui nous informe sur la couleur de l'objet.

Il faut donc bien comprendre que la perception de la couleur s'effectue par soustraction des couleurs absorbées de la lumière incidente et que *notre œil perçoit les ondes complémentaires aux ondes absorbées ou transmises*.

II-2- L'absorption des composés de coordination

Les métaux de transition peuvent absorber les ondes électromagnétiques dans le domaine visible (400 – 800 nm) et passer d'un *état fondamental* à un *état excité*. La différence entre les deux niveaux énergétiques correspond à l'absorption d'un photon. Si le composé absorbe à une certaine longueur d'onde, la couleur perçue sera donc complémentaire du domaine absorbé. On parle de **transition électronique**, elle peut être schématisée comme suit :



$$\text{tel que : } h\nu = \Delta E = \Psi_2 - \Psi_1$$

La lumière absorbée s'étend du l'ultraviolet au proche infrarouge et sert de façon générale à exciter les électrons de valence et l'absorption sera causée par :

- ✓ Ligands (souvent UV)
- ✓ Contre-ions (UV, vis)
- ✓ Transferts de charges (UV, vis)
- ✓ Transitions d-d (UV, Vis, IR-P)

190-400 nm : proche UV

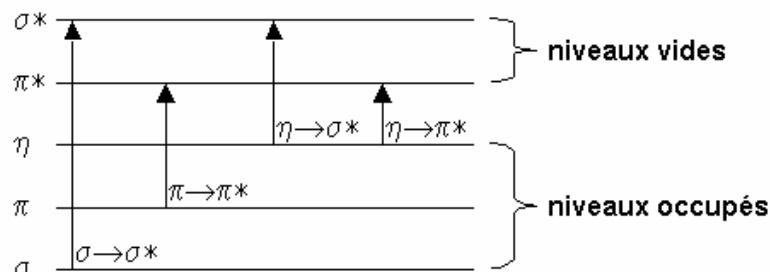
400-700 nm : Visible

700-1100 nm : très proche IR

II-3- Types de transitions

II-3-1- Transition dans les molécules

En général, l'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=O, C=C, ...), et la longueur d'onde d'absorption dépend fortement de la nature des orbitales mises en jeu. Ces transitions sont représentées sur le schéma suivant :



Les transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites, alors que les bandes correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

II-3-2-Transitions dans les complexes

Les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand saturé ou insaturé peuvent être entre orbitales atomiques d du même métal ou entre ligand et métal et inversement :

a- Transitions d-d :

Elles sont localisées essentiellement sur le métal (**orbitales d**) et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection. Elles se situent dans le visible ou le proche-IR (12000-28000 cm⁻¹).

Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). La différence d'énergie ΔE entre les orbitales d dépend du métal, de son degré d'oxydation et de la géométrie

Il est donc possible d'expliquer l'origine de la couleur des complexes des éléments sur la base du dédoublement des orbitales d. Si on considère l'absorption d'un photon suite à une transition d'un électron entre deux orbitales atomiques d (pour une symétrie donnée). Il faut pouvoir déterminer les orbitales atomiques correspondant à cette transition, et puisqu'il ya dégénérescence cela signifie qu'il existe un certain nombre de niveaux possibles et on parle d'état énergétique ou terme spectroscopique.

La configuration d¹ (ou d⁹) est la plus simple à étudier car on observe une seule bande d'absorption dans le spectre visible ; c'est le cas des complexes de Ti³⁺ et de Cu²⁺. Dans le cas des configurations électroniques avec plusieurs électrons **d**, on observe une ou trois bandes d'absorption.

Très important : Pour expliquer correctement les spectres observés il est nécessaire d'utiliser le concept des termes spectroscopiques.

b- Transitions avec un transfert électronique (ou avec transfert de charge)

Ce transfert s'effectue du métal vers les ligands (M → L) ou inversement (L → M). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.

Dans ce cas, l'électron (ou les électrons) est parfois plus délocalisé, non plus autour d'un seul atome, mais au sein d'un groupement d'atomes ou de molécules. Le transfert de cet électron s'effectue alors dans les orbitales moléculaires de ce groupement, par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène se fait par un passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), *d'un niveau d'énergie proche*.

