



# CHIMIE INORGANIQUE

Préparation à l'agrégation de physique-chimie option chimie



---

# PLAN DU COURS

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>1 GÉNÉRALITÉS</b>	<b>7</b>
1.1 Définitions . . . . .	7
1.2 Nomenclature . . . . .	7
1.3 Structure . . . . .	8
1.3.1 ...des ligands . . . . .	8
1.3.2 ...des complexes . . . . .	9
1.4 Stabilité . . . . .	11
1.4.1 Effet chélate . . . . .	11
1.4.2 Effet macrocyclique . . . . .	11
<b>2 THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN</b>	<b>13</b>
2.1 Description du modèle . . . . .	13
2.1.1 Hypothèses . . . . .	13
2.1.2 Géométrie octaédrique . . . . .	13
2.1.3 Autres géométries . . . . .	14
2.2 Énergie de stabilisation du champ cristallin . . . . .	15
2.2.1 Remplissage des orbitales . . . . .	15
2.2.2 Calcul de l'ESCC . . . . .	16
2.2.3 Facteurs influençant $\Delta_o$ . . . . .	16
2.2.4 Facteurs influençant $P$ . . . . .	17
2.3 Limites du modèle . . . . .	18
<b>3 THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDS</b>	<b>19</b>
3.1 Ligands $\sigma$ -donneurs . . . . .	19
3.2 Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs . . . . .	21
3.3 Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -accepteurs . . . . .	23
3.4 Conclusion . . . . .	24
<b>4 SPECTROSCOPIE DES COMPLEXES</b>	<b>27</b>
4.1 Approche champ faible . . . . .	28
4.1.1 L'ion libre : champ nul, répulsion électronique . . . . .	28
4.1.2 Effet du champ des ligands : descente en symétrie . . . . .	29
4.2 Approche champ fort . . . . .	30
4.2.1 Effet du champ des ligands . . . . .	30
4.2.2 Effet de la répulsion électronique . . . . .	30
4.3 Diagrammes de TANABE-SUGANO . . . . .	32
4.4 Application . . . . .	33
4.5 Une autre représentation : les diagrammes d'ORGEL . . . . .	34

<b>5</b>	<b>COUPLAGE SPIN-ORBITE ET APPLICATIONS</b>	<b>35</b>
5.1	Un peu de théorie . . . . .	35
5.1.1	Origine du couplage spin-orbite . . . . .	35
5.1.2	Expression du hamiltonien pour le couplage spin-orbite . . . . .	35
5.1.3	Couplage spin-orbite pour l'ion libre . . . . .	36
5.1.4	Levée de dégénérescence par couplage spin-orbite pour les métaux $3d$ . . . . .	37
5.1.5	Remarques sur le couplage $j - j$ . . . . .	39
5.2	Application au laser à rubis . . . . .	39
5.2.1	Fonctionnement du laser . . . . .	39
5.2.2	Choix de l'amplificateur optique . . . . .	40
5.2.3	La phosphorescence du rubis . . . . .	40
5.3	Complexes de lanthanide . . . . .	41
5.3.1	Généralités sur les lanthanides . . . . .	41
5.3.2	Labilité des ligands . . . . .	41
5.3.3	Spectroscopie des lanthanides et effet d'antenne . . . . .	42
<b>6</b>	<b>PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPLEXES</b>	<b>45</b>
6.1	Différents types de magnétisme . . . . .	45
6.1.1	Diamagnétisme . . . . .	45
6.1.2	Paramagnétisme . . . . .	45
6.1.3	Ferromagnétisme . . . . .	46
6.1.4	Antiferromagnétisme . . . . .	46
6.1.5	Ferrimagnétisme . . . . .	47
6.1.6	Mécanismes d'interaction . . . . .	47
6.2	Levée de dégénérescence en présence de champ magnétique . . . . .	48
6.3	Mesure de la susceptibilité magnétique et du nombre d'électrons célibataires . . . . .	51
<b>7</b>	<b>CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE</b>	<b>53</b>
7.1	Rappels sur le décompte du nombre d'électrons . . . . .	53
7.1.1	Modèle covalent . . . . .	53
7.1.2	Modèle ionique . . . . .	54
7.1.3	Utilisation pour les cycles catalytiques . . . . .	54
7.2	Étude d'un cycle catalytique : différents types de réactions . . . . .	55
7.2.1	Échange de ligand . . . . .	55
7.2.2	Addition oxydante et élimination réductrice . . . . .	58
7.2.3	Insertion et élimination . . . . .	58
7.3	Utilisation en chimie organique . . . . .	59
7.3.1	Un procédé industriel : le procédé Monsanto . . . . .	59
7.3.2	Polymérisation de type ZIEGLER-NATTA : contrôle de la tacticité . . . . .	60
7.3.3	Exemple de catalyse enzymatique : le cytochrome P-450 . . . . .	61
7.4	Changement de géométrie . . . . .	62
7.4.1	Géométrie plan-carré et effet JAHN-TELLER . . . . .	62
7.4.2	Passage d'une géométrie pyramidale à base carrée à octaédrique : cas de l'hémoglobine . . . . .	62
7.4.3	Géométrie bipyramide trigonale et pseudo-rotation de BERRY . . . . .	64
	<b>CONCLUSION</b>	<b>67</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>69</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>71</b>

# INTRODUCTION

Les premiers complexes ont été découverts au début du XIXe siècle. Bien que l'intérêt se porte tout d'abord sur leurs couleurs, ils seront par la suite très utilisés en catalyse ou pour leurs propriétés magnétiques. En 1893, Alfred WERNER propose pour le complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  une structure dans laquelle l'ion métallique est au centre de la sphère de coordination composée de six ligands (prix NOBEL 1913), contrairement aux précédentes représentations proposées par BLOMSTRAND et JØRGENSEN (voir FIGURE 1). Cette découverte ouvre la voie à une nouvelle discipline : la chimie de coordination. Les propriétés des complexes ont pu être expliquées grâce au comportement électronique de ces composés avec l'apparition de modèles de plus en plus performants pour décrire la liaison métal-ligand.

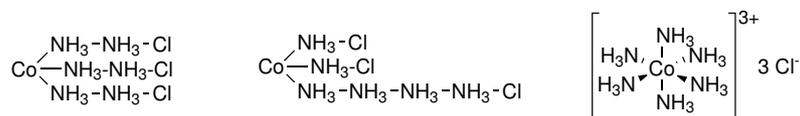


FIGURE 1 – Structures proposées par BLOMSTRAND et JØRGENSEN (à gauche) et par WERNER (à droite) pour  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

La chimie inorganique possède des champs d'application divers et variés, notamment pour la production et la conversion d'énergie solaire. La photosynthèse est un processus qui permet de synthétiser de la matière organique en utilisant la lumière du soleil. La première étape est l'absorption de l'énergie lumineuse par des protéines contenant des pigments photosynthétiques appelés chlorophylles, dont différentes structures sont présentées FIGURE 2.

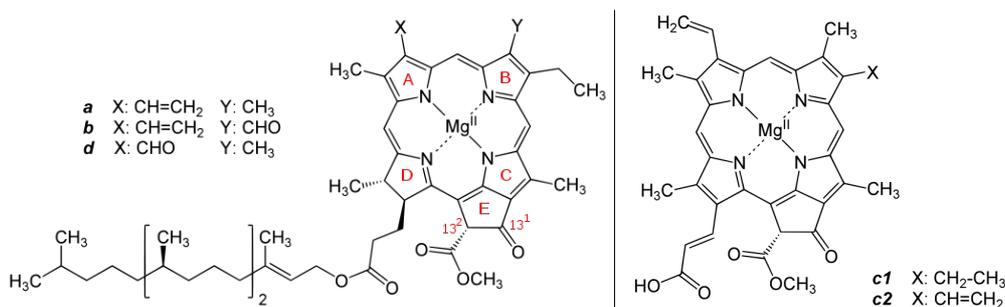


FIGURE 2 – Structures des différentes chlorophylles (a, b, d, c1, c2)

Ce type de réactions est le point de départ de nombreuses recherches afin de mimer ce que sait faire la nature. Par exemple, une cellule de GRÄTZEL est un système qui produit de l'électricité lorsqu'il est exposé à la lumière (photons). Appelée également cellule à pigment photosensible et souvent désignée par l'acronyme dérivé de son appellation en anglais (DSSC pour dye-sensitized solar cell), elle est inspirée de la photosynthèse réalisée par les végétaux.

La première cellule réalisée par GRÄTZEL et O'REGAN en 1991 utilisait une paroi supérieure en oxyde d'étain dopé au fluor  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ , transparent et conducteur d'électricité. La face intérieure de cette paroi est composée d'oxyde de titane pulvérulent  $\text{TiO}_2$  imprégné d'un complexe de type polypyridine au ruthénium, dont la structure est proche de la chlorophylle. Le tout est baigné dans un électrolyte iodure/triiodure ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) pour assurer la conduction avec la paroi inférieure de la cellule (voir FIGURE 3). Le travail sur les ligands utilisés permet d'obtenir un bon potentiel d'oxydoréduction par rapport aux réactions que l'on souhaite réaliser.

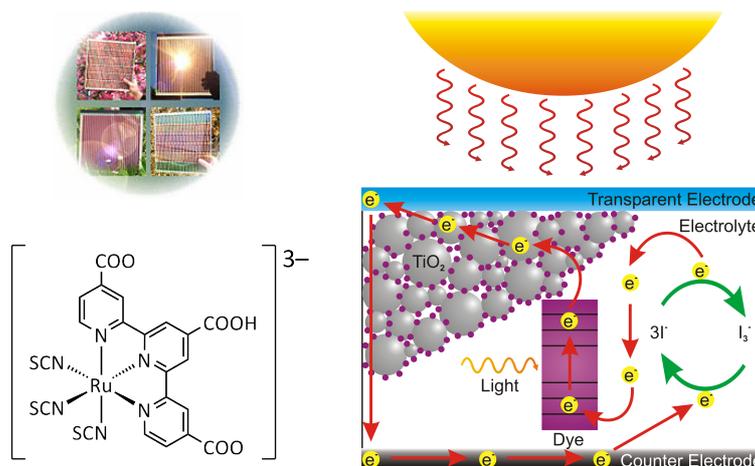


FIGURE 3 – Fonctionnement d’une cellule de GRÄTZEL (Source : Wikipédia, consulté le 20/10/2018)

De nombreux prix NOBEL ont été décernés dans cette discipline, les plus récents étant ceux de KNOWLES, NOYORI et SHARPLESS en 2001, CHAUVIN, GRUBBS et SCHRÖCK en 2005.

Enfin, les complexes métalliques sont largement utilisés en médecine, imagerie ou encore pour les technologies de l’information.

Dans ce cours, nous commencerons par donner quelques généralités en chimie inorganique, notamment des définitions et des exemples de complexes. Nous étudierons ensuite les modèles du champ cristallin et du champ des ligands, qui permettront entre autre d’expliquer la structure des complexes, puis leurs propriétés optiques et magnétiques. Enfin, les applications en chimie organométallique seront également abordées.

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

1 <b>H</b> hydrogen (1.007, 1.009)																	2 <b>He</b> helium 4.003																		
3 <b>Li</b> lithium (6.938, 6.997)	4 <b>Be</b> beryllium 9.012	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										5 <b>B</b> boron (10.81, 10.83)	6 <b>C</b> carbon (12.01, 12.02)	7 <b>N</b> nitrogen (14.01, 14.01)	8 <b>O</b> oxygen (15.99, 16.00)	9 <b>F</b> fluorine 18.99	10 <b>Ne</b> neon 20.18																		
11 <b>Na</b> sodium 22.99	12 <b>Mg</b> magnesium (24.30, 24.31)	13 <b>Al</b> aluminum 26.98	14 <b>Si</b> silicon (28.08, 28.09)	15 <b>P</b> phosphorus 30.97	16 <b>S</b> sulfur (32.05, 32.08)	17 <b>Cl</b> chlorine (35.44, 35.46)	18 <b>Ar</b> argon 39.95	19 <b>K</b> potassium 39.10	20 <b>Ca</b> calcium 40.08	21 <b>Sc</b> scandium 44.96	22 <b>Ti</b> titanium 47.87	23 <b>V</b> vanadium 50.94	24 <b>Cr</b> chromium 52.00	25 <b>Mn</b> manganese 54.94	26 <b>Fe</b> iron 55.85	27 <b>Co</b> cobalt 58.93	28 <b>Ni</b> nickel 58.69	29 <b>Cu</b> copper 63.55	30 <b>Zn</b> zinc 65.38(2)	31 <b>Ga</b> gallium 69.72	32 <b>Ge</b> germanium 72.63	33 <b>As</b> arsenic 74.92	34 <b>Se</b> selenium 78.97	35 <b>Br</b> bromine (79.90, 79.91)	36 <b>Kr</b> krypton 83.80										
37 <b>Rb</b> rubidium 85.47	38 <b>Sr</b> strontium 87.62	39 <b>Y</b> yttrium 88.91	40 <b>Zr</b> zirconium 91.22	41 <b>Nb</b> niobium 92.91	42 <b>Mo</b> molybdenum 95.95	43 <b>Tc</b> technetium	44 <b>Ru</b> ruthenium 101.1	45 <b>Rh</b> rhodium 102.9	46 <b>Pd</b> palladium 106.4	47 <b>Ag</b> silver 107.9	48 <b>Cd</b> cadmium 112.4	49 <b>In</b> indium 114.8	50 <b>Sn</b> tin 118.7	51 <b>Sb</b> antimony 121.8	52 <b>Te</b> tellurium 127.6	53 <b>I</b> iodine 126.9	54 <b>Xe</b> xenon 131.3	55 <b>Cs</b> cesium 132.9	56 <b>Ba</b> barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 <b>Hf</b> hafnium 178.5	73 <b>Ta</b> tantalum 180.9	74 <b>W</b> tungsten 183.8	75 <b>Re</b> rhenium 186.2	76 <b>Os</b> osmium 190.2	77 <b>Ir</b> iridium 192.2	78 <b>Pt</b> platinum 195.1	79 <b>Au</b> gold 197.0	80 <b>Hg</b> mercury 200.6	81 <b>Tl</b> thallium (204.3, 204.4)	82 <b>Pb</b> lead 207.2	83 <b>Bi</b> bismuth 208.9	84 <b>Po</b> polonium	85 <b>At</b> astatine	86 <b>Rn</b> radon
87 <b>Fr</b> francium	88 <b>Ra</b> radium	89-103 actinoids	104 <b>Rf</b> rutherfordium	105 <b>Db</b> dubnium	106 <b>Sg</b> seaborgium	107 <b>Bh</b> bohrium	108 <b>Hs</b> hassium	109 <b>Mt</b> meitnerium	110 <b>Ds</b> darmstadtium	111 <b>Rg</b> roentgenium	112 <b>Cn</b> copernicium	113 <b>Uut</b> ununtrium	114 <b>Fl</b> flerovium	115 <b>Uup</b> ununpentium	116 <b>Lv</b> livermorium	117 <b>Uus</b> ununseptium	118 <b>Uuo</b> ununoctium																		
57 <b>La</b> lanthanum 138.9	58 <b>Ce</b> cerium 140.1	59 <b>Pr</b> praseodymium 140.9	60 <b>Nd</b> neodymium 144.2	61 <b>Pm</b> promethium	62 <b>Sm</b> samarium 150.4	63 <b>Eu</b> europium 152.0	64 <b>Gd</b> gadolinium 157.3	65 <b>Tb</b> terbium 158.9	66 <b>Dy</b> dysprosium 162.5	67 <b>Ho</b> holmium 164.9	68 <b>Er</b> erbium 167.3	69 <b>Tm</b> thulium 168.9	70 <b>Yb</b> ytterbium 173.0	71 <b>Lu</b> lutetium 175.0	89 <b>Ac</b> actinium	90 <b>Th</b> thorium 232.0	91 <b>Pa</b> protactinium 231.0	92 <b>U</b> uranium 238.0	93 <b>Np</b> neptunium	94 <b>Pu</b> plutonium	95 <b>Am</b> americium	96 <b>Cm</b> curium	97 <b>Bk</b> berkelium	98 <b>Cf</b> californium	99 <b>Es</b> einsteinium	100 <b>Fm</b> fermium	101 <b>Md</b> mendelevium	102 <b>No</b> nobelium	103 <b>Lr</b> lawrencium						

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 8 January 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

---

---

# CHAPITRE 1

---

## GÉNÉRALITÉS

### 1.1 Définitions

**Complexe :** De manière générale, il s'agit de l'association entre un acide de LEWIS (le métal) et une base de LEWIS (le ligand). Dans ce cours, nous nous restreindrons à l'association d'un ion métallique et de ligands. L'énergie d'association est de l'ordre de  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour rappel, l'énergie d'une liaison covalente est de  $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et d'une liaison hydrogène  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Métaux de transition :** Ce sont les éléments métalliques qui possèdent une sous-couche électronique  $d$  incomplète ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique  $d$  est incomplète. Par conséquent, les éléments du groupe 12 comme le zinc, bien qu'ils soient des éléments du "bloc  $d$ ", ne font pas partie des éléments de transition.

**Ligands :**

- Denticité : si un ligand peut se lier plusieurs fois au métal par des atomes non contigus, il s'agit d'un ligand polydente : on parle alors de chélation (du grec *khêlê* "pince").
- Hapticité : si un ligand peut se lier au métal par des atomes contigus, il s'agit d'un ligand d'hapticité multiple (possible avec un ligand possédant un système  $\pi$ ). L'hapticité est précisée par la notation  $\eta^n$  où  $n$  est l'hapticité.

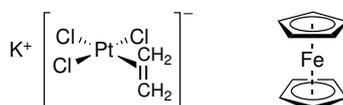


FIGURE 1.1 – À gauche le sel de ZEISE synthétisé en 1820 ( $\eta^2$ ) et à droite le ferrocène ( $\eta^5$ )

- Pont : dans des complexes polymétalliques, certains ligands "pontants" peuvent être liés à plusieurs métaux (exemple du monoxyde de carbone CO). Les complexes sont précédés de la notation  $\mu_n$  où  $n$  est le nombre de métaux liés au ligand.

### 1.2 Nomenclature

**Formule :** Le complexe est noté entre crochets. Dans les formules, il faut d'abord placer le symbole du métal, puis suivent les ligands anioniques et enfin les neutres, dans l'ordre alphabétique. Si le ligand est polyatomique, il est noté entre parenthèses.

*Exemples :*  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

**Nom des ligands :** Les noms des ligands anioniques finissent en -o. Ainsi, -ure devient -uro et -ate devient -ato.

*Exemples :* nitrure  $\rightarrow$  nitruro; acétate  $\rightarrow$  acétato. En revanche, l'usage courant comporte des exceptions. chlorure  $\rightarrow$  chloro; cyanure  $\rightarrow$  cyano; oxyde  $\rightarrow$  oxo

Les noms des ligands neutres sont conservés.

*Exemples :* 1,10-phénanthroline, éthylènediamine, pyridine. Il existe cependant 4 exceptions :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  aqua;  $\text{NH}_3 \rightarrow$  ammine;  $\text{CO} \rightarrow$  carbonyle;  $\text{NO} \rightarrow$  nitrosyle.

Les noms des ligands cationiques sont conservés.

**Préfixes :** Deux types de préfixes peuvent être ajoutés. Un préfixe multiplicateur (mono, di, tri, tetra, penta, hexa, etc.) indique le nombre de chaque ligand. Si le nom du ligand contient lui-même les termes mono, di, tri, ... (par exemple triphénylphosphine) alors le nom du ligand est mis entre parenthèses et son nombre est donné avec les préfixes bis, tris, tetrakis... Enfin, pour éviter la confusion, comme dans diméthylamine (soit deux ligands méthylamine séparés, soit un seul ligand diméthylamine), il faut écrire pour le premier cas bis(méthylamine).

Les préfixes structuraux donnent des informations sur la structure du complexe et sont écrits en italique avant le nom, séparés par un tiret : cyclo, cis, trans, mer, fac. Ils n'interviennent pas dans le classement par ordre alphabétique.

**Nom des complexes :** Les noms des ligands apparaissent avant ceux du métal et dans l'ordre alphabétique. Vient ensuite le nom du métal en ajoutant le suffixe -ate si le complexe est chargé négativement. Le degré d'oxydation du métal est enfin donné en chiffres romains entre parenthèses après le nom.

Dans le cas des complexes polymétalliques, le nom et la formule des ligands pontants sont précédés de la lettre  $\mu$  avec en indice le nombre de métaux reliés par ce ligand. Dans le cas d'un ligand d'haptacité multiple, son nom et sa formule sont précédés de la lettre  $\eta$  avec en exposant le nombre d'atomes mis en jeu dans la liaison.

Formule	Nom en nomenclature officielle
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	ion hexaamminecobalt(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	trichlorure d'hexaamminecobalt(III)
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	dichlorure de pentamminechlorocobalt(III)
$[\text{RuCl}_3(\text{Py})_3]$	fac-trichlorotris(pyridine)ruthénium(III)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	hexacyanoferrate(II) de potassium
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$	$\mu$ -peroxobis(pentaamminecobalt)(III)
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$	tris(chloro)( $\eta^2$ -éthylène)platinate(II) de potassium
$[\text{Fe}(\eta^5-\text{Cp})_2]$	di- $\eta^5$ -cyclopentadiénylfer(II) (ferrocène)
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	décacarbonyledimanganèse(0)
$[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu-\text{OH})]\text{Cl}_5$	pentachlorure de $\mu$ -hydroxo-bis(pentaamminechrome)(III)
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	dichlorobis(triphénylphosphine)nickel(II)

## 1.3 Structure

### 1.3.1 ...des ligands

**Classification des ligands :** le tableau ci-dessous donne une liste de ligands classiques, classés en fonction de la position dans la classification périodique. Certains sont donnés deux fois en fonction de l'atome avec lequel ils sont coordonnés. Un tel ligand est appelé ambidenté.

	Ligand	Name		Ligand	Name
<b>Donor atoms from group 17(7) of the periodic table</b>	$\text{F}^-$	fluoro	<b>Donor atoms from group 15(5) of the periodic table</b>	$\text{CN}^-$	cyano
	$\text{Cl}^-$	chloro		$\text{OCN}^-$	cyanato
	$\text{Br}^-$	bromo		$\text{SCN}^-$	thiocyanato (note, bonded through N)
	$\text{I}^-$	iodo		$\text{NO}_2^-$	nitro
<b>Donor atoms from group 16(6) of the periodic table</b>	$\text{O}^{2-}$	oxo	$\text{N}_3^-$	azido	
	$\text{OH}^-$	hydroxo	$\text{NH}_3$	ammine <sup>a</sup>	
	$\text{O}_2^{2-}$	peroxo	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	methylamine	
	$\text{CO}_3^{2-}$	carbonato	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	trimethylamine	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	acetato	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	pyridine (usually abbreviated as py)	
	$\text{ONO}^-$	nitrito			
	$\text{SO}_4^{2-}$	sulfato			
	$\text{SO}_3^{2-}$	sulfito			
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfito			
	$\text{S}^{2-}$	thio			
	$\text{CH}_3\text{S}^-$	methylthio			
	$\text{H}_2\text{O}$	aqua			
	$\text{CH}_3\text{OH}$	methanol			
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	thiourea			
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	diethylether			

<sup>a</sup> Note the spelling, 'mm', not 'm'.

FIGURE 1.2 – Quelques ligands classiques couramment rencontrés dans les complexes de métaux de transition (Source : *Physical Inorganic Chemistry*, S. F. A. KETTLE)

Exemples de ligands polydentes classiques : (à connaître)

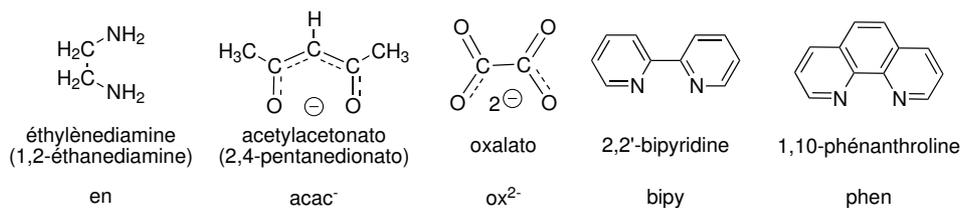


FIGURE 1.3 – Des ligands polydentes classiques à connaître (formule, nom, abréviation)

Exemples de complexes liés à des ligands macrocycliques : (pour information)

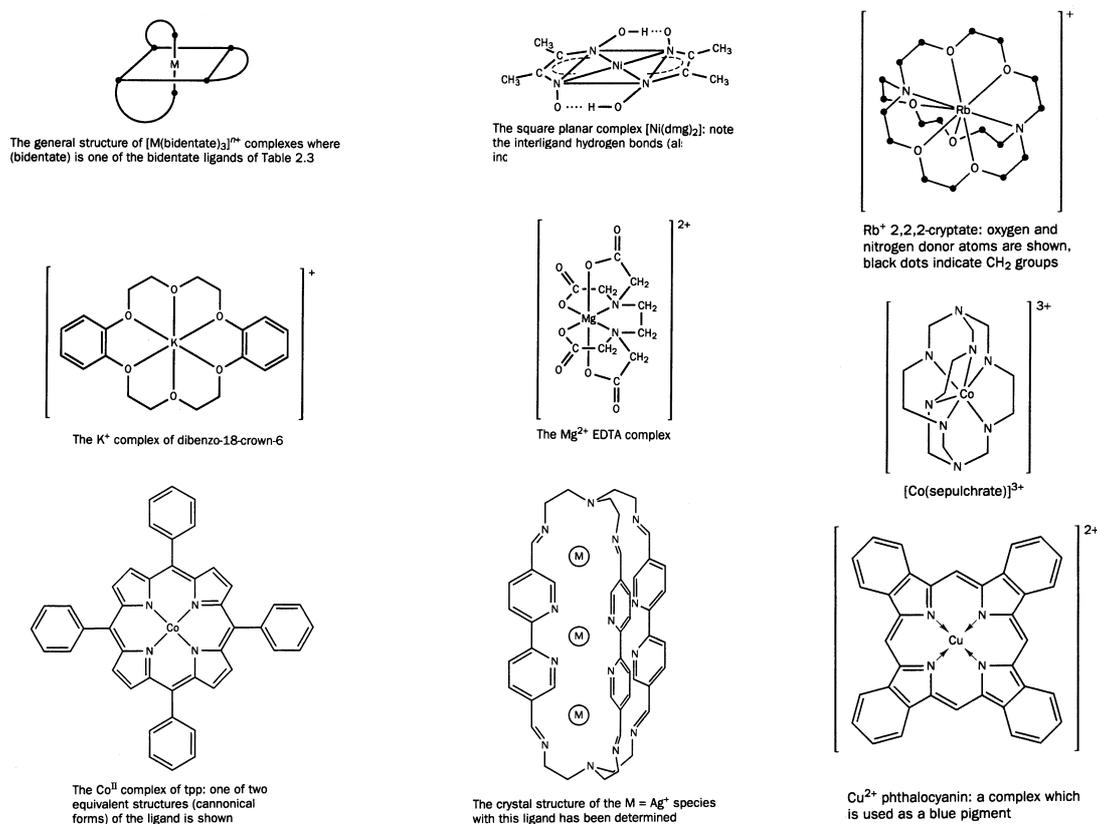


FIGURE 1.4 – Exemples de complexes liés à des ligands macrocycliques (Source : *Physical Inorganic Chemistry*, S. F. A. KETTLE)

### 1.3.2 ...des complexes

**Géométries :** Les géométries octaédrique (Oh), tétraédrique (Td), plan carré (PC), bipyramide trigonale et pyramide à base carrée sont les plus courantes pour les complexes.

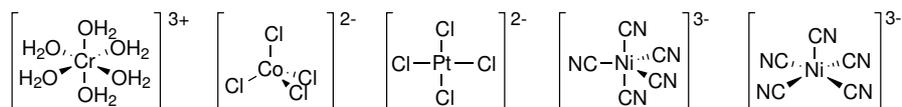


FIGURE 1.5 – Géométries de complexes les plus courantes

Pour certaines d'entre elles, il peut y avoir différents isomères.

**Isomérisation de constitution** qui peut être de plusieurs types :

- Isomères d'ionisation : échange ligand et contre-ion
- Isomères de coordination : échange de ligands entre deux ions complexes
- Isomères d'enchaînement : ligand ambidente ( $\text{SCN}^-$ )

**Stéréoisomérisation :**

- Isomérisation *cis-trans* : on parle d'isomérisation *cis* lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents et de *trans* s'ils sont sur des sommets opposés.

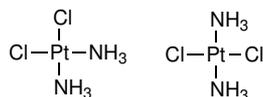


FIGURE 1.6 – À gauche, le *cis*-diamminedichloroplatine(II), ou *cis*-platine, et à droite l'isomère *trans*

- Isomérisation *fac-mer* : en géométrie octaédrique, on parle d'isomère *fac* si les ligands sont sur une même face de l'octaèdre et de *mer* s'ils sont sur le même méridien.

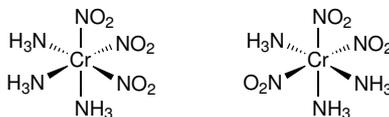


FIGURE 1.7 – À gauche, le *fac*-triamminetrinitrochrome(III), à droite l'isomère *mer*

- Isomérisation  $\Lambda$ - $\Delta$  : en géométrie octaédrique, il existe deux énantiomères pour l'isomère *fac*. Pour les distinguer, il faut regarder le complexe selon l'axe passant par le milieu d'une face. Si on tourne vers la droite pour superposer les deux faces, c'est l'énantiomère Delta ( $\Delta$ ) ou vers la gauche, l'énantiomère Lambda ( $\Lambda$ ).

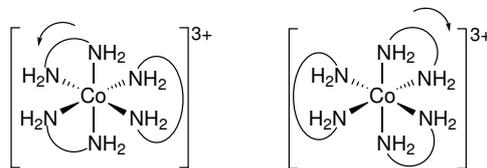


FIGURE 1.8 – À gauche, le  $\Lambda$ -tris(éthylènediamine)cobalt(III), à droite l'isomère  $\Delta$

On rencontre une isomérisation optique dans ce cas, ou dans des cas du type  $[\text{M}(\text{L-L})_2\text{X}_2]$  ou  $[\text{M}(\text{L-L})\text{X}_2\text{Y}_2]$ , comme en attestent les courbes de dispersion rotatoire ci-dessous :

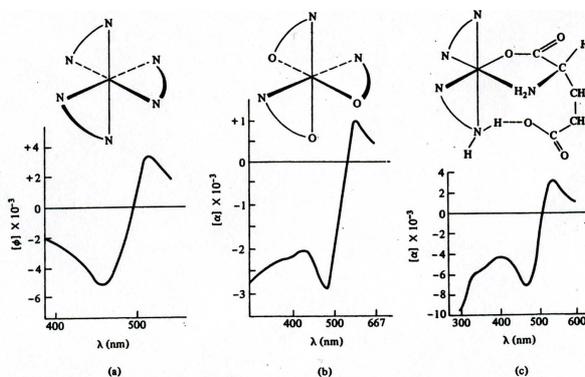
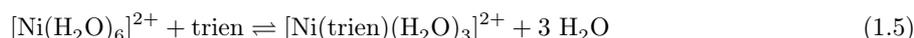
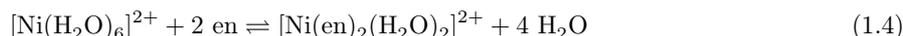
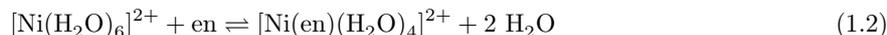
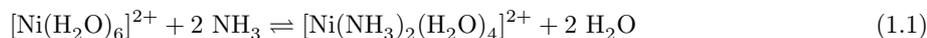


FIGURE 1.9 – Configuration absolue et courbe de dispersion rotatoire de (a)  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ; (b)  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{S-ala})_3]$  (*S-ala* = anion de la *S*-(L-alanine)); (c)  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{S-glu})]$  (*S-glu* = dianion de l'acide *S*-(L-glutamique)) (Source : *Inorganic Chemistry*, J. E. HUHEEY)

On constate ici que le signe du pouvoir rotatoire spécifique dépend de la longueur d'onde, donc un composé est dextrogyre ou lévogyre à une longueur d'onde donnée (souvent la raie D du sodium à 589 nm).

## 1.4 Stabilité

### 1.4.1 Effet chélate



Réaction	$\log \beta$	$\Delta_r H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à 298 K	$T\Delta_r S^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à 298 K
1.1	6,06	-32,6	-3,77
1.2	7,35	-37,7	4,18
1.3	8,09	-65,3	-18,8
1.4	13,48	-76,6	0,84
1.5	14,4		

Comparons la réaction 1.1 à 1.2 et 1.3 à 1.4. On observe une augmentation de stabilité des complexes avec un ligand polydente par rapport à un complexe avec un nombre équivalent de ligands monodente similaires. Cet effet est essentiellement un effet de type entropique. Avec un ligand monodente, le nombre global de molécules reste inchangé, la variation d'entropie est donc faible. Avec un ligand bidentate, on augmente le nombre de molécules. L'entropie augmente donc fortement. Avec un ligand trien, on introduit une molécule et libère trois molécules, ce qui a pour effet l'augmentation du nombre de molécules et donc du désordre dans le milieu. Un autre argument est d'ordre microscopique : en effet, un ligand chélatant agit comme une pince, donc même s'il est décoordonné, il restera proche du métal et la recoordination sera favorisée. Le complexe formé avec le ligand polydente se dissocie donc moins que son homologue.

En général, l'effet chélate est utilisé pour préformer les ligands dans une position idéale afin de former des macrocycles. On parle alors d'effet template.

### 1.4.2 Effet macrocyclique

Un macrocycle est un cycle à 9 atomes ou plus dont au moins 3 ont des propriétés coordonnantes. Les éthers couronnes sont des exemples courants de macrocycles, le plus connu étant l'éther 18-couronne-6, où 18 indique le nombre total d'atomes et 6 le nombre d'atomes coordonnants.

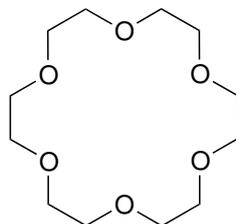


FIGURE 1.10 – L'éther 18-couronne-6 (*18-crown-6* en anglais)

Les complexes formés avec les ligands macrocycliques sont plus stables que ceux formés avec les équivalents polydentes à chaîne ouverte. C'est ce qu'on appelle l'effet macrocyclique.

