

# Chimie Inorganique Moléculaire

chimie des complexes des métaux de transition

Le complexe de coordination C0-C1

définitions; stéréochimie; notions sur la stabilité des complexes

L'interaction Métal-Ligand — Influence sur les propriétés C2

nature la liaison; effet de la coordination sur les propriétés

Réactivité des complexes C3-C4-C5

Substitution de ligands; Transferts d'électrons; Réactions organométalliques

infos pratiques:

[rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr](mailto:rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr)

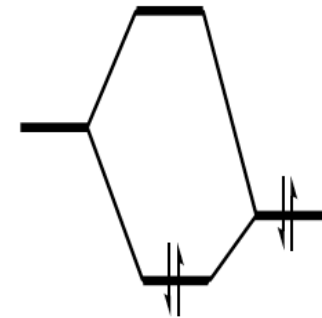


SCIENCES  
SORBONNE  
UNIVERSITÉ

Moodle Sciences

# Cours 2. L'interaction métal-ligand

## Influence sur les propriétés



### A. L'interaction métal-ligand: description orbitalaire

#### 1.1. Théorie du champs de ligand

$\sigma$  donation

$\pi$  donation et  $\pi$  rétrodonation

Zoom sur quelques ligands (CO,  $\text{PR}_3$ , éthylène)

#### 1.2. Décompte électronique dans les complexes

règle des 18 électrons – limites

modèle ionique et modèle covalent (ligands L et X)

### B. Influence du lien M-L sur les propriétés

#### 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

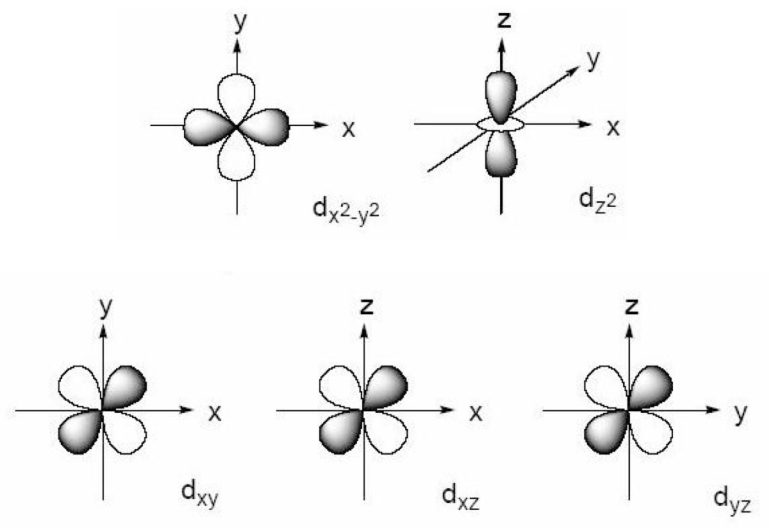
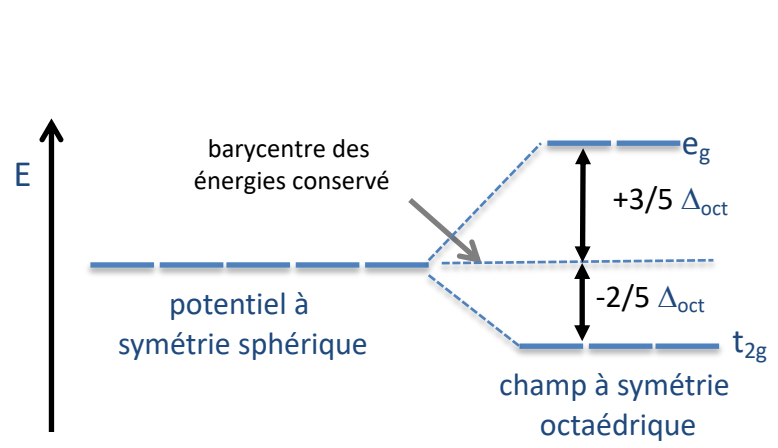
attaques nucléophiles

exaltation de l'acidité

#### 1.2 Influence sur les propriétés électroniques du métal

cas du potentiel rédox

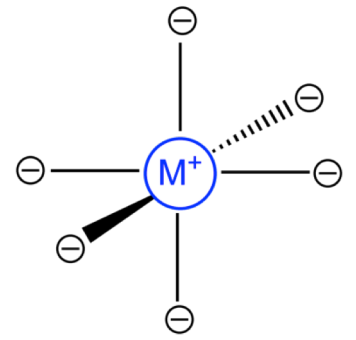
# Limites de la théorie du champ cristallin



**une des principales failles:  
n'explique pas vraiment la liaison chimique M-L !**

*la série spectrochimique présentée préalablement est empirique !*

*Pourquoi des ligands neutres comme CO conduisent à un champ fort alors que le modèle du champ cristallin est électrostatique ?*



# la liaison métal-ligand du point de vue orbitaire

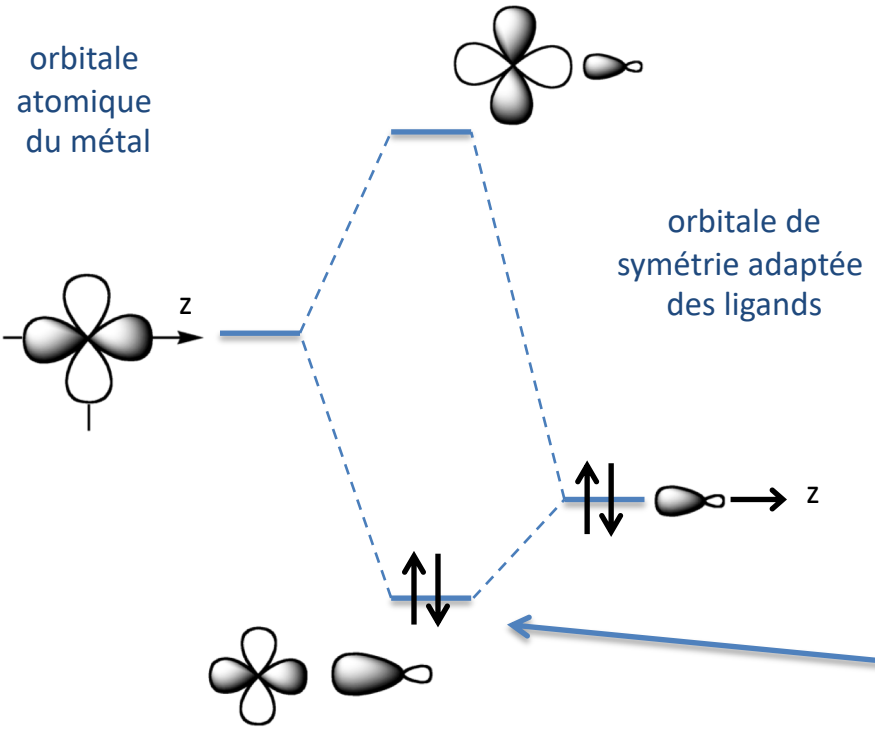
## $\sigma$ -donation

cas d'un fragment M—L

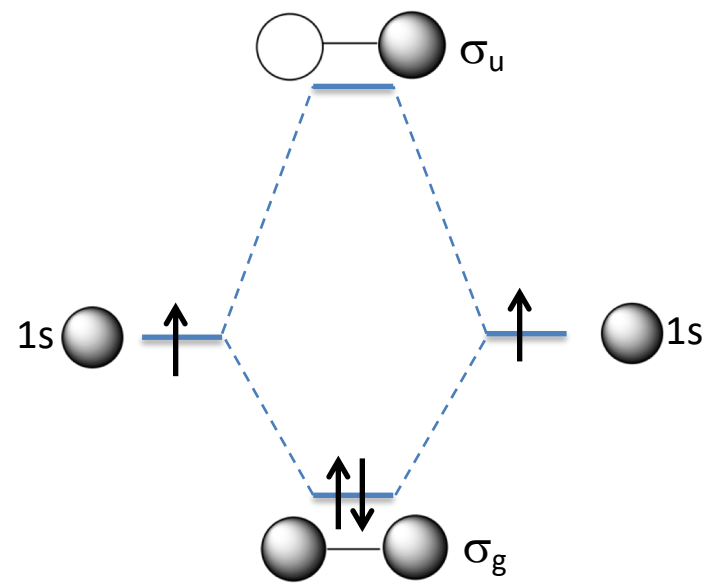
recouvrement suivant l'axe M—L donc liaison de type  $\sigma$

**donation:** les deux électrons viennent formellement du ligand (par ex. d'un doublet non liant du doublet libre de  $\text{NH}_3$ )

et sont **partiellement donnés** à une orbitale vide du métal



pour mémoire (L1) !  
modèle de la liaison covalente ( $\text{H}_2$ )



comparaison qualitative

pas de covalence ici : **liaison dative L  $\rightarrow$  M**  
**les 2 électrons « viennent de L »**



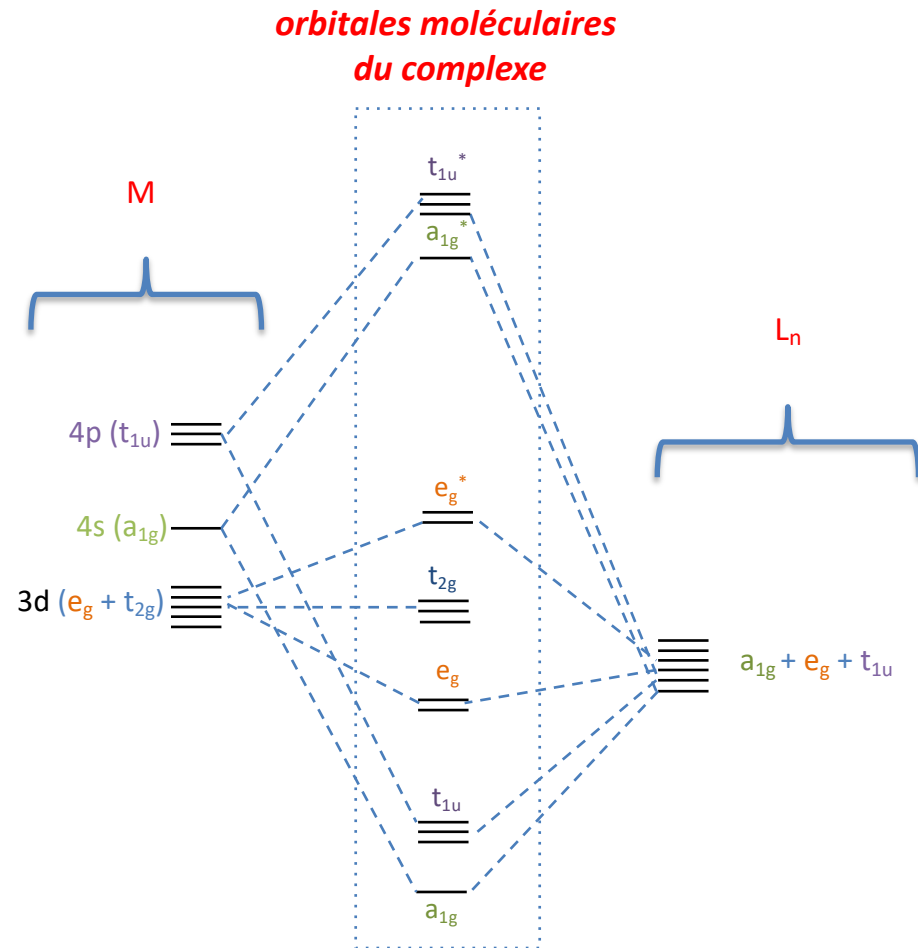
# la liaison métal-ligand du point de vue orbitaire: orbitale de valence d'un complexe $ML_6$

## objectif :

comprendre d'où vient ce diagramme,  
comment il a été construit,  
quelles informations il donne,

## *pour plus tard*

faire le lien  
avec les propriétés chimiques

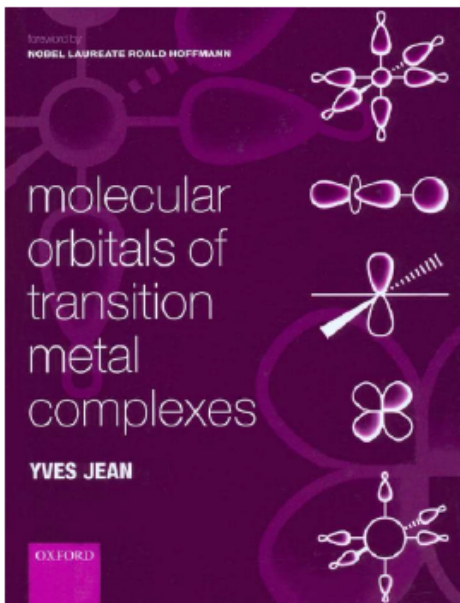


# Règles de construction des orbitales moléculaires (OM)

## rappel

*Les mêmes principes que ceux déjà vus pour des molécules plus simples s'appliquent ici pour les complexes*

Référence pour aller plus loin

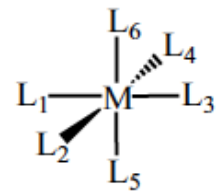
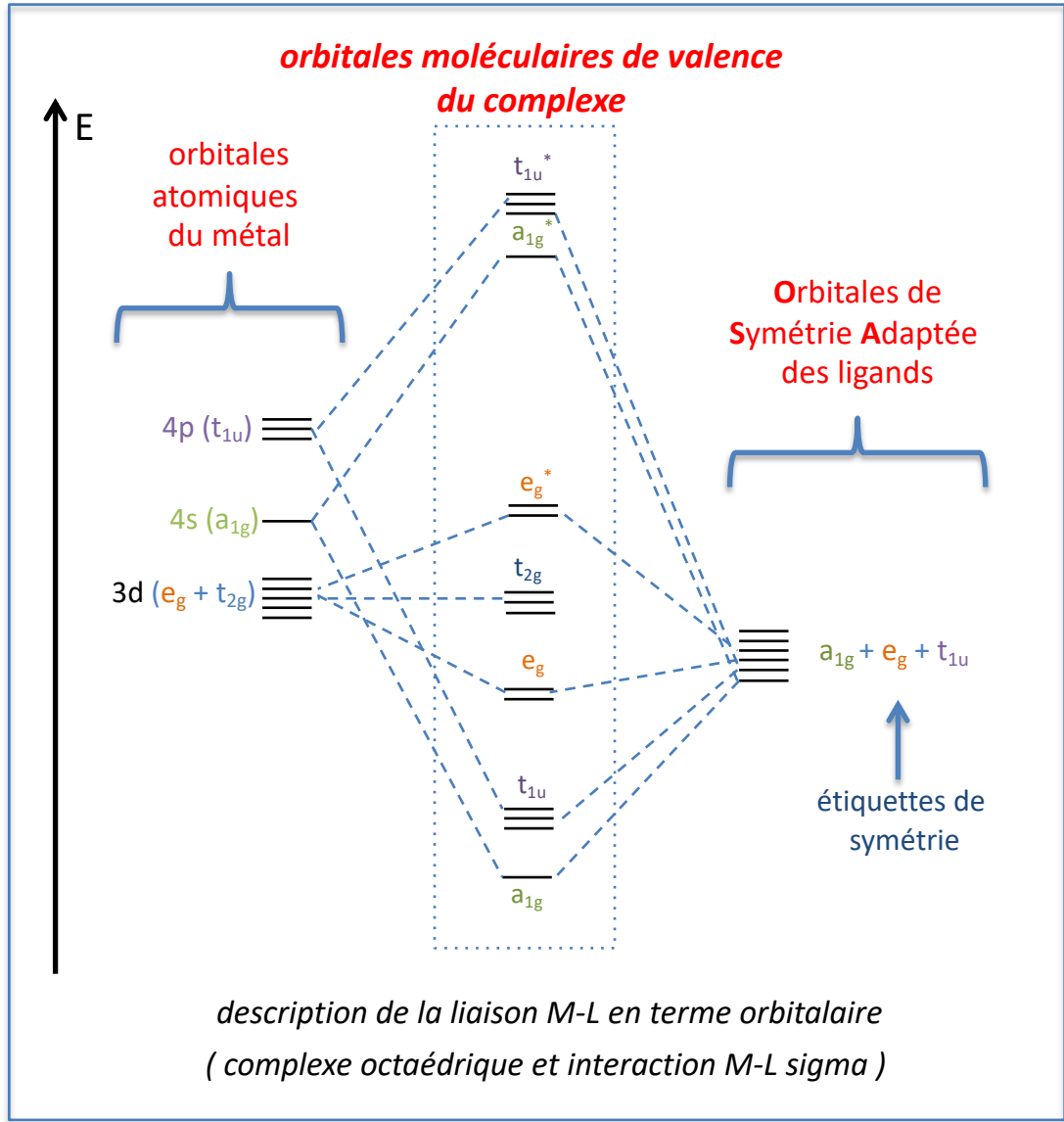


version Fr disponible à la BU

- interagissent les orbitales de 'même symétrie' et assez 'proches en énergie'
- deux orbitales atomiques donnent une OM liante et une OM antiliante (notée \*) par combinaison linéaire
- $n$  OA donnent  $n$  OM
- si une OA n'interagit pas, elle devient non liante dans le diagramme d'OM ( cas des  $t_{2g}$ , )
- les interactions sont de type  $\sigma$  ou  $\pi$  en fonction de la nature du recouvrement (axial ou latéral)