Ces transferts de charge absorbent généralement des énergies importantes dans l'ultraviolet ou le bleu, et les couleurs sont généralement chaudes.

Exemple : la **coloration très intense** de certains composés de métaux de transition comme : les anions permanganate MnO₄⁻ (violet), chromate CrO₄²⁻ (jaune) ou dichromate Cr₂O₇²⁻ (orange).

Dans ces anions, les atomes centraux correspondent à une configuration électronique d^0 , il n'y a donc pas de possibilité de transitions d-d. La couleur de ces anions est due à des transitions électroniques différentes appelées transition de **transfert de charge** du métal au ligand ($M \rightarrow L$) ou de ligand au métal ($L \rightarrow M$). Dans ce cas les règles de sélection sont satisfaites, les transitions sont permises et les intensités sont importantes. Dans l'anion permanganate la couleur violette est due au transfert de charge des ligands oxo au cation manganèse ($L \rightarrow M$, plus précisément $\pi_n \rightarrow \pi^*$). C'est aussi le cas des anions contenant Cr(VI) de couleur jaune ou orange.

II-3-3-RAPPEL SUR LES TERMES ATOMIQUES

Pour étudier convenablement les échanges d'énergie (lorsqu'un atome passe d'une configuration à une autre) pour un atome polyélectronique, on utilise la notion d'**état spectroscopique ou terme spectroscopique d'un atome** : ils résultent d'un couplage spin-orbite L/S (*ou Russell Saunders*). Chaque configuration est représentée par un symbole indiquant le nom de l'état L , calculé à partir des nombres quantiques magnétiques ($L = \sum m_l$) et la multiplicité de spin ($2S+1$), avec $S = \sum m_s$ ($m_s = \pm 1/2$) et est notée de la manière suivante : $(2S+1)L$

$$\Gamma = S, P, D, F \dots$$

$$\text{si } L = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Pour un métal de transition de configuration d^n . Les n électrons sont caractérisés par l'une des $(2l+1)$, soit 5, fonctions angulaires et par l'une des deux fonctions de spin, $m_s = +1/2$ ou $-1/2$. Il y a donc plusieurs manières d'écrire le détail de la configuration : c'est la dégénérescence d'une configuration, elle est très exactement donnée par l'expression suivante : $\frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!}$,

$(4l+2)$ = nombre maximal d'électrons dans la sous-couche et N le nombre d'électrons

Exemple : Pour FeIII, $l = 2$ et $N = 5$, il y a 252 manières d'écrire la répartition des cinq électrons dans les cinq orbitales d. On dit que la configuration est 252 fois **dégénérée**.

L'ordre des états énergétiques peut être trouvé suivant **les règles de Hund** :

1. L'état fondamental correspond à un état avec la multiplicité maximale, autrement dit, le nombre des électrons célibataires, n atteint sa valeur maximale. Le nombre quantique S avec $S=n^*(1/2)$ est la multiplicité de spin, il correspond à la valeur $2S+1$.
2. Pour une multiplicité donnée, l'état fondamental est l'état avec la valeur L maximale

En utilisant ces règles on peut trouver le **terme atomique fondamental** pour les configurations électroniques de d^0 jusqu'à d^{10} pour la symétrie sphérique :