$\Delta_r S^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ba}^{2+}$
éther 18-couronne-6	-33	-71	-13
pentaglyme	-29	-84	-33
$\Delta\Delta_r S^\circ$	-4	13	20

Pour  $\text{Na}^+$ , la diminution d'entropie est plus faible pour l'éther couronne que pour le pentaglyme, le terme entropique n'est donc pas responsable de l'effet macrocyclique.

$\Delta_r H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
éther 18-couronne-6	-35,1	-56,0	-43,5
pentaglyme	-16,7	-36,4	-23,8
$\Delta\Delta_r H^\circ$	-18,4	-19,6	-19,7

Dans tous les cas, le terme enthalpique est plus favorable pour le macrocycle : le coût énergétique pour préformer le ligand a déjà été payé en amont pour l'éther couronne alors que pour le pentaglyme, il est encore à payer. L'effet macrocycle a donc une origine enthalpique.

---

---

# CHAPITRE 2

---

---

## THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN

### 2.1 Description du modèle

#### 2.1.1 Hypothèses

Une première théorie pour décrire les propriétés des complexes, appelée théorie du champ cristallin, fut énoncée en 1929 par H. BETHE et H. VAN VLECK. Il s'agit d'un modèle électrostatique dans lequel les ligands sont considérés comme des sphères dures chargées négativement dont l'agencement dans l'espace perturbe la structure électronique de l'ion métallique libre en considérant uniquement les orbitales  $d$  de valence, les autres étant trop basses en énergie. Plusieurs conséquences découlent donc de ces hypothèses :

- La structure électronique du complexe dépend de sa géométrie.
- Il n'y a pas de mise en commun des électrons du métal et du ligand : on considère une liaison purement ionique.

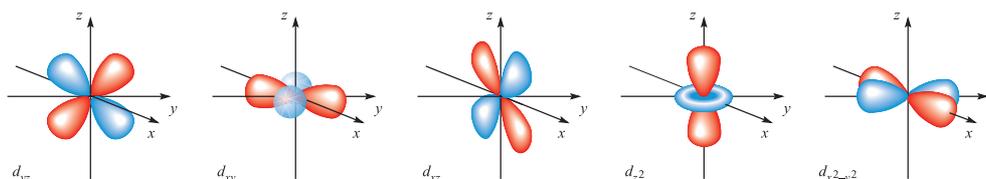


FIGURE 2.1 – Représentation des orbitales  $d$  (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

#### 2.1.2 Géométrie octaédrique

Les 5 orbitales  $d$  du métal sont dégénérées. À l'approche des ligands, considérés comme des charges négatives réparties de façon isotrope, l'énergie de ces orbitales augmente. La densité électronique étant isotrope, leurs niveaux d'énergie restent dégénérés.

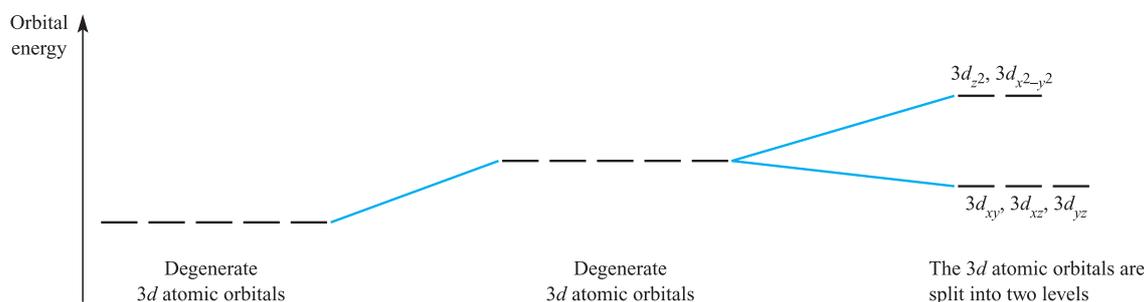


FIGURE 2.2 – Énergie des orbitales dans la TCC (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

Considérons ensuite un champ octaédrique. Chaque ligand est traité comme une charge ponctuelle négative et il existe une attraction électrostatique entre l'ion métallique et les ligands. Mais il y a aussi une interaction répulsive entre les électrons des orbitales  $d$  et les charges ponctuelles des ligands. Si le champ électrostatique était sphérique, les énergies des 5 orbitales  $d$  seraient augmentées de la même quantité. En raison de la géométrie des orbitales, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , dirigées directement vers les ligands, ont des interactions plus importantes que les autres et sont déstabilisées alors que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont stabilisées,

selon la règle dite du barycentre. Cela se traduit par une levée de dégénérescence, menant à deux groupes d'orbitales que l'on nomme selon leur étiquette de symétrie dans le groupe  $\mathcal{O}_h$ . Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  appartiennent à la représentation irréductible  $t_{2g}$  et les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont de symétrie  $e_g$ .

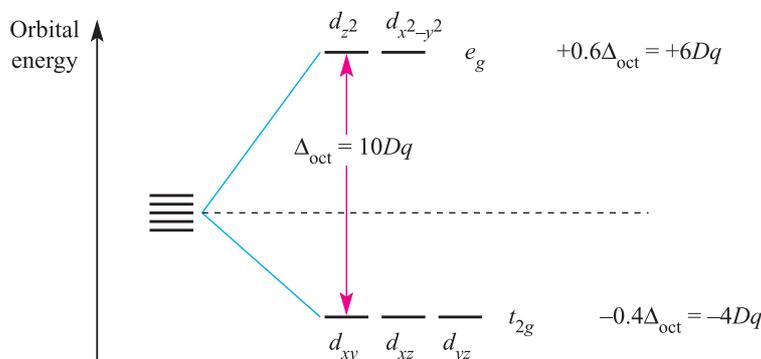


FIGURE 2.3 – Champ en géométrie octaédrique (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

La différence d'énergie entre les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$ , notée  $\Delta_o$ , est appelée paramètre du champ cristallin.  $\Delta_o$  est de l'ordre de  $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Ce diagramme permet d'introduire une nouvelle grandeur : l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) qui est la différence d'énergie entre la symétrie octaédrique et la symétrie sphérique.

$$\text{ESCC} = E_{\text{octaédrique}} - E_{\text{sphérique}}$$

### 2.1.3 Autres géométries

En géométrie tétraédrique, la situation entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  est inversée car ce sont maintenant les orbitales  $t_2$  qui pointent vers les ligands. Les charges étant moins proches des lobes des orbitales, le champ cristallin est plus faible en géométrie tétraédrique qu'en géométrie octaédrique et on prend :

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$

En outre, il n'y a plus d'étiquette "g" pour les deux groupes d'orbitales car le complexe n'est plus centrosymétrique.

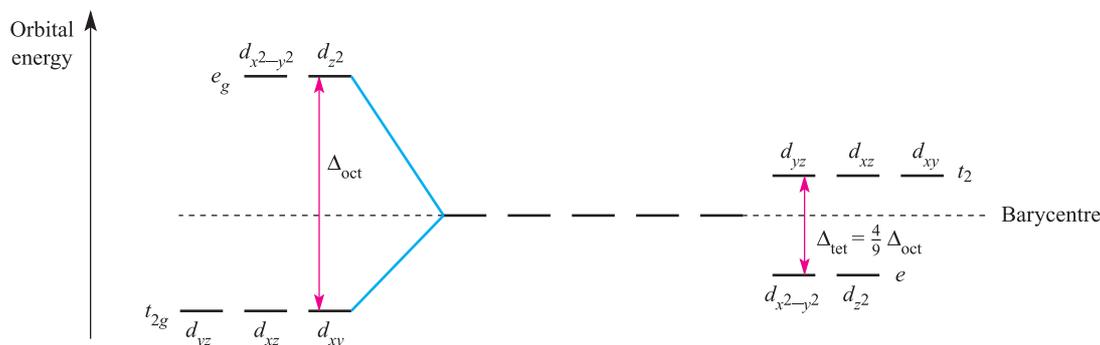
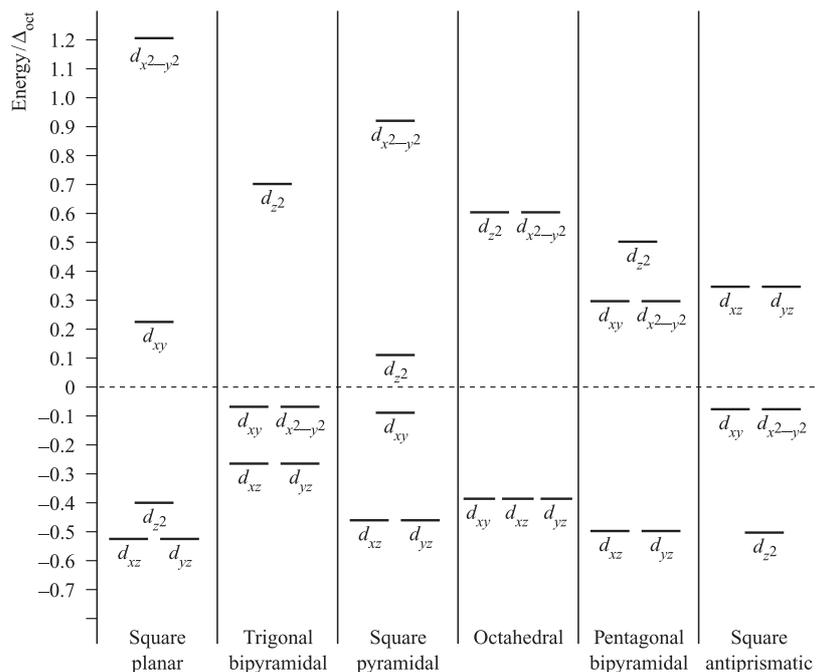


FIGURE 2.4 – Champ en géométrie tétraédrique (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

Enfin, on peut obtenir les autres géométries à partir de la levée de dégénérescence pour le champ octaédrique, en "tirant" sur les ligands et en les éloignant du centre métallique (voir FIGURE 2.5).

On constate que la levée de dégénérescence va avoir des conséquences sur l'occupation des orbitales par les électrons ; cela se quantifie par l'énergie de stabilisation du champ cristallin.

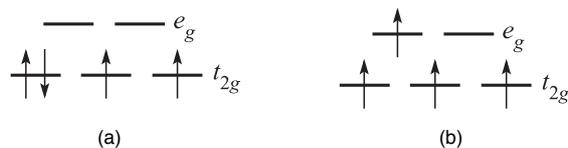
FIGURE 2.5 – Obtention des autres géométries (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

## 2.2 Énergie de stabilisation du champ cristallin

### 2.2.1 Remplissage des orbitales

Le remplissage des orbitales se fait selon la règle de HUND, comme pour les orbitales atomiques (OA) ou moléculaires (OM) déjà étudiées. Par exemple, pour  $\text{Ti}^{2+}$  ( $d^2$ ) et  $\text{V}^{2+}$  ( $d^3$ ), il n'y a qu'une possibilité de remplissage.

En revanche, pour  $\text{Cr}^{2+}$  qui est  $d^4$ , il existe deux possibilités : les quatre électrons peuvent occuper l'ensemble  $t_{2g}$  avec la configuration  $(t_{2g})^4$  (FIGURE 2.6(a)) ou chacun d'eux peut occuper seul une orbitale  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  (FIGURE 2.6(b)).

FIGURE 2.6 – Remplissage des orbitales pour un un ion  $d^4$ 

La configuration (a) correspond à une disposition à bas spin (ou champ fort), et celle (b) à haut spin (ou champ faible).

La configuration préférée est celle dont l'énergie est la plus basse, selon qu'il est énergiquement préférable d'apparier le quatrième électron ou de le promouvoir au niveau  $e_g$ . Deux termes contribuent à l'énergie d'appariement des électrons  $P$ , qui est l'énergie nécessaire pour transformer deux électrons à spins parallèles dans des orbitales dégénérées différentes en électrons appariés dans la même orbitale :

- la perte d'énergie d'échange qui se produit lors de l'appariement des électrons
- la répulsion coulombienne entre les électrons appariés.

Comment trancher ? Il faut comparer l'énergie d'appariement et le paramètre de champ cristallin.

## 2.2.2 Calcul de l'ESCC

L'énergie de stabilisation du champ cristallin est la différence des énergies entre les électrons  $d$  dans le champ cristallin octaédrique et les électrons dans un champ sphérique. Pour en donner un exemple, considérons la configuration  $d^4$  (FIGURE 2.6). Pour une configuration à haut spin (b) :

$$\text{ESCC}_1 = -3 \times \frac{2}{5} \Delta_o + \frac{3}{5} \Delta_o = -0,6 \Delta_o$$

Pour une configuration  $d^4$  à bas spin, l'ESCC est constituée de deux termes : les quatre électrons dans les orbitales  $t_{2g}$  donnent lieu à un terme  $-1,6 \Delta_o$  et il faut inclure une énergie d'appariement  $P$  pour rendre compte de l'appariement de deux électrons. On obtient alors :

$$\text{ESCC}_2 = -1,6 \Delta_o + P$$

Calcul de la différence entre les deux :

$$\text{ESCC}_1 - \text{ESCC}_2 = -0,6 \Delta_o + 1,6 \Delta_o - P = \Delta_o - P.$$

Si  $\Delta_o > P$ , alors  $\text{ESCC}_1 > \text{ESCC}_2$  et si  $\Delta_o < P$ , alors  $\text{ESCC}_1 < \text{ESCC}_2$ .

La TABLE 2.1 donne des ordres de grandeur de l'énergie d'appariement pour différents ions métalliques :

TABLE 2.1 – Énergie d'appariement pour quelques ions métalliques  $3d$  (Source : *Chimie inorganique*, J. E. HUHEEY)

	ion	$P_{\text{coul}}$	$P_{\text{éch}}$	$P_{\text{T}}$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	71,2 (5950)	173,1 (14.475)	244,3 (20.425)
	$\text{Mn}^{3+}$	87,9 (7350)	213,7 (17.865)	301,6 (25.215)
$d^5$	$\text{Cr}^+$	67,3 (5625)	144,3 (12.062)	211,6 (17.687)
	$\text{Mn}^{2+}$	91,0 (7610)	194,0 (16.215)	285,0 (23.825)
	$\text{Fe}^{3+}$	120,2 (10.050)	237,1 (19.825)	357,4 (29.875)
$d^6$	$\text{Mn}^+$	73,5 (6145)	100,6 (8418)	174,2 (14.563)
	$\text{Fe}^{2+}$	89,2 (7460)	139,8 (11.690)	229,1 (19.150)
	$\text{Co}^{3+}$	113,0 (9450)	169,6 (14.175)	282,6 (23.625)
$d^7$	$\text{Fe}^2$	87,9 (7350)	123,6 (10.330)	211,5 (17.680)
	$\text{Co}^{2+}$	100,0 (8400)	150,0 (12.400)	250,0 (20.800)

<sup>a</sup> Énergies d'appariement en  $\text{kJ mol}^{-1}$  (et en  $\text{cm}^{-1}$ ) calculées à partir des formules et des données de L.E. Orgel, *J. Chem. Phys.* 1955, 2, 1-229. Les valeurs appartiennent à l'ion libre et on peut prévoir qu'elles sont plus faibles de 15 à 30% pour l'ion complexé à cause de l'effet néphélauxétique.  $P_{\text{coul}}$ ,  $P_{\text{éch}}$  et  $P_{\text{T}}$  représentent l'énergie coulombienne, l'énergie d'échange et l'énergie totale qui s'opposent à l'appariement des électrons.

On obtient le même calcul pour les complexes de configuration  $d^5$ ,  $d^6$  et  $d^7$ . Pour  $d^8$  à  $d^{10}$ , il n'y a qu'une manière de placer les électrons donc il n'y a plus d'ambiguïté.

### Bilan :

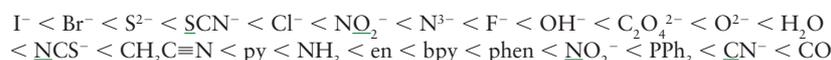
si  $\Delta_o < P$  : champ faible, haut spin.

si  $\Delta_o > P$  : champ fort, bas spin.

La théorie du champ cristallin ne permet pas de calculer ces paramètres qui permettent pourtant de prédire la valeur du spin pour le métal. Cependant, certains arguments chimiques permettent de rationaliser les tendances observées.

## 2.2.3 Facteurs influençant $\Delta_o$

**Nature du ligand :** La série spectrochimique est un classement empirique qui permet de classer les ligands selon la force du champ créé sur un métal donné.



**Nature de l'ion métallique :**  $\Delta_o$  diminue sur une ligne à charge constante. L'OA  $3d$  se contracte donc est moins diffuse : la présence des ligands se fait moins sentir et le champ diminue.  $\Delta_o$  augmente quand on descend dans une colonne : le maximum de densité électronique est plus près des ligands pour une OA  $4d$  que pour une OA  $3d$  (car plus diffuse). La répulsion électronique avec les ligands est donc plus forte : le champ est plus fort.

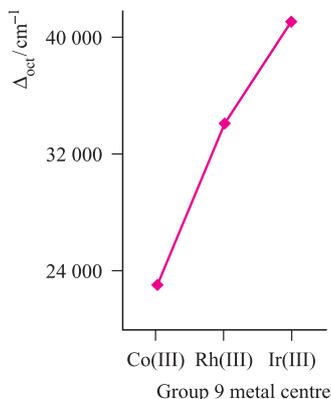


FIGURE 2.7 – Évolution des valeurs de  $\Delta_o$  pour les complexes  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

**Charge de l'ion :**  $\Delta_o$  augmente avec la charge de l'ion, c'est-à-dire avec le degré d'oxydation. Dans une approche électrostatique, le ligand est plus attiré par les fortes charges. Si la charge augmente, les ligands se rapprochent, leur présence se fait plus sentir et  $\Delta_o$  augmente (voir TABLE 2.2).

TABLE 2.2 – Valeur de  $\Delta_o$  pour quelques complexes métalliques du bloc  $d$  (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

Complex	$\Delta / \text{cm}^{-1}$	Complex	$\Delta / \text{cm}^{-1}$
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000	$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	14 100
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 300	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35 000
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 850	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	33 800
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12 400	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13 100
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 000	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 400	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 200
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	14 100	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	24 000
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18 200
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26 600	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9 300
$[\text{MnF}_6]^{2-}$	21 800	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	13 700	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 800
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9 400	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 500

## 2.2.4 Facteurs influençant $P$

L'énergie d'appariement diminue en descendant dans une colonne. En effet, les orbitales  $d$  étant de plus en plus diffuses en descendant dans la colonne, la répulsion électrostatique diminue. Par conséquent les métaux  $4d$  et  $5d$  sont plutôt bas spin.

## 2.3 Limites du modèle

La théorie du champ cristallin permet de grandes avancées dans la description des complexes de métaux de transition. Cependant, ce modèle possède quelques limites :

- La série spectrochimique : elle est liée à la nature du ligand, elle n'est pas rationnalisable par la théorie du champ cristallin.
- Stabilité d'un complexe par rapport à l'ion libre : en effet, les diagrammes énergétiques utilisés dans le cadre de ce modèle montrent que le complexe est plus déstabilisé que l'ion libre. D'où vient la stabilisation des complexes ?
- Couleur de  $\text{MnO}_4^-$  : la couleur des complexes est en partie expliquée par des transitions énergétiques entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , mais pour  $\text{MnO}_4^-$ , le manganèse est au degré d'oxydation VII, il n'y a donc pas d'électron dans les orbitales  $d$ . D'où vient donc sa couleur violette intense ?

La théorie du champ des ligands va permettre de lever le voile sur ces questions.

# CHAPITRE 3

## THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDS

Nous avons vu dans le chapitre précédent les limites de la théorie du champ cristallin, en particulier les propriétés liées à la nature du ligand ne peuvent pas être expliquées. Dans la théorie du champ des ligands, on élargit la description quantique aux ligands afin de rétablir l'équilibre entre la description du métal et des ligands. Pour décrire correctement la structure électronique du complexe, nous allons construire le diagramme d'orbitales moléculaires de ce dernier, en étudiant les interactions entre orbitales du métal et du ligand grâce à la théorie des groupes : deux orbitales possédant la même étiquette de symétrie interagissent.

En ce qui concerne le métal, on se limite aux orbitales de valence  $nd$ ,  $(n+1)p$  et  $(n+1)s$ . Les étiquettes de symétrie de ces orbitales se retrouvent dans la dernière colonne de la table de caractère du groupe  $\mathcal{O}_h$ .

Pour être rigoureux, il faudrait considérer toutes les orbitales pour les ligands, mais on se limitera aux orbitales frontières (OF) des ligands suffisamment proches en énergie du métal afin de construire le diagramme d'orbitales moléculaires complet du complexe ( $HO$ ,  $BV$ ,  $HO-1$ ,  $BV+1$ ). Il existe différents types de ligands selon la nature et la proximité de ces OF.

### 3.1 Ligands $\sigma$ -donneurs

On étudie les orbitales des ligands pointant vers le métal : cas de  $H$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ . Le cas le plus simple est le ligand  $H$ , qui ne possède qu'une orbitale de valence  $1s_H$ , qui contient un électron (ligand  $X$ ). On peut former une liaison  $\sigma_{M-H}$  par combinaison avec une orbitale du métal, par exemple la  $d_{z^2}$ .



FIGURE 3.1 – Interaction avec un ligand  $H$

Pour des ligands plus complexes, il est possible de ne retenir en première approximation qu'une seule orbitale pour décrire l'interaction métal-ligand, c'est le cas pour  $NH_3$ , dont la structure orbitale est donnée ci-dessous (FIGURE 3.2).

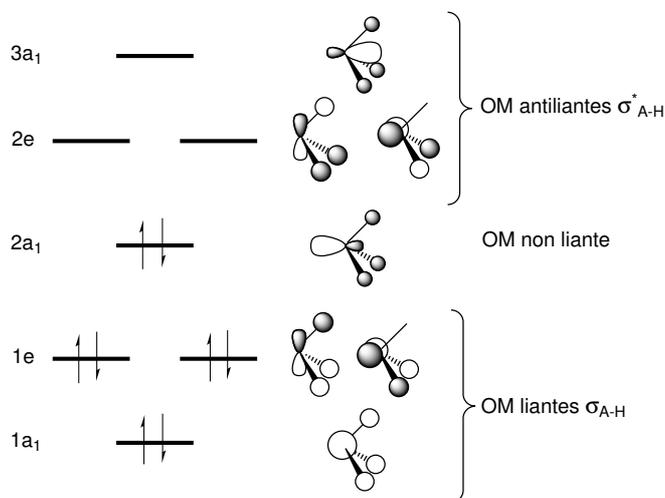


FIGURE 3.2 – Diagramme d'OM de l'ammoniac

On ne considère que l'orbitale non liante  $2a_1$  qui correspond au doublet non liant porté par l'atome d'azote. C'est l'orbitale la plus haute occupée du ligand et son niveau d'énergie est proche de celui des orbitales  $d$  des métaux de transition. Le recouvrement est d'autant plus important que c'est une orbitale hybride polarisée dans la direction du centre métallique. On forme une OM liante et une antiliante (FIGURE 3.3) : l'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale antiliante est développée sur le métal. On parle de ligand  $\sigma$ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison  $\sigma$ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de LEWIS en interaction avec l'acide de LEWIS qu'est le métal. L'interaction des autres OM avec le métal est faible : en effet, les trois OM liantes caractérisent la liaison N-H et sont plus basses en énergie, donc le recouvrement est moindre, alors que les trois antiliantes sont trop élevées en énergie et développées de l'autre côté.

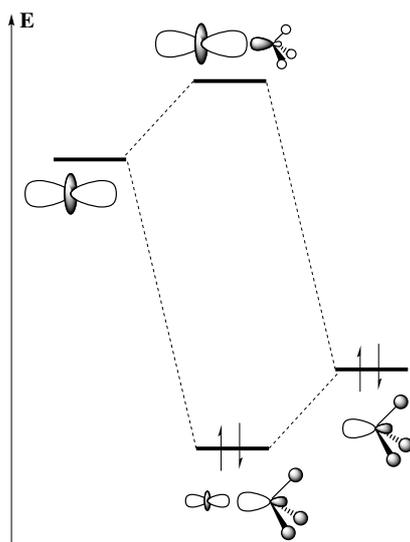


FIGURE 3.3 – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma$ -donneur

Pour construire le diagramme complet, il faut faire interagir les orbitales du fragment métallique, dont on a déjà déterminé les étiquettes de symétrie, avec le fragment des ligands. La représentation  $\Gamma_\sigma$  du fragment des ligands est obtenue en regardant le nombre de ligands inchangés par chaque opération de symétrie.

$\mathcal{O}_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

Il faut ensuite décomposer la représentation réductible  $\Gamma_\sigma$  en somme de représentations irréductibles.

$$a_{A_{1g}} = \frac{1}{48} (1 \times 6 + 3 \times 2 + 6 \times 2 + 3 \times 4 + 6 \times 2) = 1$$

$$a_{E_g} = \frac{1}{48} (2 \times 1 \times 6 + 2 \times 3 \times 2 + 0 \times 6 \times 2 + 2 \times 3 \times 4 + 0 \times 6 \times 2) = 1$$

$$a_{T_{1u}} = \frac{1}{48} (3 \times 1 \times 6 - 1 \times 3 \times 2 + 1 \times 6 \times 2 + 1 \times 3 \times 4 + 1 \times 6 \times 2) = 1$$

On trouve finalement  $\Gamma_\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$ . Pour retrouver les OM du fragment des ligands, bases de ces représentations irréductibles, il faut appliquer la méthode des projecteurs.

Il ne reste plus qu'à construire le diagramme en ne faisant interagir que les orbitales de même symétrie (FIGURE 3.4). Les électrons des ligands une fois placés, les électrons  $d$  se répartissent dans les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Les OM liantes sont centrées sur les ligands, les antiliantes sont centrées sur le métal et les non liantes forment un bloc centré sur le métal : on fait apparaître un "nouveau bloc  $d$ " sur le métal avec deux groupes  $e_g$  et  $t_{2g}$ . On retrouve bien les résultats de la théorie du champ cristallin pour les orbitales  $d$  du métal.

Dans le cas des ligands  $\sigma$ -donneurs, les orbitales  $t_{2g}$  sont non liantes et purement métalliques alors que les orbitales  $e_g$  sont antiliantes et légèrement délocalisées sur le métal. On voit également que plus les orbitales des ligands sont hautes en énergie, plus les orbitales  $e_g$  sont déstabilisées. Par conséquent, **plus le ligand est  $\sigma$ -donneur, plus les orbitales seront hautes en énergie et donc plus le champ sera fort.**

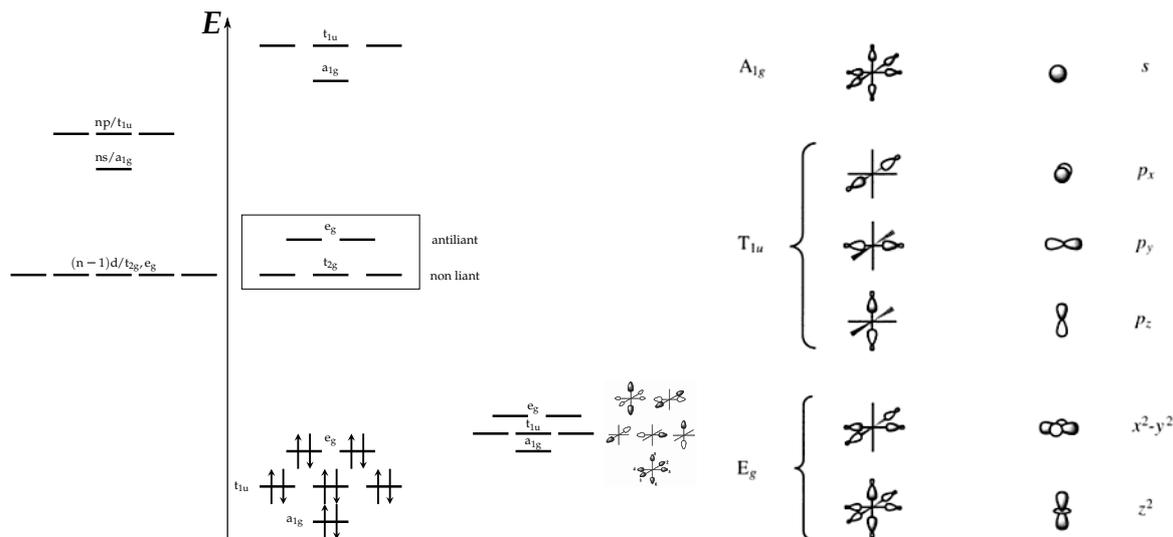


FIGURE 3.4 – Orbitales  $\sigma$  adaptées à la symétrie dans un complexe  $ML_6$  octaédrique (à droite) et diagramme final (à gauche) (Source : *Orbitales moléculaires dans les complexes*, Yves JEAN)

Les interactions  $\sigma$  représentent 90 % de l'interaction, mais cette approche peut s'avérer trop restrictive et le recouvrement  $\pi$  va engendrer des différences entre les ligands. Il va donc falloir considérer le recouvrement de la HO-1 avec les orbitales du métal. Les interactions à recouvrement  $\pi$  sont traitées comme une perturbation des interactions  $\sigma$ . Deux cas de figure se présentent en fonction du remplissage des orbitales considérées.

### 3.2 Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs

Si l'orbitale  $\pi$  doublement occupée entre en compte, le ligand est dit  $\pi$ -donneur. C'est le cas des halogénures : chaque ligand intervient *via* trois orbitales  $p$ , afin d'établir un recouvrement  $\sigma$  et deux recouvrements  $\pi$  avec les orbitales du métal. Ainsi, le ligand transfère des électrons dans une orbitale  $d$  vacante du métal, généralement plus haute en énergie en raison de l'électronégativité plus faible du métal. Cette interaction à deux électrons entraîne la déstabilisation de l'orbitale du métal et la stabilisation de celle du ligand.

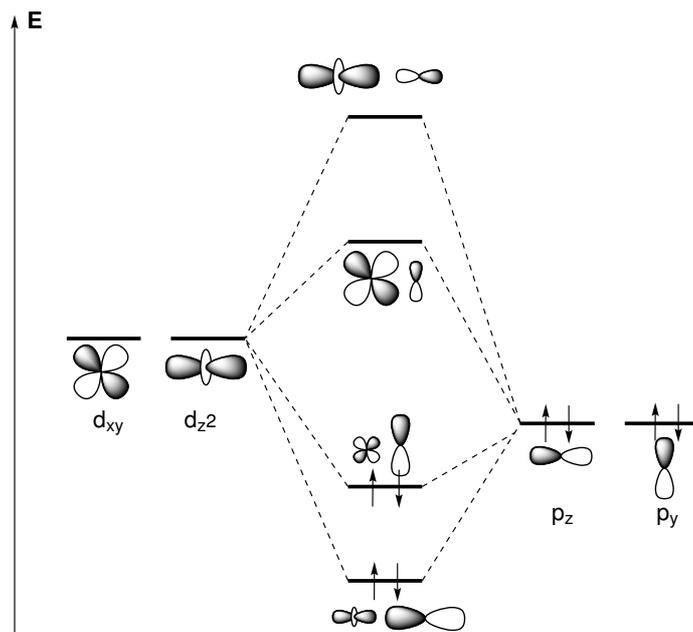


FIGURE 3.5 – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma, \pi$ -donneur

Pour déterminer les caractères de la représentation  $\pi$ , il y a deux possibilités :

— étudier les orbitales inchangées par chaque opération de symétrie

$\mathcal{O}_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_\pi$	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

— considérer l'ensemble des orbitales  $p$  du ligand simultanément :

$\mathcal{O}_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_\sigma = \Gamma_\sigma + \Gamma_\pi$	18	0	-2	2	0	0	0	4	0	2
$\Gamma_\pi$	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

On trouve bien dans les deux cas, après décomposition en somme de représentations irréductibles :  $\Gamma_\pi = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$ .

Enfin, on construit le diagramme complet en faisant interagir les orbitales de même symétrie :

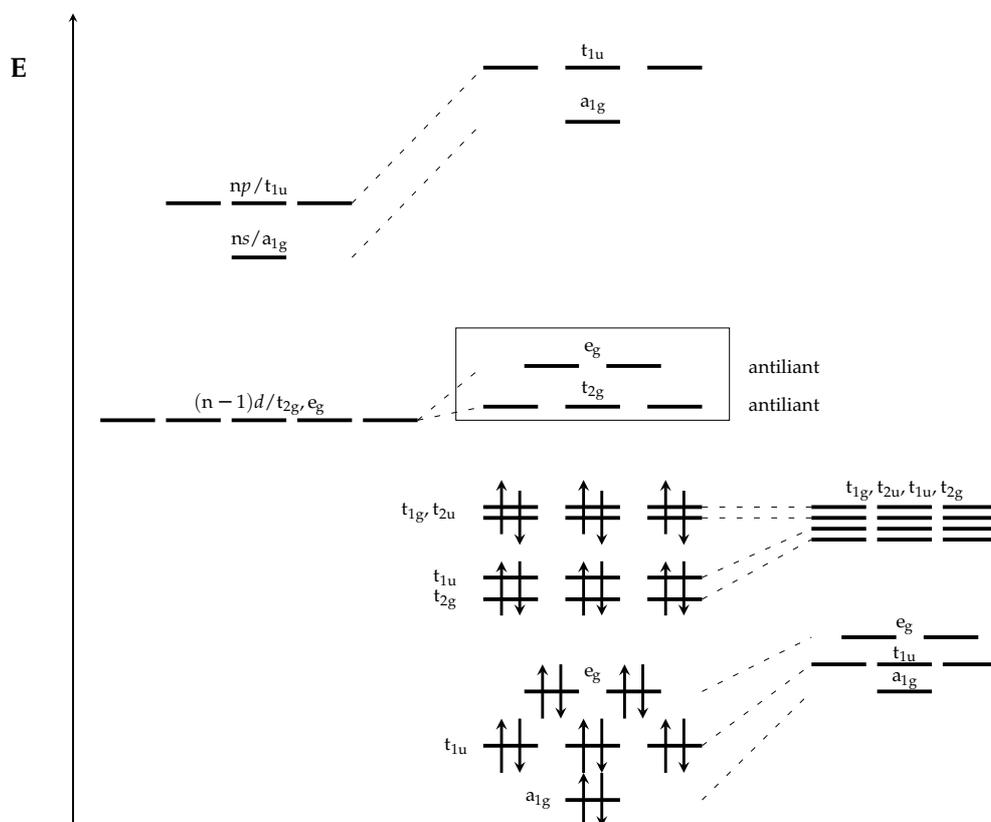


FIGURE 3.6 – Diagramme complet pour des ligands  $\sigma, \pi$ -donneurs

Les orbitales  $t_{2g}$  sont désormais antiantes, le champ cristallin  $\Delta_o$  est donc plus faible que pour les ligands  $\sigma$ -donneurs et est d'autant plus faible que le ligand est  $\pi$ -donneur. Attention au placement relatif des orbitales : les orbitales occupées des ligands sont nécessairement placées en dessous du métal, sinon le ligand serait immédiatement oxydé !