# Théorie du champ de ligand : une vision orbitaire

## orbitales moléculaires de valence dans un complexe de symétrie octaédrique ( $\sigma$ )

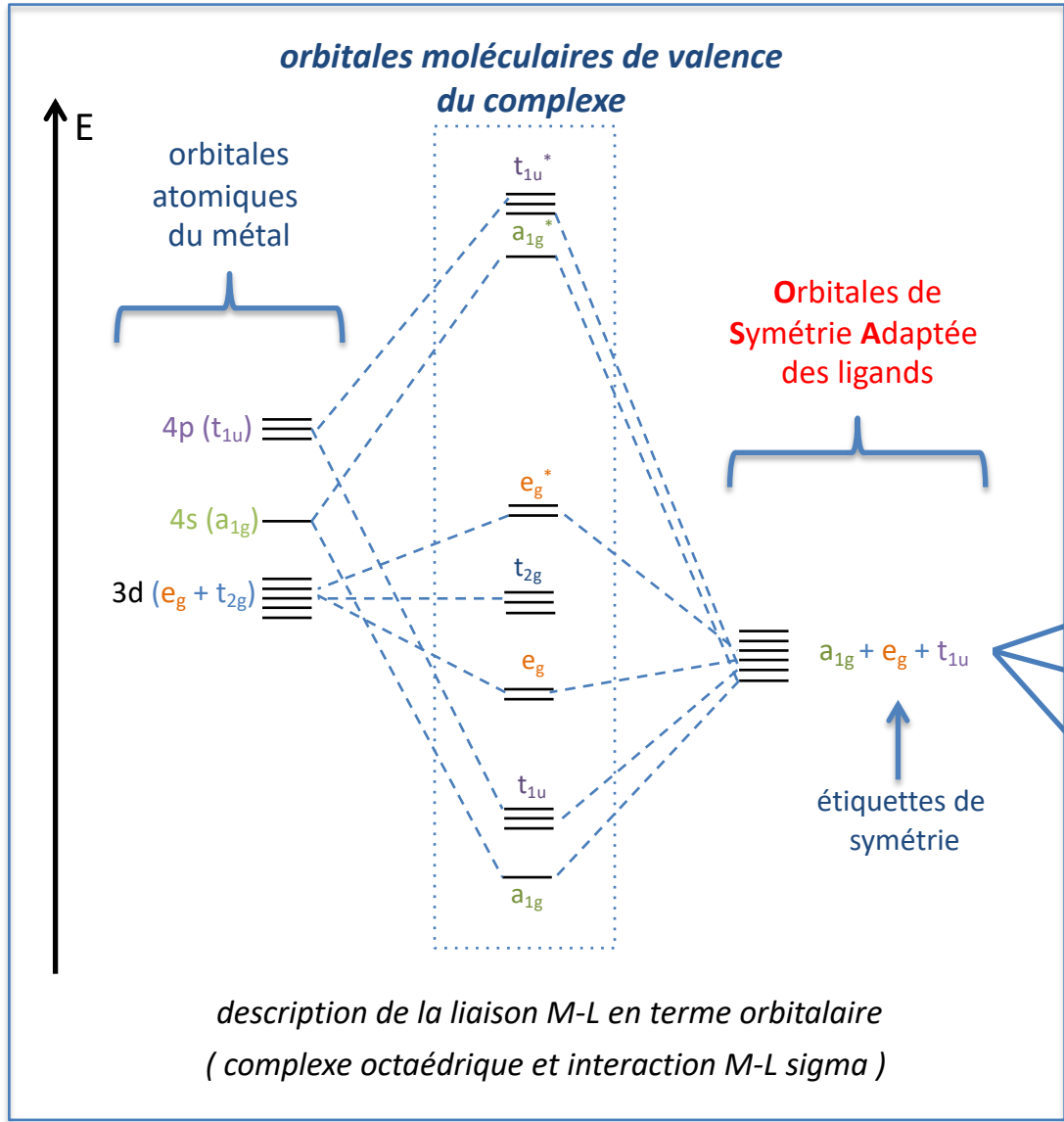


**le principe :**  
*on combine les orbitales du métal aux orbitales de même symétrie des ligands ('OSA') pour construire les orbitales moléculaires du complexe*

OSA => cf tables de caractères

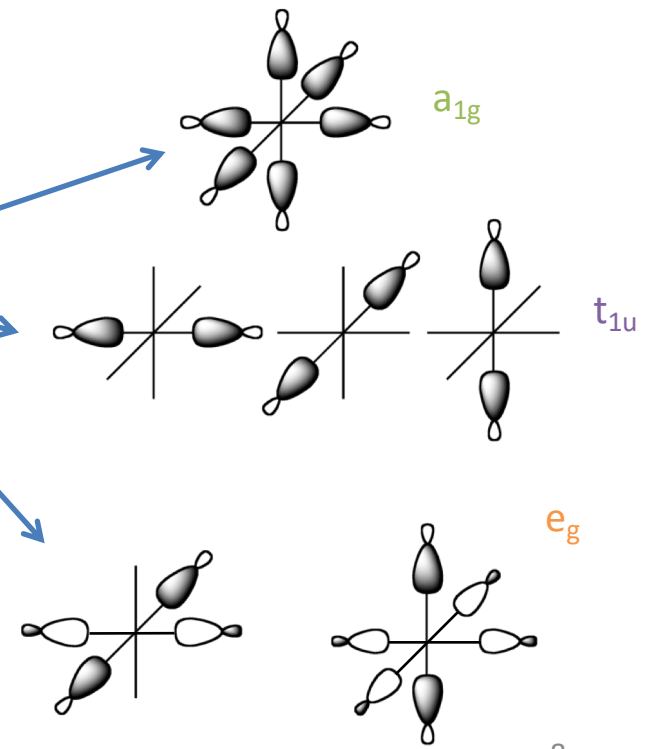
# Théorie du champ de ligand : une vision orbitale

## orbitales moléculaires de valence dans un complexe de symétrie octaédrique ( $\sigma$ )



orbitales de valence des ligands :  
 "orbitales de symétrie adaptée"  
 = combinaison linéaire d'OA des ligands,  
 adaptée à la symétrie du complexe

construction OSA => cf tables de caractères  
 Approche empirique possible dans les cas simples

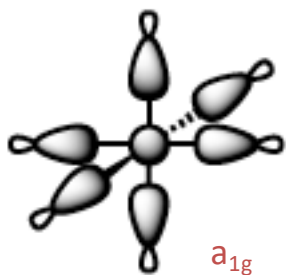
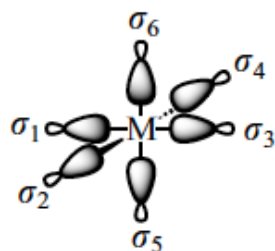


# orbitale de symétrie adaptée: exemple de $a_{1g}$ et $a_{1g}^*$

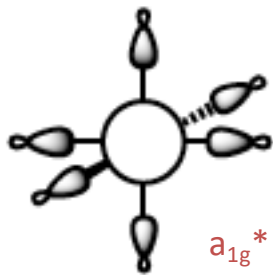
$a_{1g}$  : représentation symétrique par rapport à tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel ( $O_h$ )

la combinaison linéaire de symétrie adaptée des OA est :

$$\psi_{a_{1g}}^{(L)} = c_2(\sigma_1^{(L)} + \sigma_2^{(L)} + \sigma_3^{(L)} + \sigma_4^{(L)} + \sigma_5^{(L)} + \sigma_6^{(L)})$$

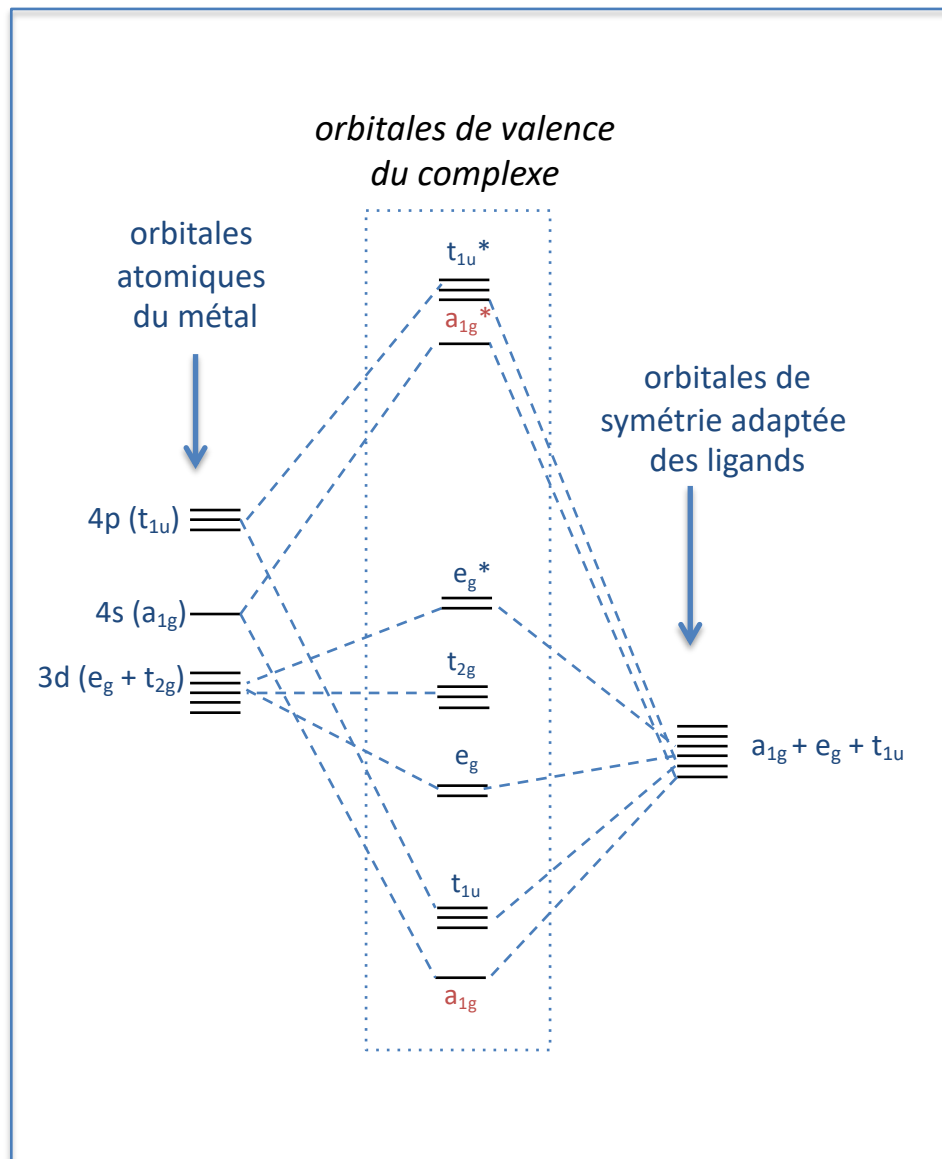


une liante



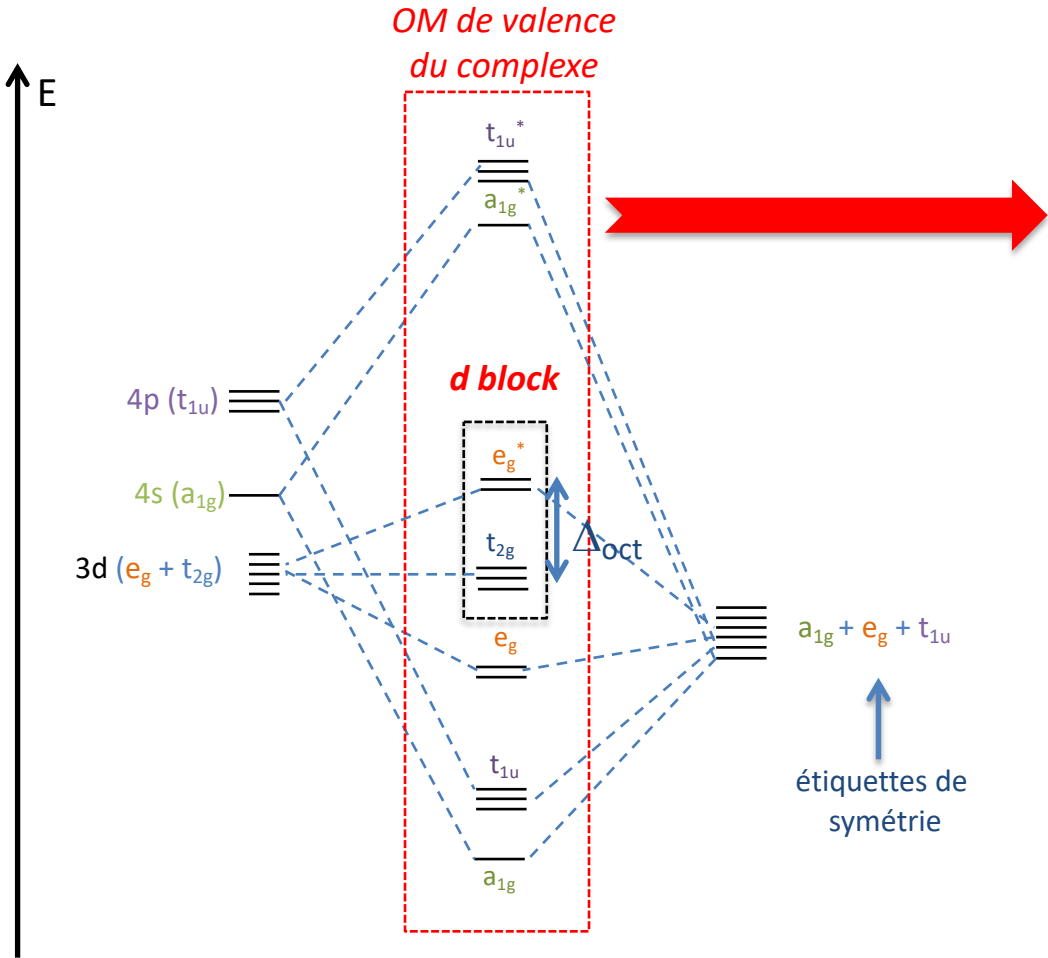
et

une antiliante

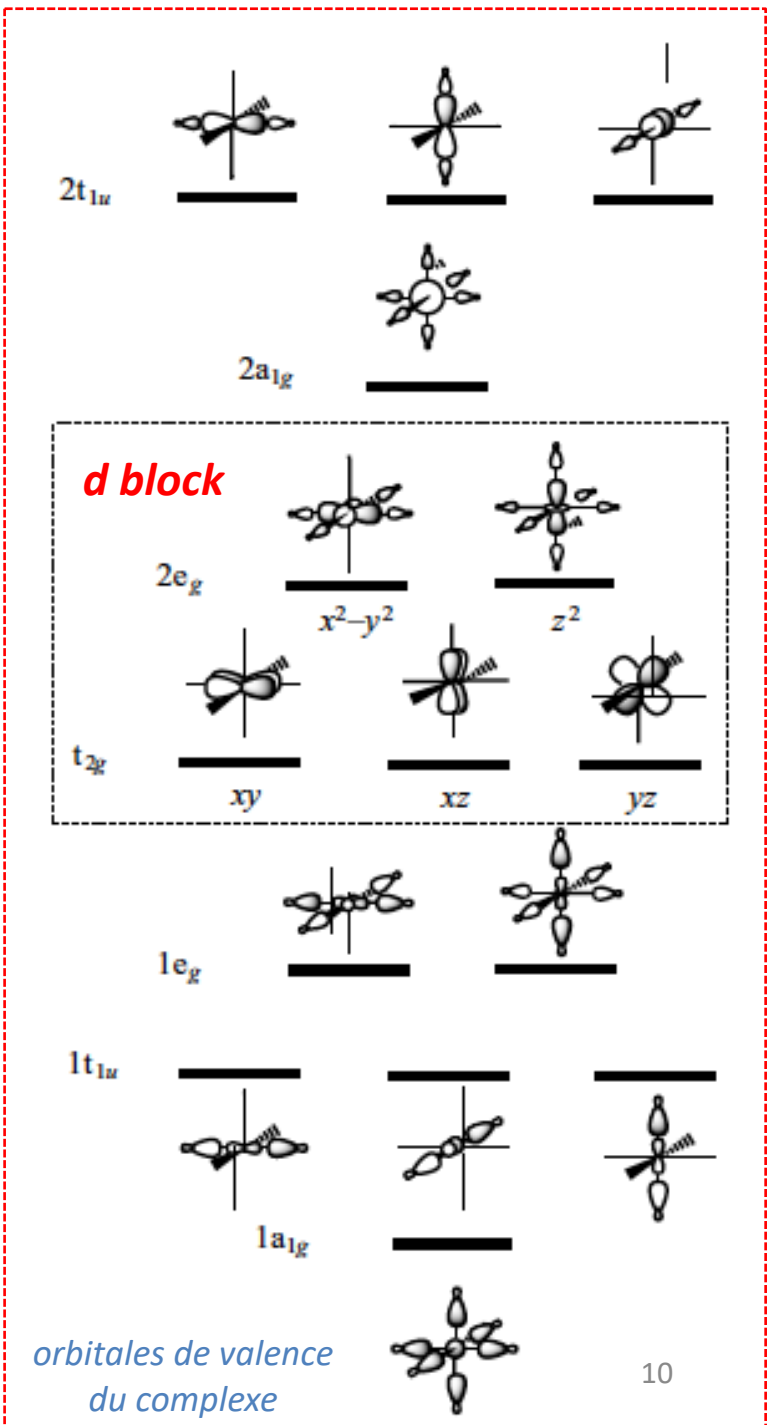


# Théorie du champ de ligand : une vision orbitale

## orbitales moléculaires de valence dans $[M(L)_6] Oh$



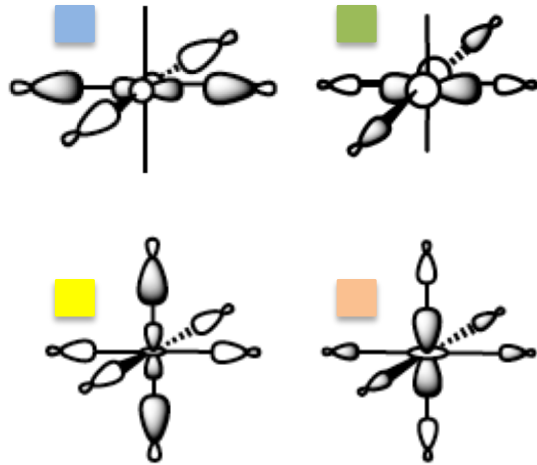
description de la liaison M-L en terme orbitaire ( complexe octaédrique et interaction M-L sigma )



à vous !