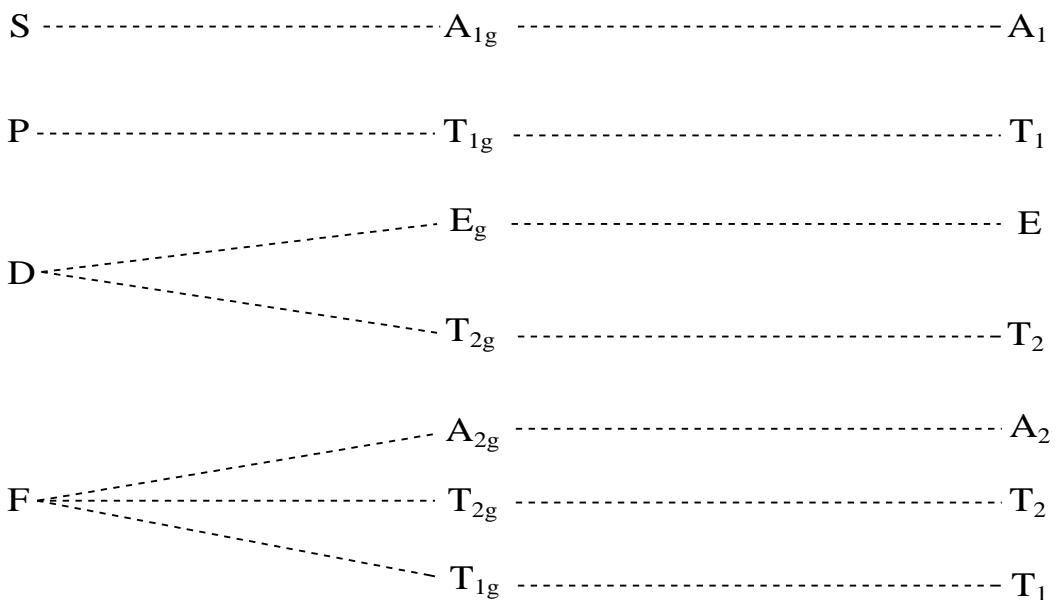
Configuration	<i>S</i>	<i>L</i>	terme atomique fondamental
d ⁰ , d ¹⁰	0	0	¹ S
d ¹ , d ⁹	1/2	2	² D
d ² , d ⁸	1	3	³ F
d ³ , d ⁷	3/2	3	⁴ F
d ⁴ , d ⁶	2	2	⁵ D
d ⁵	5/2	0	⁶ S

- Mais quand on passe de la symétrie sphérique à la symétrie octaédrique ou tétraédrique on observe une levée de dégénérescence de ces états. L'absorption correspond à la différence énergétique entre le niveau fondamental et le(s) niveau(x) plus élevé(s).

symétrie sphérique

symétrie octaédrique (O_h)

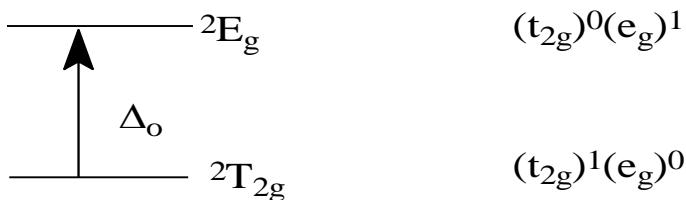
symétrie tétraédrique (T_d)



Exemple 1 : soit le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; Ti^{3+} a une configuration d^1

L'état fondamental pour ce cation est un doublet 2D (symétrie sphérique) et dans un champ octaédrique ce terme est dédoublé en deux termes T_{2g} et E_g . Le terme T_{2g} correspond au niveau fondamental et le terme E_g correspond à un niveau excité. Comme il y a un seul électron dans les

orbitales d, ces deux termes sont associés aux configurations électroniques $(t_{2g})^1(e_g)^0$ (configuration de l'état fondamental) et $(t_{2g})^0(e_g)^1$ (configuration de l'état excité) et la transition $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ due à l'absorption d'un photon est associée au passage d'un électron de l'orbitale t_{2g} à l'orbitale e_g .



La différence énergétique entre l'état fondamental $^2T_{2g}$ et l'état excité 2E_g correspond à la différence énergétique entre les orbitales notée Δ_o (notée aussi $10Dq$). La couleur de ce complexe est violette et dans le spectre on voit une seule bande d'absorption avec le maximum situé vers 500 nm (voir schéma plus bas). Ce maximum correspond à une différence énergétique 240 kJ.mol^{-1} ou $2,48 \text{ eV}$.

Exemple 2 : Cas d'une configuration d⁹ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Le cation $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ a neuf électrons dans sa sous-couche d, donc sa configuration électronique est $(t_{2g})^6(e_g)^3$; cette configuration peut être discutée aussi du point de vue complémentaire avec un trou positif dans la sous-couche 3d. Le terme atomique fondamental du cation libre, c'est à dire de symétrie sphérique, est le même que pour le cation Ti^{3+} ; c'est le terme 2D . Ce terme dans un champ octaédrique est dédoublé, mais l'ordre énergétique des niveaux est inversé ; le terme 2E_g a une énergie plus basse que le terme $^2T_{2g}$. La transition électronique est notée $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$; elle est associée à la promotion d'un électron de l'orbitale t_{2g} vers l'orbitale e_g : $(t_{2g})^6(e_g)^3 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^4$. Dans le spectre on observe une seule bande d'absorption vers 700 nm.