On peut expliquer l'ordre des halogénures dans la série spectrochimique car plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales  $p$  sont basses en énergie.  $\Delta_o$  est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif.

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^-$$

### 3.3 Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -accepteurs

Si le ligand possède une orbitale de symétrie  $\pi$  vacante, le ligand est dit  $\pi$ -accepteur. C'est le cas de CO et  $\text{CN}^-$  qui ont des orbitales  $\pi^*$  assez basses en énergie : le ligand donne des électrons au métal *via* son orbitale  $\sigma$  mais il reçoit des électrons d'une orbitale pleine du métal, généralement plus basse en énergie, *via* son orbitale  $\pi^*$  (rétrodonation) comme indiqué FIGURE 3.7.

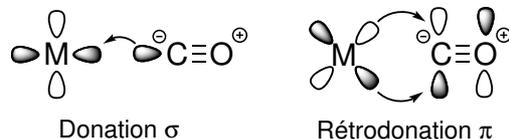


FIGURE 3.7 – Transferts électroniques entre un métal et un ligand  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs

Cette interaction à 2 électrons entraîne la stabilisation de l'orbitale du métal et la déstabilisation de l'orbitale du ligand. Cette rétrodonation  $\pi$  a pour conséquence un affaiblissement de la liaison à l'intérieur du ligand. Pour le monoxyde de carbone, on passe ainsi d'une liaison quasiment triple pour le ligand seul à une liaison qui tend vers une liaison double pour des complexes avec un centre métallique riche en électrons. Cela se traduit en spectroscopie infrarouge par la diminution du nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison CO.

TABLE 3.1 – Nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison CO

Complexe	CO libre	$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	2143	2203	2090	2000	1850	1748

Il faut être attentif au placement relatif des orbitales entre elles. Les orbitales occupées du ligand sont en dessous du métal, alors que celles vacantes sont au dessus afin de ne pas avoir de réaction d'oxydo-réduction.

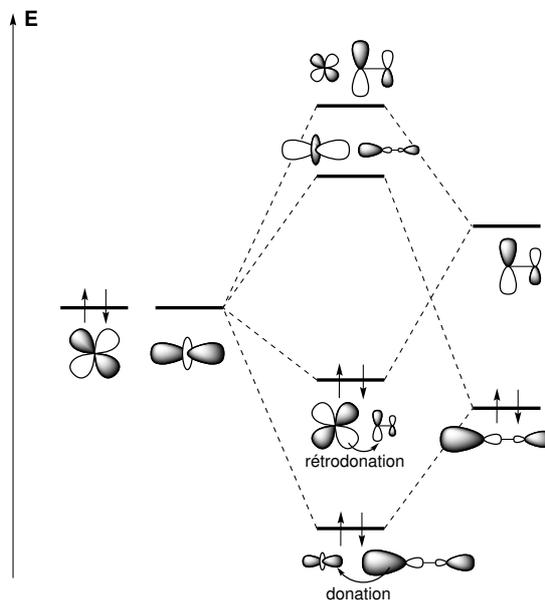
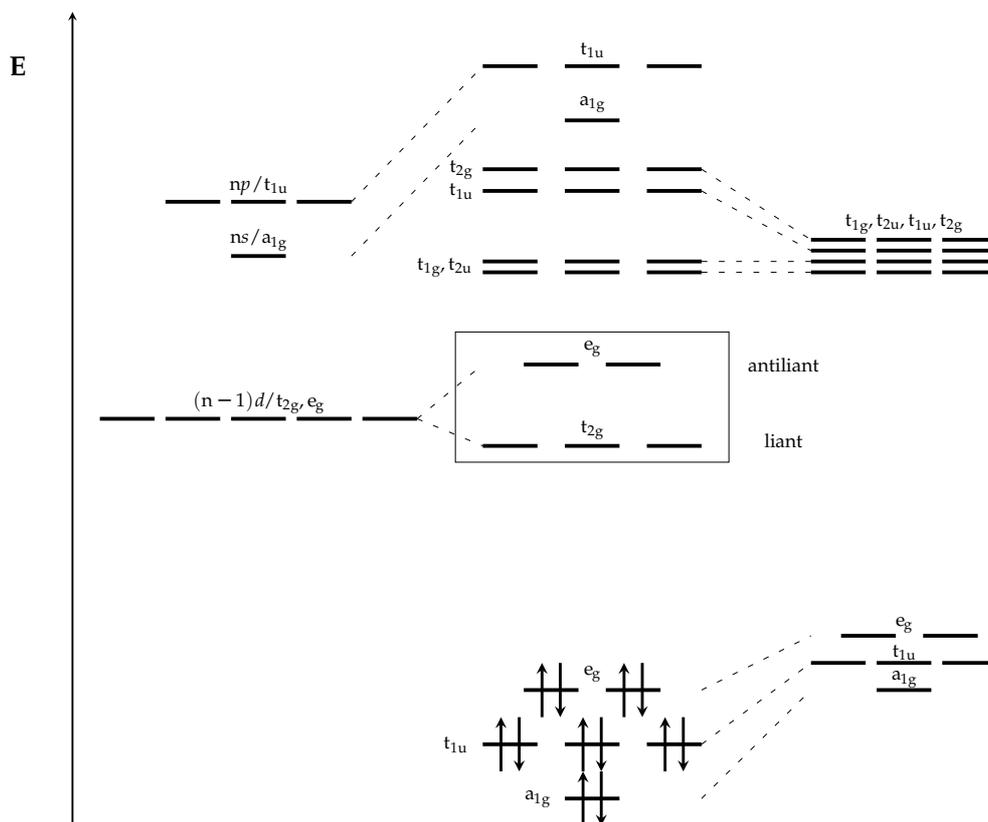


FIGURE 3.8 – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma$ -donneur,  $\pi$ -accepteur

Pour la construction du diagramme complet, les étiquettes de symétrie des orbitales  $\pi$  ont déjà été déterminées pour les ligands  $\pi$ -donneurs. La différence est que les orbitales  $\pi$  sont placées au dessus des orbitales du métal (FIGURE 3.9). Contrairement aux ligands  $\pi$ -donneurs, les orbitales  $t_{2g}$  sont liantes, le champ cristallin  $\Delta_o$  est donc plus élevé que pour les ligands  $\sigma$ -donneurs.

FIGURE 3.9 – Diagramme complet pour des ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs

**Modèle de coordination des alcènes :** les alcènes sont des ligands couramment rencontrés en chimie de coordination dans des réactions de catalyse organométallique (couplages palladocatalysés, métathèse...). La donation  $\sigma$  vers le métal met en jeu l'orbitale  $\pi$  remplie de l'alcène, qui s'oriente de façon à interagir avec le centre métallique. La rétrodonation  $\pi$  met en jeu l'orbitale  $\pi^*$  vacante de l'alcène.

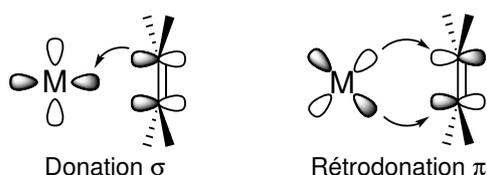
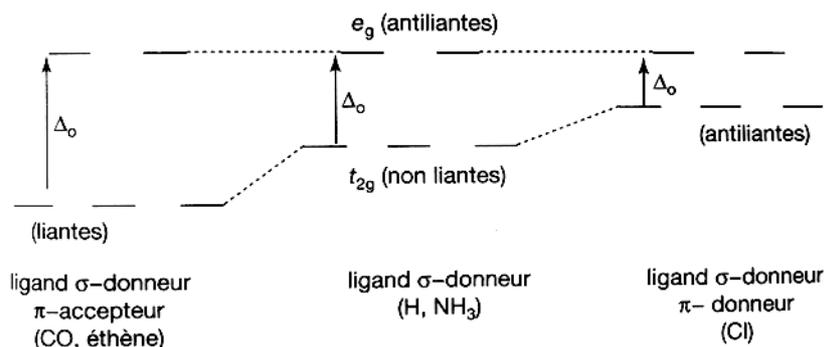


FIGURE 3.10 – Transferts électroniques entre un métal et un alcène

L'affaiblissement de la liaison double de l'alcène conduit à un changement de la longueur de liaison CC ainsi qu'à une pyramidalisation des carbones de cette liaison. L'étude de la géométrie de l'alcène permet ainsi d'obtenir des informations sur l'interaction entre l'alcène et le centre métallique : il s'agit du modèle de CHATT-DEWAR-DUNCANSON (détaillé dans le chapitre 7).

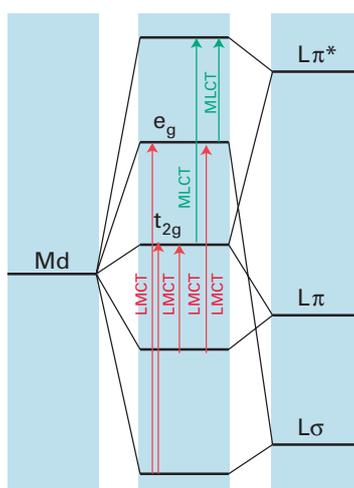
### 3.4 Conclusion

Contrairement au modèle du champ cristallin, la théorie du champ des ligands permet d'expliquer la série spectrochimique : les ligands  $\sigma, \pi$ -donneurs favorisent les champs faibles, c'est à dire qu'ils vont diminuer l'écart entre les niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  du bloc  $d$ , les ligands  $\sigma$ -donneurs sont intermédiaires et les ligands  $\sigma$ -donneurs et  $\pi$ -accepteurs favorisent les champs forts.

FIGURE 3.11 – Effet du ligand  $\pi$  accepteur ou donneur sur les niveaux d'énergie

Le modèle du champ cristallin ne permettait pas d'expliquer la stabilité des complexes par rapport à l'ion libre, car les orbitales  $d$  étaient globalement déstabilisées. En réalité, la théorie du champ des ligands permet de montrer que cette déstabilisation est négligeable devant la stabilisation des orbitales du ligand. Ce sont donc les orbitales liantes du complexe qui permettent sa formation.

Enfin, le modèle du champ cristallin ne permettait pas d'expliquer la couleur violette du permanganate, le manganèse au degré +VII n'ayant pas d'électron  $d$ . La théorie du champ des ligands met en évidence la présence d'orbitales liantes développées vers le métal. La couleur du permanganate provient donc d'un transfert de charge ligand-métal : un électron passe des orbitales développées sur le ligand à une orbitale  $t_{2g}$  du métal.

FIGURE 3.12 – Résumé des transferts de charge dans un complexe octaédrique (Source : *Inorganic Chemistry*, D. F. SHRIVER)



# CHAPITRE 4

## SPECTROSCOPIE DES COMPLEXES

Les couleurs très variées des complexes peuvent être interprétées en analysant les transitions électroniques de type  $d-d$ , donnant lieu à des bandes d'absorption dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Ces différentes transitions dépendent de la géométrie du complexe, du métal et des ligands.

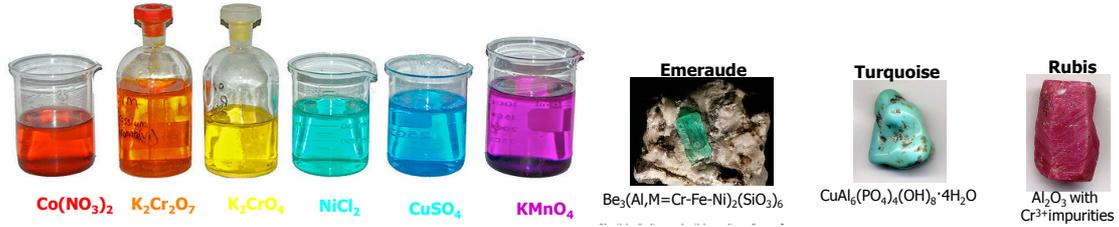


FIGURE 4.1 – Solutions aqueuses et pierres précieuses ou semi-précieuses colorées

Jusqu'à présent, nous n'avons pas considéré toutes les configurations électroniques possibles dans les cas des complexes avec plusieurs électrons occupant les couches électroniques  $d$ . En plus du champ des ligands, il faut considérer la répulsion électronique de ces électrons. Ceci va induire une levée de dégénérescence des différents états du système. Nous allons utiliser une approche perturbative en partant de la solution du hamiltonien monoélectronique (5 orbitales  $d$  dégénérées) que l'on perturbe par différents effets selon l'ordre d'importance.

On considère les noyaux fixes, on peut alors découpler le mouvement des électrons et des noyaux et ne s'intéresser qu'à la partie électronique. Si on s'intéresse plus spécifiquement à un complexe avec  $N$  électrons de valence,  $n$  ligands avec chacun  $N_L$  électrons, l'hamiltonien complet s'écrit alors sous la forme :

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \Delta_i}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \left( -\frac{z_M}{r_{iM}} \right)}_{\text{attrac. noyau/e}^- \text{ métal}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \sum_{j=1}^n \left( -\frac{z_L}{r_{ij}} \right)}_{\text{attrac. noyau/e}^- \text{ ligands}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{répuls. e}^- / \text{e}^-} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N+n \times N_L} \xi_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

Nous faisons l'approximation que les électrons restent sur les ligands (ce qui est raisonnable quand on voit les diagrammes d'OM précédents) et vont donc écranter les noyaux des ligands. Par conséquent on introduit des charges effectives des ligands et des noyaux  $z'_L$  et  $z'_M$  qui tiennent compte de cet écranage.

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i}_{\text{hamiltonien monoélectronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left( -\frac{z'_M}{r_{iM}} \right)}_{\text{répuls. e}^- / \text{e}^-} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{répuls. e}^- / \text{e}^-} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \left( -\frac{z'_L}{r_{ij}} \right)}_{\text{champ des ligands}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

On met en évidence ici quatre termes : l'hamiltonien monoélectronique, la répulsion interélectronique entre les électrons  $d$  du métal, le champ des ligands et le couplage spin orbite, auxquels peuvent s'ajouter des termes dus à une perturbation extérieure (effet ZEEMAN pour un champ magnétique).

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_O}_{\text{monoélectronique}} + \underbrace{\mathcal{H}_{RE}}_{\text{répulsion électronique}} + \underbrace{\mathcal{H}_{CL}}_{\text{champ des ligands}} + \underbrace{\mathcal{H}_{CSO}}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

L'hamiltonien monoélectronique considère des orbitales  $d$  dégénérées, et sera toujours pris en compte. Il s'agit maintenant de déterminer l'ordre d'importance des autres termes. Le terme de couplage spin-orbite est négligeable pour des  $3d$ , mais deviendra non négligeable pour des atomes plus lourds (voir TABLE 4.1).

TABLE 4.1 – Ordre de grandeur des différents hamiltoniens (en  $\text{cm}^{-1}$ )

Configuration	$\mathcal{H}_{\text{RE}}$	$\mathcal{H}_{\text{CL}}$	$\mathcal{H}_{\text{CSO}}$
$3d$	70000	15000	500
$5d$	20000	25000	2000
$4f$	70000	500	1500

Dans ce chapitre, nous nous limiterons aux métaux  $3d$  et par conséquent nous négligerons ce dernier terme. Nous nous intéresserons à la répulsion électronique et au champ des ligands, qui induisent une perturbation des états et une levée de dégénérescence partielle. L'approche dite champ faible correspond à  $\mathcal{H}_{\text{RE}} > \mathcal{H}_{\text{CL}}$  alors que l'approche champ fort implique que  $\mathcal{H}_{\text{CL}} > \mathcal{H}_{\text{RE}}$ .

## 4.1 Approche champ faible

Dans cette approche, il faut traiter d'abord la répulsion interélectronique, puis traiter l'effet des ligands en effectuant une descente en symétrie.

### 4.1.1 L'ion libre : champ nul, répulsion électronique

Pour une configuration  $d^n$ , il y a plusieurs possibilités de nombre quantique  $m_\ell$  et  $m_s$  pour chaque électron, ce qui définit un ensemble de micro-états (configurations électroniques) caractérisés par de nouveaux nombres quantiques  $L$  et  $S$  :

$$L = \sum_i \ell_i \quad S = \sum_i s_i \quad M_L = \sum_i m_{\ell,i} \quad M_S = \sum_i m_{s,i}$$

Le terme spectroscopique correspond à l'ensemble des micro-états de même  $L$  et de même  $S$ . Ce couplage est appelé couplage de RUSSEL-SAUNDERS ou couplage  $LS$ .

Exemple :  $3d^2$ . Considérons toutes les possibilités de placer deux électrons dans une orbitale  $3d$ . On obtient cette table des micro-états :

$M_L$	$M_S = -1$	$M_S = 0$	$M_S = 1$
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
1	$(1^-, 0^-)(2^-, -1^-)$	$(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$ $(2^+, -1^-)(2^-, -1^+)$	$(1^+, 0^+)(2^+, -1^+)$
0	$(2^-, -2^-)(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)(1^+, -1^+)$
-1	$(0^-, -1^-)(1^-, -2^-)$	$(0^+, -1^-)(0^-, -1^+)$ $(1^+, -2^-)(1^-, 2^+)$	$(0^+, -1^+)(1^+, -2^+)$
-2	$(0^-, -2^-)$	$(0^+, -2^-)(0^-, -2^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(0^+, -2^+)$
-3	$(-1^-, -2^-)$	$(-1^+, -2^-)(-1^-, -2^+)$	$(-1^+, -2^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

On obtient un total de 45 micro-états. On cherche ensuite à savoir quels ensembles de micro-états sont dégénérés après la prise en compte de la répulsion électronique qui induit une levée de dégénérescence partielle. Les configurations de même  $L$  et de même  $S$  sont décrites par un terme spectroscopique noté :

$$^{2S+1}L$$

On obtient alors les termes spectroscopiques suivants :

$$\begin{aligned}
 &^1G, L = 4, S = 0 \quad \text{dégénérescence } 9 \\
 &^3F, L = 3, S = 1 \quad \text{dégénérescence } 21 \\
 &^1D, L = 2, S = 0 \quad \text{dégénérescence } 5 \\
 &^3P, L = 1, S = 1 \quad \text{dégénérescence } 9 \\
 &^1S, L = 0, S = 0 \quad \text{dégénérescence } 1
 \end{aligned}$$

En sommant les dégénérescences de chaque terme spectroscopique, on obtient bien 45 !

Le même calcul peut être effectué sur toutes les configurations  $d^n$ , les termes spectroscopiques suivants sont obtenus :

Configuration	Termes spectroscopiques
$d^0, d^{10}$	$^1S$
$d^1, d^9$	$^2D$
$d^2, d^8$	$^3F, ^1G, ^1D, ^3P, ^1S$
$d^3, d^7$	$^4F, ^2H, ^2G, ^4P, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
$d^4, d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
$d^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$

On peut alors appliquer la règle de HUND, par exemple pour un ion  $d^2$  :

- Le terme fondamental est celui de multiplicité de spin  $S$  la plus élevée : 3.
- En cas d'égalité, le fondamental sera le terme de  $L$  plus élevé : ici, ça sera  $^3F$ .

Cette règle n'est valable que pour le terme fondamental, il n'y a pas de règle pour les états excités. Les niveaux d'énergie sont ensuite classés à l'aide de calculs d'intégrales bi-électroniques. Pour ce faire, RACAH a déterminé ces niveaux à partir de trois paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  appelés paramètres de RACAH.

Exemple d'expression des énergies pour l'ion de configuration  $3d^2$  :

$$\begin{aligned}
 E(^3F) &= A - 8B & E(^1D) &= A - 3B + 2C \\
 E(^3P) &= A + 7B & E(^1G) &= A + 4B + 2C \\
 E(^1S) &= A + 14B + 7C
 \end{aligned}$$

Le terme  $A$  n'a pas de signification en lui-même car en spectroscopie, nous ne nous intéressons qu'à des différences d'énergies, donc il se simplifiera à chaque fois. En revanche, le paramètre  $B$  permet de caractériser la nature de la liaison métal-ligand (covalente ou ionique). Pour ce faire, JØRGENSEN a introduit le paramètre néphélauxétique  $\beta$  :

$$\beta = \frac{B_{\text{complexe}}}{B_{\text{ion libre}}}$$

Si  $\beta \approx 1$ , alors le second paramètre de RACAH  $B$  du complexe est égal à celui de l'ion libre, donc la liaison est ionique. À l'inverse, s'il est faible, la liaison est covalente. Les ligands peuvent alors être classés en fonction du caractère ionique de la liaison. C'est la série néphélauxétique :



#### 4.1.2 Effet du champ des ligands : descente en symétrie

L'approche des ligands autour de l'ion libre en géométrie sphérique (groupe  $R_{3i}$ ) se fait selon une géométrie de plus basse symétrie : leur présence va donc lever la dégénérescence des termes spectroscopiques, ce qui donnera lieu à des ensembles de micro-états dégénérés affectés d'une étiquette de symétrie. Étudions l'effet des ligands sur un ion  $d^2$  selon une symétrie octaédrique. Nous avons vu précédemment que le terme fondamental était  $^3F$ .

Pour un terme spectral, le caractère associé à une rotation d'angle  $\phi$  est donné par la formule suivante :

$$\chi(\phi) = \frac{\sin\left(\left(L + \frac{1}{2}\right)\phi\right)}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

On se placera dans un sous-groupe de  $\mathcal{O}_h$  appelé  $\mathcal{O}$ , qui est celui des rotations : on se limite à des rotations afin de pouvoir appliquer la formule précédente.

$\mathcal{O}$	$E$	$8C_3$	$6C'_2$	$6C_4$	$3C_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	1
$E$	2	-1	0	0	2
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	1	-1	-1
$\Gamma_F$	7	1	-1	-1	-1

Enfin, en décomposant en représentations irréductibles à partir de la table de caractère de  $\mathcal{O}$ , on trouve  $\Gamma_{F,\mathcal{O}} = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$ . Le passage au groupe  $\mathcal{O}_h$  se fait en ajoutant l'indice  $g$  car toutes les orbitales  $d$  sont symétriques. Ainsi,

$$\Gamma_{F,\mathcal{O}_h} = A_{2g} \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$$

En faisant de même pour chacun des termes spectroscopiques, on obtient la levée de dégénérescence suivante :

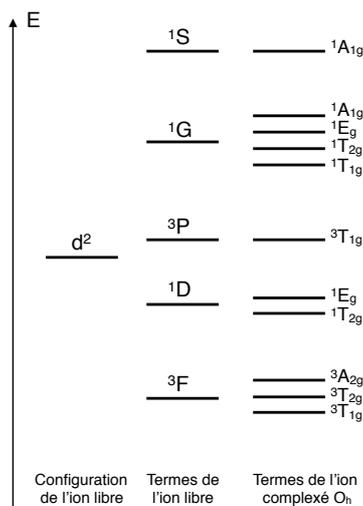


FIGURE 4.2 – Levée de dégénérescence en géométrie octaédrique par une approche en champ faible

## 4.2 Approche champ fort

Dans cette approche, les deux hamiltoniens sont traités dans l'ordre inverse : il faut d'abord appliquer le champ des ligands pour obtenir les configurations du complexe, puis la répulsion interélectronique pour obtenir les termes spectroscopiques du complexe.

### 4.2.1 Effet du champ des ligands

On se place ici dans le modèle du champ cristallin. Par conséquent, pour un ion  $d^2$ , les différentes occupations possibles pour les électrons sont  $(t_{2g})^2$  (15 micro-états),  $(t_{2g})(e_g)$  (24 micro-états) et  $(e_g)^2$  (6 micro-états). On constate que l'on obtient bien un total de 45 micro-états.

### 4.2.2 Effet de la répulsion électronique

Il faut à présent déterminer la représentation de chaque configuration dans le groupe considéré et la décomposer en représentations irréductibles. Chaque représentation correspond à une énergie et à un niveau électronique du complexe.

$\mathcal{O}$	$E$	$8C_3$	$6C'_2$	$6C_4$	$3C_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	1
$E$	2	-1	0	0	2
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	1	-1	-1
$\Gamma_{(t_{2g})^2}$	9	0	1	1	1

Enfin, en décomposant en représentations irréductibles à partir de la table de caractère, et en passant au groupe  $O_h$ , on obtient :

$$\Gamma_{(t_{2g})^2} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$$

On fait de même pour les autres configurations et on adapte le spin pour respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde. On obtient alors le diagramme suivant :

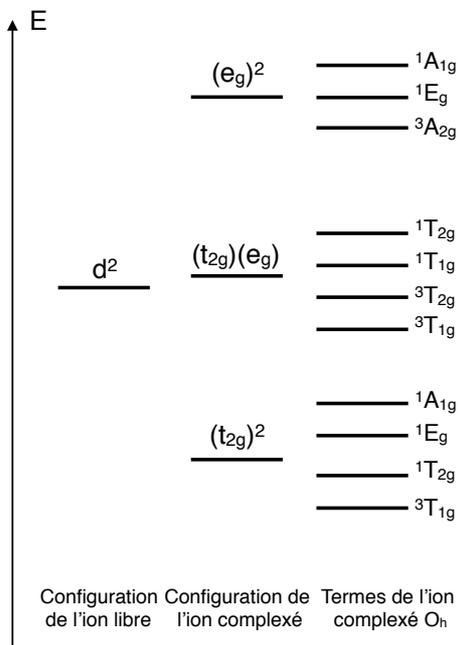


FIGURE 4.3 – Levée de dégénérescence en géométrie octaédrique par une approche en champ fort

On obtient par les deux méthodes deux diagrammes, qu'il est possible de corréler :

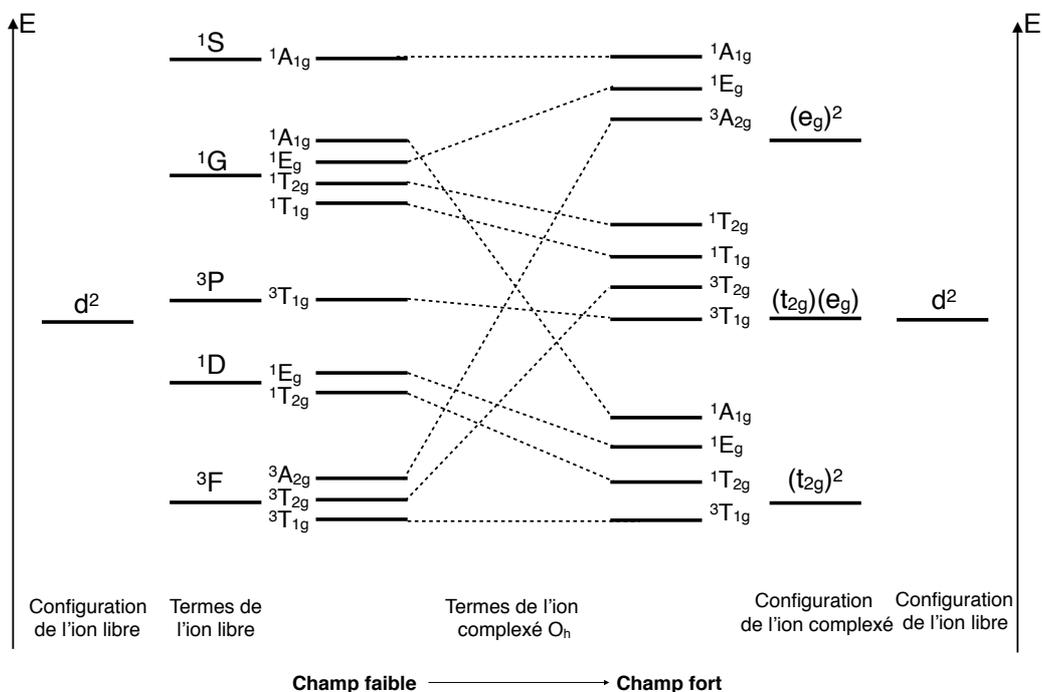


FIGURE 4.4 – Corrélation entre les deux diagrammes (les énergies relatives n'ont pas de signification)

Afin de suivre l'évolution énergétique quelle que soit la force du champ, il est nécessaire de tracer un nouveau diagramme appelé diagramme de TANABE-SUGANO.

### 4.3 Diagrammes de TANABE-SUGANO

Les diagrammes de TANABE-SUGANO permettent de suivre l'évolution énergétique des niveaux quelle que soit la force du champ des ligands. Ils permettent également de facilement remonter de manière quantitative aux paramètres  $\Delta_o$  et  $B$ , ce qui n'est pas possible avec le modèle du champ cristallin.

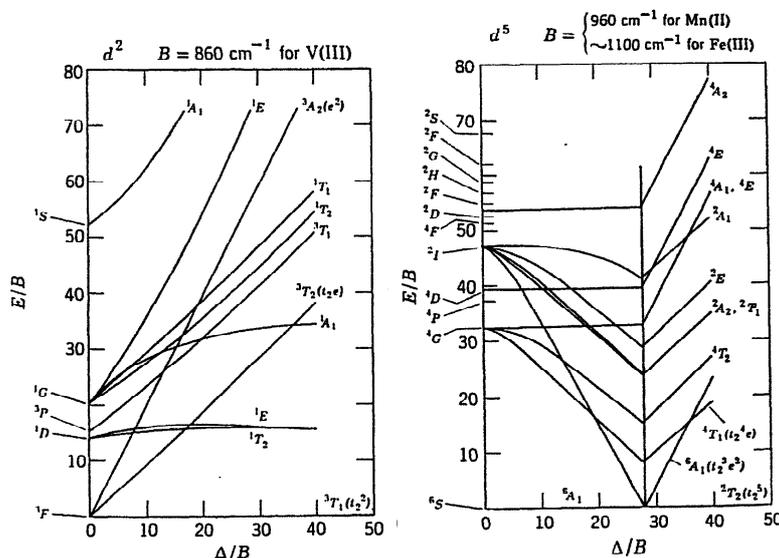


FIGURE 4.5 – Diagrammes de TANABE-SUGANO pour un ion de configuration  $d^2$  ou  $d^5$  (Source : *Chemical application of group theory*, F. A. COTTON)

Sur ces diagrammes, la référence est le fondamental, les deux axes sont sans dimension car rapportés à  $B$ . Sur les diagrammes des complexes  $d^4$  à  $d^7$ , on observe une rupture de pente, qui correspond au passage champ fort à champ faible.

Les droites parallèles entre elles correspondent aux termes issus du même terme fondamental. Les droites de pente 1 sont issues de l'état fondamental, les droites de pente 1 correspondent aux états excités issus d'un transfert monoélectronique et les droites de pente 2 aux états excités issus d'un transfert biélectronique. Des transitions électroniques peuvent donc avoir lieu entre les différents termes, mais toutes ne sont pas permises.

**Règles de sélection pour observer des transitions :** une transition est proportionnelle au moment de transition :

$$P = \langle \Psi_{\text{initial}} | \hat{\mu} | \Psi_{\text{final}} \rangle \quad (4.1)$$

où  $\Psi_{\text{initial}}$  et  $\Psi_{\text{final}}$  sont les fonctions d'onde initiale et finale et  $\hat{\mu}$  l'opérateur moment dipolaire. De manière générale, la fonction d'onde peut être séparée en deux fonctions, d'espace et de spin :

$$\Psi_i = \phi_i^{\text{orb}} \times \phi_i^{\text{spin}} \quad (4.2)$$

L'opérateur dipolaire n'agissant que sur la fonction d'espace, l'équation 4.1 s'écrit :

$$P = \langle \phi_i | \hat{\mu} | \phi_f \rangle^{\text{orb}} \times \langle \phi_i | \phi_f \rangle^{\text{spin}} \quad (4.3)$$

Les règles de LAPORTE indiquent si une transition est permise ou non :

- $\langle \phi_i | \hat{\mu} | \phi_f \rangle^{\text{orb}} \neq 0$ . Il faut donc que  $A_{1g} \subset \Gamma_f \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_i$  (c'est-à-dire que le produit  $\Gamma_f \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_i$  doit contenir la représentation irréductible  $A_{1g}$ ) ce qui équivaut à  $\Gamma_\mu \subset \Gamma_f \otimes \Gamma_i$ . Comme l'opérateur  $\hat{\mu}$  est antisymétrique, il faut que le produit  $\Gamma_f \otimes \Gamma_i$  le soit aussi : ainsi, seules les transitions  $u \leftrightarrow g$  ou  $g \leftrightarrow u$  sont autorisées. Cela se traduit par  $\Delta\ell = \pm 1$ , ce qui interdit les transitions  $d - d$  dans les complexes centrosymétriques.
- $\langle \phi_i | \phi_f \rangle^{\text{spin}} \neq 0$ . La transition se fait sans changement de spin :  $\Delta S = 0$ .

Les transitions sont classées en trois catégories selon les interdictions de spin ou de symétrie (**à connaître !**) :

Symétrie	Spin	$\epsilon$ (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	Exemple
×	×	10 <sup>-3</sup> -1	complexe octaédrique $d^5$ comme Mn(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
×	✓	1-10 <sup>3</sup>	transition $d-d$ dans les complexes de métaux de transition centrosymétriques
✓	✓	10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>	transfert de charge, transition $d-d$ dans les complexes de métaux de transition non centrosymétriques

Pour la géométrie tétraédrique, les transitions  $d-d$  sont donc permises. Mais dans le groupe  $O_h$ , les orbitales sont centrosymétriques donc les états électroniques ont la symétrie  $g$  donc  $\Gamma_f \otimes \Gamma_i$  est de symétrie  $g$ , alors que  $\hat{\mu}$  est de symétrie  $u$ . Par conséquent, les transitions  $d-d$  sont interdites de symétrie. En effet, on observe que la couleur des complexes octaédriques est faible. Elle est en fait due à une relaxation de ces règles, car la fonction d'onde se décomposant en produit de fonctions :  $\Psi = \phi^{\text{orb}} \times \phi^{\text{spin}} \times \phi^{\text{vib}} \times \phi^{\text{rot}}$ , la centrosymétrie du complexe peut être rompue temporairement par des vibrations antisymétriques pour permettre une transition. C'est ce qu'on appelle le couplage vibronique.