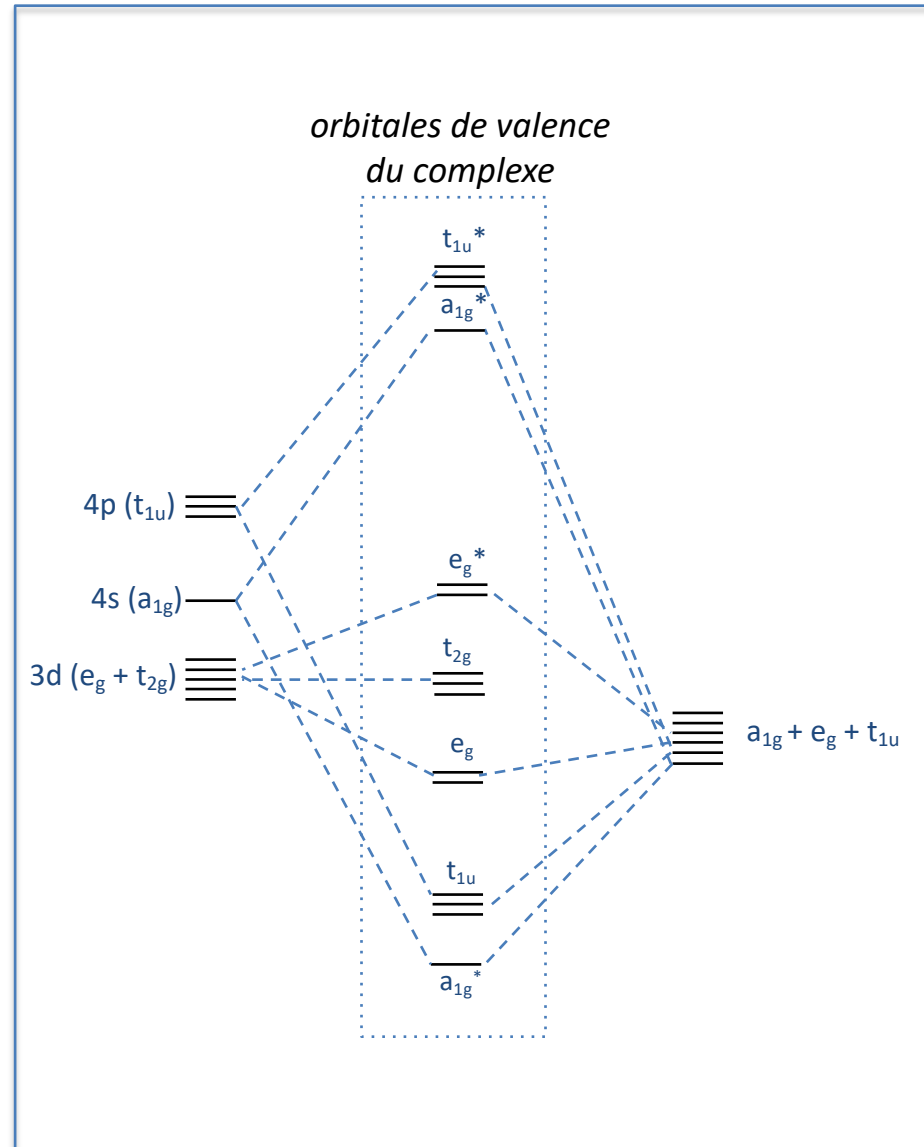
objectif : savoir lire un diagramme d'orbitales moléculaires de complexe

Parmi les OM de valence du complexe dessinées ci-dessous lesquelles sont liantes ? lesquelles sont antiliantes ?



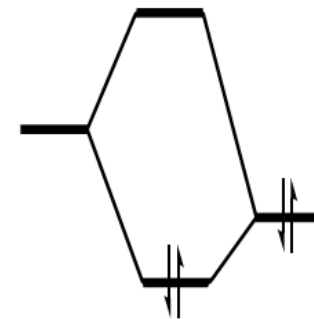
Identifier leur label de symétrie  $t_{1u}^*$ ,  $e_g^*$ ,  $t_{2g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1u}$ ...

Peut-on construire une combinaison linéaire des OA ( $\sigma$ ) des ligands qui ait la même symétrie que les orbitales  $t_{2g}$  du métal ?



# Cours 2. L'interaction métal-ligand

## Influence sur les propriétés



### A. L'interaction métal-ligand: description orbitalaire

#### 1.1. Théorie du champs de ligand

$\sigma$  donation

$\pi$  donation et  $\pi$  rétrodonation

Zoom sur quelques ligands (CO,  $\text{PR}_3$ , éthylène)

#### 1.2. Décompte électronique dans les complexes

règle des 18 électrons – limites

modèle ionique et modèle covalent (ligands L et X)

### B. Influence du lien M-L sur les propriétés

#### 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

attaques nucléophiles

exaltation de l'acidité

#### 1.2 Influence sur les propriétés électroniques du métal

cas du potentiel rédox

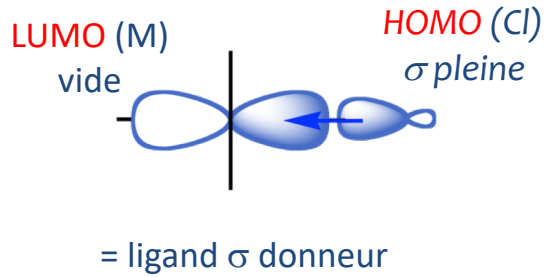


# $\sigma$ -donation

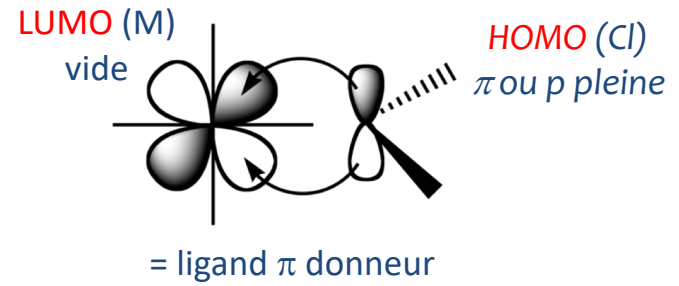
et

# $\pi$ -donation

## Donation L $\rightarrow$ M par voie $\sigma$

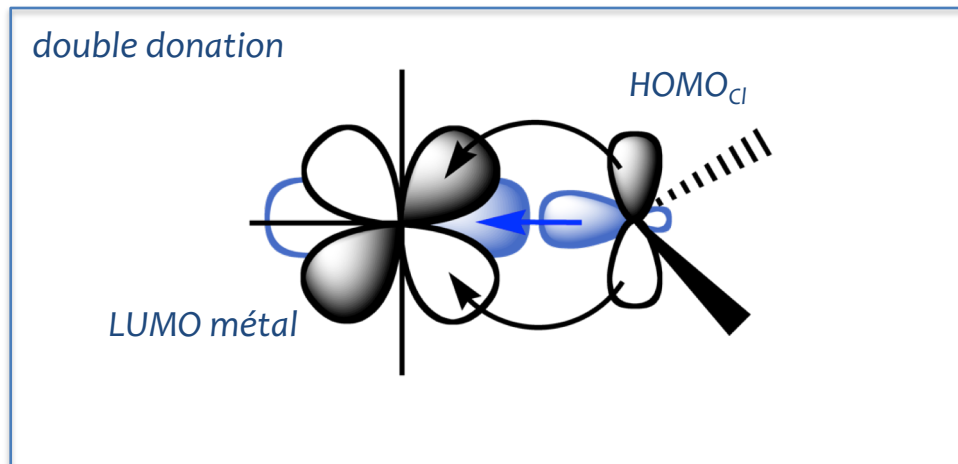


## Donation L $\rightarrow$ M par voie $\pi$



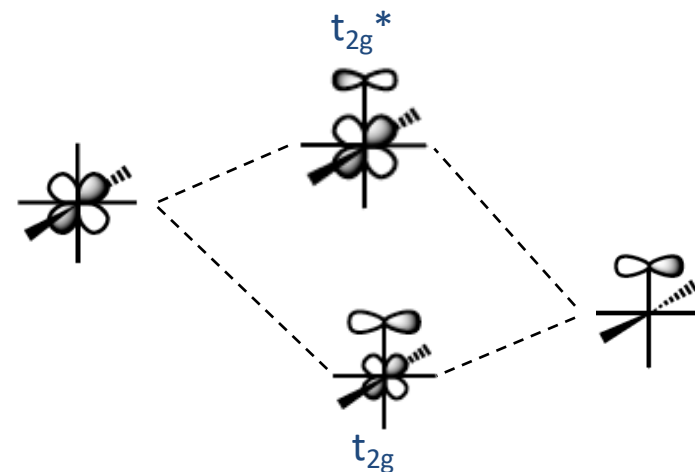
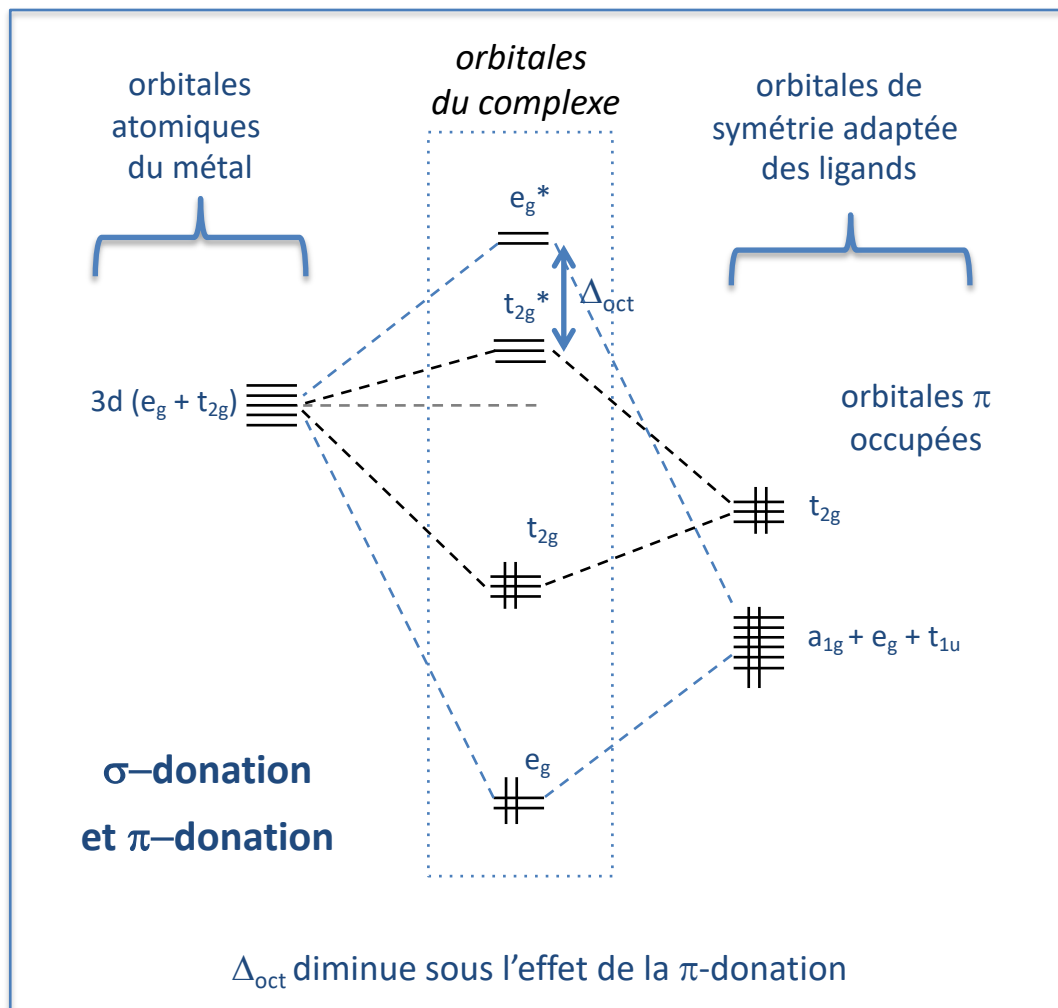
Exemple où les deux interactions peuvent co-exister : le lien M—Cl

(NB : différence et analogie avec la chimie orga)



# Ou apparaissent $\sigma$ -donation et $\pi$ -donation dans un diagramme d'OM de complexe de MT ?

diagramme d'OM de  $[\text{WF}_6]$  simplifié (4s 4p omises)



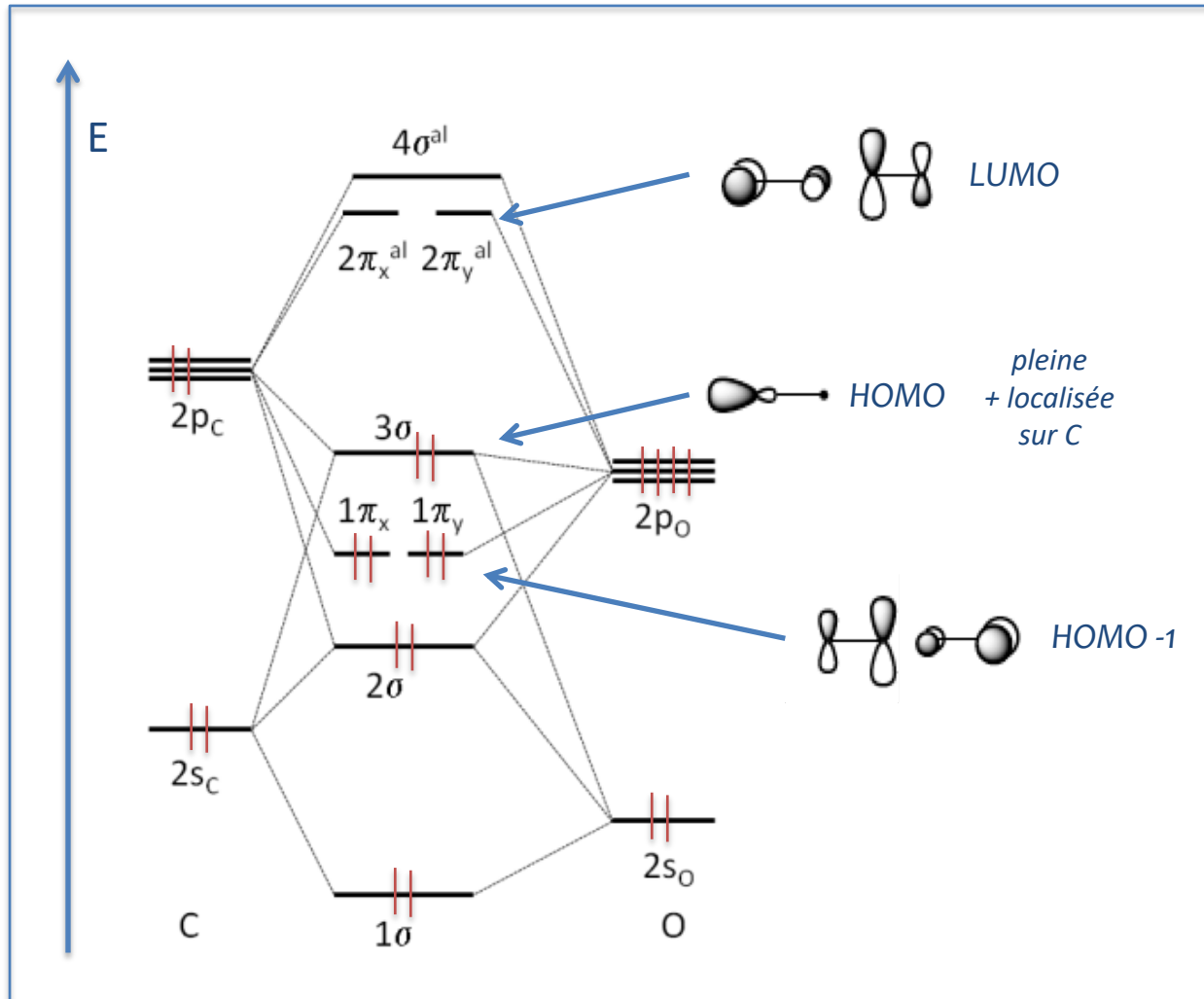
testez-vous

Repérer dans le diagramme les interactions de donation  $L \rightarrow M$  de symétrie axiale ( $\sigma$ )  
de symétrie latérale ( $\pi$ )

# Le ligand CO:

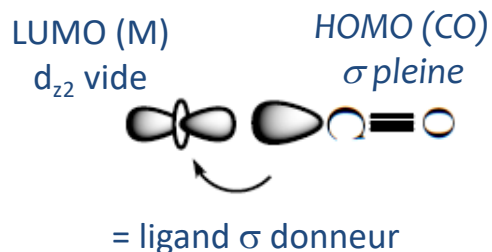
## $\sigma$ -donation, $\pi$ -donation, ou $\pi$ -rétrodonation ??