Si on ajoute à la solution aqueuse un excès d'ammoniaque, le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ va se transformer en complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. La réaction de substitution se manifeste par un *changement de la coloration du bleu clair vers le bleu-violet foncé*. Le maximum de la bande d'absorption se déplace vers 600 nm. La comparaison des deux valeurs de Δ_o montre que $\Delta_o(\text{H}_2\text{O}) < \Delta_o(\text{NH}_3)$. Cette expérience montre que la nature du ligand conditionne la valeur de Δ_o . En plus, la valeur de Δ_o dépend aussi de la nature du cation métallique, de son nombre d'oxydation et aussi de la position du cation dans la colonne (déjà vu au chapitre 3).

II-4- règles de sélection

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. Lorsqu'elle a lieu, la matière吸吸ue un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. Il y a des

transitions permises et des **transitions interdites**, donc il est nécessaire de connaître les règles de sélection des transitions électroniques pour les complexes des éléments de transition.

En générale, Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique et aux termes de nombres quantiques correspondent les règles sont les suivants :

- **Règle de Laporte** : les transitions entre les niveaux énergétiques provenant de la même sous-couche d (transitions d-d) sont interdites, mais les transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme $\Delta l = \pm 1$.
- **règle de spin** : les transitions donnant lieu à un changement de la multiplicité du spin (donc $\Delta S \neq 0$) sont interdites. Autrement dit, pendant la transition le nombre des électrons célibataires ne doit pas changer.

Ecart aux règles de sélection

Ces règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes d-d en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette **relaxation des règles de sélection** sont les suivantes :

a- le couplage spin-orbite : il mélange des termes de multiplicité de spin différents de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est plus fort. Elles gardent quand même de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

b- le couplage vibronique : il rend active une transition orbitalement interdite. *C'est le cas d'une molécule avec centre de symétrie*. Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

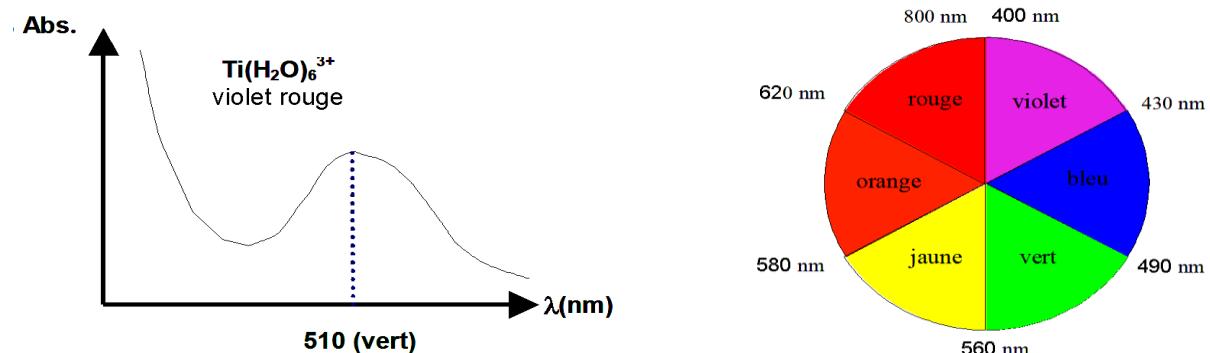
c- l'interaction de configuration : dans le cas de complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales d et p. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques. Cela explique sans doute que les bandes d-d soient ≈ 10 fois plus fortes dans les complexes tétraédriques que dans les complexes octaédriques

II-5- allure des spectres, intensités et largeurs des bandes

Les spectres d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, sont caractérisés par une bande à des positions en longueur d'onde λ_{\max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par des intensités reliées au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si la transition est permise ou interdite

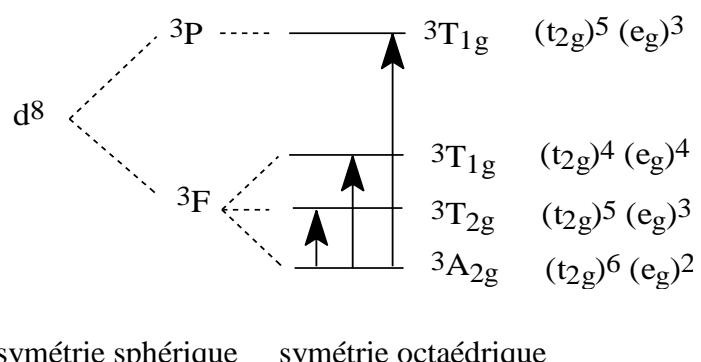
Exemple : Le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert.