## 4.4 Application

Méthode pour déterminer  $B$  et  $\Delta_o$  sur un exemple : on mesure le spectre UV-Visible du complexe octaédrique  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , donné ci-dessous :

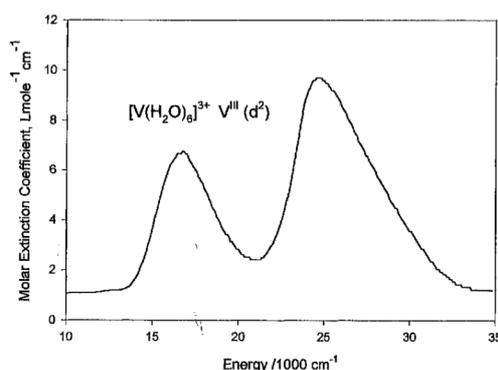


FIGURE 4.6 – Spectre d'absorption d'un complexe octaédrique d'ion  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , obtenu d'une solution de  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  dans une solution aqueuse d'acide perchlorique (Source : *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy - Vol. 1 Methodology*, E. I. SOLOMON & A. B. P. LEVER)

On observe deux bandes d'absorption à  $E_1 = 16\,700$  et  $E_2 = 24\,500$  cm<sup>-1</sup>. Les coefficients d'absorption molaire sont de l'ordre de 5 à 10, donc ce sont des transitions  $d-d$  interdites de symétrie, autorisées de spin. Le vanadium étant au degré d'oxydation III, nous nous intéressons au diagramme de TANABE-SUGANO de l'ion  $d^2$  (FIGURE 4.5) : le fondamental est  ${}^3T_{1g}(F)$  et on ne considère que les transitions avec le spin inchangé :  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  et  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ .

1. Calculer le rapport des énergies  $\frac{E_2}{E_1}$ .

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{24500}{16700} = 1,47.$$

2. Chercher l'unique position dans le diagramme telle que  $\frac{E_2}{E_1} = 1,47$ .

Pour ce faire, il faut calculer les rapports des premières transitions pour  $\frac{\Delta_o}{B} = 10, 20$  et  $30$ . On obtient respectivement  $\frac{E_2}{E_1} = 2,00, 1,69$  et  $1,44$ . On sera entre 20 et 30, plus précisément à  $\Delta_o = 29B$ .

3. Dédire la valeur de  $B$  à partir de la valeur de  $\frac{E_1}{B}$  et de  $\frac{E_2}{B}$  (en ordonnée).

On en déduit  $B = 630$  cm<sup>-1</sup>.

4. Connaissant cette valeur ainsi que  $\frac{\Delta_o}{B}$  (en abscisse), en déduire celle de  $\Delta_o$ .

On obtient  $\Delta_o = 18300$  cm<sup>-1</sup>.

Pour l'ion libre,  $B = 860 \text{ cm}^{-1}$ , on mesure ici seulement  $630 \text{ cm}^{-1}$ , soit 73% de la valeur de l'ion libre, ce qui est en accord avec la série néphélauxétique.

## 4.5 Une autre représentation : les diagrammes d'ORGEL

Pour expliquer les spectres UV-Vis des complexes de métaux de transition, il faut déterminer les énergies des termes en fonction du paramètre  $\Delta$ . Il existe dans la littérature plusieurs diagrammes de représentation de ces énergies, comme les diagrammes de TANABE-SUGANO déjà étudiés. On donne ci-dessous ceux proposés par ORGEL.

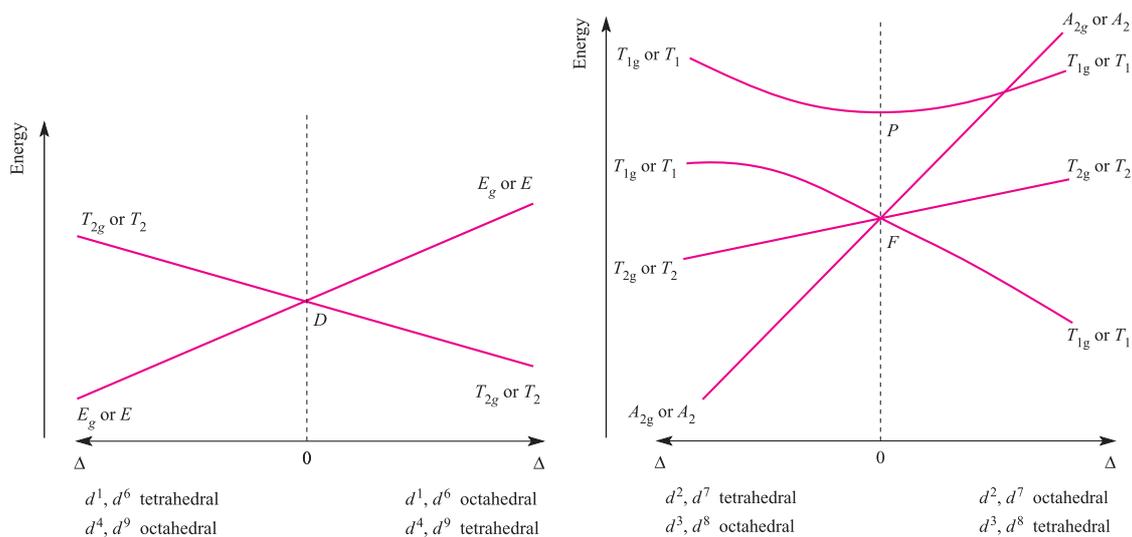


FIGURE 4.7 – Diagrammes d'ORGEL (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

**Cours inversé :** Expliquer leur mode de construction et leur mode de lecture. On justifiera que pour toutes les configurations  $d^n$  et pour les symétries octaédrique et tétraédrique, les deux diagrammes ci-dessus suffisent. Justifier à partir de ces diagrammes que l'on attend au maximum trois transitions  $d-d$  permises de spin pour un ion  $d^2$  et une pour un ion  $d^9$ .

---

---

# CHAPITRE 5

---

## COUPLAGE SPIN-ORBITE ET APPLICATIONS

Dans le chapitre précédent, nous avons négligé le hamiltonien  $\mathcal{H}_{\text{CSO}}$  correspondant au couplage spin-orbite. Cette approximation était justifiée car cet effet est faible pour les métaux  $3d$  : en spectroscopie UV-visible, on n'observe pas le dédoublement de certaines bandes en raison de la résolution insuffisante de l'appareil. En revanche, ce terme devient non négligeable par rapport au champ de ligand pour les métaux  $4d$  et  $5d$  ainsi que pour les éléments  $f$ . Nous allons donc décrire la structure des complexes en tenant compte de ce couplage spin-orbite et voir les conséquences sur certaines propriétés : en effet, bien que les transitions  $d-d$  soient interdites pour les complexes centrosymétriques, nous verrons que le couplage spin-orbite permet de relaxer ces règles et d'utiliser ces complexes pour la luminescence.

### 5.1 Un peu de théorie

#### 5.1.1 Origine du couplage spin-orbite

Comme STERN et GERLACH l'ont démontré dans leur expérience, les électrons possèdent un moment magnétique intrinsèque appelé spin. Dans un atome ou une molécule, l'électron se déplace dans un champ de charges généré par les autres électrons et les noyaux. Dans son référentiel, ce champ de charge crée également un moment magnétique d'après les lois de MAXWELL. Le spin de chaque électron interagit alors avec le champ induit par les autres électrons.

L'énergie d'interaction entre moment de spin et champ induit est :

$$E = -\vec{\mu}_{\text{spin}} \cdot \vec{B}_{\text{induit}}$$

Dans le modèle de RUSSEL-SAUNDERS, ce couplage est proportionnel au coefficient de couplage spin-orbite  $\lambda$ , homogène à  $\hbar^2$  et au moment angulaire orbital total  $\vec{L}$ , on l'associe donc à un hamiltonien de la forme :

$$\mathcal{H} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$L$  et  $S$  perdent donc leur signification et sont remplacés par un nombre quantique  $J$ . À noter que le couplage spin-orbite est bien une interaction entre le moment de spin et les charges voisines, et non pas une interaction entre le moment orbital et le moment de spin de l'électron.

En théorie, on devrait également prendre en compte le couplage d'un électron avec le champ électrique créé par le spin des autres électrons (appelé couplage spin-spin), mais on le considère comme négligeable. C'est en réalité un terme de second ordre qui apparaît lorsqu'il n'y a pas de  $L$ .

Pour la première ligne des éléments de transition, le couplage spin-orbite n'est pas très élevé et n'influence pas beaucoup les spectres électroniques (sauf pour de la haute résolution). En revanche, pour les métaux de transition plus lourds, ce terme est plus important et devient même dominant pour les lanthanides et actinides.

#### 5.1.2 Expression du hamiltonien pour le couplage spin-orbite

Pour commencer, réécrivons le hamiltonien du système étudié dans le chapitre 4 :

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \left( -\frac{z'_M}{r_{iM}} \right)}_{\mathcal{H}_O} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\mathcal{H}_{\text{RE}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \left( -\frac{z'_L}{r_{ij}} \right)}_{\mathcal{H}_{\text{CL}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i}_{\mathcal{H}_{\text{CSO}}}$$

En raison du couplage de RUSSEL-SAUNDERS, le terme  $\mathcal{H}_{\text{CSO}}$  s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Comme précédemment, les hamiltoniens seront considérés comme des perturbations du hamiltonien monoélectronique. Ainsi, alors que pour les métaux  $3d$  nous avons :

$$\mathcal{H}_{\text{RE}} > \mathcal{H}_{\text{CL}} > \mathcal{H}_{\text{CSO}} \quad (\text{champ faible}) \quad \text{ou} \quad \mathcal{H}_{\text{CL}} > \mathcal{H}_{\text{RE}} > \mathcal{H}_{\text{CSO}} \quad (\text{champ fort})$$

pour les métaux plus lourds, nous aurons :

$$\mathcal{H}_{\text{RE}} > \mathcal{H}_{\text{CSO}} > \mathcal{H}_{\text{CL}} \quad \text{ou} \quad \mathcal{H}_{\text{CSO}} > \mathcal{H}_{\text{RE}} > \mathcal{H}_{\text{CL}}$$

Dans ces cas, il faudra d'abord tenir compte du couplage spin-orbite avant de traiter le champ des ligands.

### 5.1.3 Couplage spin-orbite pour l'ion libre

Nous allons d'abord nous intéresser au couplage spin-orbite pour l'ion libre, c'est-à-dire après avoir tenu compte de la répulsion interélectronique. Prenons l'exemple d'un ion de configuration  $d^2$  (par exemple  $\text{V}^{3+}$ ). Nous avons montré dans le chapitre précédent que les termes spectroscopiques de l'ion libre après répulsion interélectronique étaient les suivants :

Terme spectroscopique	$^1G$	$^3F$	$^1D$	$^3P$	$^1S$
Dégénérescence = $(2L+1)(2S+1)$	9	21	5	9	1

Le terme fondamental, d'après la loi de HUND est celui dont le spin est maximal, puis en cas d'égalité dont  $L$  est maximal :  $^3F$ . Les autres énergies se calculent avec les paramètres de RACAH.

Il faut désormais tenir compte du couplage spin-orbite, qui induit une levée de dégénérescence pour un couple  $(L; S)$  donné. Pour le terme  $^3F$ , on a  $S = 1$  et  $L = 3$ . On peut caractériser les états par un nombre quantique noté  $J$ , qui est le nombre associé à  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . On a alors :

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

et le terme associé à chaque valeur de  $J$  est noté :

$$^{2S+1}\Gamma_J \quad (\text{dégénérescence } 2J+1)$$

Par conséquent, on a l'inégalité :

$$2 \leq J \leq 4 \quad \text{variation par pas de 1 : } J = 2, 3, 4$$

Les termes sont alors les suivants (on constate que le nombre de micro-états est conservé) :

Terme spectroscopique	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3F_2$
Dégénérescence = $2J+1$	9	7	5

La troisième règle de HUND pour déterminer le terme fondamental est la suivante :

- Si la couche  $d$  est moins qu'à moitié remplie, le terme fondamental est celui de plus faible  $J$ .
- Si la couche  $d$  est plus qu'à moitié remplie, le terme fondamental est celui de  $J$  le plus élevé.
- Si la couche  $d$  est à moitié remplie, alors  $L = 0$ , il n'y a pas de couplage spin-orbite.

Ici, l'ion est  $d^2$  donc le terme fondamental est  $^3F_2$ .

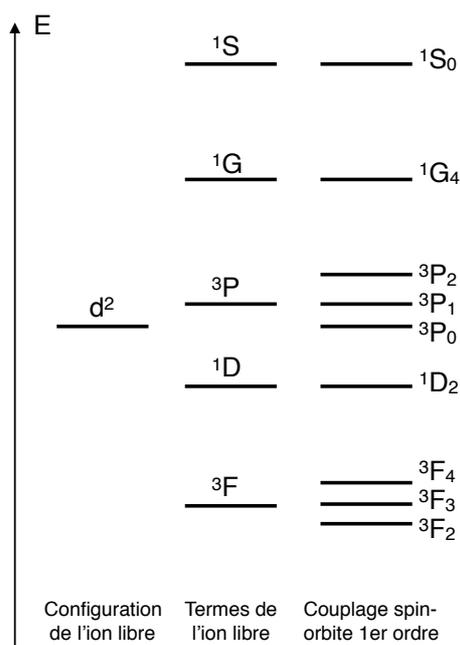
Il est possible de calculer les niveaux d'énergies en se plaçant dans l'approximation de RUSSEL-SAUNDERS :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\lambda}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \rightarrow E_{\text{CSO}} = \frac{\lambda}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

Pour  $^3F$  :  $L = 3$  et  $S = 1$ , donc  $E = \frac{\lambda}{2} (J(J+1) - 14)$ . On en déduit :

$$E(^3F_2) = -4\lambda \quad ; \quad E(^3F_3) = -\lambda \quad ; \quad E(^3F_4) = 3\lambda$$

On en déduit le diagramme ci-dessous :

FIGURE 5.1 – Termes spectroscopiques d'un ion libre  $3d^2$  après prise en compte du couplage spin-orbite

#### 5.1.4 Levée de dégénérescence par couplage spin-orbite pour les métaux $3d$

Nous allons décrire cette fois les niveaux énergétiques d'un complexe  $d^2$ . Dans les métaux  $3d$ , on traite d'abord l'effet de la répulsion électronique et du champ des ligands avant de tenir compte du couplage spin-orbite. En effet, ce dernier effet est faible et on n'a pas vu de raies dues au couplage spin-orbite lorsque nous avons étudié le spectre UV-visible d'un complexe de  $V^{3+}$ . Pourtant, il entraîne une levée de dégénérescence. Nous avons obtenu au chapitre précédent comme terme fondamental  $^3T_{1g}$ .

Pour appliquer le couplage spin-orbite, il va être nécessaire d'adapter la représentation mathématique des groupes de symétrie. En effet, vu que le hamiltonien de couplage spin-orbite couple les sous-espaces de spin et d'espace, on s'intéresse à la fonction d'onde complète qui comprend la partie spatiale et la partie de spin. Il va donc falloir se placer dans le groupe double associé à la géométrie du complexe que l'on étudie, qui est  $4\pi$ -périodique.

**Pourquoi faut-il faire une rotation de  $4\pi$  pour avoir la même fonction d'onde ?** Si on ne considère que la partie orbitale, la fonction d'onde s'écrit comme le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire qui dépend de  $\ell$  et surtout de  $m_\ell$  :

$$\chi(r, \theta, \phi) = f(r, \theta) \times \exp(-im_\ell\phi) \quad -\ell \leq m_\ell \leq +\ell$$

$m_\ell$  ne prend que des valeurs entières. Par conséquent,

$$\chi(r, \theta, \phi + 2\pi) = \chi(r, \theta, \phi)$$

Pour le spin, on a :

$$\alpha(r, \theta, \phi) = g(r, \theta) \times \exp(-im_s\phi) \quad -s \leq m_s \leq +s$$

$m_s$  peut prendre des valeurs demi-entières. Par conséquent, pour  $m_s = \frac{1}{2}$ ,

$$\alpha(r, \theta, \phi + 2\pi) = -\alpha(r, \theta, \phi)$$

En revanche, on a bien  $\alpha(r, \theta, \phi + 4\pi) = \alpha(r, \theta, \phi)$ .

Vu que la fonction d'onde totale est le produit de la fonction d'onde spatiale et de la fonction d'onde de spin, sa périodicité est bien de  $4\pi$ .

La fonction d'onde étant le produit de la partie spatiale et de la partie de spin, la symétrie de la fonction d'onde est obtenue en faisant le produit des deux représentations irréductibles correspondantes :

$$\Gamma_{3T_{1g}} = \Gamma_{S=1} \otimes \Gamma_{T_1}$$

Les caractères de  $\Gamma_{S=1}$  se trouvent en appliquant la formule des rotations :

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(\left(S + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

Cette formule est analogue à celle utilisée pour déterminer les caractères des termes spectroscopiques dans le sous-groupe des rotations du cube. En effet, dans le groupe double utilisé ici, il n'y a que des rotations donc cette formule peut s'appliquer. On en déduit :

$$\Gamma_{S=1} = \Gamma_4 \quad \text{et} \quad \Gamma_{T_1} = \Gamma_4$$

Après décomposition en somme de représentations irréductibles, on obtient :

$$\Gamma_{3T_{1g}} = \Gamma_4 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$$

La construction du diagramme n'est pas facile et nécessite d'appliquer la méthode des projecteurs pour calculer les niveaux d'énergies après détermination des vecteurs de base de chaque représentation irréductible. Cependant, pour les métaux  $3d$ , l'expression simplifiée du hamiltonien dans l'approximation de RUSSELL-SAUNDERS ( $\mathcal{H}_{CSO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ ) permet de calculer simplement les énergies associées. Pour ce faire, on peut caractériser les états par un nombre quantique noté  $J'$  (équivalent de  $J$  vu précédemment). On a alors :

$$|L - S| \leq J' \leq L + S$$

$L$  est le moment orbital du complexe et  $S$  son spin. Ici,  $L = 1$  (car un état  $T_1$  est trois fois dégénéré) et  $S = 1$ . Les trois valeurs possibles de  $J'$  sont donc 0, 1 et 2. On peut donc calculer les énergies associées :

$$E_{CSO} = \frac{\lambda}{2} (J'(J' + 1) - L(L + 1) - S(S + 1))$$

$E(J' = 2) = \lambda$ ;  $E(J' = 1) = -\lambda$ ;  $E(J' = 0) = -2\lambda$ . Par convention  $\lambda$  est pris positif. Il représente l'intensité du couplage spin-orbite. Enfin, pour attribuer correctement les représentations irréductibles, il n'y a pas de règle mais il est possible de vérifier la conservation du nombre de microétats correspondants et de l'énergie totale du système. Le diagramme ci-dessous est obtenu :

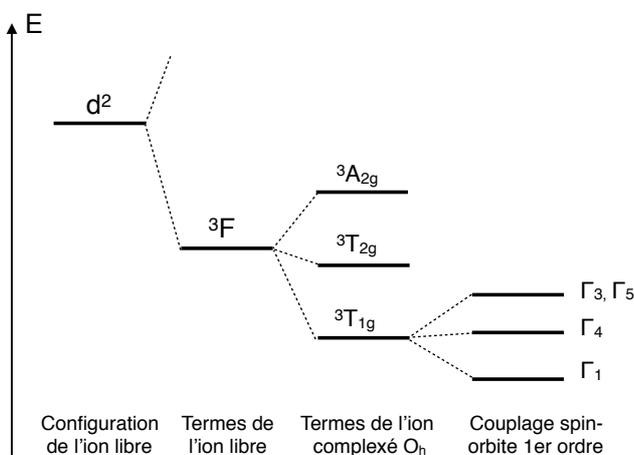


FIGURE 5.2 – Termes spectroscopiques d'un complexe octaédrique  $3d^2$  après prise en compte du couplage spin-orbite

### 5.1.5 Remarques sur le couplage $j - j$

Dans la plupart des éléments de transition, le couplage spin-orbite est moins important que la répulsion interélectronique. Dans le cas où le contraire est observé (cas des atomes les plus lourds), les configurations électroniques ne sont pas séparées en termes spectroscopiques en première approximation mais en niveaux d'énergie déterminés par le couplage spin-orbite. La seconde étape consiste à traiter la répulsion interélectronique comme une perturbation du couplage spin-orbite : c'est ce qu'on appelle le couplage  $j - j$ .

À l'inverse du couplage de RUSSEL-SAUNDERS, dans le couplage  $j - j$ , le moment angulaire orbitalaire  $\ell_i$  et le spin  $s_i$  de chaque électron  $i$  sont d'abord couplés pour former un moment angulaire total  $j_i$ . Ce moment angulaire total pour cet électron est combiné avec celui des autres électrons pour donner un moment angulaire  $J$  tel que :

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i (\vec{\ell}_i + \vec{s}_i)$$

Dans ce modèle, c'est le couplage entre deux moments angulaires totaux  $j$  des électrons pris séparément qui définit la première levée de dégénérescence des énergies, d'où le nom de couplage  $j - j$ .

Aucun ion d'intérêt dans la théorie du champ de ligand n'est concerné par le couplage  $j - j$ , même les actinides. Parmi les atomes les plus lourds, un grand nombre ne satisfait à aucun des deux modèles, et un modèle intermédiaire, non abordé dans le cadre de ce cours, est requis.

## 5.2 Application au laser à rubis

Nous allons étudier les conséquences du couplage spin-orbite sur certaines propriétés physiques des complexes de métaux  $3d$ . Cet effet étant faible, il sera toujours traité comme une perturbation après avoir pris en compte le champ des ligands.

Nous avons vu au chapitre 4 que pour qu'une transition électronique soit permise, elle doit se faire avec conservation du spin. En revanche, cette règle peut être contournée et des transitions entre états de spin différents peuvent avoir lieu, comme le phénomène de phosphorescence que nous allons étudier à travers l'exemple du laser à rubis.

### 5.2.1 Fonctionnement du laser

Un laser (acronyme de l'anglais *light amplification by stimulated emission of radiation*) est un dispositif permettant d'amplifier la lumière par émission stimulée. Les lasers sont quotidiennement utilisés (imprimantes, CD, météorologie, gravure) et sont fondés sur une inversion de population. Pour cela, on cherche à piéger les molécules dans un état autre que le fondamental pour ensuite déclencher le retour vers le fondamental à l'aide d'un stimuli extérieur. Pour ce faire, les lasers sont constitués d'un amplificateur optique capable de transmettre deux photons cohérents lorsqu'il en reçoit un. Le fonctionnement de l'amplificateur peut être expliqué par un schéma.

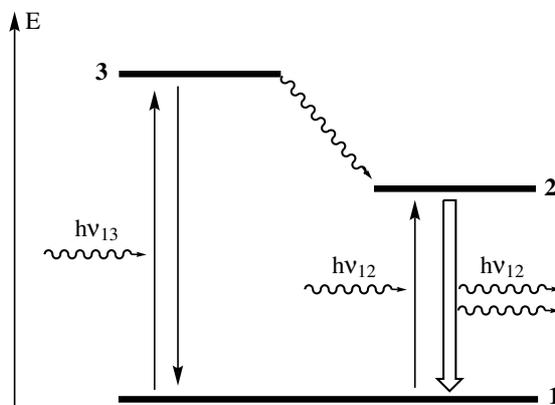


FIGURE 5.3 – Modèle à trois niveaux de fonctionnement du laser

1. Le système est excité avec un premier photon d'énergie  $h\nu_{13}$  qui fait passer le système du niveau 1 à 3, un état excité. L'excitation a la même probabilité que la désexcitation (transition permise de spin).
2. Grâce au couplage spin-orbite, la probabilité de désexcitation non radiative vers un autre niveau de multiplicité de spin différente est non nulle. Le système est bloqué dans cet état car il est impossible de retourner au fondamental (transition interdite de spin).
3. Un deuxième photon d'énergie  $h\nu_{12}$  provoque l'émission stimulée d'un nouveau photon de même énergie (transition interdite de spin). L'émission induite ayant une probabilité proportionnelle à la population du niveau 2, ce processus n'est efficace que si ce dernier est plus peuplé que le fondamental, car le photon ayant la "bonne" énergie pour passer dans l'état excité 2, il y a compétition entre émission stimulée et absorption.
4. Le système retombe alors au niveau 1, mais avec un photon supplémentaire : le signal est bien amplifié.

L'inversion de population mise en évidence ici est possible car la transition entre 2 et 1 est interdite de spin, donc lente.

### 5.2.2 Choix de l'amplificateur optique

En 1960, le physicien américain Théodore MAIMAN obtient pour la première fois une émission laser au moyen d'un cristal de rubis. Un an plus tard, Ali JAVAN met au point un laser au gaz (hélium et néon) puis en 1966, Peter SOROKIN construit le premier laser à liquide. Le choix du rubis pour le premier laser est dû à l'existence d'une raie de phosphorescence à 694,3 nm, interdite de spin, qui permet une inversion de population. Cette bande de phosphorescence est due à la violation de la règle de sélection grâce au couplage spin-orbite.

### 5.2.3 La phosphorescence du rubis

Le rubis est une matrice d'alumine constituée d'une faible concentration en ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Chaque ion  $\text{Cr}^{3+}$  est entouré par six ions  $\text{O}^{2-}$  dans un arrangement octaédrique légèrement distordu. Pour comprendre le système, il faut utiliser le diagramme de TANABE-SUGANO correspondant à un ion  $d^3$  et adapter la FIGURE 5.3 au système. Les procédés initiaux d'excitation sont ceux autorisés de spin (en raison de la perte de la centrosymétrie dans l'environnement distordu) :

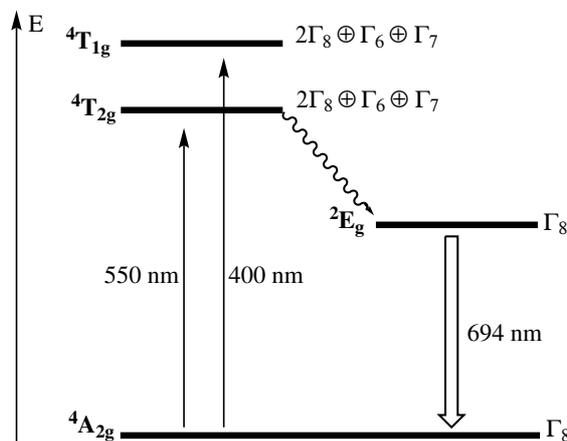
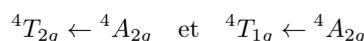


FIGURE 5.4 – Le laser à rubis

Les deux absorptions vers les états excités ont lieu dans le vert et le violet et sont responsables de la couleur rouge du rubis. Elles sont permises de spin, et normalement interdites de symétrie en symétrie octaédrique, mais en raison de la distorsion par rapport à l'octaèdre, elles sont autorisées dans le cas du rubis.

Une fois excité dans son état  ${}^4T_{2g}$ , le chrome passe ensuite dans l'état  ${}^2E_g$  via un croisement inter-système (quelques picosecondes maximum). Pour la désexcitation vers l'état  ${}^4A_{2g}$ , il faut voir si la transition est permise. Il faut donc regarder si  $\Gamma_\mu \subset \Gamma_f \otimes \Gamma_i$ . On prend donc en compte le couplage spin-orbite et on détermine les états dans le groupe double. On obtient :

$$\Gamma_{2E_g} = \Gamma_{S=1/2} \otimes \Gamma_{E_g} = \Gamma_6 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_8$$

De même, on montre que  $\Gamma_{4A_{2g}} = \Gamma_8$ . Les deux états ont donc  $\Gamma_8$  comme représentation irréductible. Or on a :

$$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2 \Gamma_4 \oplus 2 \Gamma_5$$

Comme le moment dipolaire a pour représentation irréductible  $\Gamma_4$  dans le groupe double,  $\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$  contient bien la représentation du moment dipolaire, donc la transition est permise. Étant donné que l'écart d'énergie entre les états est de 694 nm, le laser à rubis émet dans le rouge.

Bien que la transition soit permise grâce au couplage spin-orbite, elle reste faible car en première approximation, elle est interdite de spin et de symétrie. On comprend la levée de cette interdiction en voyant le couplage spin-orbite comme un moyen de mélanger le quadruplet et le doublet, cependant le couplage est faible donc la transition peu probable. Comme attendu pour un laser, on stocke effectivement les molécules dans un état excité avant de provoquer leur désexcitation.

## 5.3 Complexes de lanthanide

Le domaine de la chimie où le couplage spin-orbite est le plus important est la chimie des lanthanides, ou terres rares. Alors que pour les complexes de métaux  $3d$ , le couplage spin-orbite intervenait comme une perturbation du champ de ligand, prédominant, pour les complexes de métaux  $f$  c'est le couplage spin-orbite qui régit les propriétés physiques alors que le champ des ligands n'est plus qu'une perturbation. En effet, les orbitales  $f$  étant très contractées, ce sont presque des orbitales de cœur donc les électrons ressentent fortement le champ créé par les autres électrons, ce qui fait que l'effet du couplage spin-orbite est plus important.

### 5.3.1 Généralités sur les lanthanides

Ils constituent une famille de 14 éléments dans la sixième période de la classification périodique au sein du bloc  $f$ . Elle est située entre le lanthane  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$  et l'hafnium  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$ . Ce sont des métaux très réducteurs qui présentent un degré d'oxydation stable +III.

Une propriété importante est ce qu'on appelle la contraction des lanthanides. Les électrons  $f$  écrantent très mal le noyau. Ainsi, une augmentation de la charge du noyau de 1 est fortement ressentie par les électrons externes. Par conséquent, le rayon atomique décroît fortement dans une ligne.

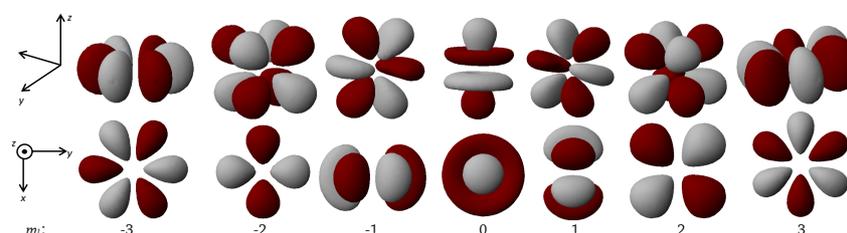


FIGURE 5.5 – Les orbitales  $f$  (générées par le programme Orbital Viewer : <http://www.orbitals.com>)

Cependant les complexes de lanthanides peuvent avoir des coordinences relativement élevées (en général 9). Une conséquence de la contraction des lanthanides est que les ions trivalents des lanthanides sont petits et chargés, donc durs et vont se lier à des bases de LEWIS dures comme le fluor ou l'oxygène. En outre, vu que les orbitales  $f$  sont contractées, elles sont éloignées des ligands et peu accessibles pour permettre un recouvrement. La covalence et le champ des ligands sont donc faibles et la liaison métal-ligand essentiellement ionique.

### 5.3.2 Labilité des ligands

Une conséquence du manque d'accessibilité des orbitales  $4f$  est une forte labilité des ligands et donc une instabilité cinétique. Ainsi, le temps de séjour d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination du chrome(III) est de  $10^5$  s alors que pour les éléments  $4f$  la liaison métal- $\text{H}_2\text{O}$  a une durée de vie de  $10^{-9}$  s.

Par exemple, le gadolinium(III) est souvent utilisé comme agent de contraste en IRM car il est paramagnétique et possède un spin électronique élevé ( $4f^7$ ), et l'échange rapide d'eau dans sa sphère de coordination permet de les relaxer très rapidement. Un défi pour ces complexes est de pouvoir échanger rapidement des molécules dans la sphère de coordination sans pouvoir laisser le gadolinium se fixer sur les os pour lesquels

il est très toxique. Pour stabiliser les complexes, des ligands polydents et/ou macrocycliques sont utilisés. La FIGURE 5.6 présente deux agents de contraste utilisés en médecine.

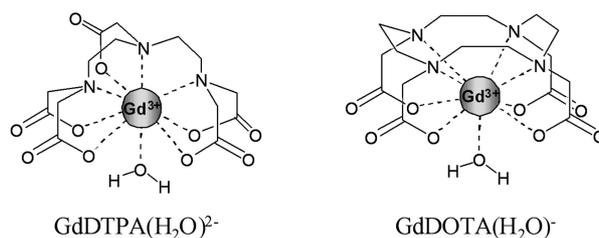


FIGURE 5.6 – Exemples d’agents de contraste utilisés en IRM (Source : *Am. J. Neuroradiol.*, 2010, 31, 401-409)

### 5.3.3 Spectroscopie des lanthanides et effet d’antenne

La spectroscopie des complexes de terres rares est proche de celle de l’ion libre : c’est la répulsion électrostatique et le couplage spin-orbite qui dominent sur le champ des ligands. En effet, en raison de la contraction des orbitales  $f$ , l’éclatement des niveaux électroniques dû aux ligands peut être négligé. On a donc :

$$\mathcal{H}_{\text{RE}} \approx \mathcal{H}_{\text{CSO}} \gg \mathcal{H}_{\text{CL}}$$

De manière analogue aux transitions  $d-d$ , les transitions  $f-f$  sont interdites de symétrie.

Une utilisation courante des lanthanides dans la vie quotidienne est le téléviseur couleur, composé de trois points phosphorescents de couleur rouge, verte et bleue. Le vert est émis grâce à du terbium(III) dans une matrice de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , le rouge grâce à de l’euprotium(III) dans une matrice de  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ . Le bleu n’est pas créé par un cluster de terre rare mais par la luminescence de l’argent dans un cluster  $\text{Ag,Al/ZnS}$ . Le diagramme de la FIGURE 5.7 présente les niveaux d’énergie d’ions  $\text{Ln}(\text{III})$ .