- A vous:
- 1) identifier les orbitales frontières dans le diagramme orbitalaire du ligand
  - 2) peuvent-elles interagir par recouvrement  $\sigma$  et  $\pi$  avec un ion M ?

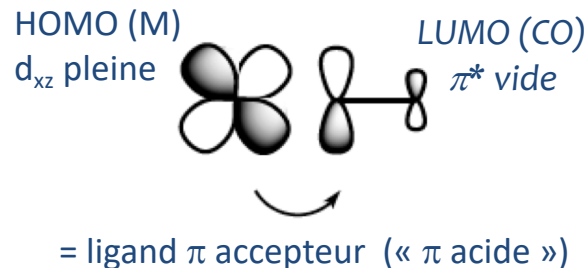


# σ-donation et π-rétrodonation : le cas du ligand CO

## Donation M → L par voie σ

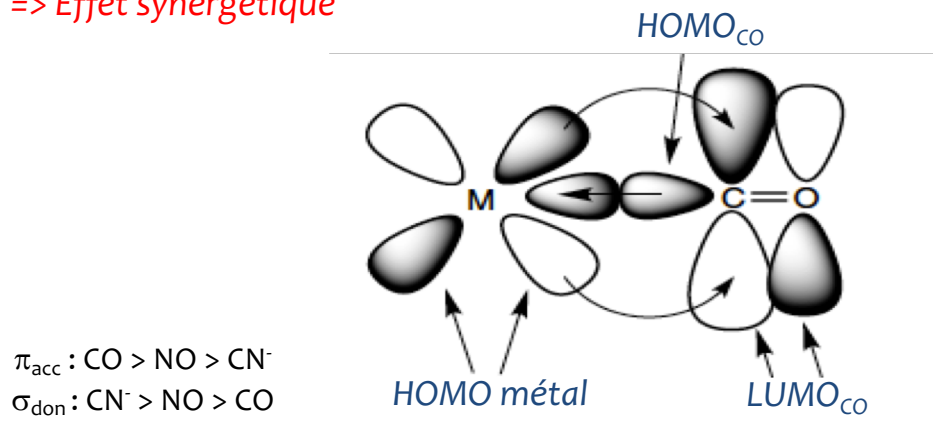


## Rétrodonation L → M par voie π



2 interactions orbitales dans un lien M-CO

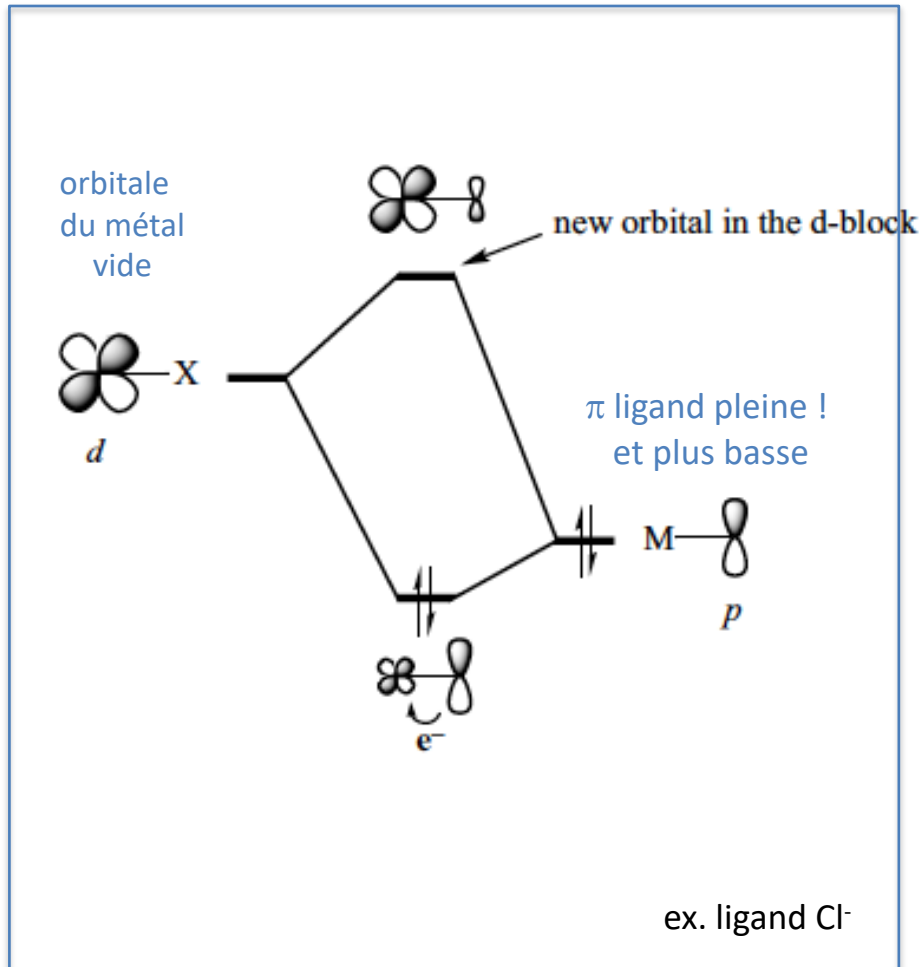
=> Effet synergétique



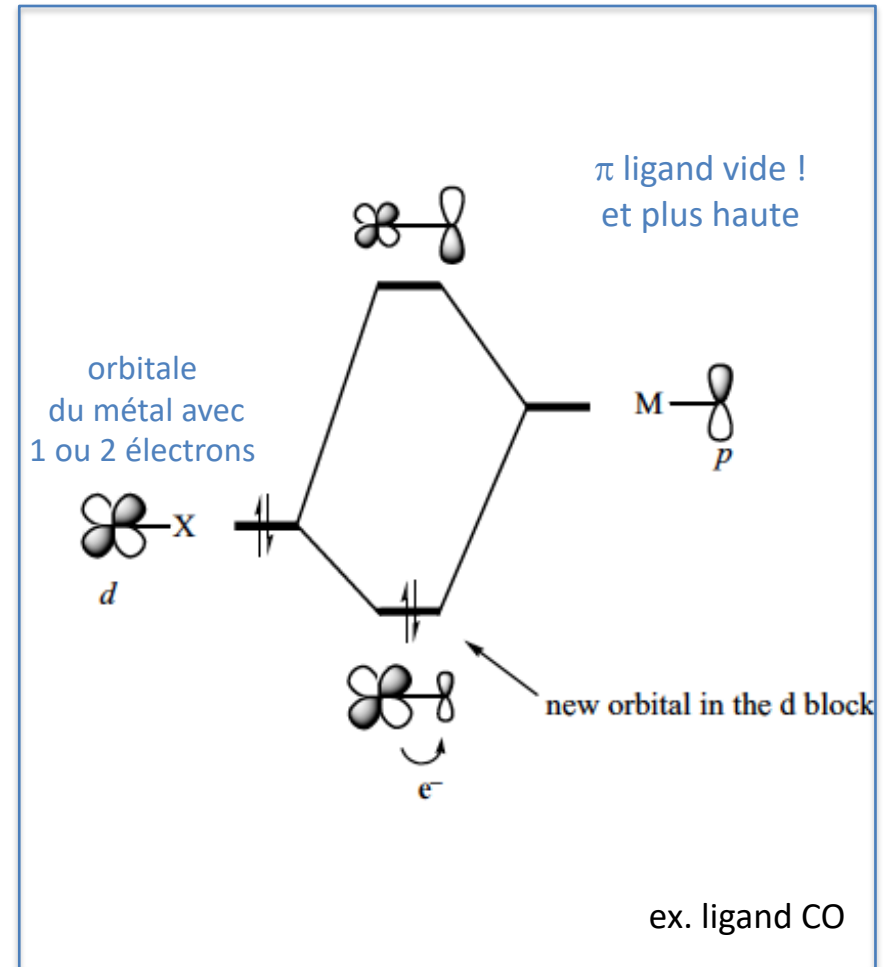
A vous : Pourquoi parle-t-on ici de covalence du lien M-L ?

# Résumé: les interactions M—L par la voie $\pi$

## $\pi$ -donation



## $\pi$ -rétrodonation

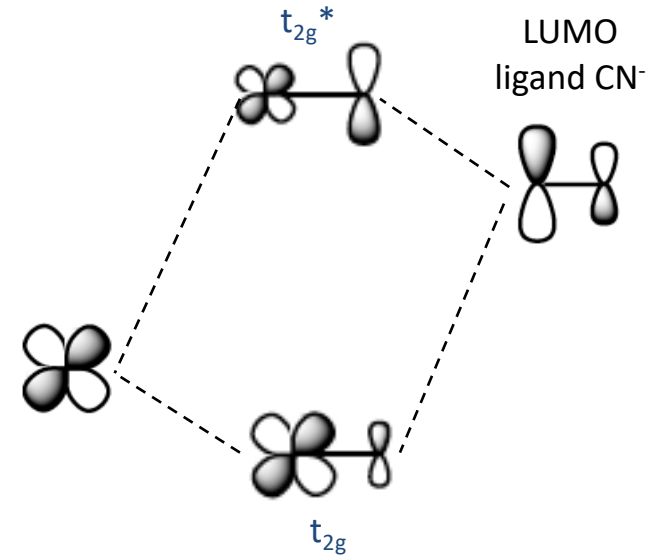
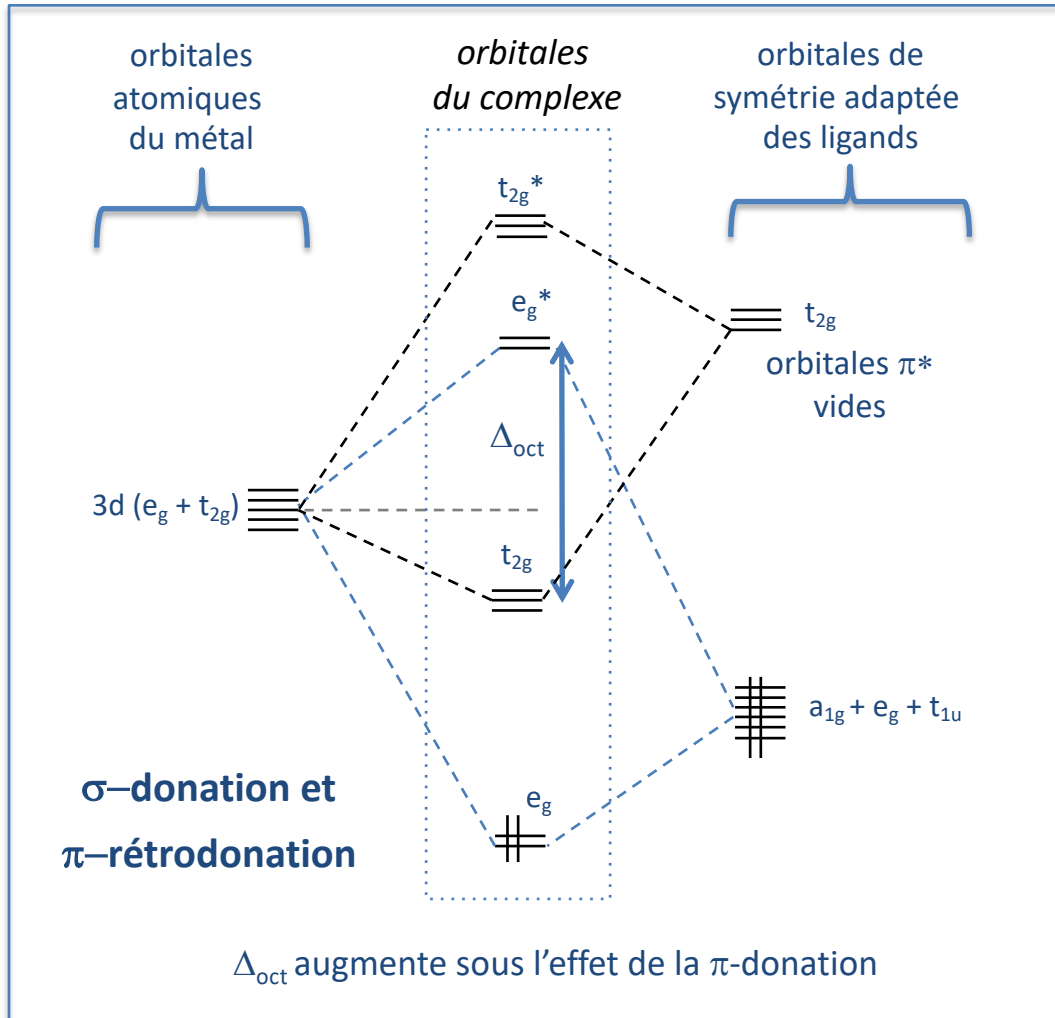


❖ le recouvrement est-il axial  $\sigma$  (suivant l'axe M—L) ou latéral  $\pi$  ?

❖ les électrons proviennent-ils du métal (rétrodonation) ou du ligand (donation) ?

# Où apparaissent $\sigma$ -donation et $\pi$ -rétrodonation dans un diagramme d'OM de MT ?

diagramme d'OM de  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  simplifié (4s 4p omises)



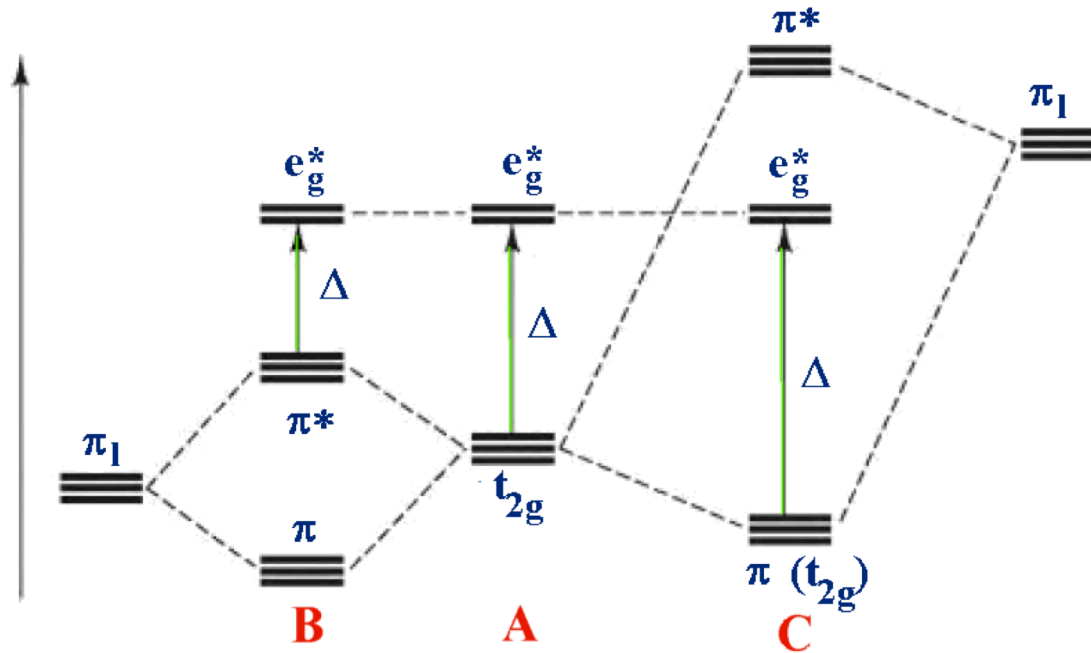
testez-vous

Repérer dans le diagramme les interactions de donation  $L \rightarrow M$  de symétrie axiale ( $\sigma$ )

de symétrie latérale ( $\pi$ )

à vous !

Attribuer le bon diagramme MO



- 1. **A**  $\sigma$ -donneur; **B**  $\pi$ -donneur; **C**  $\pi$ -accepteur.
- 2. **B**  $\sigma$ -donneur; **C**  $\pi$ -donneur; **A**  $\pi$ -accepteur.
- 3. **C**  $\sigma$ -donneur; **A**  $\pi$ -donneur; **B**  $\pi$ -accepteur.
- 4. **A**  $\sigma$ -donneur; **C**  $\pi$ -donneur; **B**  $\pi$ -accepteur.