➤ *L'intensité de la transition* est un facteur important, elle peut être caractérisée par le *coefficient d'extinction molaire* ε . Expérimentalement on mesure la densité optique D , qui est reliée au coefficient d'extinction molaire par la relation : $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$; tel que c est la concentration molaire (ou massique) du complexe dans la solution et l est la longueur du trajet optique dans la solution.

Exemple 3 : Cas du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de configuration d^8

Dans le spectre de Ni^{2+} on voit trois bandes d'absorption. Le schéma énergétique pour le système d^8 est montré ci-dessous. Il ressemble au schéma du système d^2 , mais avec l'ordre inverse des états car il correspond à une configuration avec deux trous positifs.



L'analyse pour les autres configurations électroniques montre, que pour les configurations d^1 , d^4 , d^6 et d^9 on a une seule transition électronique ; par contre pour les configurations d^2 , d^8 , d^3 et d^7 on a trois transitions.

La situation est un peu différente dans le cas de la configuration électronique d^5 : $t_{2g}^3 e_g^2$. Dans ce cas les transitions conduisent obligatoirement à un changement du spin de $S = 5/2$ à $S = 3/2$; par

exemple pour $t_{2g}^3e_g^2 \rightarrow t_{2g}^2e_g^3$ il y a 2 électrons qui sont appariés dans l'orbitale e_g dans l'état excité. Donc cette transition ne satisfait pas aux deux règles de sélection. Par conséquence l'intensité de la bande d'absorption est très faible. La solution aqueuse du Mn^{2+} est presque incolore et seulement les solutions concentrées ont une coloration rose pâle.

Le dédoublement énergétique des orbitales **d** dans un complexe tétraédrique est moins important par rapport au complexe octaédrique. Nous avons déjà montré, que le rapport entre les deux valeurs est $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$. Le schéma des états énergétiques pour une configuration électronique d^n dans un champ tétraédrique est le même que pour une configuration d^{10-n} dans un champ octaédrique. Les maximas des bandes d'absorption sont décalés vers la région infrarouge (longueur d'ondes plus grande et énergie plus faible) et leurs intensités sont plus importantes. Les complexes tétraédriques ne possèdent pas de centre d'inversion, donc la probabilité d'une transition d-d est beaucoup plus élevée.

III- Propriétés magnétiques des éléments de transition

III-1-Rappels

Une autre façon d'évaluer la force du champ cristallin est de mesurer les propriétés magnétiques des complexes ; Ces propriétés sont déterminées par la façon de distribuer les électrons dans les orbitales d. Deux types de comportements magnétiques sont attendus pour les complexes : le paramagnétisme (un ou plusieurs électrons célibataires et le composé est attiré vers la zone de champ magnétique maximum) et le diamagnétisme (tous les électrons sont appariés et le composé est repoussé vers la zone de champ magnétique minimum). Il s'agit de magnétisme induit, c'est-à-dire créé par un champ magnétique extérieur.

III-2- Mesures magnétiques et loi de Curie.

La détermination des propriétés magnétiques consiste à mesurer le moment magnétique \vec{M} , qui est un moment induit, c'est la résultante du moment de spin ($\vec{\mu}_S$) et du moment orbital ($\vec{\mu}_L$).