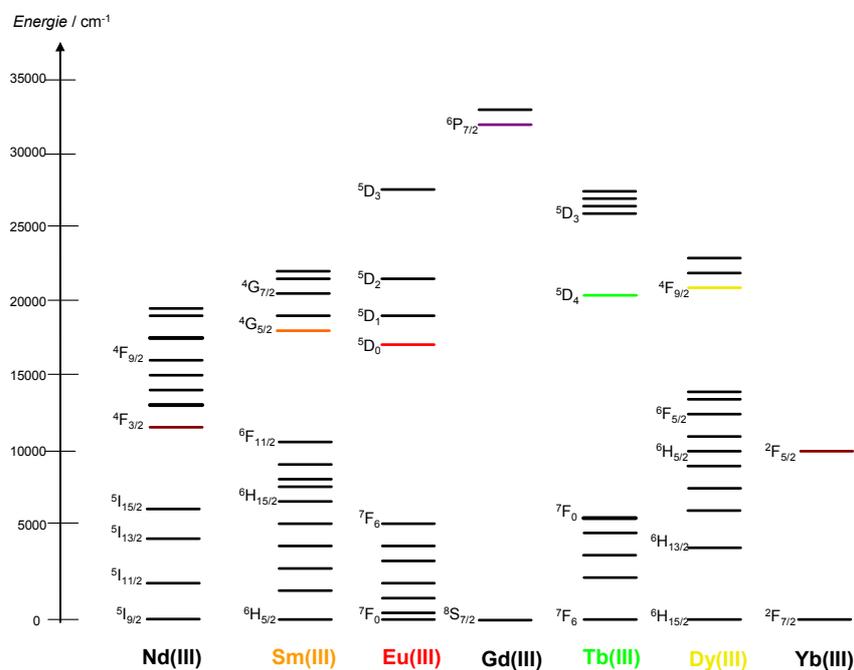


FIGURE 5.7 – Diagrammes d’énergie partiels d’ions  $\text{Ln}(\text{III})$  : les niveaux émetteurs sont colorés (Source : *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 1048-1077)

$\text{Eu}^{3+}$  est un ion  $f^6$ . Ses niveaux d’énergie sont représentés sur la FIGURE 5.7. L’émission de la couleur rouge est due à un phénomène de phosphorescence. La couleur rouge vient de la désexcitation de l’euprotium suivant la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Comment amener l’euprotium de manière efficace dans son état excité ? Une transition optique sur l’euprotium est impossible car les transitions  $f-f$  sont interdites, donc l’absorption

est faible : pour avoir une émission de lumière intense, l'absorption d'énergie se doit d'être efficace.

Le dispositif du téléviseur est le suivant : le tube cathodique envoie des électrons sur le ligand  $Y_2O_2S$ , et l'énergie cinétique des électrons permet de faire passer le ligand vers un état singulet. Un premier croisement inter-système va ensuite faire passer le ligand dans son état triplet. Ce dernier va ensuite transférer son énergie de manière non radiative à l'euporium, qui passe dans un état excité. La désexcitation de l'euporium va le faire émettre dans le rouge. Bien qu'interdite de spin (passage d'un état quintuplet à un état heptuplet), cette transition est possible grâce au couplage spin-orbite.

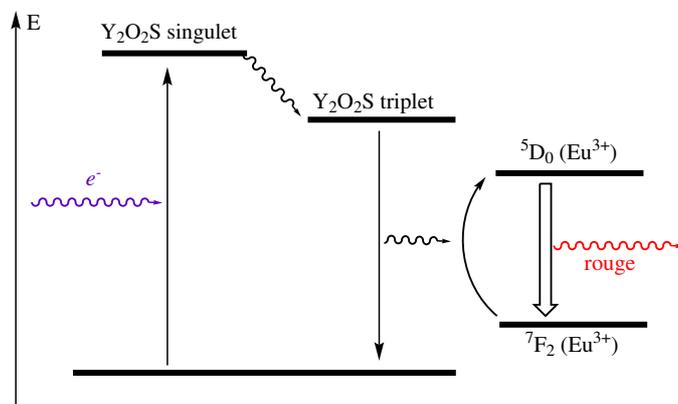


FIGURE 5.8 – Diagramme de PERRIN-JABLONSKI illustrant le principe de l'effet d'antenne

L'astuce a consisté à faire passer efficacement l'euporium dans son état excité de manière non optique (car interdite de symétrie) *via* le ligand. On parle d'effet d'antenne : le ligand sert d'antenne pour capter l'énergie et la transmettre à l'ion central. Aujourd'hui, pour irradier le moins possible le système, on utilise des transitions permises  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans l'UV, dont le rendement est excellent.



---

---

# CHAPITRE 6

---

## PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPLEXES

L'aimantation traduit le comportement magnétique du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur. L'aimantation  $\vec{M}$  est reliée à l'excitation magnétique (confondue avec le champ magnétique vu par l'échantillon)  $\vec{H}$  par la relation :

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

$\chi$  est une grandeur sans dimension appelée **susceptibilité magnétique volumique**, dont la valeur, le signe et le comportement avec la température vont être dépendants des matériaux étudiés.  $\chi$  traduit ainsi la facilité à aligner les spins électroniques après application d'un champ magnétique. Des grandeurs dérivées peuvent être définies :

- la susceptibilité magnétique massique  $\chi_g = \frac{\chi}{\rho}$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- la susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On rencontrera différents types de comportements.

### 6.1 Différents types de magnétisme

#### 6.1.1 Diamagnétisme

Ce comportement est observé pour des valeurs négatives et faibles de la susceptibilité magnétique  $\chi$  (de l'ordre de  $-10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En outre,  $\chi$  est indépendant de la température. Dans ce cas, il n'y a pas d'électron célibataire, l'aimantation s'oppose au champ magnétique imposé (loi de LENTZ). Les complexes diamagnétiques s'éloignent donc des zones de champ fort. Le diamagnétisme est présent dans tous les complexes, car la loi de LENTZ est une loi de modération : tous les composés cherchent à atténuer la perturbation subie en réorganisant leur nuage électronique.

#### 6.1.2 Paramagnétisme

Dans les échantillons où il n'y a pas d'interaction entre les complexes et sans champ extérieur, du fait de l'agitation thermique les moments magnétiques de l'échantillon s'orientent de manière aléatoire et donnent une aimantation nulle. L'application d'un champ magnétique à un composé paramagnétique résulte en l'alignement partiel des spins parallèlement au champ  $\vec{H}$ . Lors d'une élévation de température,  $\chi$  diminue et tend vers 0, l'agitation thermique rentrant en compétition avec l'organisation provoquée par le champ externe. Lorsqu'un composé paramagnétique est refroidi, le désordre dû à l'agitation thermique est diminué, ce qui provoque l'alignement de plus de spins et l'augmentation de la susceptibilité magnétique.

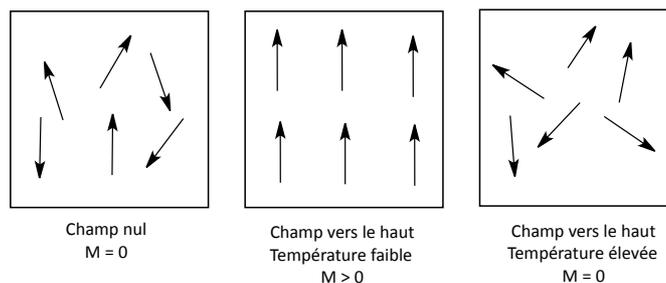


FIGURE 6.1 – Orientation des spins dans un matériau paramagnétique

On parle donc de paramagnétisme lorsque la valeur de la susceptibilité magnétique  $\chi$  est positive et moyenne (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les complexes paramagnétiques possèdent des électrons célibataires et sont attirés par les zones de champ fort.

À noter que la composante diamagnétique, bien qu'existante, est masquée par la composante paramagnétique :

$$\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}} \quad (6.1)$$

### 6.1.3 Ferromagnétisme

On parle de ferromagnétisme lorsque la valeur  $\chi$  est positive et élevée (de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Alors que les paramagnétiques ne conservent pas leur aimantation à champ nul, les ferromagnétiques possèdent une aimantation sans champ  $\vec{H}$ , l'alignement des moments de spin est déjà présent. Le matériau s'organise en domaines, appelés **domaines de WEISS**, où tous les moments magnétiques sont parallèles entre eux. Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, les domaines de WEISS s'alignent dans une même direction.

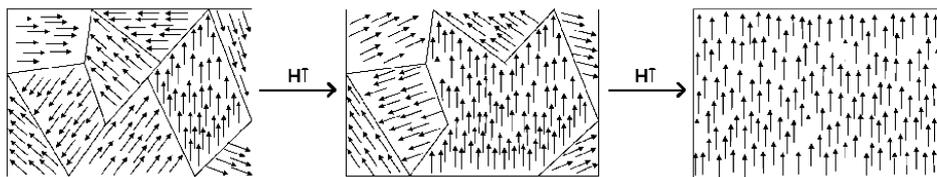


FIGURE 6.2 – Augmentation de la taille des domaines magnétiques et leur orientation à la suite de l'application d'un champ magnétique extérieur (Source : Wikipédia, consulté le 26/11/2018)

Au delà d'une certaine température, appelée **température de CURIE**, les interactions entre spins ne sont plus suffisantes face à l'agitation thermique pour maintenir les domaines de WEISS, le composé devient alors paramagnétique.

L'aimantation d'un composé ferromagnétique n'est pas proportionnelle au champ appliqué  $\vec{H}$ . On observe une boucle d'hystérésis, d'autant plus large que le ferromagnétique est puissant (courbe bleue FIGURE 6.3). Dans ce cas, l'aimantation reste présente même si le champ appliqué est nul. Au contraire, les ferromagnétiques moins forts (courbe rouge FIGURE 6.3), utilisés notamment dans les transformateurs, possèdent une boucle plus étroite et sont plus sensibles au champ appliqué.

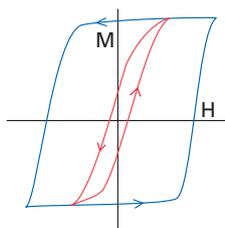


FIGURE 6.3 – Courbe de magnétisation pour un matériau ferromagnétique (Source : *Inorganic Chemistry*, D. F. SHRIVER)

### 6.1.4 Antiferromagnétisme

Dans un matériau antiferromagnétique, les spins voisins sont disposés dans une configuration antiparallèle. Par conséquent, la contribution de chaque moment magnétique s'annule avec son celle de son voisin et l'échantillon possède alors une susceptibilité très faible, qui tend vers zéro. On parle donc d'antiferromagnétisme si  $\chi$  est positif mais plus faible que pour un composé paramagnétique.

Ce comportement est souvent observé lorsqu'un matériau paramagnétique est refroidi et lorsque sa susceptibilité décroît rapidement en deçà d'une température appelée **température de NÉEL**. Au delà de cette température, l'agitation thermique l'emporte et les matériaux deviennent paramagnétiques.

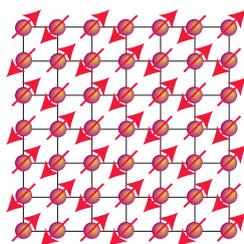


FIGURE 6.4 – Arrangement antiparallèle des moments magnétiques dans un matériau antiferromagnétique (Source : *Inorganic Chemistry*, D. F. SHRIVER)

### 6.1.5 Ferrimagnétisme

Dans un matériau ferrimagnétique, on observe un comportement de type antiferromagnétique avec des moments magnétiques anti-parallèles, mais d'amplitude différente, ce qui provoque une aimantation spontanée du matériau.  $\chi$  est positif mais plus faible que pour le ferromagnétisme (de l'ordre de 1).

La valeur de susceptibilité et sa variation avec la température est donc différente pour différents matériaux magnétiques et sont résumés dans la table TABLE 6.1 et la FIGURE 6.5.

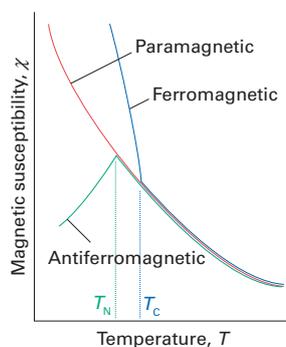


FIGURE 6.5 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de composés paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques (Source : *Inorganic Chemistry*, D. F. SHRIVER)

TABLE 6.1 – Comportements magnétiques de différents matériaux

Comportement magnétique	Valeur typique de $\chi$	Variation de $\chi$ avec la température
Diamagnétisme	$-8 \times 10^{-6}$ pour Cu	Aucune
Paramagnétisme	$4 \times 10^{-3}$ pour $\text{FeSO}_4$	Diminue
Ferromagnétisme	$5 \times 10^3$ pour Fe	Diminue
Antiferromagnétisme	$0-10^{-2}$	Augmente

### 6.1.6 Mécanismes d'interaction

D'où viennent les comportements ferro ou antiferromagnétique ? On va mettre en évidence des interactions entre centres métalliques qui permettent de maintenir un ordre local dans les moments magnétiques des centres métalliques en interaction. Elles ont en général une origine orbitale, et sont directes ou assistées par un ligand pontant.

#### Échange

C'est une interaction directe entre les centres métalliques, responsable du ferro- ou de l'antiferromagnétisme. Considérons deux métaux en interaction avec une orbitale magnétique simplement occupée ( $\phi_1, \phi_2$ ). On peut former deux orbitales adaptées de symétrie  $\sigma$  et  $\sigma^*$ , dont la levée de dégénérescence est faible en raison de l'éloignement des deux centres métalliques (et donc du faible recouvrement) :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_1 + \phi_2) \quad \sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_1 - \phi_2)$$

Le remplissage des niveaux électroniques peut être :

- $(\sigma)^2$  : l'interaction d'échange est trop faible par rapport à la différence d'énergie entre les OM. Les électrons sont antiparallèles. En raison du faible recouvrement, on considère que les deux spins, opposés, sont chacun sur un centre métallique. Le comportement est antiferromagnétique.
- $(\sigma)^1(\sigma^*)^1$  : l'interaction d'échange est supérieure à la différence d'énergie entre les OM. Les deux électrons sont parallèles et ne sont pas appariés, toujours chacun sur un centre métallique, on a donc du ferromagnétisme.

La compétition entre l'échange et la stabilisation liée à la levée de dégénérescence dicte le comportement magnétique du système.

### Super-échange

Le couplage de spin responsable de l'antiferromagnétique fait généralement intervenir un ligand pontant dans un mécanisme dit de super-échange. Le spin d'un électron célibataire d'un atome métallique induit une petite polarisation de spin d'un électron apparié sur l'orbitale occupée d'un ligand, qui résulte en un alignement antiparallèle du spin d'un atome métallique adjacent. Cette alternance des spins se propage dans le matériau. Beaucoup d'oxydes métalliques possèdent un comportement antiferromagnétique qui est dû à un tel mécanisme faisant intervenir des atomes d'oxygène. Par exemple, MnO est antiferromagnétique en dessous de 122 K et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est antiferromagnétique en dessous de 310 K.

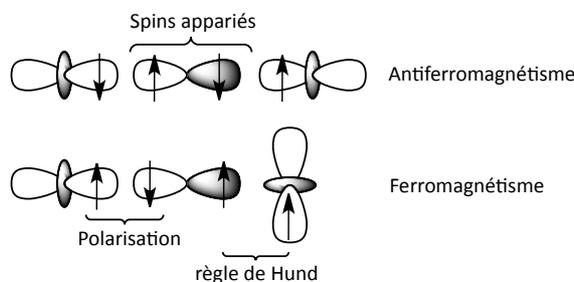


FIGURE 6.6 – Mécanisme de super-échange

C'est encore une fois la compétition entre l'échange et la stabilisation qui va dicter le comportement. Les distances entre le ligand pontant et les centres métalliques ont alors une forte importance. Le fait d'avoir un recouvrement nul entre le ligand et un des centre métallique favorise la situation de ferromagnétisme alors que si le recouvrement est élevé, on observera de l'antiferromagnétisme.

## 6.2 Levée de dégénérescence en présence de champ magnétique

Le paramagnétisme est dû à la présence d'un moment orbital ou d'un spin non nul pour le complexe. Nous allons voir le lien entre l'aimantation et la structure électronique du complexe. Les propriétés magnétiques d'un complexe s'expriment si on le plonge dans un champ magnétique  $\vec{H}$  qui va perturber les niveaux électroniques de ce complexe : il s'agit de l'interaction ZEEMAN.

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (6.2)$$

où

$$\vec{\mu} = \beta \left( \vec{L} + g_e \vec{S} \right) \quad (6.3)$$

$\beta$  est le magnéton de BOHR qui vaut  $\frac{e\hbar}{2m_e}$  et  $g_e$  le rapport magnétogyrique de l'électron libre (on le prend égal à 2,0023).

Cette interaction a néanmoins une contribution plus faible que le couplage spin-orbite et devra être considérée en dernier dans l'ordre des perturbations des niveaux électroniques.

### Exemple pour un complexe de configuration $d^1$ :

1. Répulsion électronique : Pour un ion  $d^1$ , on a :

$$-2 \leq m_\ell \leq 2 \quad \text{et} \quad -\frac{1}{2} \leq m_s \leq \frac{1}{2}$$

On en déduit que  $L = 2$  et  $S = \frac{1}{2}$  donc le terme spectroscopique est  ${}^2D$ .



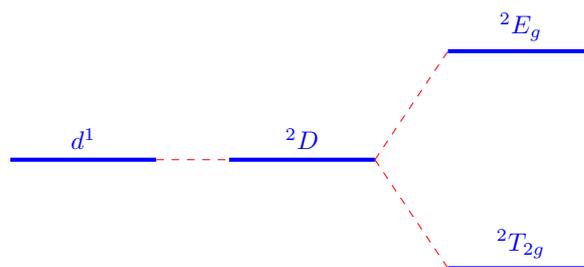
2. Champ des ligands : Il faut attribuer l'étiquette de symétrie selon l'approche des ligands en champ octaédrique. Pour ce faire, on travaille dans le sous-groupe  $\mathcal{O}$ . Pour un terme spectral, le caractère associé à une rotation d'angle  $\phi$  est donné par la formule suivante :

$$\chi(\phi) = \frac{\sin\left(\left(L + \frac{1}{2}\right)\phi\right)}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

Par conséquent :

$\mathcal{O}$	$E$	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	1
$E$	2	-1	0	0	2
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	1	-1	-1
$\Gamma_D$	5	-1	1	-1	1

Cette représentation peut ensuite être décomposée en somme de représentations irréductibles. On obtient finalement  $\Gamma_D = T_2 \oplus E$  dans  $\mathcal{O}$  donc  $\Gamma_D = T_{2g} \oplus E_g$  dans  $\mathcal{O}_h$ .



3. Couplage spin-orbite : On tient compte du couplage entre le spin électronique et le champ créé par l'environnement. La fonction d'onde étant le produit de la partie spatiale et de la partie de spin, la symétrie de la fonction d'onde est obtenue en faisant le produit des deux représentations irréductibles correspondantes :

$${}^2T_{2g} = \Gamma_{T_{2g}} \otimes \Gamma_{S=1/2}$$

Les caractères de  $\Gamma_{S=1/2}$  se trouvent en appliquant la formule des rotations dans le groupe double  $\mathcal{O}'$ , sous groupe de  $\mathcal{O}_h$ , dans lequel l'identité est une rotation d'angle  $4\pi$  au lieu de  $2\pi$  à cause de la fonction de spin :

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(\left(S + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

L'expression est identique à celle appliquée pour le groupe  $\mathcal{O}$ . Si  $S$  avait été entier, on aurait pu se placer dans  $\mathcal{O}$  ou dans la première partie de  $\mathcal{O}'$ . Ici, on se place dans  $\mathcal{O}'$  car  $S$  est demi-entier. On en déduit :

$$\Gamma_{S=1/2} = \Gamma_6 \quad \text{et} \quad \Gamma_{T_2} = \Gamma_5$$

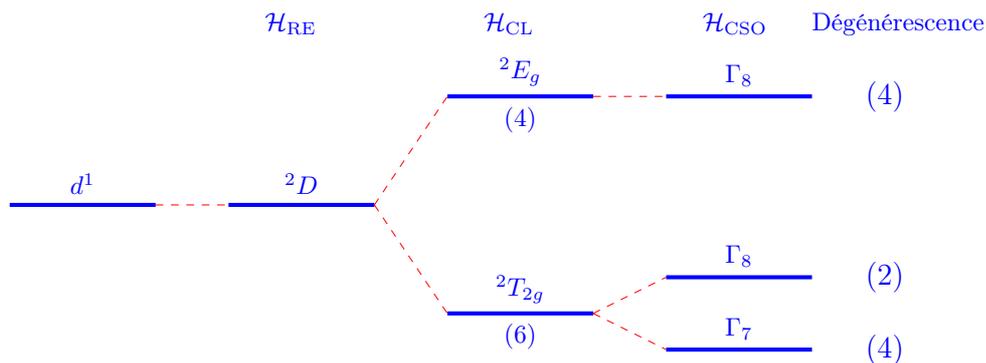
Après décomposition en somme de représentations irréductibles, on obtient :

$$\Gamma_{3T_{1g}} = \Gamma_6 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$$

De même, on peut calculer :

$$\Gamma_{2E_g} = \Gamma_{S=1/2} \otimes \Gamma_{E_1} = \Gamma_6 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_8$$

En effet,  $E$  dans  $\mathcal{O}$  correspond à  $E_1$  dans  $\mathcal{O}'$  (mêmes caractères).



Enfin, pour déterminer le fondamental il faut calculer l'énergie des différents niveaux. Pour ce faire, on peut caractériser les états par un nombre quantique noté  $J'$ , qui est le nombre associé à  $\vec{J}' = \vec{L} + \vec{S}$ . On a alors :

$$|L - S| \leq J' \leq L + S$$

$L$  est le moment orbital du complexe et  $S$  son spin. Ici,  $L = 1$  (car un état  $T_1$  est trois fois dégénéré) et  $S = \frac{1}{2}$ . Les deux valeurs possibles de  $J'$  sont donc  $\frac{3}{2}$  et  $\frac{1}{2}$ . On peut donc calculer les énergies associées :

$$E_{CSO} = \frac{\lambda}{2} (J'(J' + 1) - L(L + 1) - S(S + 1))$$

$E(J' = 3/2) = \frac{\lambda}{2}$ ;  $E(J' = 1/2) = -\lambda$ . Enfin, pour attribuer correctement les représentations irréductibles, on vérifie la conservation du nombre de microétats correspondants et de l'énergie totale du système (dégénérescence). On constate que  $\Gamma_7$  est caractérisé par  $(S = \frac{1}{2}, L = 0)$  et  $\Gamma_8$  par  $(S = \frac{1}{2}, L = 1)$ .

En appliquant la théorie des perturbations au premier et deuxième ordre, on obtient le diagramme suivant :

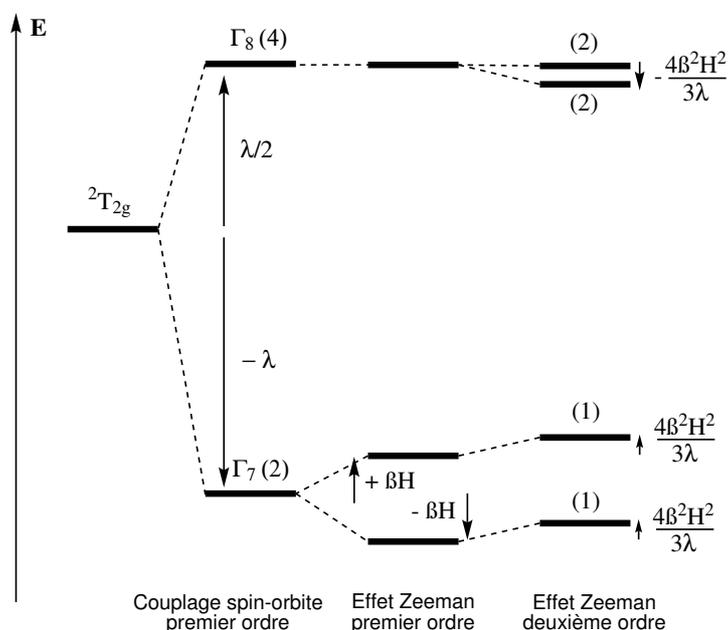


FIGURE 6.7 – Évolution énergétique des niveaux après prise en compte des différents hamiltoniens

On constate l'absence de levée de dégénérescence pour  $\Gamma_8$ , qui est accidentelle et peut être justifiée par une compensation de la partie orbitale et de spin. Il est nécessaire d'aller à l'ordre deux en perturbation pour être en accord avec l'expérience. Les résultats que l'on vient d'obtenir vont permettre de remonter à la valeur de la susceptibilité magnétique grâce à la formule de VAN VLECK.

### 6.3 Mesure de la susceptibilité magnétique et du nombre d'électrons célibataires

Expérimentalement, on peut mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon de complexe. Le lien entre cette propriété macroscopique et la structure électronique du complexe a été étudié par VAN VLECK en 1932. Si on appelle  $E_n$  l'énergie d'un niveau électronique d'une molécule, on peut développer l'énergie en série de TAYLOR selon :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \vec{H} + E_n^{(2)} \vec{H}^2 + \dots \quad (6.4)$$

$E_n^{(0)}$  est l'énergie en l'absence de champ magnétique, c'est l'énergie obtenue après avoir pris en compte le couplage spin-orbite.  $E_n^{(1)}$  et  $E_n^{(2)}$  sont les énergies obtenues par la perturbation due à l'effet ZEEMAN au premier et second ordre, respectivement.

VAN VLECK a associé un moment magnétique à chaque niveau  $n$  :

$$\mu_n = - \frac{\partial E_n}{\partial \vec{H}} \quad (6.5)$$

Afin d'obtenir le moment magnétique total, chaque  $\mu_n$  de chaque niveau  $n$  est pondéré par le facteur de BOLTZMANN correspondant à l'occupation du niveau  $n$  à la température  $T$  :

$$\vec{M} = \frac{N \sum_n \vec{\mu}_n \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)} \quad (6.6)$$

Si la perturbation de ZEEMAN est faible, on peut faire un développement limité des exponentielles :

$$\exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} \vec{H}}{k_B T}\right) \quad (6.7)$$

Dans l'équation 6.6, on remplace  $\mu_n$  par son expression donnée dans l'équation 6.5 et les exponentielles par leur développement limité donné dans l'équation 6.7 :

$$\vec{M} = \frac{N \sum_n \left(-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} \vec{H}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} \vec{H}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} \vec{H}}{k_B T}\right)} \quad (6.8)$$

Lorsque l'excitation magnétique  $\vec{H}$  tend vers 0, l'aimantation est nulle. Par conséquent,

$$\sum_n E_n^{(1)} \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right) = 0 \quad (6.9)$$

On arrive enfin à la formule de VAN VLECK :

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} = \frac{N \sum_n \left(\frac{(E_n^{(1)})^2}{k_B T} - 2E_n^{(2)}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (6.10)$$

Dans le cadre d'un ion  $d^1$ , les différentes énergies des niveaux électroniques sont les suivantes :

$n$	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(1)}$	$E_n^{(2)}$
1	$-\lambda$	$-\beta$	$\frac{4}{3} \frac{\beta^2}{\lambda}$
2	$-\lambda$	$\beta$	$\frac{4}{3} \frac{\beta^2}{\lambda}$
3	$\frac{\lambda}{2}$	0	$-\frac{4}{3} \frac{\beta^2}{\lambda}$
4	$\frac{\lambda}{2}$	0	$-\frac{4}{3} \frac{\beta^2}{\lambda}$
5	$\frac{\lambda}{2}$	0	0
6	$\frac{\lambda}{2}$	0	0

Dans le cas où le moment orbital du complexe dans l'état fondamental est nul (couplage spin-orbite nul) et les niveaux excités suffisamment éloignés en énergie, la formule de VAN VLECK peut se simplifier de la façon suivante :

$$\mu_{\text{eff}} = g_e \sqrt{S(S+1)} \quad \text{en magnéton de BOHR}$$

où  $\mu_{\text{eff}}$  représente le moment magnétique que porte chaque complexe de l'échantillon à la température  $T$ , lié à la valeur de  $\chi$  ( $g_e$  : rapport magnétogyrique de l'électron = 2). En introduisant le nombre  $N$  d'électrons célibataires de spin  $\frac{1}{2}$ , on obtient la formule du spin seul :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{N(N+2)} \quad \text{en magnéton de BOHR}$$

On peut donc remonter au nombre d'électrons célibataires, caractéristique de certaines géométries de complexe par une mesure expérimentale de  $\chi$ . Cette dernière s'effectue grâce à une balance de GOUY (FIGURE 6.8).

La balance de GOUY est constituée d'un électroaimant dans l'entrefer duquel est placé l'échantillon. Ce dernier est contenu dans un tube en verre et est relié à une balance. Le champ magnétique imposé dans l'entrefer de l'aimant est constant mais il ne recouvre pas tout l'échantillon et un gradient s'installe. La mesure dans la balance de GOUY consiste à faire une différence de masse apparente de l'échantillon avec et sans champ magnétique appliqué.

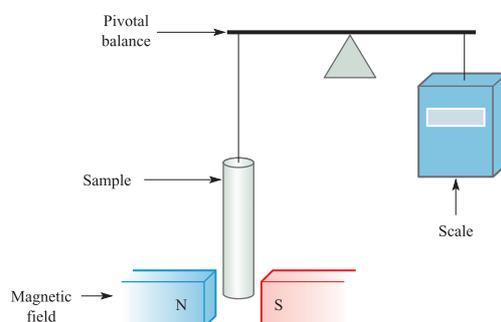


FIGURE 6.8 – Schéma de la balance de GOUY (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

En appelant  $H_0$  la force du champ magnétique au cœur de l'électroaimant,  $v$  le volume de l'échantillon et  $\ell$  sa longueur, la force exercée par l'électroaimant sur l'échantillon a une composante suivant  $z$  qui vaut :

$$F_z = -\frac{\chi v H_0^2}{2\ell} \quad (6.11)$$

Si  $\chi$  est positif, l'échantillon est attiré vers le bas, c'est-à-dire vers la zone où le champ est plus intense. C'est la caractéristique d'une substance paramagnétique. En revanche, si  $\chi$  est négatif, l'échantillon est repoussé vers le haut à cause du caractère diamagnétique.

Cette nouvelle force magnétique crée une variation apparente de la masse donnée par :

$$\Delta m = \frac{\chi v H_0^2}{2\ell g} \quad (6.12)$$

La grandeur intéressante est la susceptibilité molaire afin de pouvoir appliquer la formule du spin seul.

La mesure donnant accès à la susceptibilité massique, on divise  $\chi$  par la masse volumique de l'échantillon :

$$\chi_g = \frac{2\ell g \Delta m}{H_0^2 m_0} \quad (6.13)$$

avec  $m_0$  la masse réelle de l'échantillon. On a donc la relation suivante :

$$\chi_g = C^{te} \times \ell \times \frac{\Delta m}{m_0} \quad (6.14)$$

La longueur de l'échantillon  $\ell$  est mesurable,  $m_0$  est connue, une mesure de calibration permet de mesurer la constante. En mesurant donc avec la balance de Gouy la valeur de  $\Delta m$ , on accède à la susceptibilité molaire. Cette dernière est ensuite reliée à  $\mu_{\text{eff}}$  et on peut calculer le nombre d'électrons célibataires à l'aide de la formule du spin seul :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{\chi_M T} \quad \text{avec } \chi_M \text{ en cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } T \text{ en KELVIN} \quad (6.15)$$

---

---

# CHAPITRE 7

---

## CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

La chimie organométallique est l'étude des composés contenant une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie inorganique.

Le vrai démarrage de la chimie organométallique a eu lieu dans les années 1950 avec la mécanique quantique, même si l'industrie n'a pas attendu. Citons comme exemples le procédé oxo (1938, Otto ROELEN, Ruhrchemie) qui permet de former des aldéhydes à partir d'alcènes, la réaction de FISCHER-TROPSCH (1923), qui a permis de fabriquer de l'essence en catalysant la réaction entre le dihydrogène et le monoxyde de carbone et qui a joué un rôle fondamental pendant la seconde guerre mondiale, la polymérisation de l'éthylène selon la catalyse de ZIEGLER-NATTA (1950) ou encore le procédé Monsanto (1960) qui permet la production d'acide acétique à l'échelle industrielle.

La chimie organométallique est une chimie qui a été assez récompensée ces dernières années (Prix NOBEL en 2001, 2005, 2010), qui joue un rôle important dans les systèmes biologiques (fer dans l'hémoglobine, cobalt dans la vitamine B12, enzymes à doigt de zinc, manganèse dans la chlorophylle...) et dans la médecine (*cis*-platine, gadolinium pour les agents de contrastes). C'est une chimie toujours en pleine expansion.

Avant de nous intéresser à des exemples, il est indispensable de s'attarder sur l'étude de la liaison métal-ligand, de la géométrie des complexes et de l'organisation des ligands dans l'espace pour comprendre leur réactivité et la sélectivité de ces réactions.

### 7.1 Rappels sur le décompte du nombre d'électrons

Il existe deux modèles pour faire le décompte des électrons : le modèle covalent et le modèle ionique. Dans le modèle covalent, les ligands sont considérés sous leur forme neutre alors que dans le modèle ionique, ils sont considérés sous leur forme ionique (cationique ou anionique).

#### 7.1.1 Modèle covalent

Ce modèle est aussi appelé formalisme de GREEN. Dans ce formalisme, métal et ligands sont séparés, chaque entité apportant un nombre d'électrons au complexe. On considère que le métal apporte tous ses électrons de valence alors que les ligands ne sont pas chargés ; cependant, on les différencie en fonction de la nature de leur configuration électronique. Les ligands qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal sont notés  $L$  ou  $L_i$ , où  $i$  est le nombre de paires d'électrons apportées au métal (ligands anioniques). Les ligands qui apportent un électron (ligand radicalaire) ou  $n$  électrons célibataires sont notés  $X$  ou  $X_n$ . Si un ligand peut apporter à la fois  $i$  paires d'électrons et  $n$  électrons célibataires, il est alors noté  $L_iX_n$ . Enfin, si les ligands n'apportent aucun électron à la liaison, ils sont notés  $Z$ . Ces ligands dits "cationiques" sont plus rares.

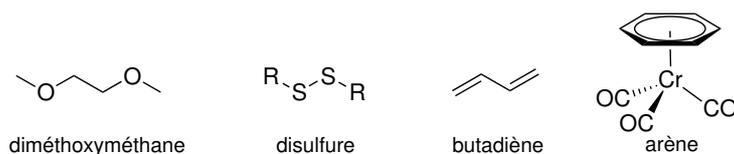
**Ligands  $X$  à 1 électron :** H $\cdot$ , F $\cdot$ , Cl $\cdot$ , Br $\cdot$ , I $\cdot$ , HO $\cdot$ , RO $\cdot$ , RS $\cdot$ , NO coudé, alkyle, aryle.

**Ligands  $X_2$  à 2 électrons :** Carbènes de SCHROCK R $_2$ C=, oxo O=.

**Ligands  $L$  à 2 électrons :** Les ligands  $L$  sont en général :

- Des molécules porteuses d'un doublet non-liant. Exemple : H $_2$ O, NH $_3$ , PR $_3$ , ROH, CO, pyridine.
- Des donneurs d'une paire liante caractérisant une liaison  $\pi$ . Exemple :  $\eta^2$ -C $_2$ H $_4$ .
- Des donneurs d'une paire liante caractérisant une liaison  $\sigma$ . Exemple :  $\eta^2$ -H $_2$ .