## ... retour sur la série spectrochimique

champ faible



*$\pi$  donateurs*

champ fort



*$\pi$  accepteurs*

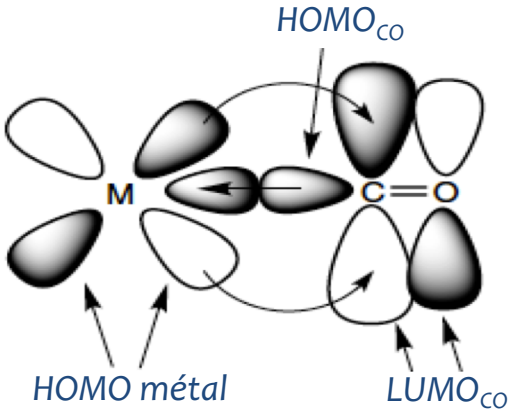
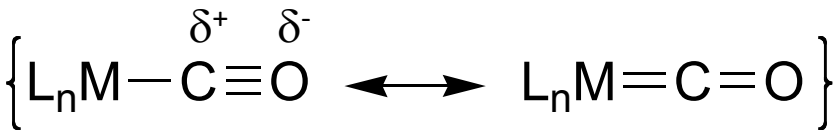
*la  $\pi$  donation et la  $\pi$  rétrodonation modulent le caractère  $\sigma$  donneur des ligands*



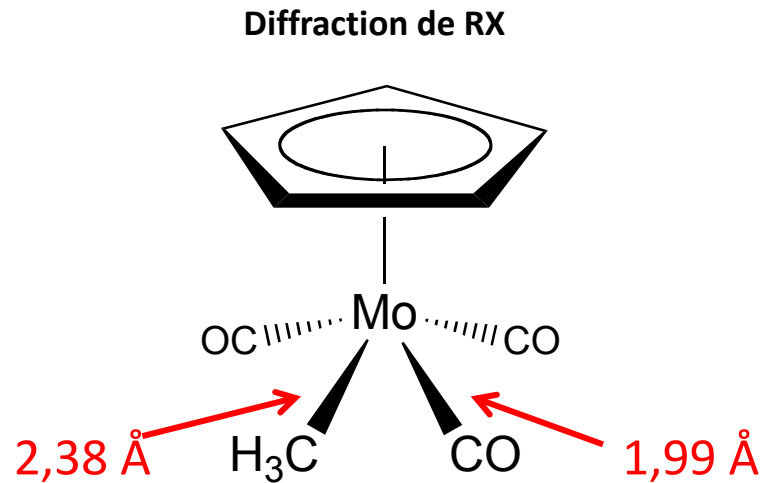
# Zoom sur quelques ligands

- Retour sur le CO
- la famille des phosphines
- éthylène et dérivés
- Cyclopentadiényl

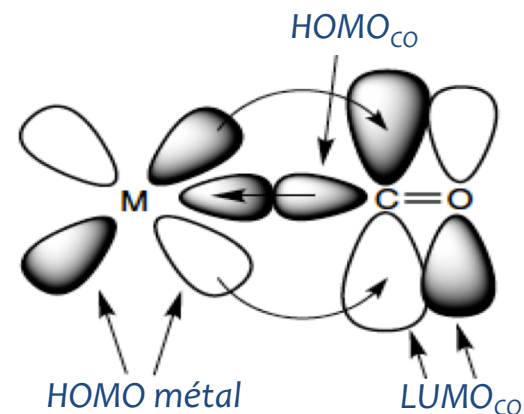
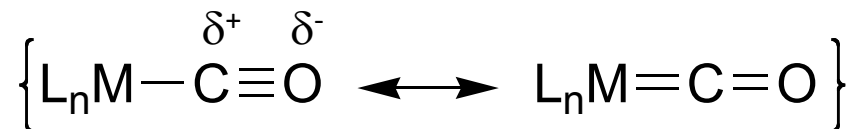
# Le ligand CO : conséquences de la rétrodonation



- Augmentation de l'ordre de liaison de la liaison M–C
- Diminution de l'ordre de liaison de la liaison C–O



# Le ligand CO : conséquences de la rétrodonation



- Augmentation de l'ordre de liaison de la liaison M–C
- Diminution de l'ordre de liaison de la liaison C–O

## Spectroscopie IR

	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	Liaisons
CO (gaz)	2149	—
H <sub>3</sub> B–CO	2178	$\sigma$
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	2094	$\sigma$ (L→M) et $\pi$ (M→L)

# Le ligand CO : sonde en spectroscopie infra-rouge

## Série isoélectronique

	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ ( $T_{1u}$ )
$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	2094
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1984
$\text{V}(\text{CO})_6^-$	1845
$\text{Ti}(\text{CO})_6^{2-}$	1750

## Perte de CO

	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	1987
$\text{Mo}(\text{CO})_5$	1966
$\text{Mo}(\text{CO})_4$	1944, 1887
$\text{Mo}(\text{CO})_3$	1862

## Variation des coligands

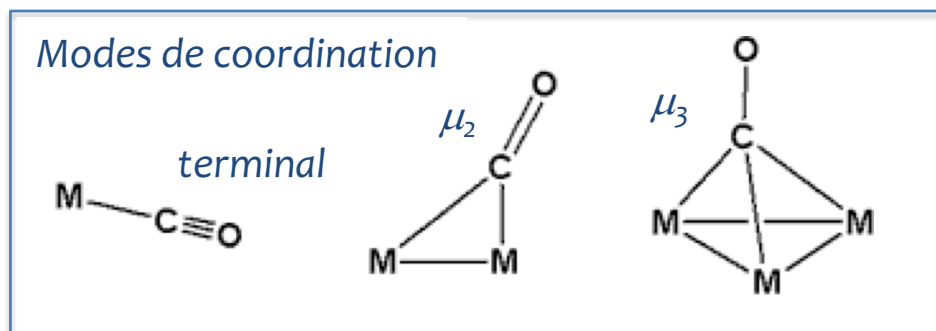
	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
$\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$	2073
$\text{Ni}(\text{CO})(\text{PCl}_3)_3$	2059
$\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	1923

# Le ligand CO : modes de coordinations

vibration d'élongation CO

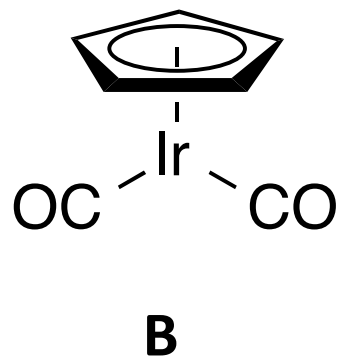
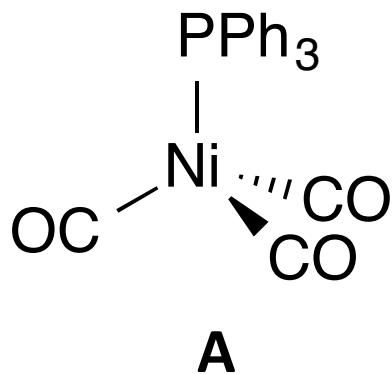
FT-IR  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : libre = 2143;

terminal = 2120 -1850  $\mu_2$  = 1850-1750;  $\mu_3$  = 1730-1620



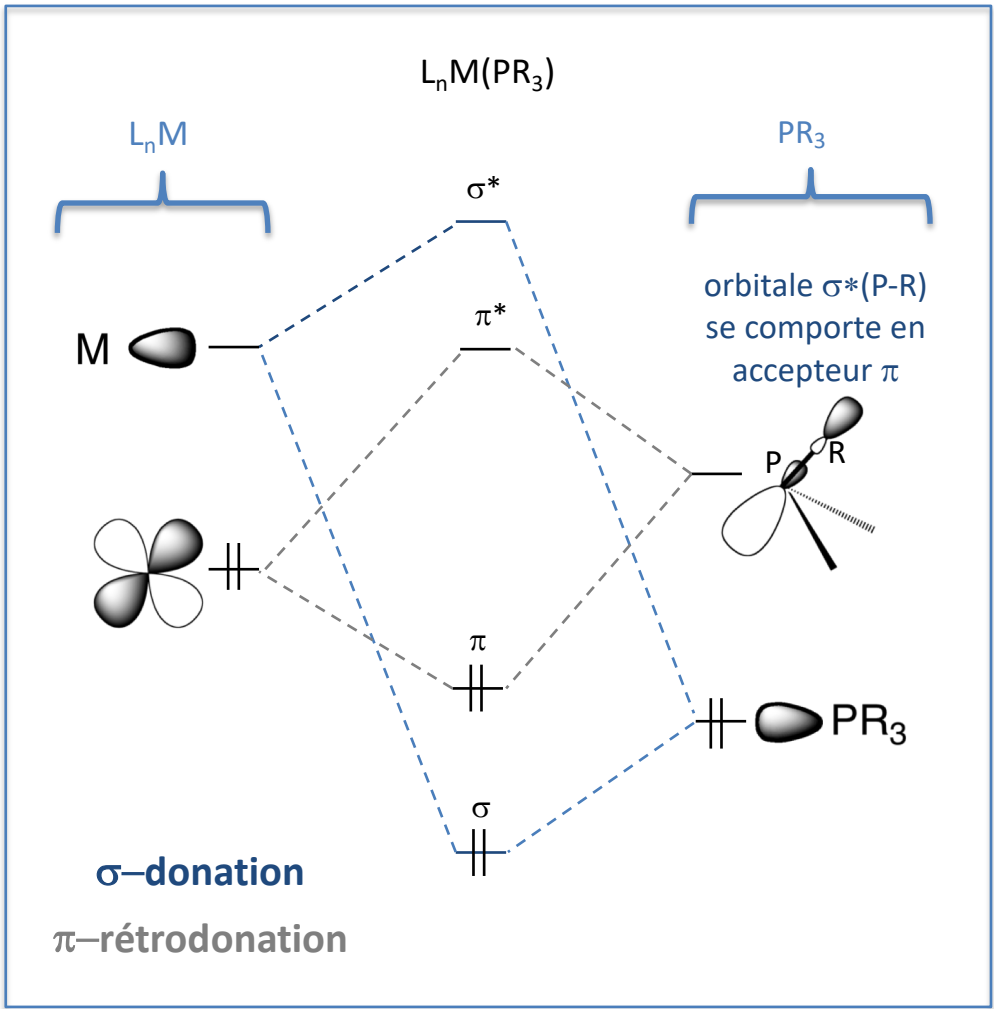
à vous !

Quel complexe présente la fréquence d'élongation  $\nu_{\text{CO}}$  la plus élevée?

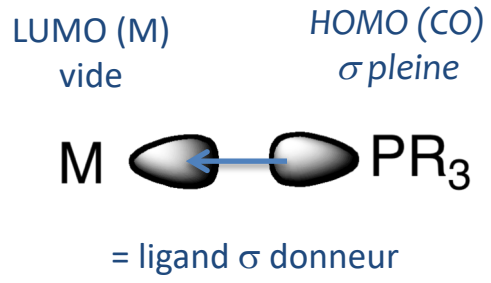


# Les ligands phosphines

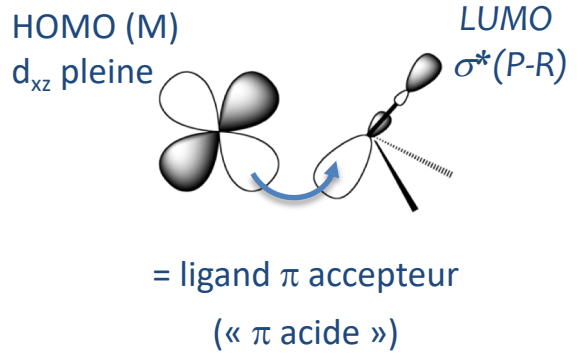
## deux interactions orbitales dans un lien $M-PR_3$



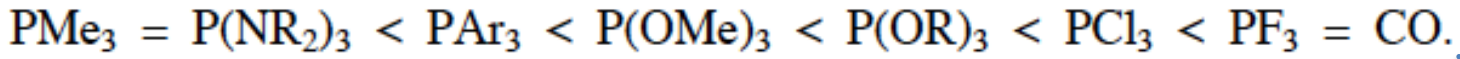
### Donation L -> M par voie $\sigma$



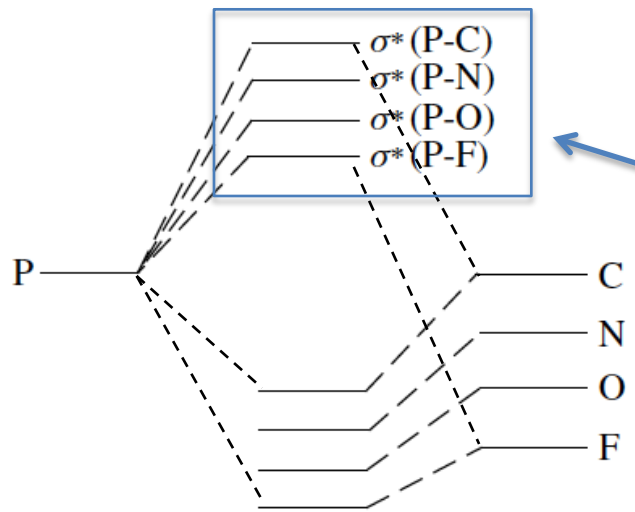
### Rétrodonation M -> L par voie $\pi$



# Les ligands phosphines: des ligands très modulables

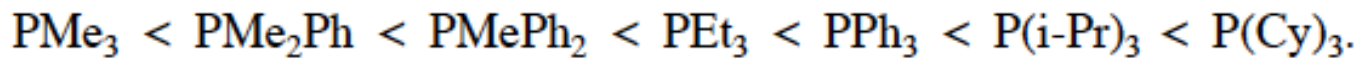


modulation des propriétés électroniques

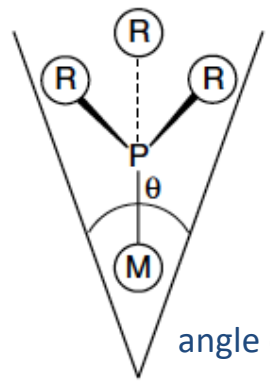


bons  $\pi$  accepteurs  
(«  $\pi$  acide »)

orbitale impliquée dans la  $\pi$  rétrodonation  
M  $\rightarrow$  L



modulation des propriétés stériques



angle de cône

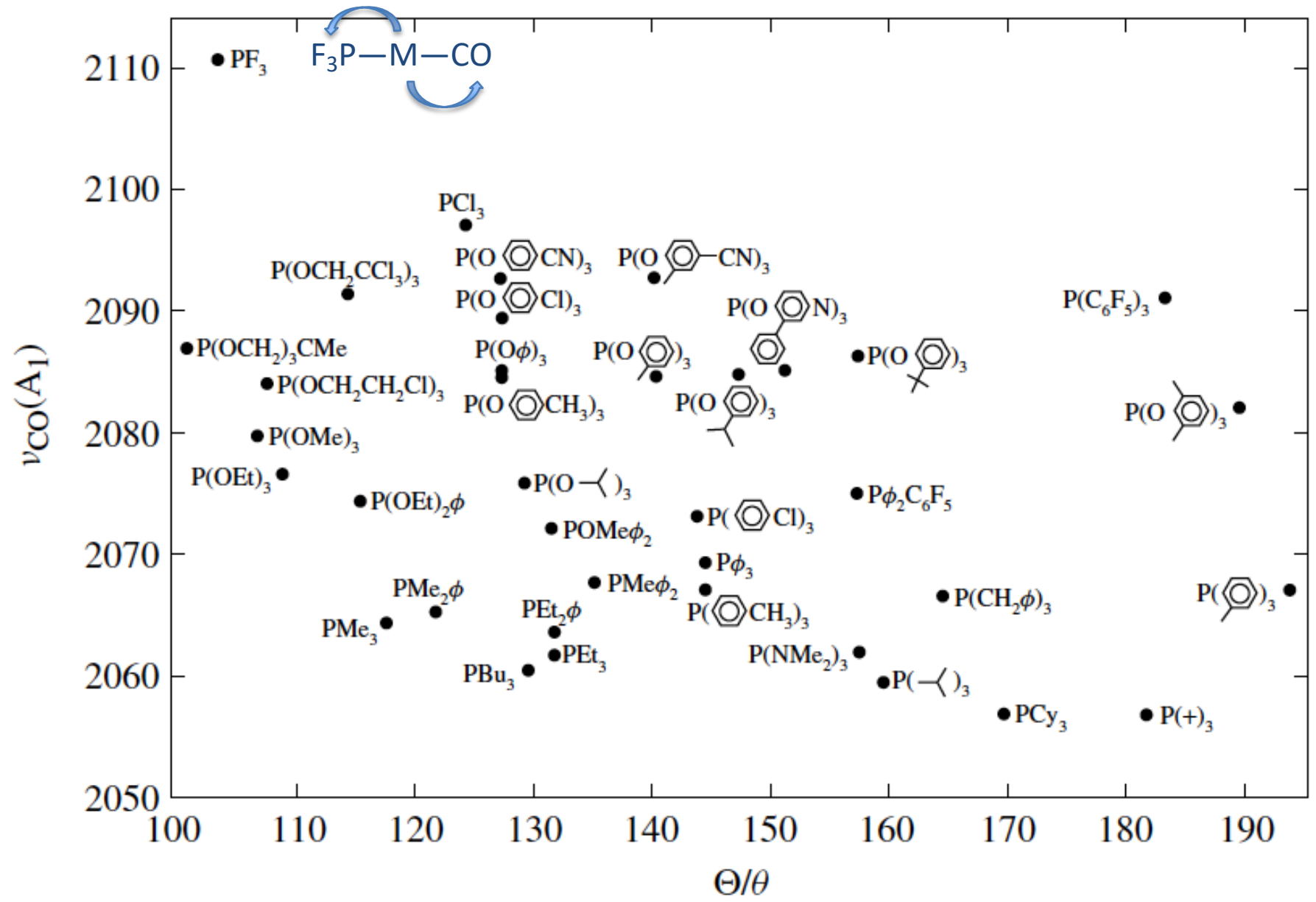
(Tolman angle)

encombrement stérique

- ⇒ ligand échangeables (décompression stérique),...
- ⇒ complexes insaturés ( $Pt(PCy_3)_2$ )
- ⇒ petits co-ligands