- ✓ Pour un élément de transition engagé dans un complexe, le moment orbital μ_L est le plus souvent nul, M ne dépend donc que du moment de spin $\vec{\mu}_S$. Le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnétions de Bohr (n_{eff}), tel que :

$$n_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{avec } n = \text{nombre d'électrons célibataire}$$

ou encore $n_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$ où S correspond au spin de l'atome $S = n \times \frac{1}{2}$

Pour les métaux de la première série de transition, on trouve :

n = nbre d'e⁻ célibataires	1	2	3	4	5
S	1/2	1	3/2	2	5/2
n_{eff}	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92
Exemples	1.95 pour CuSO₄.5H₂O	2.80 pour K₃CrF₆	3.71 pour Cr(NH₃)₆I₃	4.95 pour K₃MnF₆	5.86 pour MnSO₄.4H₂O

Le moment magnétique effectif μ_{eff} est donné par l'équation : $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$

ou μ_B est le magnéton de Bohr ($eh/4\pi\mu_0 m_e$). Cette expression est valable seulement pour les moments magnétiques venant uniquement du spin. Si on a un couplage spin-orbite, le moment magnétique μ mesuré est plus grand que le moment magnétique μ calculé ; par exemple :

ion	config.	$\mu_{\text{calc. (M.B.)}}$	$\mu_{\text{obs. (M.B.)}}$
Ti ³⁺	d^1	1.73	1.6-1.7
V ³⁺	d^2	2.83	2.8-2.9
Cr ³⁺	d^3	3.88	3.7-3.9
Cr ^{2+ (HS)}	d^4	4.90	4.7-4.9
Cr ^{2+ (BS)}	d^4	2.83	3.2-3.3
Mn ^{2+ / Fe^{3+ (HS)}}	d^5	5.92	5.6-6.1
Mn ^{2+ / Fe^{3+ (BS)}}	d^5	1.73	1.8-2.1
Fe ^{2+ (HS)}	d^6	4.90	5.1-5.7
Co ^{2+ (HS)}	d^7	3.88	4.3-5.2
Co ^{2+ (BS)}	d^7	1.73	1.8
Ni ²⁺	d^8	2.83	2.9-2.3
Cu ²⁺	d^9	1.73	1.7-2.2

Remarque : Si $\mu=0$, l'atome est **diamagnétique**, sinon l'atome est **paramagnétique**.

On calcule également la susceptibilité magnétique χ , qui est liée au champ et aux moments magnétiques :

- *La susceptibilité diamagnétique*, présente dans tous les composés, est négative et indépendante de la température. Elle résulte de la circulation des électrons appariés dans leurs orbitales induite par le champ magnétique externe. Elle se calcule à partir de contributions atomiques constituant la substance étudiée.
- *La susceptibilité paramagnétique* existe uniquement pour les composés possédant des électrons non appariés. Elle est positive et dépendante de la température. Elle est beaucoup plus importante que la susceptibilité diamagnétique.

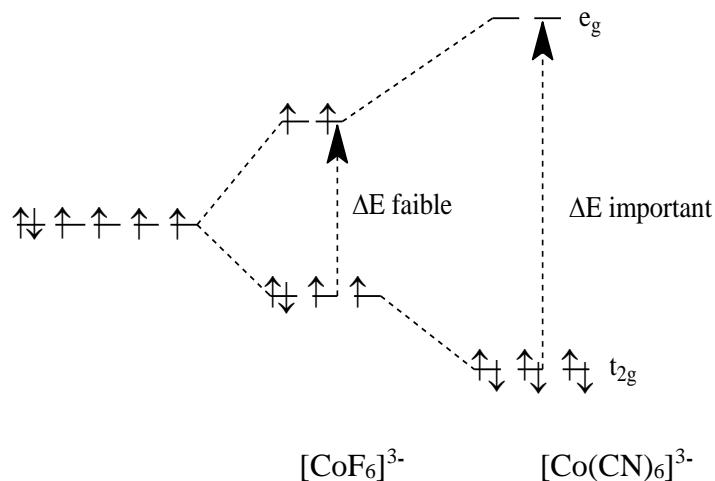
Pour les complexes, il est utile de définir une susceptibilité molaire notée χ_M . La dépendance thermique de la susceptibilité paramagnétique molaire est donnée par la loi de Curie, selon la relation :

$$X_M = \frac{1}{8} \times \frac{g^2 S(S+1)}{T}$$

- g est le facteur Zeeman du complexe, et est proche du facteur gyromagnétique de l'électron : $g_e = 2.0023$.
- On définit la Constante de Curie tel que $C = \frac{1}{8} \times g^2 S(S + 1)$; elle dépend du spin étudié et du facteur g du complexe étudié. On peut donc récrire la loi de Curie sous la forme d'un produit indépendant de la température : $\chi_M = C / T$.