**Ligands  $L_i$  à 4 ou 6 électrons :** Les ligands bidentes comme le diméthoxyéthane, les disulfures, diamines ou les diènes comme le butadiène sont des ligands  $L_2$  à 4 électrons. Les arènes sont un exemple de ligand  $L_3$  à 6 électrons.

FIGURE 7.1 – Exemples de ligands de type  $L_i$ 

**Ligands  $LX$  à 3 électrons :** NO linéaire,  $\eta^3$  allyle ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ).

**Ligands  $L_2X$  à 5 électrons :**  $\eta^5$ -cyclopentadiényl.

**Ligands pontants :** Des ligands de type  $X$  peuvent aussi être pontants entre deux métaux. Ce sont alors des ligands de type  $LX$ , donneurs de trois électrons. On peut aussi rencontrer des ligands de type  $X_2$ .

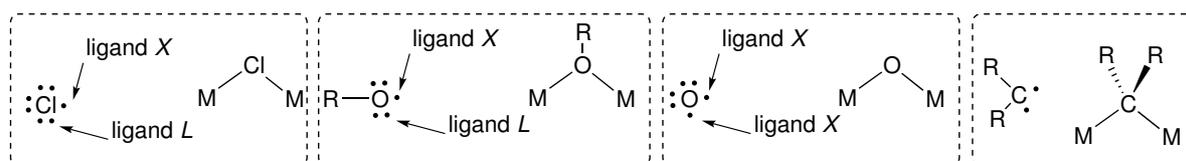


FIGURE 7.2 – Exemples de ligands pontants

Pour connaître le nombre d'électrons de valence ( $NEV$ ), on somme les électrons apportés par chaque ligand avec ceux apportés par le métal (dont le degré d'oxydation est considéré nul), et on tient compte de la charge totale du complexe (on enlève/ajoute  $n$  électrons si la charge est de  $n+/n-$ ) :

$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

### 7.1.2 Modèle ionique

Dans le cas du modèle ionique, on ne fait pas la différence entre les ligands neutres et les ligands ioniques. Tous les ligands apportent donc 2 électrons, de même pour les ligands polydentes, qui apportent alors  $n \times 2$  électrons. Pour les ligands moins communs, on regarde le nombre d'électrons dans les orbitales qui font des recouvrements avec le métal. Dans le cas du benzène, 3 orbitales  $\pi$  ont un recouvrement avec le métal, c'est donc un ligand donneur de 6 électrons. De même, le ligand cyclopentadiényl apporte 6 électrons.

Pour connaître le nombre d'électrons de valence du complexe, on somme les électrons apportés par les ligands et par le métal à son degré d'oxydation formel, sans tenir compte de la charge du complexe.

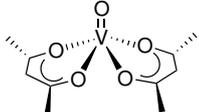
### 7.1.3 Utilisation pour les cycles catalytiques

Outre le nombre d'électrons de valence du complexe, le décompte correct des électrons permet de connaître deux paramètres importants dans les complexes, à savoir la charge totale du complexe, appelée nombre d'ERWING-BASSET, qui est notée en exposant après le crochet de fin (par exemple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) et le degré d'oxydation formel du métal, appelé nombre de STOCK. Pour ce faire, nous disposons de la relation suivante :

$$\sum \text{charge des ligands} + \text{degré d'oxydation formel du métal} = \text{charge du complexe}$$

On constate que souvent,  $NEV = 18$ . C'est la règle des 18 électrons, règle empirique qui s'explique par la théorie du champ des ligands. En effet, dans le cas de ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs, les orbitales  $t_{2g}$  du métal ainsi que les orbitales des ligands sont liantes. La stabilité est donc maximale quand on peuple 18 électrons, ce qui correspond au peuplement de toutes les orbitales liantes.

Exemples : effectuer le décompte du nombre d'électrons en modèle covalent et ionique des complexes suivants :

Complexe	Covalent	Ionique
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Ligands X, chacun apporte $1 e^-$ Fe : $3d^6 4s^2$ donc $8 e^-$ de valence Charge 4-, ajouter $4 e^-$ $NEV = 6 \times 1 + 8 + 4 = 18 e^-$	Ligands : $2 e^-$ chacun Fe d.o. + 2 donc $6 e^-$ de valence $NEV = 6 \times 2 + 6 = 18 e^-$
Ferrocène $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	2 ligands $L_2X$ à $5 e^- = 10$ Fe : $3d^6 4s^2$ donc $8 e^-$ de valence $NEV = 10 + 8 = 18 e^-$	Ligands à $6 e^-$ Fe d.o. + 2 donc $6 e^-$ de valence $NEV = 6 \times 2 + 6 = 18 e^-$
	Ligands $LX$ à $3 e^-$ 1 ligand $X_2$ à $2 e^-$ V : $3d^3 4s^2$ donc $5 e^-$ de valence $NEV = 2 \times 3 + 2 + 5 = 13 e^-$	Ligands $4 e^-$ Ligand à $4 e^-$ V au d.o. + 4 donc $1 e^-$ de valence $NEV = 4 \times 2 + 4 + 1 = 13 e^-$

Compter les électrons permet également de déterminer des instabilités relatives. Par exemple le ferrocène, qui contient 18 électrons, est stable. Si on remplace le fer par du cobalt ou du nickel, on obtient un complexe à 19 ou 20 électrons, respectivement. Ces complexes sont donc moins stables et ont des propriétés de réducteurs : ils doivent donner des électrons pour obtenir 18 électrons.

Nous allons voir désormais l'importance du décompte des électrons dans les complexes pour comprendre le type de mécanisme qui intervient.

## 7.2 Étude d'un cycle catalytique : différents types de réactions

Beaucoup de cycles catalytiques faisant intervenir un complexe peuvent n'être décrits qu'avec quelques réactions. Par exemple, nous allons étudier en détail chaque étape du cycle catalytique de l'hydrogénation de WILKINSON (années 1960, prix NOBEL 1973), qui peut ensuite être appliqué à tout cycle catalytique similaire.

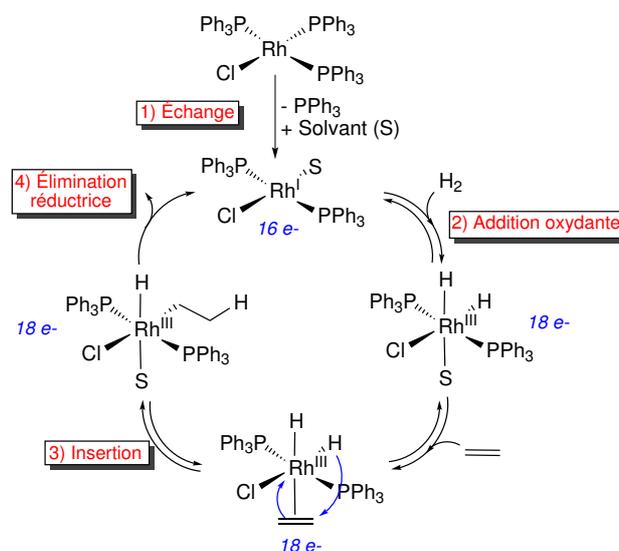


FIGURE 7.3 – Mécanisme de l'hydrogénation de WILKINSON (Adapté de *Chimie organométallique et catalyse*, D. ASTRUC)

### 7.2.1 Échange de ligand

#### Mécanisme

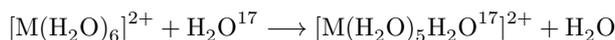
On peut envisager trois types de mécanismes :

- Associatif :  $X-M + Y \rightarrow X-M-Y \rightarrow X + M-Y$
- Dissociatif :  $X-M + Y \rightarrow X + M + Y \rightarrow X + M-Y$
- Interchange (concerté) :  $X-M + Y \rightarrow [X-M-Y]^\ddagger \rightarrow X + M-Y$

Afin de différencier chacun des mécanismes, il est possible de réaliser une étude en cinétique. Un ordre de 1 par rapport à Y et 0 par rapport au complexe indiquera un mécanisme de type dissociatif ( $S_N1$ ) alors qu'un ordre 1 par rapport au complexe et à Y indiquera un mécanisme associatif ou d'interchange ( $S_N2$ ). Mais si l'échange de ligand se fait avec une molécule de solvant, ce qui est le cas la plupart du temps, on est en situation de dégénérescence de l'ordre et on ne peut attribuer le bon mécanisme de cette façon. Par conséquent, il est nécessaire de mesurer le volume d'activation  $\Delta^\ddagger V$ , qui reflète la compacité lors de la formation du complexe activé à partir des réactifs. En outre, le volume d'activation est lié à la constante de vitesse  $k$  par l'expression :

$$\frac{d \ln k}{dP} = -\frac{\Delta^\ddagger V}{RT}$$

Étudions la réaction suivante :



En fonction du métal étudié, le tableau ci-dessous donne la valeur du volume d'activation  $\Delta^\ddagger V$ .

TABLE 7.1 – Volumes d'activation des réactions d'échange d'eau (Adapté de *Chimie inorganique*, D. F. SHRIVER)

Ion métallique	Configuration $d^n$	$\Delta^\ddagger V$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$V^{2+}$	$d^3$	-4,1
$Mn^{2+}$	$d^5$ HS	-5,4
$Fe^{2+}$	$d^6$ HS	+3,8
$Co^{2+}$	$d^7$ HS	+6,1
$Ni^{2+}$	$d^8$	+7,2
$Ti^{3+}$	$d^1$	-12,1
$V^{3+}$	$d^2$	-8,9
$Cr^{3+}$	$d^3$	-9,6
$Fe^{3+}$	$d^5$ HS	-5,4

Trois cas sont à considérer :

- Si  $\Delta^\ddagger V > 0$ , le complexe activé a un volume plus élevé que les réactifs, le mécanisme est donc de type dissociatif.

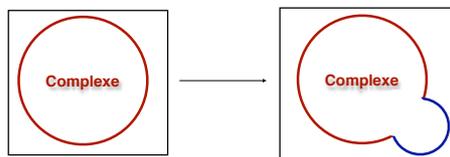


FIGURE 7.4 – Mécanisme de type dissociatif

- Si  $\Delta^\ddagger V < 0$ , le complexe activé a un volume moins élevé que les réactifs, le mécanisme est donc de type associatif.

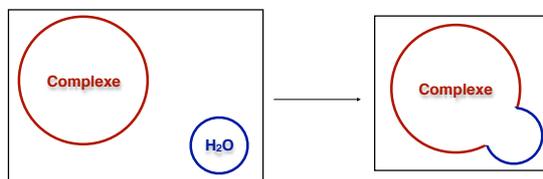


FIGURE 7.5 – Mécanisme de type associatif

- Si  $\Delta^\ddagger V \approx 0$ , le complexe activé a un volume proche de celui des réactifs, le mécanisme est donc de type interchange.

En outre, le signe de l'entropie d'activation permet de déterminer le type de mécanisme. La constante de vitesse  $k$  est liée à  $\Delta^\ddagger S$  d'après la théorie d'EYRING :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger H + T\Delta^\ddagger S}{RT}\right)$$

Si  $\Delta^\ddagger S < 0$ , le mécanisme est associatif, si  $\Delta^\ddagger S > 0$ , le mécanisme est dissociatif et si  $\Delta^\ddagger S \approx 0$ , alors le mécanisme sera concerté.

D'autres considérations permettent de déterminer le type de mécanisme. L'échange se fait par mécanisme associatif si le centre métallique est suffisamment accessible pour une addition nucléophile parce qu'il est gros et/ou que sa population d'électrons  $d$  non-liants est faible. Par exemple, pour les complexes octaédriques, le mécanisme est de type dissociatif (haute coordination) alors que pour un complexe tétraédrique ou plan-carré (basse coordination), un mécanisme de type associatif sera observé.

### Ligand échangé

Dans le cas où plusieurs ligands peuvent être échangés, il est possible de déterminer le ligand qui va subir le premier la réaction de substitution. En effet, le ligand en *trans* a un effet important sur la capacité d'un ligand à quitter la sphère de coordination, c'est ce qu'on appelle l'effet *trans*, qui consiste en la labilisation d'un ligand en *trans* d'un autre ligand donné. C'est un effet cinétique car lié à la labilité. Il est possible de classer les ligands en fonction de l'effet *trans* :



Exemple du tétrachloroplatinate en milieu ammoniacal :

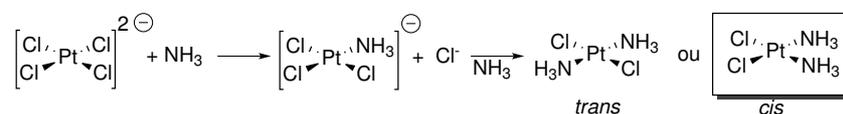


FIGURE 7.6 – Mise en évidence de l'effet *trans*

On obtient uniquement le *cis*-platine. En effet,  $Cl^-$  ayant un effet *trans* plus important que l'ammoniac, on prédit bien la formation du *cis*-platine.

On définit également l'influence *trans*, qui est la capacité du ligand à stabiliser le complexe dans son état initial par rapport à l'état de transition. L'influence *trans* est thermodynamique alors que l'effet *trans* est cinétique.

On constate que les ligands  $\sigma$ -donneurs sont classés dans l'ordre inverse de la série spectrochimique : moins le ligand est  $\sigma$ -donneur plus il déstabilise la liaison métal-ligand. À l'inverse, les ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs ont un effet *trans* élevé car la rétrodonation stabilise fortement le complexe activé en acceptant de la densité électronique.

La labilité est un effet cinétique alors que la stabilité est thermodynamique. Mais les deux sont dissociés, on peut avoir un complexe très stable avec des ligands très labiles.

### Vitesse d'échange

Si la réaction d'échange s'accompagne d'un gain ou d'une perte d'énergie de stabilisation du champ cristallin entre le réactif et l'état de transition, alors l'énergie d'activation sera respectivement plus élevée ou plus faible. Par conséquent, on aura une information sur la vitesse de réaction, d'autant plus élevée que l'énergie d'activation sera faible, et donc sur la labilité des ligands.

TABLE 7.2 – Variation d'énergie de champ cristallin pour différents ions métalliques (Source : *Chimie inorganique*, D. F. SHRIVER)

Ion métallique (à haut spin)	$d^n$	$\Delta SCL / \Delta_{oct}$		Ion métallique (à haut spin)	$d^n$	$\Delta SCL / \Delta_{oct}$	
		Pyramide à base carrée	Bipyramide pentagonale			Pyramide à base carrée	Bipyramide pentagonale
Sc <sup>2+</sup>	$d^1$	+ 0,06	+ 0,13	Fe <sup>2+</sup>	$d^6$	+ 0,06	+ 0,13
Ti <sup>2+</sup>	$d^2$	+ 0,11	+ 0,26	Co <sup>2+</sup>	$d^7$	+ 0,11	+ 0,26
V <sup>2+</sup>	$d^3$	- 0,20	- 0,43	Ni <sup>2+</sup>	$d^8$	- 0,20	- 0,43
Cr <sup>2+</sup>	$d^4$	+ 0,31	- 0,11	Cu <sup>2+</sup>	$d^9$	+ 0,31	- 0,11
Mn <sup>2+</sup>	$d^5$	0	0	Zn <sup>2+</sup>	$d^{10}$	0	0

## 7.2.2 Addition oxydante et élimination réductrice

### Présentation

Les étapes 2 et 4 sont opposées : ce sont respectivement une addition oxydante et une élimination réductrice. Au cours de ces deux étapes, il y a modification du degré d'oxydation du métal. En effet, au cours d'une addition oxydante, deux ligands X sont ajoutés, il vont chacun prendre un électron au métal pour former la liaison. Le métal est donc oxydé. Au contraire, lors de l'élimination réductrice, le métal récupère les électrons qui faisaient la liaison avec le ligand : il est donc réduit. Par conséquent, pour avoir une addition oxydante, certaines conditions doivent être respectées :

- Le complexe ne doit pas avoir plus de 16 électrons pour ne pas dépasser 18 électrons après addition oxydante.
- Pour pouvoir former deux liaisons avec le ligand, le complexe doit posséder au moins deux électrons *d* non liants.
- Le complexe doit avoir une faible coordinence pour accepter deux ligands supplémentaires.
- Le degré d'oxydation du métal doit être faible pour pouvoir l'oxyder.

### Mécanisme

H<sub>2</sub> intervient par ses orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . La rétrodonation dans la  $\sigma^*$  est suffisamment forte pour casser la liaison H<sub>2</sub>.

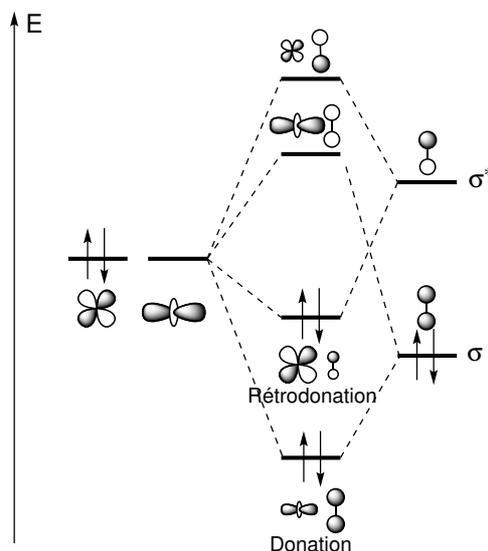


FIGURE 7.7 – Diagramme d'interactions entre H<sub>2</sub> et le métal lors d'une addition oxydante

## 7.2.3 Insertion et élimination

L'insertion correspond à la migration d'un groupement entre un ligand et le métal. Pour que la liaison ait lieu, il est nécessaire que le groupement inséré et le ligand soient en position *cis*. Le degré d'oxydation du métal n'est pas modifié lors de cette étape.

Dans le cas de l'éthylène, on effectue une insertion (1,2) au cours de laquelle on passe par un métallacycle intermédiaire. Une liaison dite agostique se forme entre le métal et le ligand. La réaction est réversible et la réaction inverse est la  $\beta$ -élimination.

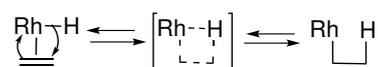


FIGURE 7.8 – Mécanisme d'insertion et de la  $\beta$ -élimination

On constate qu'avant l'insertion, l'éthène n'est pas coordonné au métal par un unique atome de carbone mais est en fait lié au métal par ses deux carbones. C'est un ligand d'haptacité 2. Ce mode de coordination

peut être expliqué par le modèle de CHATT-DEWAR-DUNCANSON qui étudie l'interaction entre les orbitales  $d$  du métal et les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  de l'éthène.

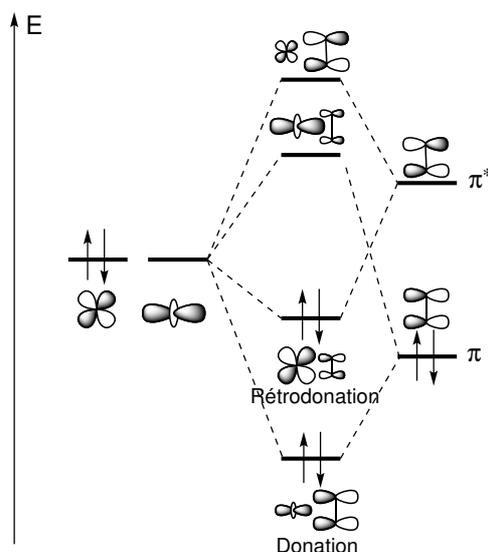


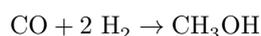
FIGURE 7.9 – Modèle de CHATT-DEWAR-DUNCANSON

On retrouve ici un diagramme similaire à ce que l'on a déjà vu au chapitre 3 pour un ligand  $\sigma$ -donneur  $\pi$ -accepteur. Il y a donation du ligand vers le métal par la liaison  $\sigma$  et rétrodonation du métal vers le ligand en peuplant l'orbitale  $\pi^*$  de l'éthène, orbitale antiliante, donc on allonge la liaison.

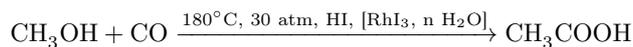
## 7.3 Utilisation en chimie organique

### 7.3.1 Un procédé industriel : le procédé Monsanto

Développé dans les années 1960, ce procédé permet la synthèse d'acide acétique par carbonylation du méthanol à l'aide d'un catalyseur à base de rhodium. L'équation bilan de la réaction est :



Puis :



L'entité métallique catalytiquement active est l'anion  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^-$ . Le mécanisme est décrit ci-dessous :

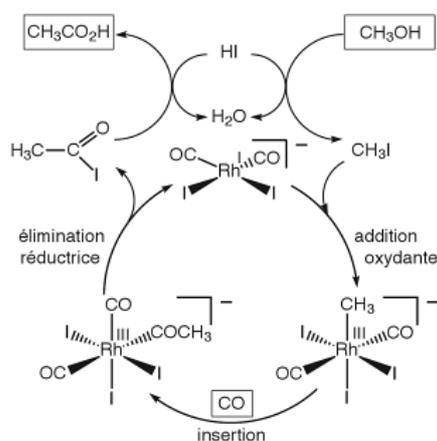


FIGURE 7.10 – Cycle catalytique du procédé Monsanto (Source : *Chimie organométallique et catalyse*, D. ASTRUC)

Le mécanisme réactionnel met en évidence une première liaison entre le catalyseur au rhodium et l'iodure de méthyle par addition oxydante, puis le transfert du groupe méthyle sur une des molécules de monoxyde de carbone ligandées. Après élimination réductrice, l'iodure d'acétyle est libéré et réagit avec l'eau pour former l'acide acétique et l'acide iodhydrique qui génère l'iodure de méthyle en présence de méthanol.

### 7.3.2 Polymérisation de type ZIEGLER-NATTA : contrôle de la tacticité

La catalyse de ZIEGLER-NATTA est un procédé permettant la synthèse de polymères vinyliques à tacticité contrôlée. Mise au point par Karl ZIEGLER et Giulio NATTA au début des années 1950, elle leur vaut le prix NOBEL de chimie dès 1963. La première génération de catalyseur est obtenue par réaction entre du tétrachlorure de titane et du triéthylaluminium ( $\text{Et}_3\text{Al}$ ), donnant  $\gamma\text{-TiCl}_3$  qui permettait la synthèse de polypropène isotactique, mais des améliorations ont été effectuées pour gagner en sélectivité et efficacité : la forme  $\delta\text{-TiCl}_3$  a été utilisée car elle est stéréosélective en dessous de 373 K et le co-catalyseur,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , est essentiel car il permet l'alkylation du titane sur la surface du catalyseur. Dans la troisième génération utilisée depuis les années 1980,  $\text{TiCl}_4$  est supporté sur du chlorure de magnésium qui contient un donneur d'électrons comme un diester et du  $\text{Et}_3\text{Al}$  est utilisé pour l'alkylation. Un mécanisme proposé est le suivant :

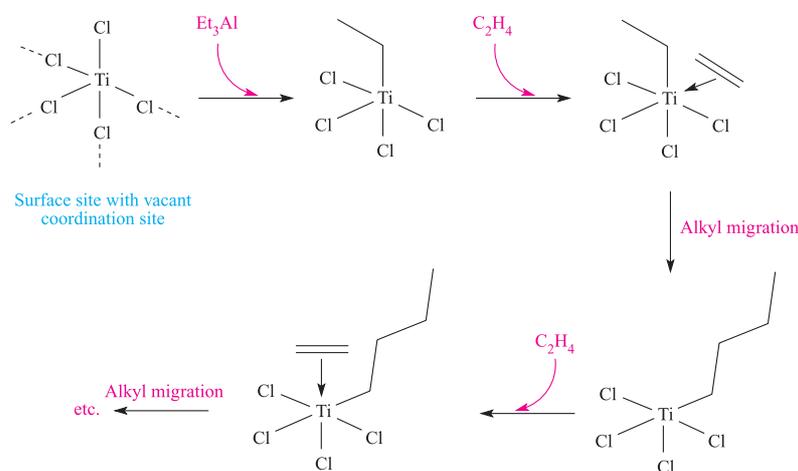


FIGURE 7.11 – Représentation schématique de la polymérisation sur la surface d'un catalyseur de ZIEGLER-NATTA ; le site de coordination vacant doit être en position *cis* par rapport au groupement alkyl (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

Les dernières générations de catalyseurs consistent en des complexes de métaux de transition de type zirconium, en présence de méthylaluminoxane  $[\text{MeAl}(\mu\text{-O})]_n$  comme co-catalyseur. L'espèce active dans ces systèmes catalytiques est de type  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ . Il a été montré que la chaîne en croissance migre préférentiellement sur l'atome de carbone le plus substitué, donnant un polymère d'orientation tête-à-queue :

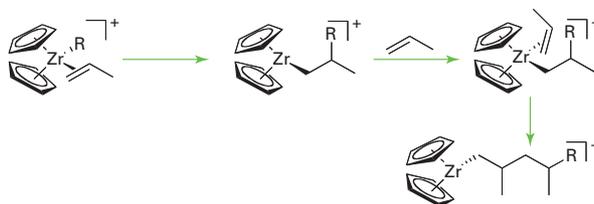


FIGURE 7.12 – Mécanisme de polymérisation du propène à partir de  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$  (Source : *Inorganic Chemistry*, D. F. SHRIVER)

La seconde modification structurale du polypropène est sa tacticité, qui a une grande importance pour les propriétés du polymère, comme la température de fusion qui vaut 165, 130 et moins de  $0^\circ\text{C}$  pour un polymère isotactique, syndiotactique et atactique, respectivement. La FIGURE 7.13 présente deux exemples de catalyseurs permettant de contrôler la tacticité du polymère.

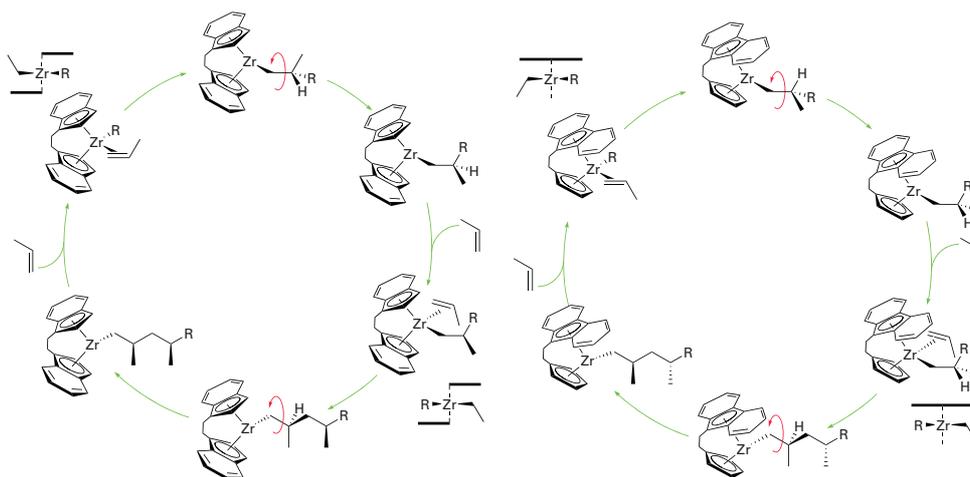


FIGURE 7.13 – Exemples de formation de polymère iso- (gauche) ou syndiotactique (droite) (Source : *Inorganic Chemistry*, D. F. SHRIVER)

Si du  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2$  est utilisé, alors du polypropène atactique est produit.

### 7.3.3 Exemple de catalyse enzymatique : le cytochrome P-450

Les enzymes de type oxygénases permettent d'insérer un atome d'oxygène dans une molécule. Les cytochromes P450 sont des métalloenzymes monooxygénases qui assurent l'insertion d'un atome d'oxygène dans une liaison C-H. Cette enzyme a été isolée en 1958. L'atome d'oxygène inséré provient du dioxygène, le site actif du cytochrome P450 est un hème lié de façon covalente à une protéine par une liaison soufre-cystéine. Au repos, le CYP450 contient un centre fer(III) bas spin. Le mécanisme est le suivant :

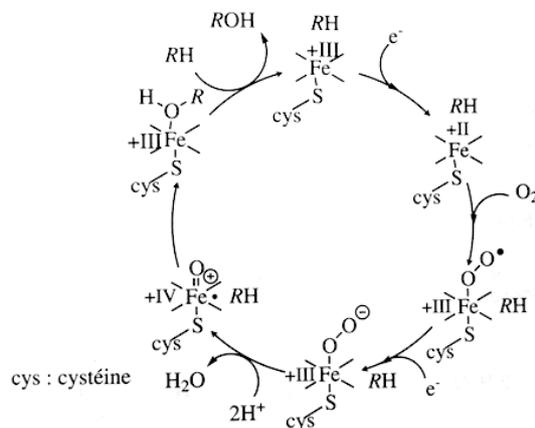


FIGURE 7.14 – Oxydation d'un hydrocarbure avec le CYP450 (Source : *Tout-en-un Chimie PC-PC\**, B. FOSSET, 2014)

La compréhension de ce processus bioinorganique a pu être appliquée en chimie de synthèse et conduire à une voie d'oxydation contrôlée des hydrocarbures. Un exemple est proposé dans le cas de l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol : l'agent oxydant est l'iodosylbenzène et la réaction a lieu en présence du complexe  $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]^{2+}$ , où TPP est le ligand tétraphénylporphyrine.

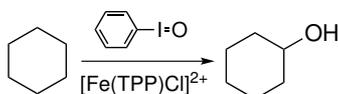


FIGURE 7.15 – Oxydation du cyclohexane en présence d'un complexe de fer

## 7.4 Changement de géométrie

### 7.4.1 Géométrie plan-carré et effet JAHN-TELLER

La géométrie plan-carré est une des plus courantes après la géométrie octaédrique. On passe de l'une à l'autre en allongeant ou en comprimant la liaison métal-ligand selon l'axe  $z$ . Dans un théorème publié en 1937, Hermann Arthur JAHN et Edward TELLER prévoient que certains complexes (en fonction de leur configuration électronique) peuvent subir des distorsions qui les écartent de la géométrie idéale octaédrique. Leur théorème stipule que "si la configuration électronique à l'état fondamental d'une molécule non-linéaire présente une dégénérescence orbitale, la molécule subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule".

Cet effet se produit par exemple si un nombre impair d'électrons occupe deux orbitales dégénérées. On a alors plusieurs configurations électroniques pour la même énergie :  $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^0$  ou  $(d_{x^2-y^2})^0(d_{z^2})^1$ . Ces deux configurations ayant la même énergie, on ne peut pas les différencier, on observera donc une distorsion sous forme d'élongation selon l'axe  $z$ .

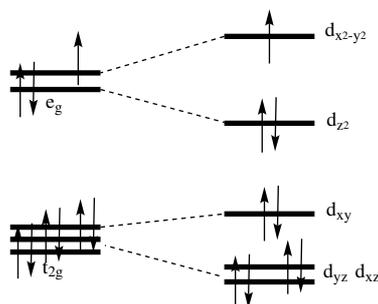


FIGURE 7.16 – Levée de dégénérescence par distorsion JAHN-TELLER

Cet effet est souvent observé pour les complexes  $d^9$ , comme ceux de cuivre(II) mais aussi pour les complexes  $d^4$  champ faible et  $d^7$  champ fort.

La levée de dégénérescence permet de diminuer l'énergie mais aussi d'augmenter le nombre de transitions possibles. On voit donc un épaulement dans le spectre de  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et dans de nombreux complexes de cuivre qui ont la géométrie plan-carré.

### 7.4.2 Passage d'une géométrie pyramidale à base carrée à octaédrique : cas de l'hémoglobine

Le groupe ponctuel de symétrie des composés en géométrie pyramide à base carrée est  $C_{4v}$ . Un cas intéressant est celui de l'hème de l'hémoglobine. L'hémoglobine est une métalloprotéine qui possède une porphyrine dans le site actif, liée à un fer. La sphère de coordination du fer est complétée par l'imidazole d'une histidine.

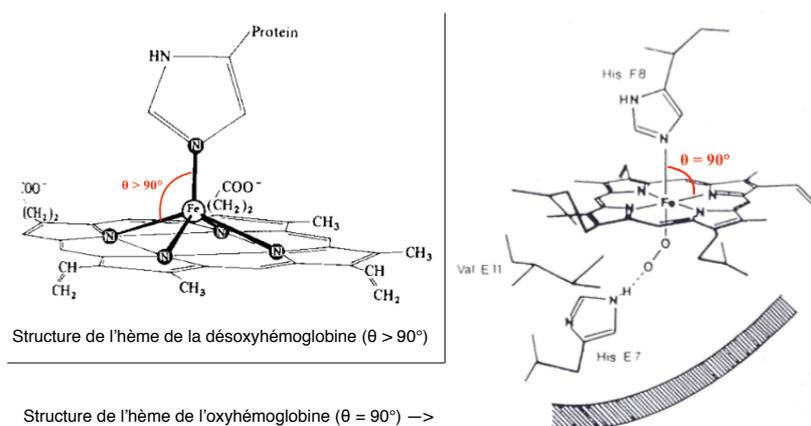


FIGURE 7.17 – Structure de l'hémoglobine avec ou sans coordination du dioxygène au fer

En présence de dioxygène, le fer est dans le plan de la porphyrine et lorsque le dioxygène est libéré, on se retrouve avec un complexe  $ML_5$  de géométrie pyramide à base carrée avec un angle  $\theta = 90^\circ$ , qui évolue spontanément en augmentant pour atteindre  $110^\circ$  : le fer sort du plan de l'hème. L'imidazole de l'histidine est alors déplacé, ce qui cause la réorganisation de la structure de l'hémoglobine. Nous allons essayer d'expliquer cette structure par les diagrammes d'orbitales.