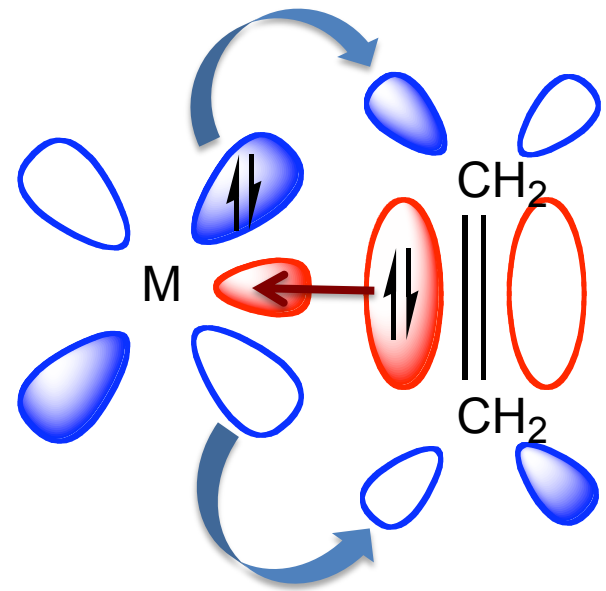


# Les ligands phosphines: des ligands très modulables

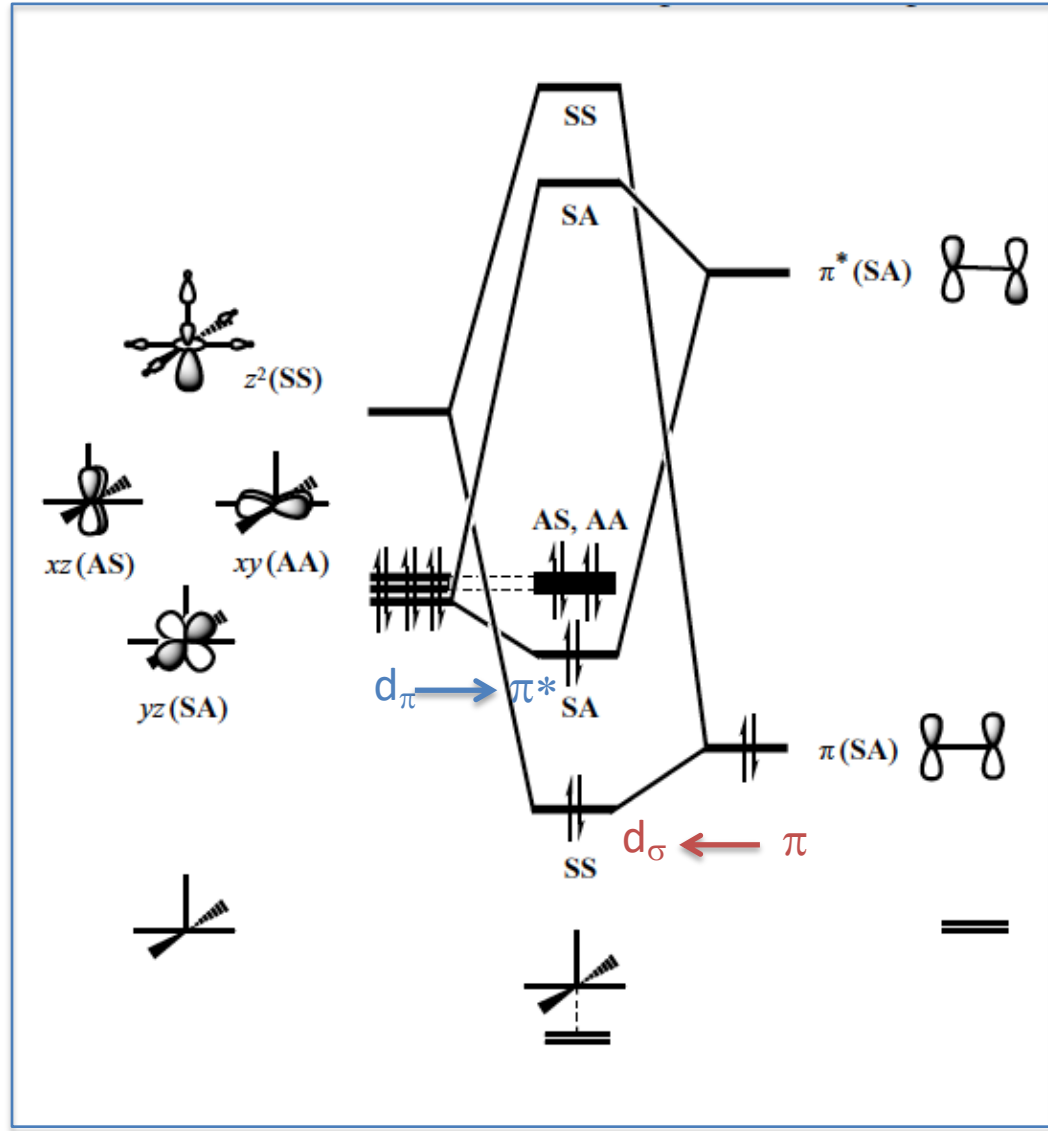


# Les ligands de type oléfine

$C_2H_4$  : Ligand  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur



$d_{\pi} \rightarrow \pi^*$   
 $d_{\sigma} \leftarrow \pi$

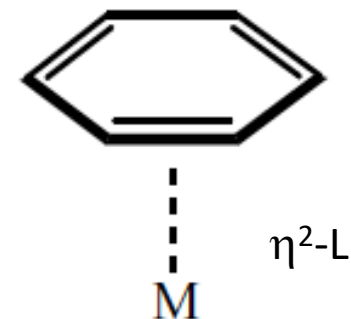
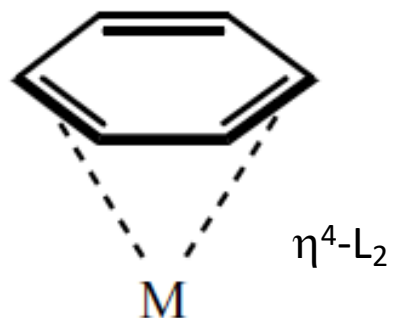
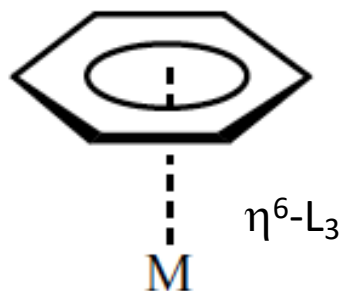
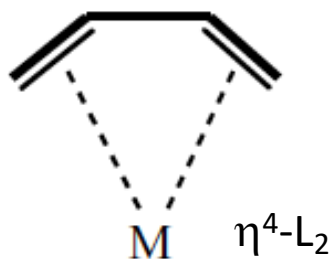


# Effet de la coordination sur la liaison CC

molécule	$d_{C-C}$
$H_2C=CH_2$	1,337
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	1,375
$[Ti(Cp^*)_2(C_2H_4)]$	1,438
$H_3C-CH_3$	1,540

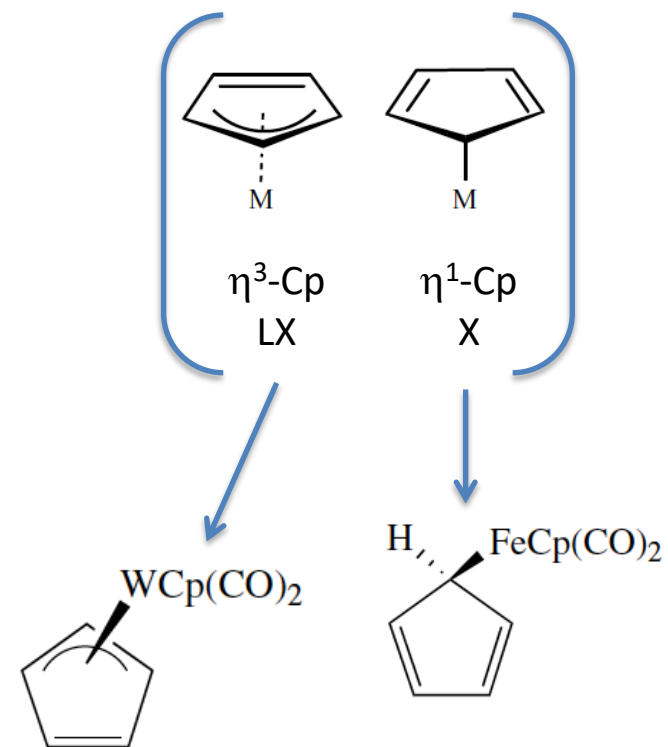
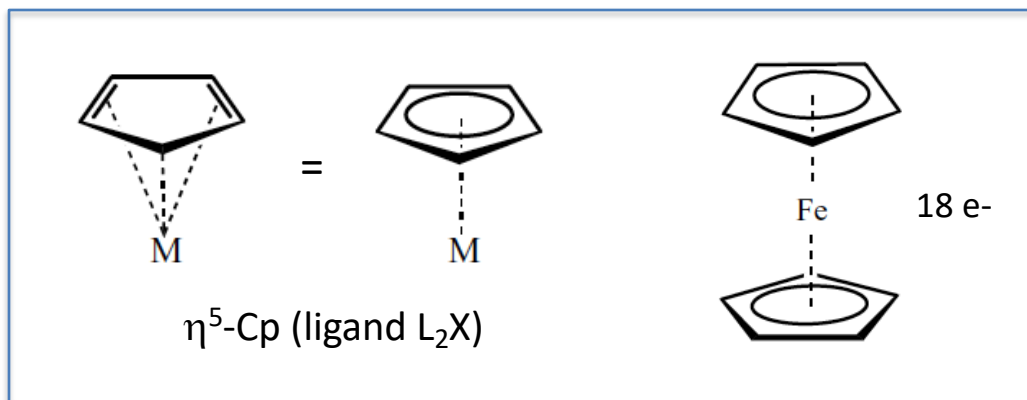
## Les ligands de type oléfine

*attention à l'haptacité  $\eta^x$*



# Le ligand cyclopentadiényle

mode de coordination courant



prix Nobel  
1973



E.O. Fischer

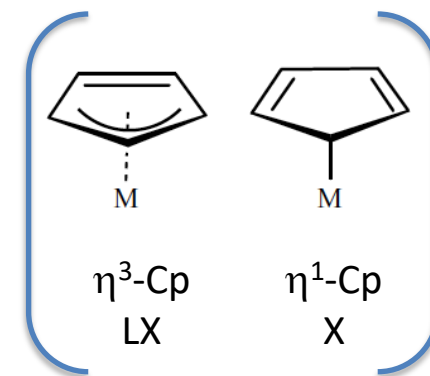
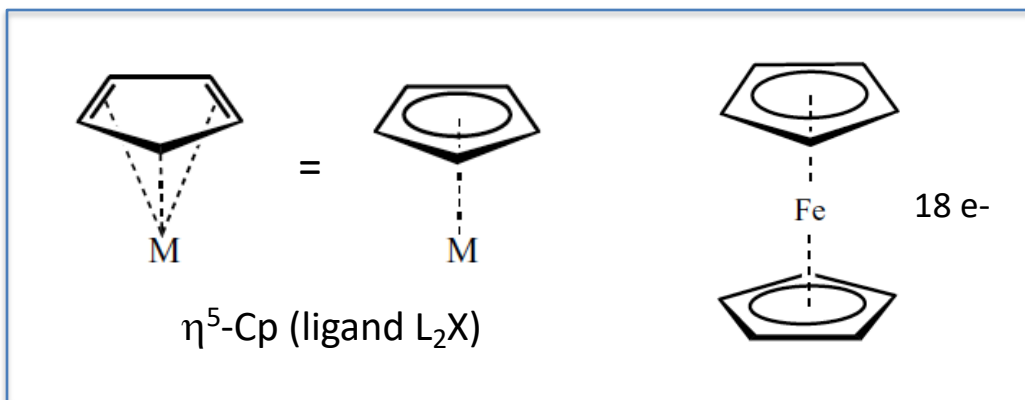


G. Wilkinson

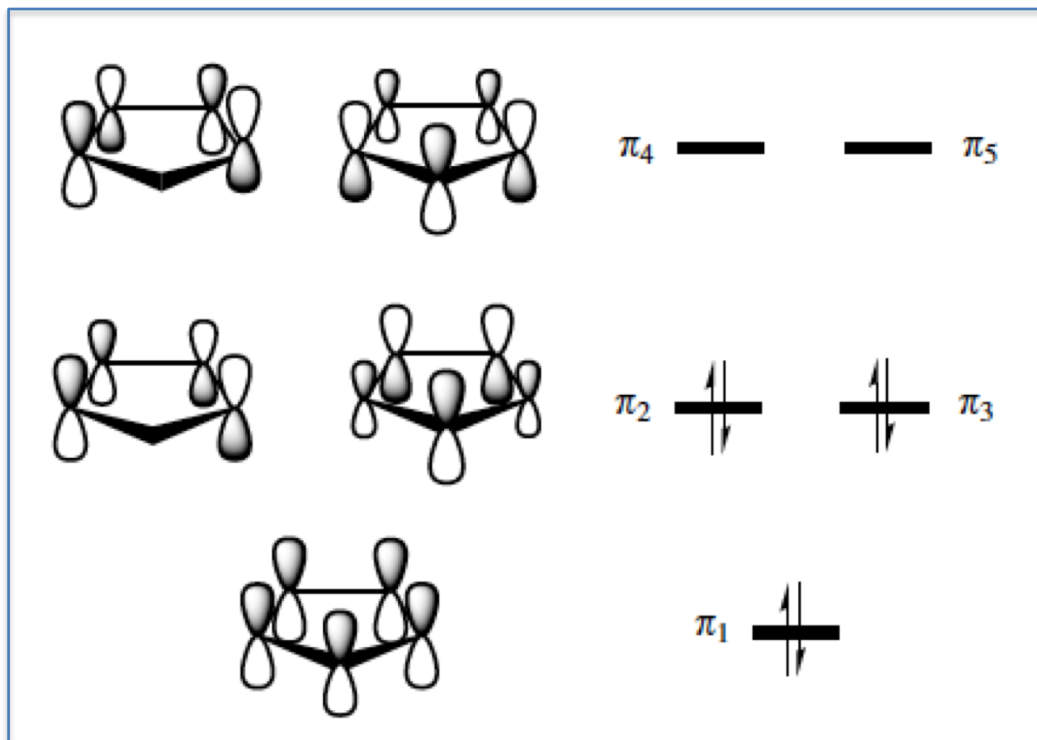
*"for their work on the chemistry of the organometallic,  
so-called sandwich compounds"*

# Le ligand cyclopentadiényle

mode de coordination courant



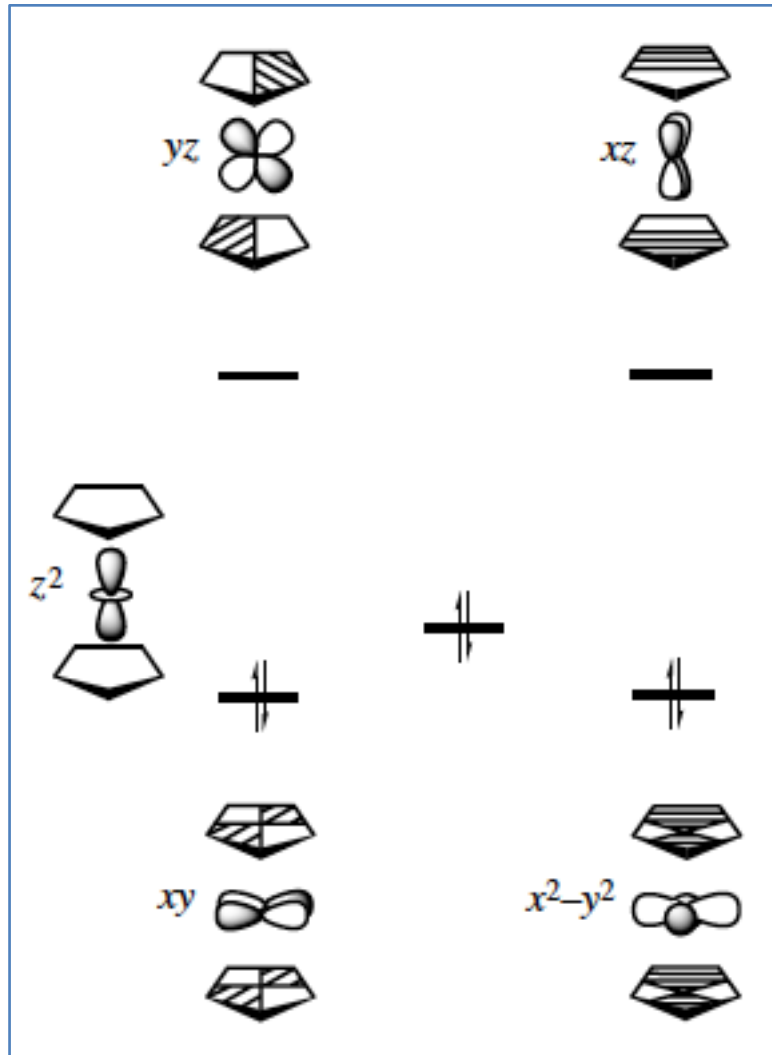
orbitales de symétrie adaptée des ligands



justifier le nombre d'orbitales de symétrie adaptée ?

justifier leur position en énergie les unes par rapport aux autres.