Par exemple, le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ possède un spin $S = 2$ et $g = 2$, donc le produit $\chi_M T = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Le complexe diamagnétique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ possède un spin $S = 0$, d'où $\chi_M T$ est nul.

Soit le complexe $[\text{CoF}_6]^{3-}$. L'atome central a six électrons dans sa sous-couche d et sa configuration électronique est $[\text{Ar}] d^6$. Le complexe est octaédrique et le ligand fluoro est un ligand à champ faible. Les cinq orbitales \mathbf{d} se séparent en deux groupes t_{2g} et e_g et l'écart énergétique est Δ_o . Le remplissage des orbitales \mathbf{d} dépend de la nature des ligands et de **P énergie d'appariement** ou de **couplage** des électrons. Dans le cas des ligands fluoro (champ faible), l'énergie d'appariement est plus grande que l'écart énergétique Δ_o , soit $P > \Delta_o$; le remplissage va suivre la règle de Hund (nombre maximal d'électrons non appariés). La configuration électronique sera $(t_{2g})^4(e_g)^2$. Elle présente 4 électrons célibataires ($S = 4 \times 1/2 = 2$) et le complexe $[\text{CoF}_6]^{3-}$ est bien paramagnétique. On parle de complexe **à spin élevé et à champ faible**.



Par contre, dans le cas du complexe $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (le ligand cyano est un ligand fort) l'écart énergétique Δ_o est plus important et par conséquence $\Delta_o > P$. Pour les électrons il est plus avantageux au point de vue énergétique de s'apparier dans l'orbitale t_{2g} et on obtient la configuration électronique $(t_{2g})^6(e_g)^0$. Le complexe est diamagnétique (tous les électrons sont appariés), le complexe est **à spin bas et à champ fort**.

Pour les configurations électroniques d^1 à d^3 et d^8 à d^9 dans un champ octaédrique on a une seule possibilité de remplissage des orbitales. Par contre, lorsqu'on a les configurations d^4 à d^7 on a deux possibilités de remplissage et on peut avoir des complexes à spin élevé ou à spin bas.

Dans le cas des **éléments de la 2^{ème} et 3^{ème} série de transition** Δ_o est toujours supérieure à P ($\Delta_o > P$) et les complexes correspondants sont à spin bas.

Les complexes **tétraédriques** ont une énergie de dédoublement Δ_t faible, elle reste toujours inférieure à P. Dans ce cas le remplissage des orbitales conduit toujours aux complexes à spin élevé.

III-3- Remarque : Il existe d'autres types de magnétisme à part le diamagnétisme et le paramagnétisme à savoir :

- Le ferromagnétisme
- L'antiferromagnétisme
- Le ferrimagnétisme

Exemple : soit le spinelle Fe_3O_4

La magnétite $Fe_{II}Fe_{III}O_4$ est un spinelle inverse qui possède, comme son nom l'indique, des propriétés magnétiques. Dans cette structure cristalline, tous les ions fer sont entourés d'oxygènes qui forment des champs faibles octaédrique ou tétraédrique. Les configurations sont donc :

Fe^{2+} (octa) : d^6 HS : $(t_{2g})^4(e_g)^2$: 4 électrons non appariés

Fe^{3+} (octa) : d^5 HS : $(t_{2g})^3(e_g)^2$: 5 électrons non appariés

Fe^{3+} (tétra) : d^5 HS : $e^2(t_2)^3$: 5 électrons non appariés Le magnétisme de ce matériau provient donc des électrons non appariés.

IV- Aperçu sur les propriétés catalytiques des composés de coordination

Une nouvelle notion a immigré quant à l'utilisation des composés de coordination dans les réactions autant que catalyseurs, et on parle de catalyse de coordination. Elle est définie comme étant les processus qui mettent en œuvre des complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer, par coordination, les substrats et réactifs intervenant dans des réactions.

IV-1- Caractéristiques du catalyseur

L'activation d'un substrat, ou d'un réactif s'effectue par son addition sur le centre métallique. Des sites de coordination *vacants* doivent donc être disponibles sur ce centre qui, rappelons-le, possède un caractère acide ou base de Lewis, ou les deux. Les réactions de catalyse de coordination font intervenir de ce fait des complexes précurseurs comportant au plus seize électrons dans leur couche de valence.