### Cas où $\theta = 90^\circ$

Regardons ce que deviennent les orbitales  $d$  lorsque l'on passe de la géométrie octaédrique à la géométrie pyramide à base carrée. Nous nous limitons au cas des ligands  $\sigma$ -donneurs, donc les orbitales  $e_g$  sont antiliantes et les  $t_{2g}$  sont non-liantes. La déformation de l'octaèdre se fait en retirant un ligand suivant l'axe  $z$ . Les orbitales  $t_{2g}$  n'ayant pas de contribution sur les ligands, elles ne sont pas affectées par la déformation et restent à la même énergie, dégénérées. Seule leur étiquette de symétrie change. En ce qui concerne les orbitales  $e_g$ , la  $d_{x^2-y^2}$  n'a pas de contribution suivant  $z$  et n'est pas affectée, mais la  $d_{z^2}$  est stabilisée car la répulsion électronique est réduite. On obtient le diagramme de corrélation ci-dessous :

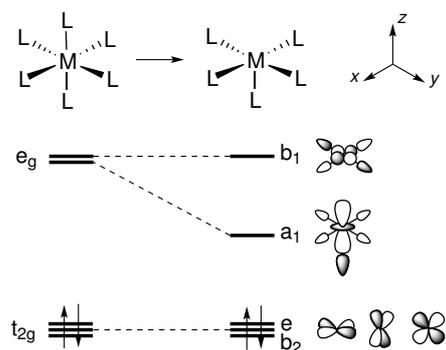


FIGURE 7.18 – Diagramme de corrélation des orbitales  $d$  entre la géométrie octaédrique et la géométrie plan carré

On constate que l'orbitale  $a_1$  est dissymétrique en symétrie  $C_{4v}$ . En effet, dans cette symétrie, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $p_z$  peuvent se mélanger, ce qui était interdit en symétrie octaédrique en raison du centre d'inversion. C'est ce mélange qui est responsable de la stabilisation due à la diminution de l'interaction antiliante entre le métal et l'orbitale  $p_z$  du ligand apical.

### Cas où $\theta > 90^\circ$

Construisons maintenant le diagramme de corrélation entre la géométrie  $\theta = 90^\circ$  et  $\theta > 90^\circ$ . L'orbitale  $d_{xy}$  n'est pas affectée, mais les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont déstabilisées. En effet, pour  $\theta = 90^\circ$ , il n'y avait pas de contribution sur les ligands des orbitales  $d$  car les OM des ligands pointent vers les plan nodaux. Mais lors de l'augmentation de l'angle, les ligands sortant du plan nodal, il y a un recouvrement. Enfin, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont stabilisées car lors de l'augmentation de  $\theta$ , l'éloignement des ligands diminue le caractère antiliant de la  $d_{x^2-y^2}$  et fait apparaître une contribution liante pour  $d_{z^2}$ .

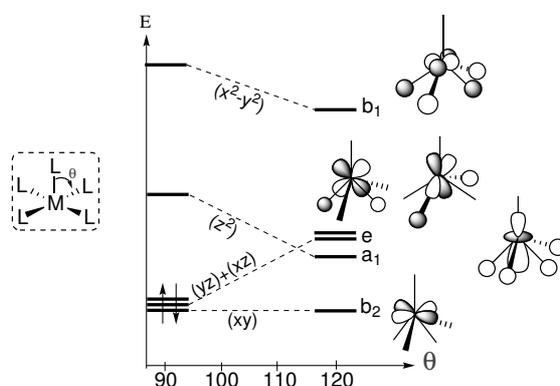


FIGURE 7.19 – Diagramme de corrélation des orbitales  $d$  lorsque  $\theta$  augmente

On constate encore que les orbitales  $d$  sont dissymétriques en raison de l'hybridation avec les orbitales  $p$  désormais possible.

Le diagramme de corrélation est appelé diagramme de WALSH. Le complexe adopte la géométrie qui correspond à une stabilisation maximale. Pour savoir la configuration adoptée, on doit comparer les énergies des orbitales occupées (en pratique, il suffit de comparer l'énergie de la HO). Dans la désoxyhémoglobine, le fer (II) adopte une configuration électronique  $d^6$  haut spin. La configuration du complexe est donc :

$$(b_2)^2(e)^2(a_1)^1(b_1)^1$$

L'augmentation de l'angle offre une stabilisation des orbitales HO. L'angle de  $110^\circ$  correspond à l'optimum entre la stabilisation des orbitales  $e$ ,  $b_1$  et  $a_1$  et la déstabilisation des orbitales  $e$ .

Dans l'oxyhémoglobine, le fer est toujours au degré II mais cette fois, il est bas spin donc la configuration électronique est :

$$(b_2)^2(e)^4$$

La stabilisation du complexe est optimale pour  $\theta = 90^\circ$ , ce qui correspond à la structure expérimentalement observée.

### 7.4.3 Géométrie bipyramide trigonale et pseudo-rotation de BERRY

Pour un complexe de type  $ML_5$ , il existe deux conformations possibles : la conformation pyramide à base carrée que l'on vient d'étudier et la bipyramide trigonale. Pour cette dernière, il est difficile de prévoir la levée de dégénérescence par un raisonnement qualitatif, on remonte donc au diagramme énergétique en utilisant la table de caractères du groupe  $D_{3h}$ . On se restreint aux ligands  $\sigma$ -donneurs. Les caractères de la représentation du groupe des ligands sont :

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{ligands}}$	5	2	1	3	0	3

La décomposition en représentations irréductibles des ligands s'écrit :

$$\Gamma_{\text{ligands}} = 2A'_1 \oplus E' \oplus A''_2$$

La décomposition en représentations irréductibles pour les orbitales de valence du métal est :

$$\Gamma_d = A'_1 \oplus E' \oplus E'' \quad \Gamma_s = A'_1 \quad \Gamma_p = E' \oplus A''_2$$

On en déduit le diagramme d'interaction, dont on garde la partie correspondant au bloc  $d$  pour construire le diagramme de WALSH des géométries  $C_{4v}$  et  $D_{3h}$  :

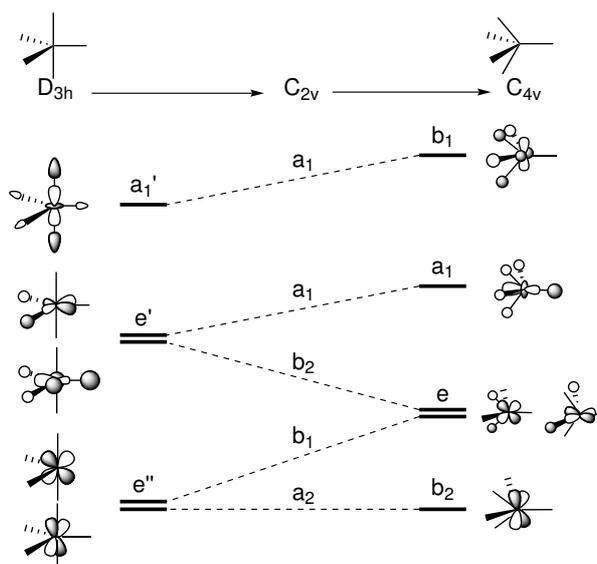


FIGURE 7.20 – Diagramme de WALSH de la déformation  $D_{3h}-C_{4v}$  d'un complexe  $ML_5$

Comme précédemment, l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute en énergie indique la conformation qu'adoptera le complexe. Pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  qui a 8 électrons  $d$ , on prévoit correctement la conformation bipyramide trigonale.

Ce diagramme permet également de prévoir l'énergie d'activation pour la pseudo-rotation dite de BERRY qui échange ligands équatoriaux et apicaux. En effet on passe par un intermédiaire de géométrie  $C_{4v}$ .

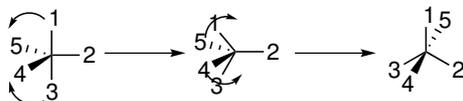


FIGURE 7.21 – Mécanisme de la pseudo-rotation de BERRY

Un des atomes équatoriaux (le n°2 sur la figure ci-dessus) sert de pivot de la rotation et ne bouge pas, pendant que les deux autres atomes équatoriaux deviennent apicaux (1 et 3) et réciproquement. Les structures initiale et finale possèdent une géométrie  $D_{3h}$  alors que la structure intermédiaire est  $C_{4v}$ .



---

# CONCLUSION

La première chose à retenir de ce cours est que la chimie inorganique fait intervenir un grand nombre de domaines de la chimie afin de comprendre les phénomènes mis en jeu : théorie des groupes, spectroscopie, chimie quantique et même électrochimie pour la détermination de mécanismes, et les applications sont nombreuses, notamment en synthèse organométallique, catalyse, chimie bioinorganique. De ce fait sa compréhension requiert des connaissances solides dans ces différents domaines.

Le chimie inorganique permet d'expliquer un grand nombre de propriétés des complexes, comme leur couleur ou leurs propriétés magnétiques. Grand nombre de concepts abordés dans ce cours relèvent de la chimie du XX<sup>e</sup> siècle, mais cette chimie est toujours en développement de nos jours, comme en témoignent les nombreux prix NOBEL décernés récemment et les avancées réalisées dans la catalyse par des complexes métalliques, en particulier dans l'objectif d'avoir une chimie plus verte ou encore pour le stockage d'énergie. Peu à peu, l'utilisation de complexes de métaux de transition comme réactifs ou catalyseurs remplace les réactions de chimie organiques plus "classiques".

Enfin, la chimie inorganique est étroitement liée à la chimie métallo-supramoléculaire, qui consiste en l'étude d'ions métalliques dans des systèmes de reconnaissance moléculaire et d'auto-assemblage. Le principe de formation de caténane, développé par Jean-Pierre SAUVAGE en 1983, est donné ci-dessous :

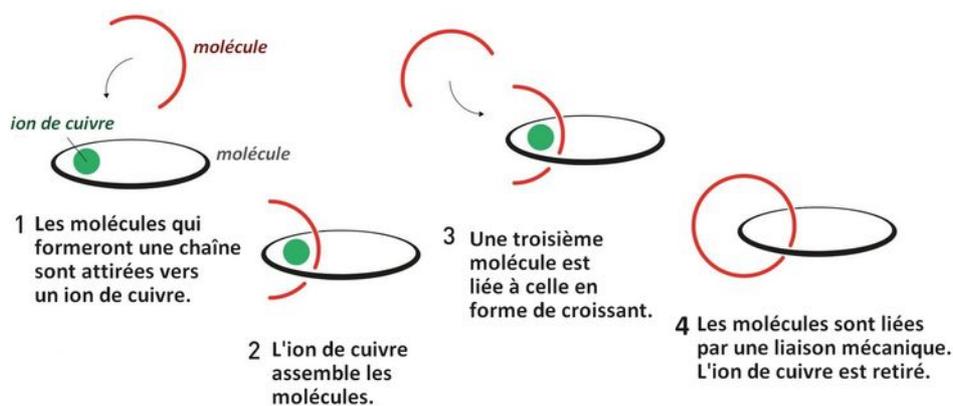


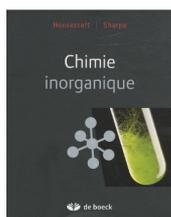
Illustration: ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

FIGURE 7.22 – Schéma simplifié de la formation d'un caténane

Malgré le caractère très vulgarisé de ce schéma, on constate que la connaissance des interactions métal-ligand joue ici un rôle essentiel. Ce domaine a récemment été récompensé par un prix NOBEL (2016).

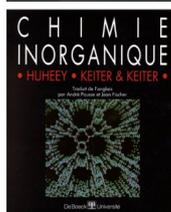
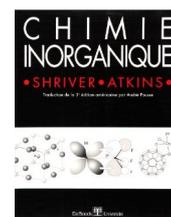


# BIBLIOGRAPHIE



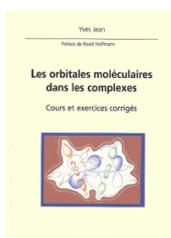
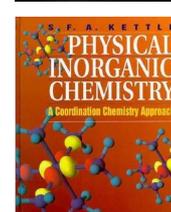
*Chimie inorganique*, C. E. HOUSECROFT & A. G. SHARPE

*Chimie inorganique*, D. SHRIVER & P. ATKINS



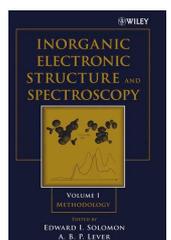
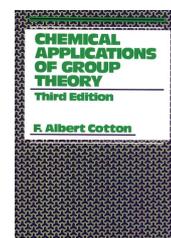
*Chimie inorganique*, J. A. HUHEEY, E. A. KEITER & R. L. KEITER

*Physical inorganic chemistry*, S. F. A. KETTLE



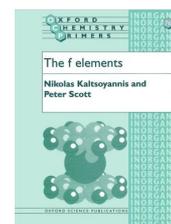
*Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Y. JEAN

*Chemical application of group theory*, F. A. COTTON



*Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy - Vol. 1 Methodology*, E. I. SOLOMON & A. B. P. LEVER

*The f elements*, N. KALTSOYANNIS & P. SCOTT



*Chimie organométallique et catalyse*, D. ASTRUC

*Chimie tout-en-un PC-PC\**,  
B. FOSSET, J.-B. BAUDIN & F. LAHITÈTE





# ANNEXES

**Table de caractère du groupe  $\mathcal{O}_h$**

$\mathcal{O}_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
$E_g$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$(R_x, R_y, R_z)$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1		$(xy, xz, yz)$
$T_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$E_u$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	$(T_x, T_y, T_z)$	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1		
$T_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

**Table de caractère du groupe  $\mathcal{O}'$**

$\mathcal{O}'$	$E$	$R$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C'_2$	
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C'_2R$	
$A_1 \Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	
$A_2 \Gamma_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	
$E_1 \Gamma_3$	2	2	-1	-1	2	0	0	0	
$T_1 \Gamma_4$	3	3	0	0	-1	1	1	-1	
$T_2 \Gamma_5$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	
$E_2 \Gamma_6$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$(\alpha, \beta)$
$E_3 \Gamma_7$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	
$G \Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	

**Table de caractère du groupe  $\mathcal{O}$**

$\mathcal{O}$	$E$	$8C_3$	$6C'_2$	$6C_4$	$3C_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	1
$E$	2	-1	0	0	2
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	1	-1	-1

## Retour sur les diagrammes d'ORGEL

Pour expliquer les spectres UV-Vis des complexes de métaux de transition, il faut déterminer les énergies des termes en fonction du paramètre  $\Delta$ . Il existe dans la littérature plusieurs diagrammes de représentation de ces énergies, comme les diagrammes de TANABE-SUGANO déjà étudiés. On donne ci-dessous ceux proposés par ORGEL.

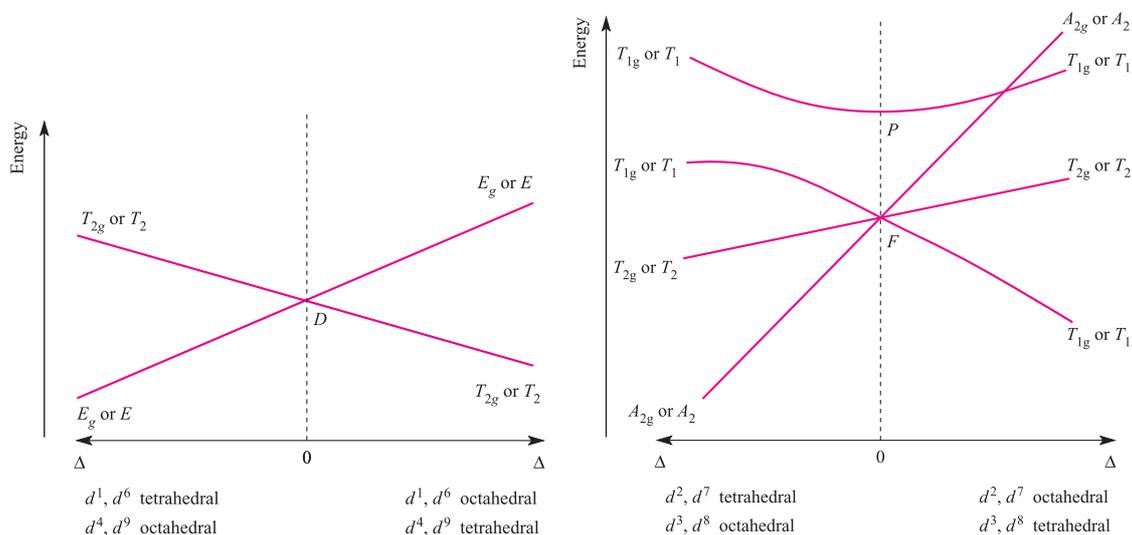


FIGURE 7.23 – Diagrammes d'ORGEL (Source : *Inorganic Chemistry*, C. E. HOUSECROFT)

**Cours inversé :** Expliquer leur mode de construction et leur mode de lecture. On justifiera que pour toutes les configurations  $d^n$  et pour les symétries octaédrique et tétraédrique, les deux diagrammes ci-dessus suffisent. Justifier à partir de ces diagrammes que l'on attend au maximum trois transitions  $d-d$  permises de spin pour un ion  $d^2$  et une pour un ion  $d^9$ .

### Mode de construction et de lecture, justification des deux diagrammes

On limite notre étude aux complexes haut spin, ce qui correspond à la limite du champ faible. Contrairement aux diagrammes de TANABE-SUGANO, les diagrammes d'ORGEL sont très qualitatifs et seules les transitions permises par le spin, donc celles correspondant à un spin maximal sont étudiées.

#### Premier diagramme

**Pour un ion  $d^1$  :** détermination du terme spectroscopique fondamental, pour  $S = \frac{1}{2}$  et  $L = 2$ , le terme est donc  ${}^2D$  (terme retrouvé à  $\Delta = 0$ ). Or, dans un champ octaédrique, celui-ci est dédoublé en termes  ${}^2T_{2g}$  (fondamental) et  ${}^2E_g$  (excité) avec une différence d'énergie  $\Delta_o$ . La différence d'énergie entre les deux états augmente donc lorsque la force du champ augmente.

**Pour un ion  $d^9$  :** l'état fondamental de l'ion libre  ${}^2D$  est aussi dédoublé en termes  ${}^2T_{2g}$  (excité) et  ${}^2E_g$  (fondamental) contrairement à  $d^1$ , ce qui est en accord avec le principe d'équivalence électron-trou. Ainsi, pour un ion  $d^9$  dans un champ octaédrique, le schéma de dédoublement est l'inverse de celui de l'ion  $d^1$  octaédrique. Cette relation est représentée par un diagramme d'ORGEL dont le côté droit décrit le cas  $d^1$  octaédrique et le gauche l'ion octaédrique  $d^9$ .

**Pour des ions  $d^4$  et  $d^6$  :** nous avons la même équivalence électron-trou entre  $d^4$  et  $d^6$ . Les diagrammes d'ORGEL des ions en symétrie octaédrique  $d^1$  et  $d^6$  sont identiques, ainsi que ceux pour  $d^4$  et  $d^9$ . En effet, l'addition d'un électron à un ion  $d^5$  haut spin pour donner une configuration  $d^6$  est similaire au passage d'une configuration  $d^0$  à  $d^1$ . De même, le passage de  $d^5$  à  $d^4$  en ajoutant un trou positif ressemble au passage  $d^{10}$  à  $d^9$ .

**Passage au champ tétraédrique :** on a une équivalence entre  $d^n$  ( $O_h$ ) et  $d^{10-n}$  ( $T_d$ ). Cela peut se justifier par l'inversion des états  $T_2$  et  $E$  en géométrie tétraédrique par rapport à la géométrie octaédrique. Les pentes sont conservées par répartition barycentrique des niveaux d'énergie.

Ainsi, le diagramme d'ORGEL utilise une représentation unique pour les champs octaédrique et tétraédrique.

### Deuxième diagramme

**Pour un ion  $d^2$  :** il faut construire un tableau des microétats, mais la limite champ faible nous impose de nous occuper des termes dont la multiplicité de spin est maximale. Pour l'ion  $d^2$ , il s'agit des termes  $^3F$  et  $^3P$ . Dans un champ octaédrique,  $^3P$  ne se dédouble pas et se note  $^3T_{1g}$  alors que le terme  $^3F$  se dédouble en  $^3T_{1g}$ ,  $^3T_{2g}$  et  $^3A_{2g}$ . Les énergies des différents termes apparaissent à droite du diagramme d'ORGEL.

En partant de ce diagramme et avec les mêmes arguments que précédemment, on déduit que ce diagramme représente bien les électrons  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  et  $d^8$  en champ octaédrique et tétraédrique.

Lorsque la force du champ augmente, les courbes décrivant  $T_1$  s'écartent l'une de l'autre : il existe une interaction entre les termes de même symétrie et ces termes ne peuvent pas se croiser (règle de non croisement).

**Pour un ion  $d^5$  :** à haut spin, toutes les transitions sont interdites de spin. De même pour  $d^{10}$  et  $d^0$  (si on le traçait, on aurait une unique droite confondue avec l'origine).

→ Ces deux diagrammes suffisent à décrire tous les états  $d^n$ .

### Transitions

Par construction, toutes les transitions tracées sont possibles. D'après le diagramme pour  $d^2$ , les transitions sont celles qui vont de l'état fondamental vers les états excités, et elles sont toutes autorisées de spin. D'où les trois transitions permises (voir diagramme ci-dessous). En ce qui concerne le diagramme pour  $d^9$ , une seule transition électronique est possible :  $E$  vers  $T_2$ .

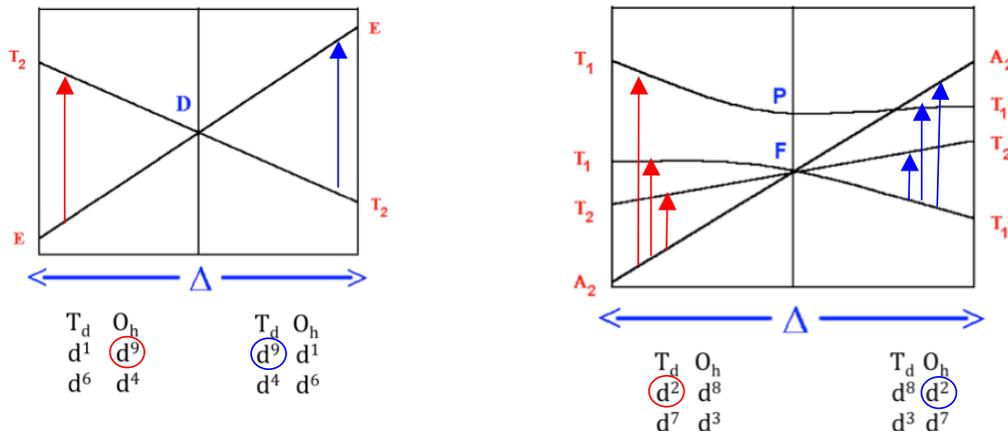


FIGURE 7.24 – Transitions permises de spin par les diagrammes d'ORGEL



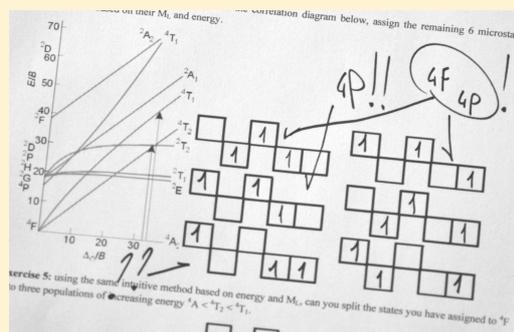
## Visualizing, Rather than Deriving, Russell–Saunders Terms: A Classroom Activity with Quantum Numbers

Paolo Coppo\*

Department of Chemistry, University of Warwick, Gibbet Hill, Coventry CV4 7AL, United Kingdom

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** A 1 h classroom activity is presented, aimed at consolidating the concepts of microstates and Russell–Saunders energy terms in transition metal atoms and coordination complexes. The unconventional approach, based on logic and intuition rather than rigorous mathematics, is designed to stimulate discussion and enhance familiarity with quantum numbers in classes of chemistry undergraduate students.



**KEYWORDS:** Inorganic Chemistry, Physical Chemistry, Problem Solving/Decision Making, Collaborative/Cooperative Learning, Spectroscopy, Coordination Compounds, Second-Year Undergraduate, Upper-Division Undergraduate

### INTRODUCTION

Teaching and learning modern chemistry imply an elementary understanding of quantum physics.<sup>1</sup> While the derivation of quantum mechanics equations is beyond the scope of a degree course in chemistry, familiarity with the meaning of quantization, quantum numbers, and their operations is essential to understand atomic and molecular structure as well as spectroscopy.<sup>2,3</sup> Recent studies, supporting years of practice, suggest the use of analogies and methods to visualize concepts is an effective way to engage students in active learning.<sup>4–6</sup> Conventionally, teaching the concepts of spin multiplicity and atomic energy terms (Russell–Saunders terms) involves deriving the combinations of  $n$ -electrons in  $d$ -orbitals (microstates) using factorial formulas. Once the number of microstates in a system is defined, Russell–Saunders coupling of the individual electrons quantum numbers produces a numerical table of microstates.<sup>7–11</sup> A mathematical elimination process yields the assignment of energy terms, which are given capital letters S, P, D, F, etc. to reflect their combined quantum number  $L$ . The atomic terms are then correlated to molecular symmetry terms, without an attempt to visualize them, given that neither textbooks nor software packages offer this option.<sup>12</sup> While the process is formally correct and allows derivation of the full energetic picture in multielectron  $d$ -metal orbitals, it is an abstract way to represent combinations of electrons in orbitals.<sup>13–15</sup> In the author's experience, feedback from students criticizes the approach as it does not contextualize S, P, D, F energy terms and does not make clear how these differ from  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  orbitals. The elimination process can be unpopular, as unique microstates of the same  $M_L$  are assigned to an energy term without a rationale.

The counter argument is the assignment of a microstate to a defined energy term is only obvious in a limited number of cases, where the symmetry is obvious by lack of degeneracy (A molecular energy terms). However, the process of rationalizing a microstate assignment is of great help to familiarize students with quantum numbers operations as well as symmetry and helps understanding the significance of energy states and the electronic transitions between them.

The activity hereby discussed aims at providing students and tutors with a method to visualize combinations of electrons in orbitals (microstates) and assign them to an atomic or molecular energy term using a set of meaningful criteria. The treatment of microstates throughout the process is not trivialized, and therefore, the activity is best suited to an undergraduate-level workshop, aimed at consolidating the material covered in the course. Although students can work alone on the supplied activity sheet, the solution of the problems as group activity is encouraged to promote discussion and sharing of ideas. For group activities, the use of laminated  $d$ -orbital diagrams combined with non-permanent markers is also advised.

The entry level requires familiarity with the  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , and  $m_s$  quantum numbers, notions of point group symmetry, and an understanding of the octahedral crystal field energy split of  $d$ -orbitals.

### METHODOLOGY

Rarely discussed in textbooks, but obvious to the naked eye, it is possible to subdivide the five  $d$ -orbitals into one symmetry

Received: November 26, 2015

Revised: April 4, 2016

Published: April 18, 2016

A orbital and two pairs of symmetry E orbitals in a  $C_{5v}$  point group.<sup>16,17</sup> We can assign a defined angular momentum to any of the five d-orbitals based on their extension relative to the axes. By using an analogy to compare an atom to a planet, if the vertical (polar) axis z of a spherical atom is taken as the reference, then magnetic quantum number  $m_l = 0$  is assigned to the  $dz^2$  orbital, which has mainly pole-to-pole extension. This orbital transforms with symmetry A. Orbitals  $d_{xy}$  and  $d_{x^2-y^2}$  of symmetry  $E_2$  will be assigned to  $m_l + 2$  and  $-2$ , respectively, to account for their larger angular momentum and equatorial direction. The pair transforms into each other by rotation of  $45^\circ$  about a  $C_8$  axis. Angular quantum numbers  $m_l + 1$  and  $-1$  will be assigned to orbitals  $d_{zx}$  and  $d_{yz}$  of symmetry  $E_1$  as the polar and equatorial components balance out. These will be referred to as the "tropical" orbitals to maintain the analogy with a planet. The pair also transforms into each other but with a  $90^\circ$  rotation about a  $C_4$  axis. The assignment of + and - signs to the angular momentum of the E pairs is arbitrary but consistent throughout the activity (see Figure 1).

-2	-1	0	+1	+2
$x^2-y^2$	yz	$z^2$	zx	xy

Figure 1. Assignment of a quantum number  $m_l$  to individual d-orbitals.

### ACTIVITY 1: THE GROUND STATE TERMS

This simple exercise introduces the use of letters and numbers to define Russell–Saunders terms. Given that Hund's rule assigns lowest energy to the highest spin configurations, the populated ground state configurations of atoms will be those of the greatest multiplicity. Therefore, one way to simplify the treatment of microstates and Russell–Saunders terms is to consider only electron configurations of the highest spin multiplicity. The argument for this is that they are sufficient to rationalize the electronic spectra of many common coordination complexes, such as those of  $d^1$ – $d^3$  metal ions, as well as the low-field high-spin complexes of  $d^4$ – $d^5$  metal ions. For those complexes, low spin transitions are not observed in the absorption spectra, and therefore, the relevant electronic states are somewhat less important. This activity involves finding the combination of electrons with the highest spin and the highest angular momentum by adding up the individual  $m_s$  and  $m_l$  of every electron (Russell–Saunders coupling) in a set of  $d^1$ – $d^5$  atoms to obtain  $M_S$  and  $M_L$ . The next step is to convert the  $M_S$  into multiplicity by using the simple formula  $2S + 1$  and to convert a population of  $M_L$  into the relevant L terms (0, 1, 2, 3, 4, 5 = S, P, D, F, G, H). Maximum combined angular momentum  $M_L$  means lowest repulsions between electrons, which in turn mean lower energy of the system, also pointing at the highest L term as the ground state one (see Figure 2).

	-2	-1	0	+1	+2	
$d^1$					↑	${}^2D$
$d^2$				↑	↑	${}^3F$
$d^3$			↑	↑	↑	${}^4F$
$d^4$		↑	↑	↑	↑	${}^5D$
$d^5$	↑	↑	↑	↑	↑	${}^6S$
	$x^2-y^2$	yz	$z^2$	zx	xy	

Figure 2. Activity 1 solution.

	-2	-1	0	+1	+2	
${}^3F$				↑	↑	$M_L=+3$
${}^3F$			↑		↑	$M_L=+2$
		↑			↑	$M_L=+1$
			↑	↑		$M_L=+1$
	↑				↑	$M_L=0$
		↑		↑		$M_L=0$
		↑	↑			$M_L=-1$
	↑			↑		$M_L=-1$
${}^3F$	↑		↑			$M_L=-2$
${}^3F$	↑	↑				$M_L=-3$
	$x^2-y^2$	$yz$	$z^2$	$zx$	$xy$	

Figure 3. Activity 2 solution.

### ACTIVITY 2: THE MICROSTATES

In line with the previous activity, the students are required to concentrate only on the microstates that satisfy the Hund's rule of maximum spin multiplicity. Those microstates represent the electronic configurations of the ground state and those of the

spin allowed excited states in a  $d^2$  ion, and the transitions between them are those detected in a UV-visible absorption spectrum of a  $d^2$  metal complex in solution. Upward pointing arrows will be used for consistency. The number of such combinations ( $N$ ) is predictable by using the simple formula



### ACTIVITY 3: ASSIGNMENT BY ENERGY AND SYMMETRY

In this activity, the d-orbitals are split in an octahedral ligand field, where the  $dz^2$  and the  $dx^2-y^2$  orbitals form a pair of high energy orbitals, with symmetry  $e_g$  and the remaining orbitals form a triplet degenerate, low energy set of label  $t_{2g}$ . In keeping with the  $m_l$  assignment in Figure 1, the ligand field produces the diagram shown in Figure 4.

The students are introduced to a correlation between the  $d^2$  atom and a  $d^2$  octahedral complex (Figure 5). The diagram shows how the same microstates exist in both the atom and the complex, but the ligand field results in the splitting of the F term into three populations of microstates: A + T + T.

The ligand field-induced split can be used by students to assign the remaining microstates to their energy term. Four states have already been assigned to  ${}^3F$  based on their  $M_L$  being unique of a  ${}^3F$  term. In view of the octahedral ligand field split, the three microstates with both electrons in lower energy orbitals ( $t_{2g}$ ) unequivocally belong to a  ${}^3T_1$  ground state term, correlating with  ${}^3F$  in the diagram. The only microstate with both electrons in higher energy orbitals ( $e_g$ ) can be assigned to high energy  ${}^3A_2$ , also correlating with  ${}^3F$  from Figure 5. Following these assignments, only one set of  $M_L = 0$  and  $+1$  is left, and they have to be assigned to a  ${}^3T_1$  term correlating with  ${}^3P$ . The two microstates with one electron in  $t_{2g}$  and one in  $e_g$  having  $M_L = 2$  and  $-3$ , can be safely assigned to a  ${}^3T_2$  term correlating with  ${}^3F$ , as on balance they will be higher than  ${}^3T_1$  and lower than  ${}^3A_2$  in a  $O_h$  ligand field. The latest assignment, only leaves two microstates, both having  $M_L = -1$  that cannot be distinguished either by combined energy or by their  $M_L$ . This method goes as far as assigning eight out of ten microstates of triplet multiplicity (see Figure 6).

Electron repulsions offer an alternative method students can use to assign combinations of electrons in orbitals to a given term. From Figure 6, there are six microstates with one electron in  $t_{2g}$  and one electron in  $e_g$ . From Figure 5, these belong to the two triplet degenerate terms  ${}^3T_2$  and  ${}^3T_1$  of intermediate energy (remember we have already assigned the remaining four microstates to the lowest and the highest energy term in the  $O_h$  complex).

The spatial extension of the occupied orbitals can be broken down into three components, representing the x, y, and z axes (see Table 1). One set of three microstates extends along all three axes:  $xyz = 121$  ( $dyz + dx^2-y^2$ );  $211$  ( $dx^2-y^2 + dzx$ );  $112$  ( $dxy + dz^2$ ) and one set extends along two axes only:  $xyz = 103$  ( $dzx + dz^2$ );  $013$  ( $dyz + dz^2$ );  $220$  ( $dxy + dx^2-y^2$ ). Only the latter is a complete set of quantum numbers, with  $M_L = -1, 0, +1$ , as from Figure 1 assignment.

It is reasonable to conclude that they not only belong to the same symmetry label, but also they can be unequivocally assigned to  ${}^3P$  (see Figure 7). This assignment is consistent and completes the one discussed previously. The other set can be assigned to  ${}^3T_2$  correlating to the term  ${}^3F$  by exclusion. As discussed in activity 2, the microstates assigned to  ${}^3P$  should be higher in energy in the absence of a ligand field. Our assignment means that the two electrons in those microstates are confined in a restricted region of space, which is consistent with the notion of higher energy as a result of increased electron–electron repulsions.