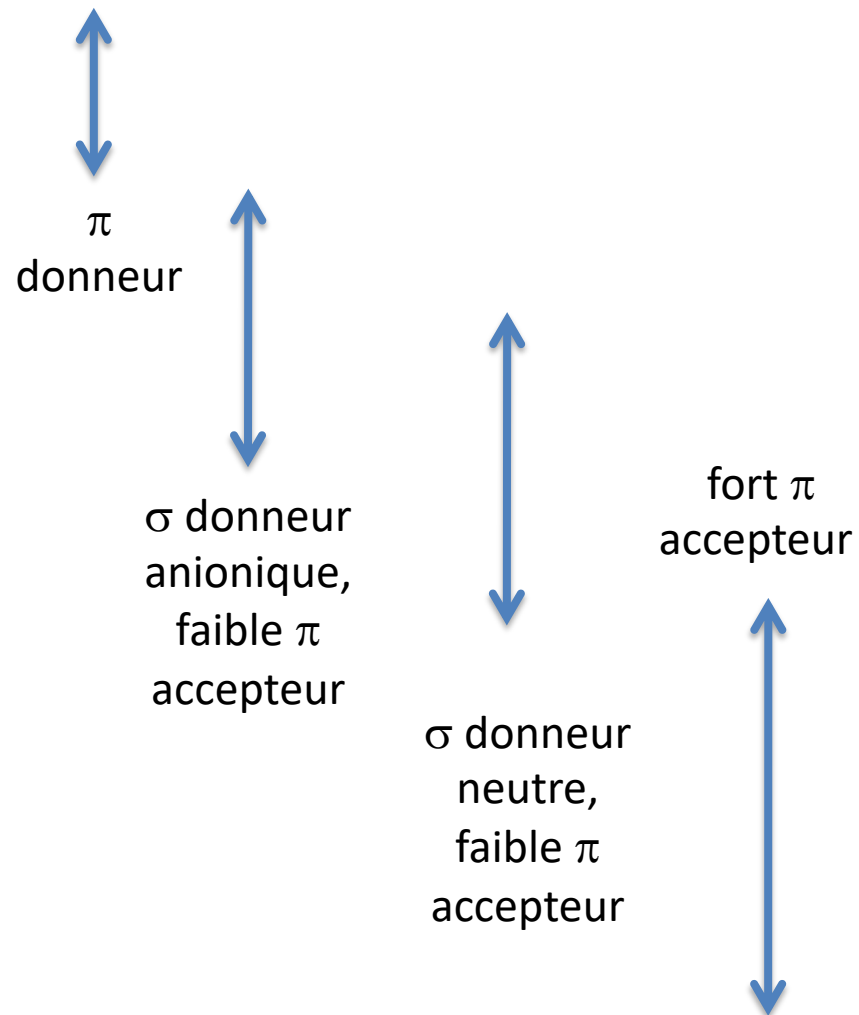
# Le ligand cyclopentadiényle



la théorie des OM conduit au bloc d ci-contre  
est ce en accord avec ce qu'on peut attendre  
par la théorie du champ cristallin ?

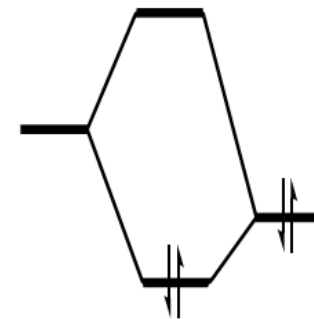
## Quel ligand pour quel métal ?

	D.O.	Complexe représentatif
d <sup>0</sup>	7	[ReO <sub>3</sub> (Cp*)]
d <sup>1</sup>	6	[ReOF <sub>4</sub> ]
d <sup>2</sup>	5	[Re(Cp*)(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]
d <sup>3</sup>	4	[ReCl <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
d <sup>4</sup>	3	[ReCp <sub>2</sub> H]
d <sup>5</sup>	2	[ReCl(CO)(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
d <sup>6</sup>	1	[ReCl(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
d <sup>7</sup>	0	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]
d <sup>8</sup>	-1	[Re(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
d <sup>9</sup>	-2	
d <sup>10</sup>	-3	[Re(CO) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>



# Cours 2. L'interaction métal-ligand

## Influence sur les propriétés



### A. L'interaction métal-ligand: description orbitalaire

#### 1.1. Théorie du champs de ligand

$\sigma$  donation

$\pi$  donation et  $\pi$  rétrodonation

Zoom sur quelques ligands (CO,  $\text{PR}_3$ , éthylène)

#### 1.2. Décompte électronique dans les complexes

règle des 18 électrons – limites

modèle ionique et modèle covalent (ligands L et X)

### B. Influence du lien M-L sur les propriétés

#### 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

attaques nucléophiles


exaltation de l'acidité

#### 1.2 Influence sur les propriétés électroniques du métal

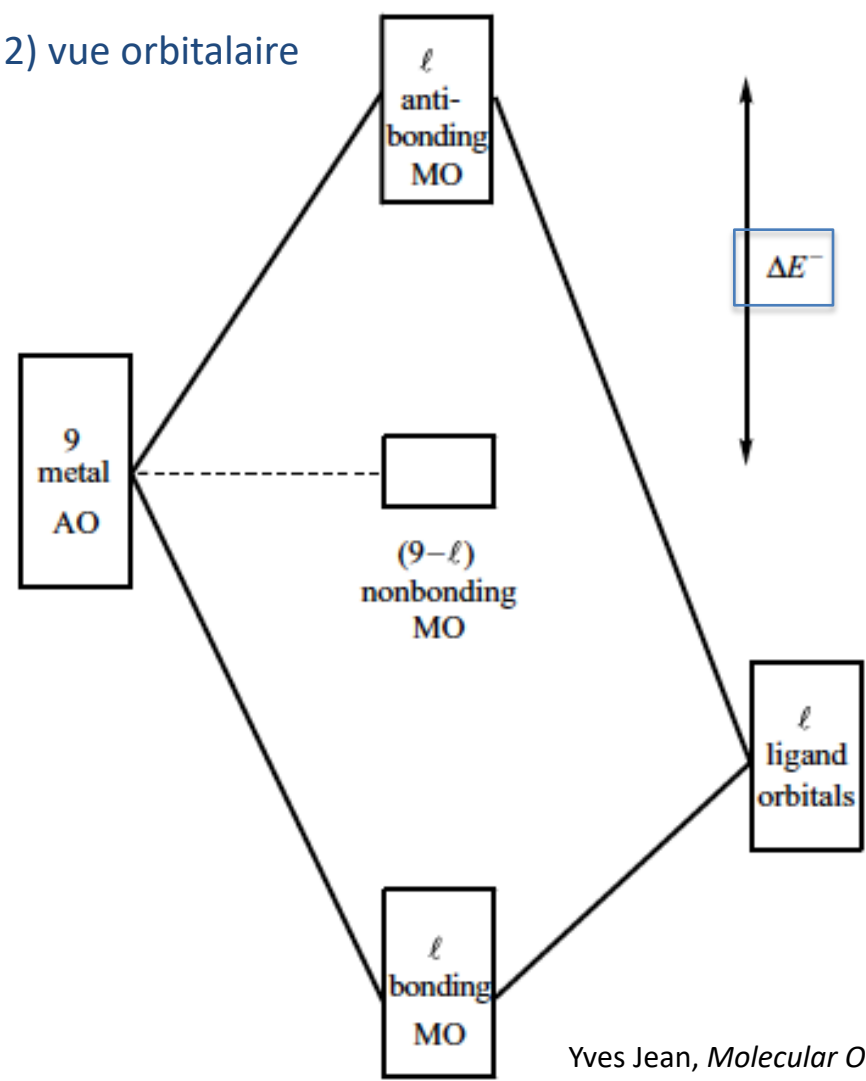
potentiel rédox



# la règle des 18 électrons

1) vue élémentaire      $[Pd^0(PR_3)_4] = 10 e^- (M) + 4 \text{ doublets}$      

2) vue orbitale



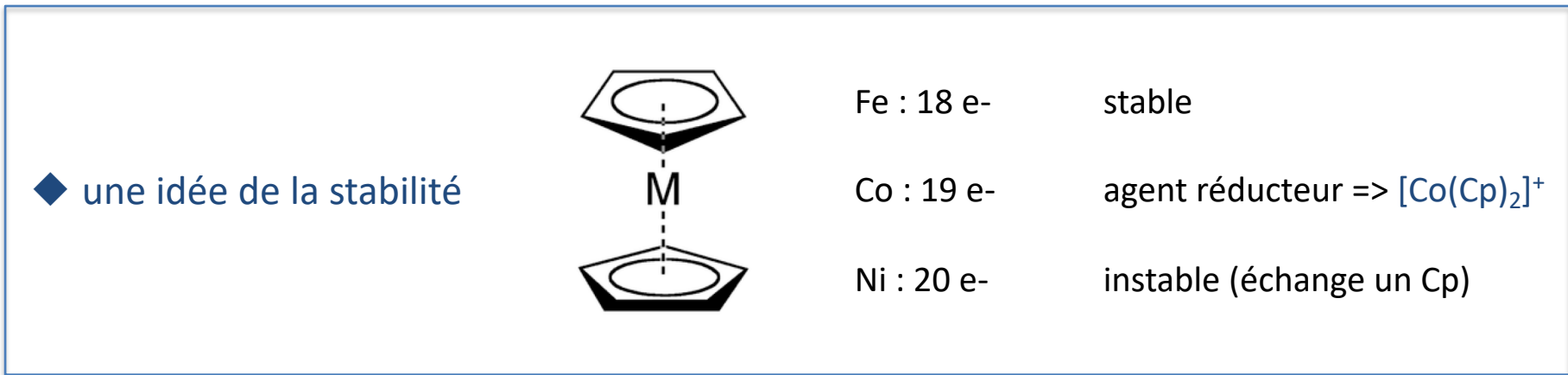
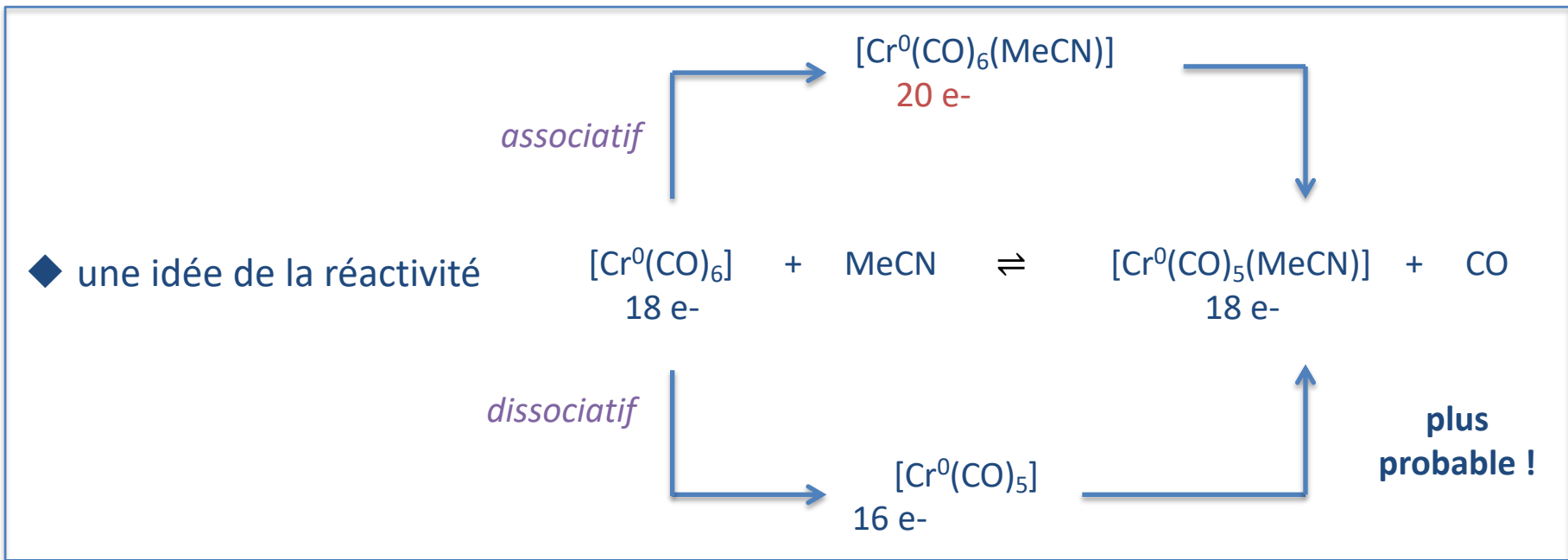
$N_t = (2 \times l) + 2 \times (9 - l) = 18$

nombreuses exceptions au modèle :

- complexe de coordination 3d à champ modéré
- métaux électropositifs de la gauche du bloc d
- complexes plan carré  $d^8$

Yves Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford Ed.

# la règle des 18 électrons: quel intérêt ?



# Décompte du nombre d'électrons de valence (NEV) dans les complexes

modèle covalent

$$NEV = N + 2 \times n(L) + n(X) - \text{charge}$$

nombre total d'électrons de valence du métal  
(ex. Fe => colonne 8)  
(on ne regarde pas le do !)

nombre de ligands de type L      nombre de ligands de type X

charge < 0  
=> ajouter des e-

attention à la nature des ligands

c #	4	5	6	7	8	9	10	11
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

L: ligand dont l'atome donneur est neutre

X: ligand dont l'atome donneur est négatif

} => schéma de Lewis des ligands

NB: on ne se pose pas de question pour le métal: tous les e- valence de l'élément M sont comptés

# Décompte des électrons de valence dans les complexes

modèle ionique

$$NEV = N + 2 \times n(\text{ligands})$$

nombre d'électrons de valence du métal

attention on doit déterminer le **do**  
(donc tenir compte des **charges**)

nombre de ligands

(chaque élément donneur apporte 2 e-)

*NB: on ne se pose pas de question pour les ligands !*

sais-je déterminer un degré d'oxydation ?




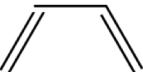

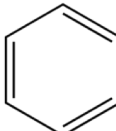
$$do = x + q$$

*x charge (-) des ligands*

*q charge du complexe*

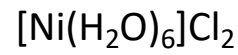
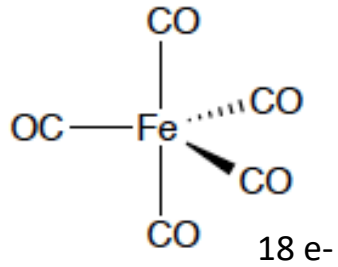
Complex	<i>x</i>	<i>q</i>	<i>no</i>	Oxidation state
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	0	0	0	Fe(0)
[Ir(CO)(Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	0	1	Ir(I)
[Cu(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(PMe <sub>3</sub> )]	1	0	1	Cu(I)
[Zr(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	3	+1	4	Zr(IV)
[Ti(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )]	4	0	4	Ti(IV)

# Classification des ligands courants

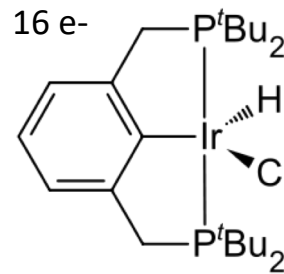
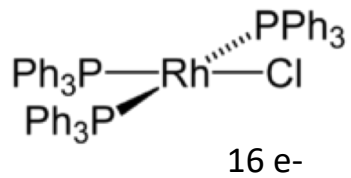
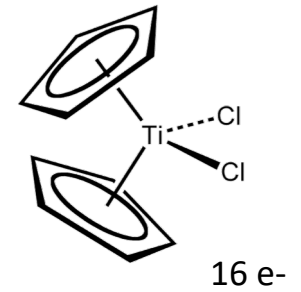
<i>Ligands</i>	<i>modèle covalent</i>	<i>modèle ionique</i>
H (hydrure), halogènes	X (1 e-)	(2 e-)
alkyles, aryles	X (1 e-)	2
CN <sup>-</sup> , OR, OAc	X (1 e-)	2
CO, PR <sub>3</sub> , NR <sub>3</sub> , éther, H <sub>2</sub>	L (2 e-)	2
carbène	X <sub>2</sub> ou L (2 e-)	2
 η <sup>2</sup> -alcène	L (2 e-)	2
 η <sup>2</sup> -alcyne	L ou L <sub>2</sub>	
 η <sup>3</sup> -allyle	LX (3 e <sup>-</sup> ) <sup>2</sup> ou 4	4
 η <sup>4</sup> -butadiène	L <sub>2</sub> (4 e-)	
 η <sup>5</sup> -cyclopentadiényle	L <sub>2</sub> X (5 e-) <sup>4</sup>	6
 η <sup>6</sup> -benzène	L <sub>3</sub> (6 e-)	



vérifier que les deux modèles donne le même décompte



$20 e^-$



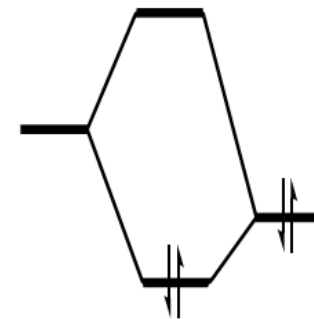


## *Est ce que je sais ... ?*

- reconnaître les ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs
- décrire l'interaction M—L de certains ligands (ex. CO) en terme orbitalaire
- interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires de complexe
- décrire l'influence de la nature des ligands sur le champ de ligand
- expliquer la position relative de deux ligands dans la série spectrochimique
- faire un décompte d'électrons de valence en modèle covalent ou ionique