Pratiquement :

- ✓ si un de ces caractères est présent, il y aura *association* d'une base (par exemple : alcène, alcyne, monoxyde de carbone, phosphine, etc.) ou d'un acide (proton). Dans le cas des bases, le nombre d'électrons présents sur le centre métallique croît de deux unités.
- ✓ La réaction inverse, en l'occurrence la *dissociation*, libère un site de coordination.
- ✓ La combinaison d'une dissociation et d'une association d'un couple ligand-sousstrat conduira à la substitution du ligand par ce substrat.
- ✓ Et lorsque les deux caractères sont présents simultanément, on peut observer l'*addition oxydante* d'un réactif XY. La rupture de la liaison XY (hydrogène moléculaire, hydracides, halogènes, halogénures organiques) n'est pas générale dès lors que le réactif contient une liaison multiple (oxygène, composés perfluorés insaturés...). La formation de deux liaisons covalentes dans ce processus implique la présence de deux sites de coordination vacants sur le centre métallique.
- ✓ L'*élimination réductrice*, processus inverse de l'addition oxydante, conduit à la création d'une liaison carbone-carbone lorsque les fragments X et Y sont liés par un atome de carbone au métal.

En catalyse de coordination, les réactions catalytiques sont des successions de réactions élémentaires rapides qui font intervenir différents substrats et réactifs et un précurseur catalytique (complexe de coordination) qui est continuellement régénéré. La régénération peut être spontanée, comme dans la réaction d'hydroformylation des alcènes, ou le précurseur est reformé au cours de réactions ultérieures, comme dans le cas du procédé Wacker de synthèse de l'éthanal.

La catalyse de coordination a montré son efficacité dans la formation sélective des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Elle a également rencontré quelques succès pour les réactions de formation de liaisons carbone-oxygène, mais des méthodes générales de formation d'autres liaisons, par exemple carbone-azote, font encore défaut. En plus d'une difficulté de récupération intégrale du catalyseur dans des cas.

IV-2- Catalyseurs hybrides ou hétérogène

Parmi les problèmes de la catalyse homogène, la séparation du catalyseur des produits de la réaction ainsi que leur récupération intégrale lorsque des composés des métaux précieux sont employés sont importantes, et différentes techniques se sont employées à les résoudre. Parfois, une simple distillation suffit (procédé Wacker), mais il faut souvent un cycle complexe de récupération du catalyseur (hydroformylation des alcènes au contact de complexes du cobalt). C'est pourquoi le concept d'opérer en un système à deux phases, voire trois, a été introduit il ya quelques :

- ✓ Un premier développement de ce concept consiste à effectuer la réaction dans un milieu constitué de deux solvants non miscibles. Le catalyseur est généralement soluble dans une de ces phases, les produits de la réaction dans l'autre, et la réaction catalytique s'effectue et les produits sont obtenus par simple distillation.
- ✓ Un second développement de ce concept conduit à l'utilisation d'un solide jouant le rôle soit de *réservoir* du catalyseur moléculaire, soit de *support* de ce catalyseur qui est alors chimiquement lié (greffé) à la surface du solide, et donc la réaction catalytique a lieu à la surface du support. Les supports peuvent être des solides inorganiques (oxydes, charbons, argiles...) ou des polymères organiques (polystyrènes, polyamides, copolymères, ...) qui sont modifiés en conséquence pour former des liaisons chimiques avec des catalyseurs moléculaires.

Le plus attrayant dans ces catalyseurs est qu'ils permettent l'obtention de produits d'une plus grande pureté, parce qu'ils sont facilement éliminés du milieu réactionnel ; ils ont montré aussi un degré élevé de sélectivité, qui dans certaines réactions peut donner plusieurs produits possibles.

Ce type de catalyse a trouvé un vaste champ d'applications dans la préparation de produits d'une très grande importance et de très haut intérêt comme les médicaments, les parfums, les flaveurs et les pesticides. Néanmoins, les complexes de coordination interviennent aussi à très grande échelle, notamment dans de nombreux procédés de l'industrie chimique lourde et sont mis en œuvre dans des unités de production de 10 000 à 100 000 t/an.