Ultimately, students need to be able to perceive a value in their assignments and relate them to the theory learned and the laboratories practical experiments. The four populations of

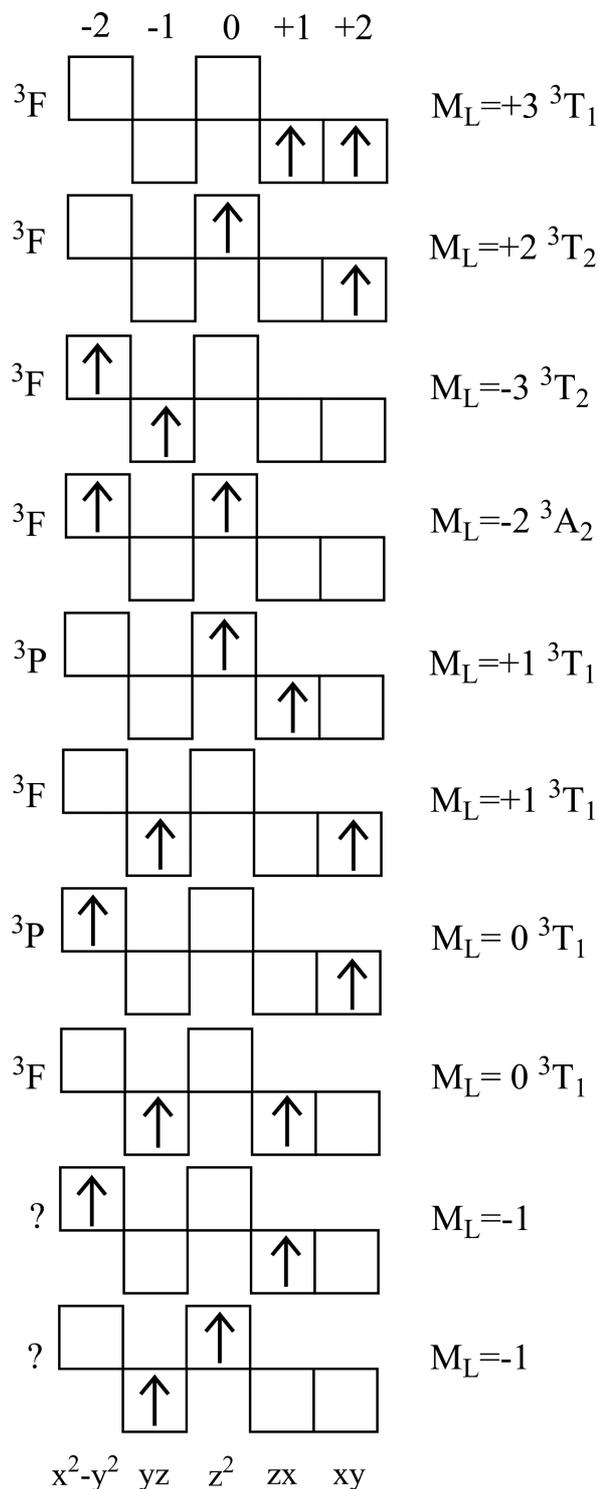


Figure 6. Activity 3 solution.

microstates correspond to three possible families of electron transitions from the ground state, which reflect the bands observed in the UV–visible spectra of  $d^2$  octahedral complexes in the practical laboratories. The  ${}^3A_2 \leftarrow {}^3T_1$  transition is the only one that involves relocation of two electrons, and therefore,

Table 1. Orbitals Spatial Extension along the Three Axes

Orbital/Extension	x	y	z
$dz^2$	0	0	2
$dxz$	1	0	1
$dxy$	0	1	1
$dx^2-y^2$	1	1	0

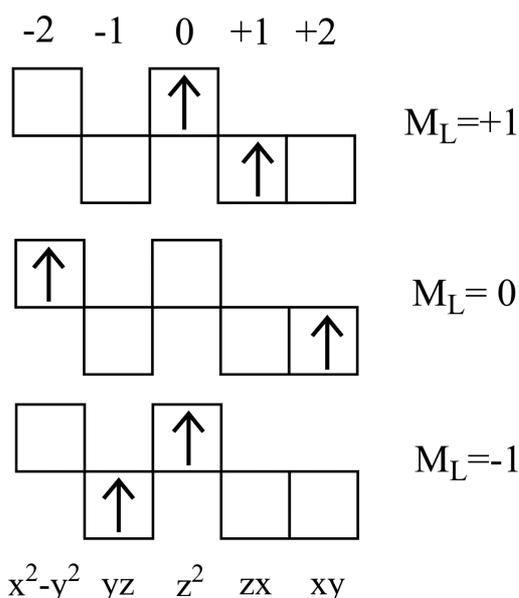


Figure 7. Activity 4. Assignment to  $^3P$  by symmetry comparison. All three microstates have spatial distribution of electrons in two directions only, according to Table 1.

when visible, it is generally a very weak band in the UV absorption spectrum. A sketch of the individual microstates shows the double excitation very clearly.

It is possible to assign in similar fashion the ten quartet microstates in a  $d^3$  ion and the five quintet microstates in a  $d^4$  metal ion, the latter assignment being particularly easy and could be used as a “warm-up” exercise (see Supporting Information).

The activity was trialed as part of a year two module in transition metals chemistry at Warwick. The activity was broken in three parts, which gave small groups of three students 10 min to solve each part. Each activity was then commented by the tutor prior to moving to the next. The understanding, based on clickers responses, went from 43% for activity one, to 57% for activity two, to 72% for the final activity. Overall, out of 48 students, 81% found it useful to help understanding microstates and quantum numbers.

## CONCLUSIONS

In conclusion, a method to consolidate the concepts of “microstate” and “energy term”, complementary to the textbook treatment, is presented in the form of an activity for undergraduate students. The activity allows students to correlate atomic microstates with molecular equivalents and rank them by energy. The main feature is that a different approach is used as compared to the lectures, based on logic and intuition rather than abstract mathematics. The activity is best suited to a group workshop of 1 h.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00952.

Description of the activities (PDF, DOCX)

Activity sheet (PDF)

Printouts of d-orbital boxes in degenerate and non-degenerate form for lamination (PDF)

Assignment of microstates for  $d^3$  and  $d^4$  atoms (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: p.coppo@warwick.ac.uk.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

Dr. V. Stavros is gratefully acknowledged for the useful discussions.

## REFERENCES

- Greca, I. M.; Freire, O., Jr. Teaching introductory quantum physics and chemistry: caveats from history of science and science teaching to the training of modern chemists. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2014**, *15*, 286–296.
- Morpurgo, S. Group theory and crystal field theory: a simple and rigorous derivation of the spectroscopic terms generated by  $t_2g^2$  electronic configuration in a strong octahedral field. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 151–155.
- Liu, Y.; Liu, Y.; Liu, B. A new method for obtaining Russell-Saunders terms. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 295–298.
- Didis, N. The analysis of analogy use in the teaching of introductory quantum theory. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2015**, *16*, 355–376.
- Belt, S. T.; Evans, E. H.; McCreedy, T.; Overton, T. L.; Summerfield, S. A problem based learning approach to analytical and applied chemistry. *Univ. Chem. Educ.* **2002**, *6*, 65–72.
- Garofalo, A. Housing electrons: relating quantum numbers, energy levels and electron configurations. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 709–710.
- Hyde, K. E. Methods for obtaining Russell-Saunders term symbols from electronic configurations. *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 87–89.
- Joshi, B. D. Primitive microstates and Russell-Saunders terms for multielectron atoms. *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 245.
- Kiremire, E. M. R. A numerical algorithm technique for deriving Russell-Saunders (R-S) terms. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 951–953.
- Gorman, M. Rules for writing ground state Russell-Saunders symbol. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 189–190.
- Arias, F.; Sagues, F. Obtaining Russell-Saunders terms. *Educ. in Chem.* **1990**, *27*, 83–84.
- Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. *Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2014; Ch. 20, p 536.
- Carlin, R. L. Electronic spectra of transition metal complexes. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 135–143.
- Orofino, H.; Faria, R. B. Obtaining the electron angular momentum coupling spectroscopic terms, jj. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1451–1454.
- Liu, Y.; Liu, Y.; Drew, M. G. B. The use of three simple related procedures in determining the Russell-Saunders terms of equivalent electrons. *Chem. Educator* **2012**, *17*, 118–124.
- Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*; Interscience Pubs., division of John Wiley & Sons Inc.: New York, 1963.
- Powell, R. E. The five equivalent D-orbitals. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 45–48.

# Demonstrating Hund's Rule in Action by Exploring the Magnetic Properties of Metal Complexes with $3d^n$ and $4f^n$ Configurations

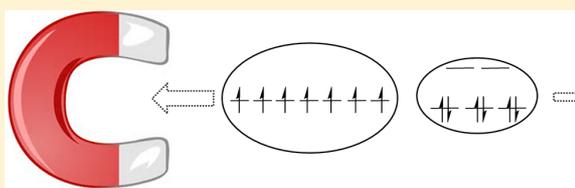
Sean N. Natoli\* and David R. McMillin\*

Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47906, United States

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Students collect magnetic susceptibility data to verify that Hund's rule correctly predicts electronic configurations. Systems examined include three commercially available lanthanide(III)-containing complexes of the form  $M(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (where  $M = \text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$ , and  $\text{Gd(III)}$ ), and  $\text{acac}$  denotes the  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3]^-$  anion, i.e., deprotonated acetylacetonone) as well as student-synthesized  $\text{Co(III)}$ - and  $\text{Fe(III)}$ -containing  $M(\text{acac})_3$  analogues. The spin-only formula for the paramagnetic susceptibility cleanly reveals the number of unpaired electrons present in all metal ions investigated herein, except  $\text{Nd(III)}$ , because it also has an orbital magnetic moment. In addition to illustrating the key role that the Pauli principle has in shaping electronic structure, the exercise contrasts the behavior of high- vs low-spin complexes and  $3d$  versus  $4f$  orbitals. Finally, students find that oxidation–reduction and acid–base reactions can be useful in chemical synthesis.

**KEYWORDS:** First-Year Undergraduate/General, Upper-Division Undergraduate, Inorganic Chemistry, Physical Chemistry, Laboratory Instruction, Atomic Properties/Structure, Coordination Compounds, Crystal Field/Ligand Field Theory, Magnetic Properties



Nearly all general and advanced inorganic chemistry courses cover electronic configurations.<sup>1,2</sup> Students learn to assign electronic configurations to atoms or molecules with the aid of the Aufbau principle, Pauli exclusion principle, and Hund's rule. Applying rules to atomic systems with higher atomic numbers, including transition-metal and rare-earth ions, is challenging, not least because of the number of electrons involved. Chunk-based strategies, visual demonstrations, and classroom chemistry games represent teaching strategies designed to promote student understanding in a lecture setting.<sup>3</sup> While the uses of problem sets and models are constructive practices, instituting an easily assimilated laboratory experiment that reinforces lecture concepts is worthwhile; measurements of molecular magnetic moments provide an opportunity for this. Previously published laboratory experiments have dealt with magnetism,<sup>4–7</sup> but the one described herein is intriguing because it demonstrates Hund's rule in action. Students investigate a series of challenging many-electron systems that include eight-coordinate lanthanide complexes of the form  $M(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (where  $M = \text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$ , and  $\text{Gd(III)}$ ), and  $\text{acac}$  denotes the  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3]^-$  anion, i.e., deprotonated acetylacetonone) as well as student-synthesized  $\text{Co(III)}$ - and  $\text{Fe(III)}$ -containing  $M(\text{acac})_3$  analogues.<sup>8,9</sup> The exercise provides exposure to topics that range from contrasting  $3d$  versus  $4f$  orbitals, to chemical synthesis, coordination chemistry, and chemical bonding, as well as acid–base and oxidation–reduction chemistry.

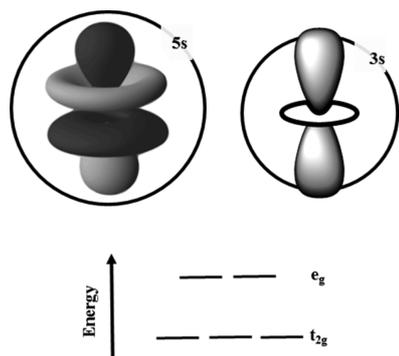
## ENERGY LEVELS IN METAL COMPLEXES

Hund's rule states that when populating degenerate orbitals the lowest energy electronic configuration is the one with the

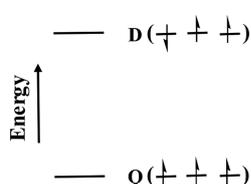
largest number of parallel spins. The rule is widely applicable in atoms where, for example, the  $2p$  orbitals are degenerate (have the same energy). However, free atoms generally combine to form molecules; hence, it is more practical to explore molecular systems in the laboratory. Metal complexes are particularly good choices because, in an Aufbau context, the last orbitals to be filled are generally metal-centered  $d$  or  $f$  orbitals, although the latter are not necessarily all degenerate. For example, in an octahedral complex of a first-row transition-metal ion, two  $3d$  ( $e_g$ ) orbitals shift to higher energy because of metal–ligand  $\sigma$  bonding interactions, and a triply degenerate set of essentially nonbonding  $t_{2g}$  orbitals remains at lower energy (Figure 1). Hund's rule rigorously applies for the introduction of up to three electrons to the  $t_{2g}$  subshell. It follows that the ground, i.e., lowest-energy state of a  $d^3$   $\text{Cr(III)}$  complex has a net spin of  $S = 3/2$ . All other states occur at higher energies, an example being the  $S = 1/2$  state (D) shown in Figure 2. Despite the fact that no two  $d$ -electrons occupy the same orbital in energy state D, the phosphorescence spectrum of  $\text{Cr(III)}$  reveals that it lies about 1.5 eV above the ground state.<sup>10</sup> The  $S = 3/2$  state is more stable by  $2X$ , where  $X$  represents the so-called exchange stabilization energy, according to a simple theoretical model. For additional information about the energetics, see below and the Supporting Information.<sup>11–13</sup> Predicting whether the  $t_{2g}$  subshell takes up all of the electrons in a  $d^5$  or  $d^6$  complex turns out to be more challenging, *vide infra*.

Received: May 29, 2017

Revised: October 4, 2017



**Figure 1.** Top: schematic view of the relative sizes of 4f (left) and 3d (right) atomic orbitals vis-à-vis the respective core-shells. Bottom: splitting pattern of the 3d orbitals in octahedral symmetry.



**Figure 2.** A system with a degenerate set of three singly occupied orbitals gives rise to an  $S = 3/2$  quartet ground state (Q) when the spins are all parallel and an  $S = 1/2$  doublet excited state (D) when one of the spins is antiparallel to the others.

In contrast, the seven 4f orbitals remain effectively degenerate in a lanthanide complex. Although some 4f orbitals have symmetries compatible with  $\sigma$  bonding to ligand atoms, Figure 1 reveals that the radial extension of a 4f orbital is small relative to the filled 5s and 5p shells of the ion's core.<sup>14</sup> As a consequence, the 4f orbitals experience very weak overlap with ligand orbitals, and the energy differences that develop within the 4f subshell are too minute to induce electron pairing, vide infra. The task that remains is to confirm predictions of Hund's rule by experimental means, and one can do so by analyzing the molecular magnetism. To minimize the level of theory required, the focus will be on systems in which the intrinsic magnetic moments of the unpaired electrons are predominantly responsible for the magnetism.

## MAGNETISM

In broadest terms, exposing a system into a magnetic field gradient leads to one of two outcomes. For the vast majority of molecules that have closed shell electronic systems, the response to the stress imposed by the external field involves a net circulation of electron density within each atom of the system so as to counteract the applied field. The weak magnetic moment induced in this way points in the opposite direction of the perturbing field in accordance with Lenz's law.<sup>15</sup> Such systems are diamagnetic and experience a repulsive interaction with the applied field. In contrast, a paramagnetic system with one or more unpaired electrons will experience a net attraction toward the external field. The difference occurs because an unpaired spin also has an intrinsic magnetic moment. In a semiclassical view, a permanent magnetic moment arises because the electron is a spinning charge, and the unit used to quantify the magnetic moment is the Bohr magneton (BM)

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1} \quad (1)$$

where  $e$  designates the charge of the electron,  $m_e$  is the mass of the electron, and  $\hbar$  is Planck's constant divided by  $2\pi$ .

In a macroscopic sample with Avogadro's number of atoms or molecules, individual magnetic moments tend to adopt a favorable alignment with the external field. On the other hand, thermal energy disfavors the ordering. Consequently, the magnitude of the resulting net magnetization  $M$  depends on the temperature as well as the applied field strength  $B$ . Experimentally one finds that

$$M = \chi B \quad (2)$$

where the parameter  $\chi$  denotes the temperature-dependent magnetic susceptibility. It is possible to measure the susceptibility with a balance that works in conjunction with a suitably positioned laboratory magnet which induces an apparent weight change  $\Delta W$  proportional to the square of the field strength.<sup>3,16</sup>

$$\Delta W \propto \chi B^2 \quad (3)$$

In practice, the measured susceptibility proves to be the sum of two terms

$$\chi = N_0\alpha + \frac{N_0\mu_{\text{eff}}^2\beta^2}{3kT} \quad (4)$$

where  $N_0$  designates Avogadro's number, and  $\alpha$  is the composite diamagnetic response generated by the set of all closed shell systems within the atomic framework.<sup>17</sup> The second term in eq 4 represents the paramagnetic contribution, with  $\mu_{\text{eff}}$  being the effective magnetic moment (expressed in units of the Bohr magneton  $\beta$ ),  $T$  the temperature in Kelvin, and  $k$  the Boltzmann's constant. Contributions to  $\mu_{\text{eff}}$  come from two main sources. The first is the intrinsic magnetic moment associated with each unpaired electron, vide supra. If the electrons generate net orbital angular momentum  $L$ , the system also exhibits an orbital magnetic moment. Depending on the system, the latter may be dominant. However, the focus below is on systems that have filled or half-filled subshells in which case  $L = 0$ . For such systems theory shows that the paramagnetic part of  $\chi$  yields an experimental estimate of  $\mu_{\text{eff}}$  via eq 5, which assumes cgs units.<sup>18</sup> Under the assumption of simple Curie law behavior,  $\chi$  is inversely proportional to  $T$ , and  $\mu_{\text{eff}}$  is temperature independent. In that limit one can use the right-hand equality in eq 5 to extract  $n$ , the number of unpaired electrons in the molecule of interest.

$$2.828\sqrt{\chi T} = \mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \quad (5)$$

## THE SUSCEPTIBILITY MEASUREMENT

In this particular exercise students measure the mass susceptibility ( $\chi_g$ ) by a version of the Evans method in conjunction with a precalibrated balance.<sup>19</sup> Students obtain the mass susceptibility ( $\chi_g$ ) by inputting physical measurements and the Evans reading ( $R$ ) into eq 6

$$\chi_g = \frac{l(R - R_0)}{(m - m_0) \times 10^9} \quad (6)$$

where  $m$  is the sample mass in grams,  $m_0$  is the mass of the empty tube,  $l$  is the height of the sample in the tube in centimeters,  $R_0$  is the balance reading for an empty tube, and  $R$  is the reading of the tube with the sample loaded. The reading  $R$  is negative for a diamagnetic sample and positive for a paramagnetic material. By multiplying  $\chi_g$  by the molecular mass one obtains

the molar susceptibility  $\chi_m$ . In order to isolate the paramagnetic term, students use eq 7, to back out the diamagnetic contributions by subtracting the molar susceptibility obtained from the diamagnetic analogue from the same family:

$$\chi = \chi_m - \chi_m(\text{diamagnetic}) \quad (7)$$

Estimation of the  $\mu_{\text{eff}}$  value for each of the complexes listed in Table 1 is then possible with the help of eq 5, where  $T$  is the temperature in Kelvin.

**Table 1. Experimental Compounds and Nature of Bonding**

Magnetic Property	Substance	Bonding
Diamagnetic	$\text{Co}(\text{acac})_3$ , $\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	Coordinate covalent
Paramagnetic	$\text{Fe}(\text{acac})_3$ , $\text{Nd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	Coordinate covalent

## MATERIALS AND EQUIPMENT

### Chemicals and Equipment

The magnetic susceptibility measurements involved the use of 3.24 mm bore sample tubes and a Sherwood model MK1 balance. Manufacturer-supplied  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  calibration tubes allowed the calibration of balances prior to section use. The susceptibility balance was inside a protective box with a hinged access door that served to protect the instrument and reduce external electrical noise.

Sigma-Aldrich was the vendor for iron(III) chloride hexahydrate, gadolinium(III) acetylacetonate hydrate, lanthanum(III) acetylacetonate hydrate, and neodymium(III) acetylacetonate hydrate. Acetylacetonone (2,4-pentanedione) and cobalt(II) carbonate hydrate were products of Thermo Fisher Scientific. All other chemicals were reagent grade and suitable for use as received. Solutions of sodium acetate and 10% hydrogen peroxide were available for each laboratory session.

### METHODS AND PREPARATIONS

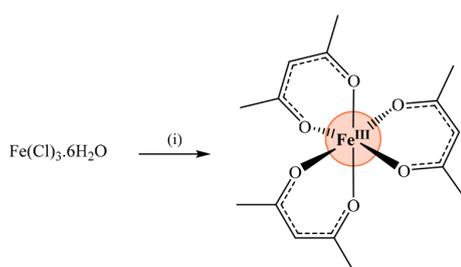
Laboratory sections consisted of up to 24 students divided into groups of no more than four. Detailed experimental procedures are available in the Supporting Information.

#### Preparation of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Co}(\text{acac})_3$

A literature procedure yields  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  from commercially available iron(III) chloride and acetylacetonone in the presence of the weak base sodium acetate;<sup>20</sup> see also Scheme 1. Crude yields obtained by students were nearly 70%.

A variation on literature procedures<sup>21,22</sup> for  $\text{Co}(\text{acac})_3$  begins with commercially available cobalt(II) carbonate and

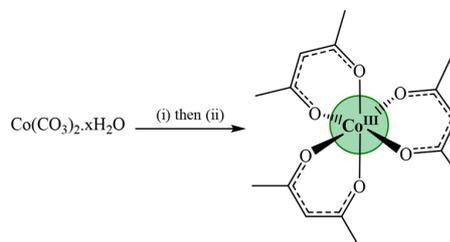
**Scheme 1. Scheme for Preparation of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$** <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Conditions: (i) 3.2 equiv acetylacetonone, 5.0 equiv NaOAc, 80°C,  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 min.

acetylacetonone (Scheme 2). Slow addition of a solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  serves to oxidize the cobalt(II). Over the course of the reaction

**Scheme 2. Scheme for Preparation of  $\text{Co}(\text{acac})_3$** <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Conditions: (i) 8.5 equiv acetylacetonone, 80°C,  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 min; (ii) excess 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 90°C,  $\text{H}_2\text{O}$ , 25 min.

students observe a color change from pink to dark-green and reduced effervescence. Students then isolate pure product after recrystallization from THF and dry the product on a filtration apparatus connected to a water aspirator. Final yields average about 50%.

### Magnetic Studies

Since the laboratory period lasted only 3 h, students made magnetic measurements using preloaded tubes containing samples. Aside from saving time packing tubes, this option lessened the chances of contaminating the sample compartment. A tag on each tube provided the measurements needed for magnetic calculations ( $R_0$ ,  $m$ ,  $m_0$ ). Suggestions for sample packing appears in the Supporting Information.

### HAZARDS

Students must wear safety goggles and laboratory gloves when performing laboratory reactions.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , and  $\text{Nd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  are potentially harmful if swallowed. The powdered form may cause lung irritation, and it is best to perform all synthetic steps in a fume hood. Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) is a strong oxidant and can cause severe burns upon contact with skin; in the event of exposure, wash the affected area with copious amounts of water.

### RESULTS AND DISCUSSION

Average apparent  $\mu_{\text{eff}}$  values gathered by students over two semesters appear in Table 2. The results reveal that, after rounding, the calculated numbers of unpaired electrons in the paramagnetic Fe(III) and Gd(III) compounds are in excellent agreement with the predictions of Hund's rule. The experimental values obtained also match well to ions reported in the literature.<sup>23,24</sup>

The results for Nd(III) in Table 2 are a useful reminder that eq 5 does not always correctly predict the number of unpaired electrons in a system. That the calculated value of 2.5 is close to the expected value of 3 is actually fortuitous, because with neodymium the spin moments do not tell the whole story. Introducing three electrons to the 4f subshell leaves the other four orbitals vacant. The unpaired electrons of neodymium may therefore circulate freely from orbital to orbital, and that extra degree of freedom provides a way for the electrons to synchronize their motions and thereby achieve a lower total energy for the system. In this way, the 4f electrons of Nd(III) generate a net orbital angular momentum along with a significant orbital

Table 2. Comparison of Average Results from 80 Students over 2 Semesters<sup>a</sup>

Compound	Magnetic Property	$10^4 \times \chi_m (\pm\%)$	$10^4 \times \chi^b$	Experimental $\mu_{\text{eff}}^c$ Values	$n^d$
Co(acac) <sub>3</sub>	diamagnetic	-1.84 (14)			
Fe(acac) <sub>3</sub>	paramagnetic	140 (7)	142	5.8	4.9
La(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	diamagnetic	-4.32 (9)			
Nd(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	paramagnetic	43.2 (9)	47.5	3.4	(2.5)
Gd(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	paramagnetic	256 (8)	260	7.9	6.9
Co(acac) <sub>3</sub> <sup>e</sup>	paramagnetic	5.59 (29)		1.1	

<sup>a</sup> $\chi$  values in cgs units. <sup>b</sup>Calculated with eq 7. <sup>c</sup>Calculated from eq 5. <sup>d</sup>No. unpaired e<sup>-</sup> calculated from quadratic formula and eq 5. <sup>e</sup>Crude nonrecrystallized product containing Co(II).

magnetic moment. It is possible to expand the theory and account for both contributions to the magnetism of the f<sup>3</sup> system,<sup>23,24</sup> but that is beyond the present purview. The holmium or dysprosium analogue would exhibit a more dramatic departure from spin-only magnetic behavior, but the neodymium system is commercially available and comparatively inexpensive.

### Discussion Questions

Questions to be answered in the laboratory report promote a deeper understanding of electron configuration rules and reinforce several chemistry mastery concepts. Example questions follow:

1. What is the reason for incorporating NaOAc(aq) in the preparation of Fe(acac)<sub>3</sub>?
2. What gas is most likely responsible for the effervescence observed in the preparation of Co(acac)<sub>3</sub>? What reagent is the source of the gas released, and what acid–base subreaction enables the release to occur?
3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is the oxidizing agent for Co(II). What was the limiting reagent in the oxidation reaction? Discuss how residual Co(II) in the form of CoCO<sub>3</sub> or Co(acac)<sub>2</sub> in your isolated product could confuse the susceptibility calculations. (Hint: Co(II) centers have seven d-electrons.)
4. Another way to correct for the diamagnetism is to subtract the contribution from each atom in the molecule.<sup>17</sup> Revisit the background discussion regarding diamagnetic contributions and account for the La(III) complex having a significantly more negative  $\chi_m$  value than the Co(III) analogue.
5. If one tossed seven coins, what are the odds that they would all come up heads? If the outcome is that improbable, why do all seven electrons of Gd(III) adopt the same spin?

### More Advanced Topics

One can address the question of why the Fe(III) complex is high spin (HS) while the Co(III) complex is low spin (LS) along the following lines. Figure 3 shows that the fourth and fifth d-electrons of iron have the opportunity to populate the higher-lying empty d-orbitals, yielding the HS ( $S = 5/2$ ) complex, or enter the lower-energy set yielding the LS ( $S = 1/2$ ) complex. As Orgel has shown,<sup>11</sup> formation of the LS form costs  $6X$ , where  $X$  denotes the exchange stabilization energy that any two electrons enjoy whenever they adopt the same spin orientation while occupying orbitals from the same subshell (see Supporting Information). On the other hand, formation of the LS form yields an orbital stabilization energy of  $-2\Delta$ . For the d<sup>6</sup> Co(III) system the exchange energy stabilization is less favorable with a value of only  $4X$  favoring the HS form. Formation of the LS form is therefore easier because the orbital stabilization energy is still  $-2\Delta$ . Instructors

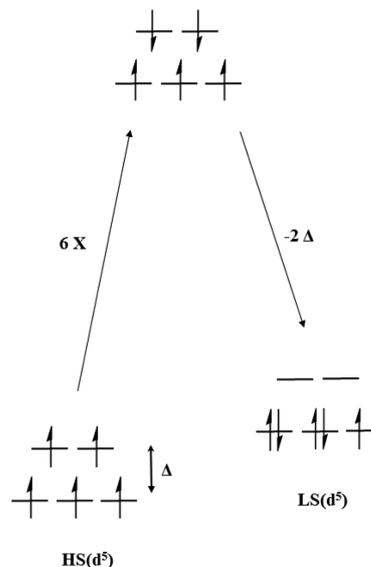


Figure 3. Two most important terms affecting the energy difference between the HS and LS forms of Fe(acac)<sub>3</sub>.

may avoid the issue by substituting d<sup>3</sup> Cr(acac)<sub>3</sub> for the Fe(III) analogue.

Inquiring students may wonder what type of orbital splitting occurs among the 4f orbitals of an eight-coordinate lanthanide complex. The highest possible symmetry occurs when the eight oxygen atoms surrounding the lanthanide ion reside at the vertices of the cube, such that the molecule shares the same idealized point group as the pseudo-octahedral transition-metal complexes. In order of decreasing energy, theory then reveals that the seven ungerade 4f orbitals split into a nondegenerate a<sub>2u</sub> orbital and two triply degenerate subshells with t<sub>2u</sub> and t<sub>1u</sub> symmetries, respectively.<sup>24</sup> However, the total energy spread among the three subshells is at least 10 times smaller than the splitting schematically depicted in Figure 1 for the 3d orbitals of Fe(III).<sup>25</sup> That is why one can simply follow Hund's rule when filling the 4f subshell.

### SUMMARY

A capstone general chemistry experiment shows that measuring a molecule's effective magnetic moment can help establish the electronic configuration. The exercise provides experimental validation of Hund's rule and serves as an introduction to the magnetic properties of matter. The simple theoretical model employed strictly relates to systems with either half-filled or closed shells, but verifying that a system has the predicted number of five, or even seven, unpaired electrons is nonethe-

less convincing. Students learn that electron configurations involving parallel spins are more stable and that the degree of stabilization increases with the number of parallel spin combinations. Maintaining parallel spins is stabilizing even when populating nondegenerate orbitals; however, a strong enough orbital splitting induces spin pairing. Students also learn about the differences in high- versus low-spin complexes and 3d versus 4f orbitals. Finally, while synthesizing two coordination compounds, students witness (1) that oxidation–reduction and acid–base reactions often play integral roles in chemical synthesis, and (2) that chemical impurities can confound the interpretation of results.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.jchemed.7b00357](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00357).

Sample calculation of the stabilization energy of a spin state and instructions for packing sample tubes for magnetic measurements (PDF, DOCX)

Student manual for the Hund's rule laboratory experiment (PDF, DOCX)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: [mcmillin@purdue.edu](mailto:mcmillin@purdue.edu).

\*E-mail: [snatoli@purdue.edu](mailto:snatoli@purdue.edu).

### ORCID

David R. McMillin: [0000-0002-6025-0189](https://orcid.org/0000-0002-6025-0189)

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

Many thanks to Eileen C. Judkins, Kathleen A. Jeffery, and Nathanael Birt for assistance at various stages of laboratory development. The authors gratefully acknowledge financial support from Purdue Research Foundation and Purdue University.

## ■ REFERENCES

- (1) Zumdahl, S. S.; DeCoste, D. J. *Chemical Principles*, 7th ed.; Brooks/Cole: Belmont, CA, 2009.
- (2) Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3rd ed.; Oxford University Press: New York, 2001.
- (3) Adhikary, C.; Sana, S.; Chattopadhyay, K. N. Chunking Strategy as a Tool for Teaching Electron Configuration. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 664–667.
- (4) de Berg, K. C.; Chapman, K. J. Determination of the Magnetic Moments of Transition Metal Complexes Using Rare Earth Magnets. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 670.
- (5) Malreich, C.; Ruff, P. K.; Bird, A. Demonstrating and Measuring Relative Molar Magnetic Susceptibility Using a Neodymium Magnet. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 1155.
- (6) Pearson, W. H. A General Chemistry Laboratory Experiment Relating Electron Configuration and Magnetic Behavior. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 116–118.
- (7) Girolami, G. S.; Rauchfuss, T. B.; Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 3rd ed.; University Science Books: Sausalito, CA, 1999.
- (8) Fackler, J. P. Metal  $\beta$ -Ketoenolate Complexes. *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 361–425.
- (9) Glidewell, C. Metal Acetoacetonate Complexes: Preparation and Characterization. In *Inorganic Experiments*, 3rd ed.; Woollins, D. J., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010; pp 109–119.
- (10) Forster, L. S. The Photophysics of Chromium(III) Complexes. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 331–353.
- (11) Orgel, L. E. *An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand Field Theory*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1966.
- (12) Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; Longman: New York, 1981.
- (13) Cann, P. Ionization Energies, Parallel Spins, and the Stability of Half-Filled Shells. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1056–1061.
- (14) Friedman, H. G.; Choppin, G. R.; Feuerbacher, D. G. The Shapes of the f Orbitals. *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 354–358.
- (15) Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1964; Vol. 2.
- (16) Hatfield, W. E. Magnetic Measurements, In *Solid State Chemistry Techniques*; Cheetham, A. K., Day, P., Eds.; Clarendon Press: Oxford, 1987; pp 122–132.
- (17) Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- (18) Carlin, R. L. Paramagnetic Susceptibilities. *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 521–525.
- (19) Sherwood Scientific. *Magnetic Susceptibility Balance; Definition and Basic Principles of Magnetic Behavior*. <http://www.sherwood-scientific.com/msb/msbindex.html#def> (accessed Sep 2017).
- (20) Chaudhuri, M. K.; Ghosh, S. K. Novel Synthesis of Tris(Acetylacetonato)Iron(III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 839–840.
- (21) Bryant, B. E.; Fernelius, W. C.; et al. Cobalt(III) Acetylacetonate Tris(2,4-Pentanedionato)Cobalt(III). *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 188–189.
- (22) Shalhoub, G. M.  $\text{Co}(\text{acac})_3$  - Synthesis, Reactions, and Spectra - an Experiment for General Chemistry. *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 525–528.
- (23) Evans, W. J.; Hozbor, M. A. Paramagnetism in Organolanthanide Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 299–306.
- (24) Figgis, B. N.; Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and Its Applications*; Wiley-VCH: New York, 2000; Vol. 1.
- (25) Blasse, G. Chemistry and Physics of R-Activated Phosphors. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Non-Metallic Compounds II*; Gschneidner, K. A., Eyring, L., Eds.; Elsevier: New York, 1979; Vol. 4, pp 237–274.