# Cours 2. L'interaction métal-ligand

## Influence sur les propriétés



### A. L'interaction métal-ligand: description orbitalaire

#### 1.1. Théorie du champs de ligand

$\sigma$  donation

$\pi$  donation et  $\pi$  rétrodonation

Zoom sur quelques ligands (CO,  $\text{PR}_3$ , éthylène)

#### 1.2. Décompte électronique dans les complexes

règle des 18 électrons – limites

modèle ionique et modèle covalent (ligands L et X)

### B. Influence du lien M-L sur les propriétés

#### 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

attaques nucléophiles

exaltation de l'acidité

#### 1.2 Influence sur les propriétés électroniques du métal

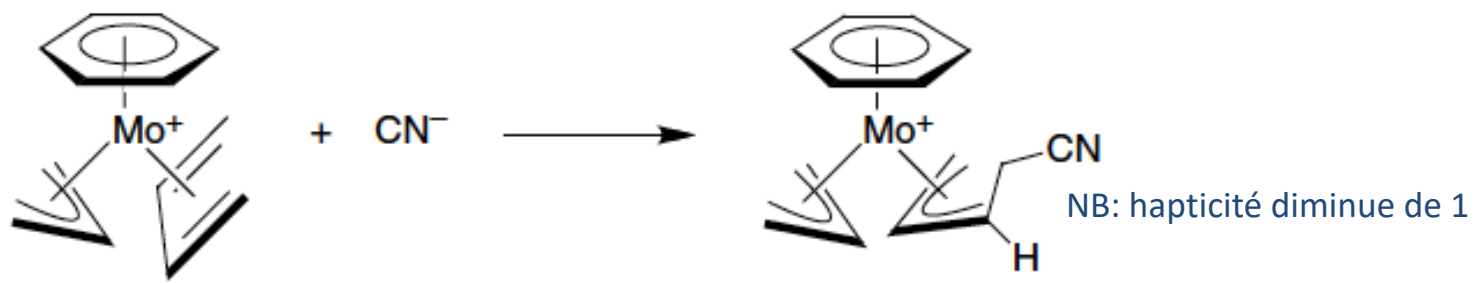
potentiel rédox



# 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

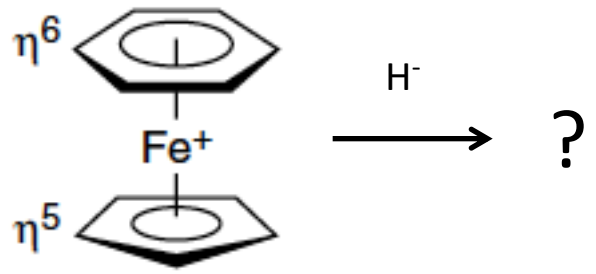
## A. attaque nucléophile sur le ligand

exemple : addition nucléophile sur ligands insaturés



attaque de préférence sur

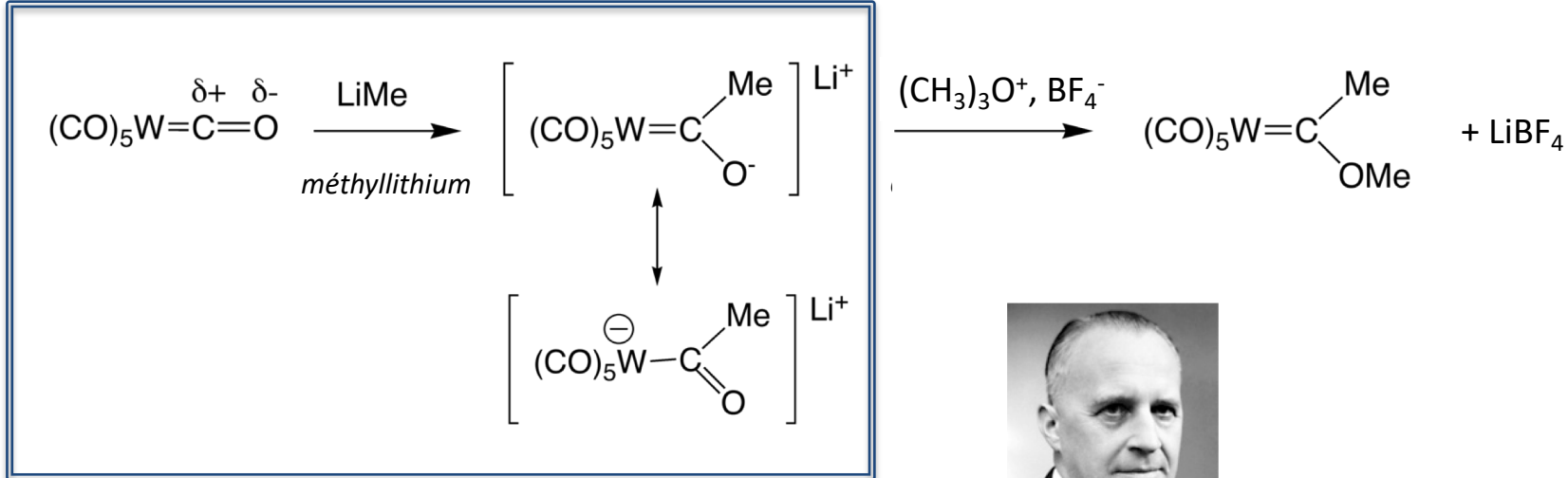
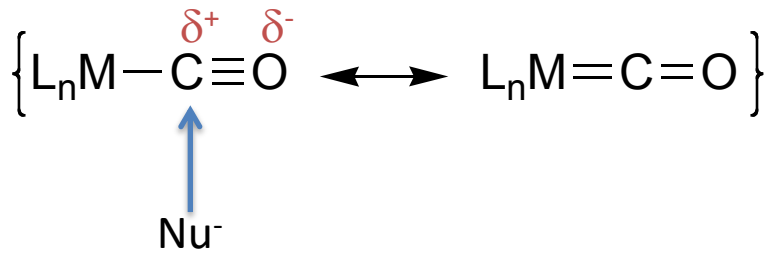
- les ligands pairs plutôt que les impairs,
- les ligands non cycliques plutôt que les cycliques
- en position terminale



# 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

## A. attaque nucléophile sur le ligand

exemple 1: addition nucléophile sur CO coordonné



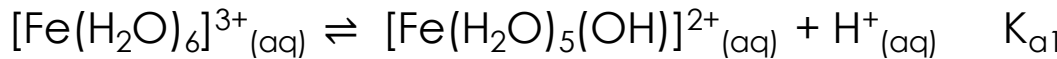
E.O. Fischer, TUM  
Angew. Chem.  
1964, 3, 580

cf: parallèle avec l'orga !

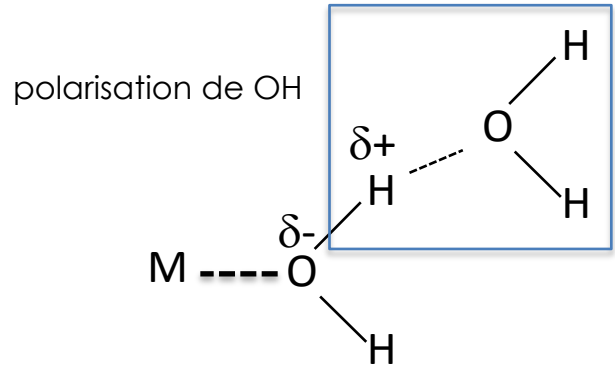
# 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

## B. exaltation de l'acidité

exemple 1: acidité des sels métalliques



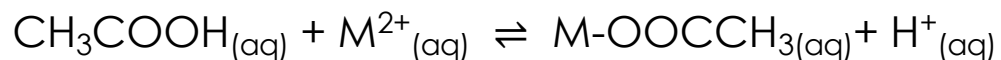
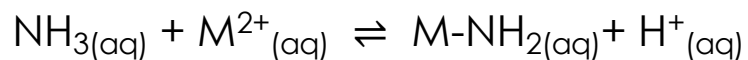
M <sup>n+</sup>	pK <sub>a</sub>	caractère
Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	13,6 13,9 14	non acide
Ca <sup>2+</sup> Sr <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup>	12,7 13,2 13,4	très faiblement acide
Fe <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup>	9,5 9,7	faiblement acide
V <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup>	2,3 2,2 4,0	acide
Ti <sup>4+</sup>	2,2	très acide (TiO <sub>2</sub> )



# 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

## B. exaltation de l'acidité

exemple 2: extension aux autres ligands protiques



$\text{M}^{n+}$	$\text{pK}_a$
sans ion	35,0
$\text{Co}^{2+}$	32,9
$\text{Ni}^{2+}$	30,7
$\text{Cu}^{2+}$	32,2
sans ion	4,7
$\text{Ca}^{2+}$	4,2
$\text{Ni}^{2+}$	4,0
$\text{Cu}^{2+}$	3,0

NB: influence du degré d'oxydation



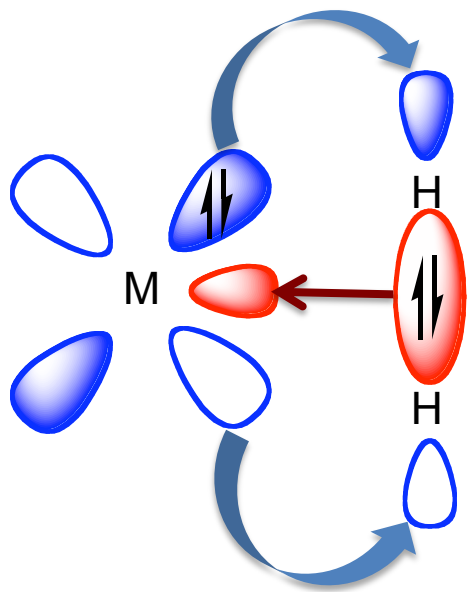
ligand nitruro  $\text{N}^{3-}$

# 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

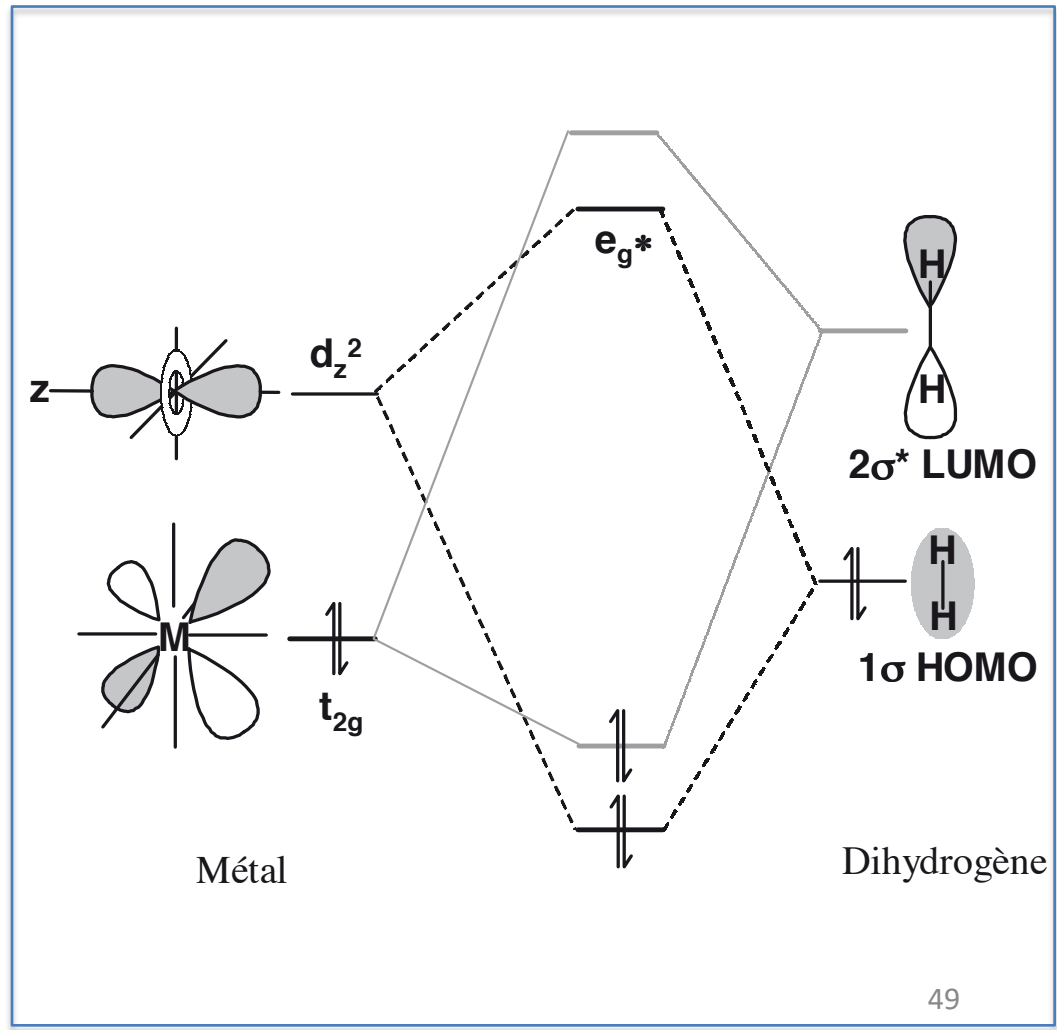
## B. exaltation de l'acidité

exemple 3: cas particulier du ligand  $\eta^2\text{-H}_2$

$\eta^2\text{-H}_2$  : Ligand  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur



$d_\pi \rightarrow \pi^*$   
 $d_\sigma \leftarrow \pi$



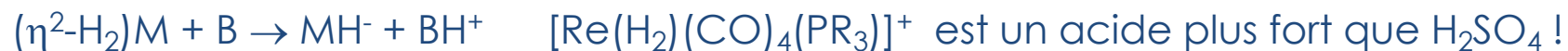
# 1.1. Influence sur la réactivité du ligand

## B. exaltation de l'acidité

exemple 3: cas particulier du ligand  $\eta^2\text{-H}_2$



clivage hétérolytique difficile;  $\text{pK}_a = 49$  dans THF !!



Aspects thermo. ( $\text{pK}_a$  !)

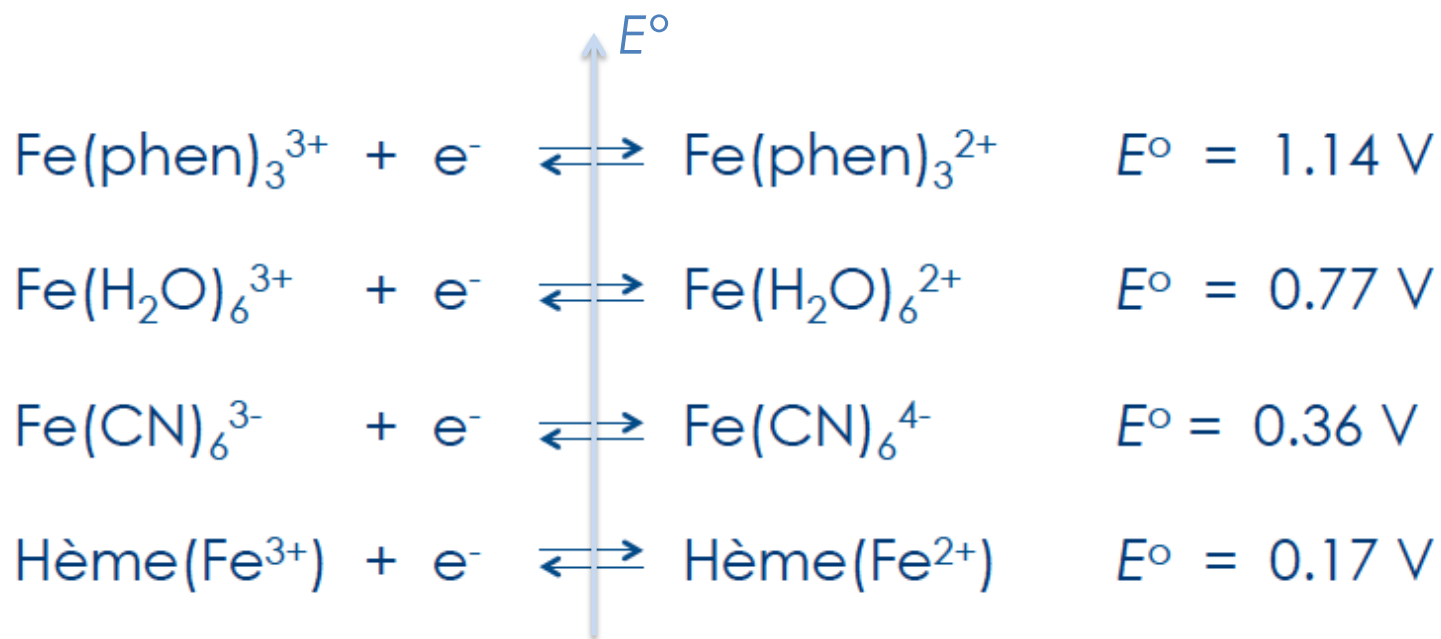
- rétrodonation => Le lien H-H est plus faible et plus facile à rompre.
- Le cation métallique qui agit comme un accepteur d'hydrure stabilise l'hydrure formé lors de la réaction avec une base :



*interaction directe entre M et H  
(contrairement aux autres ligands M-X-H)*

## 1.2. Influence sur les propriétés électroniques du métal

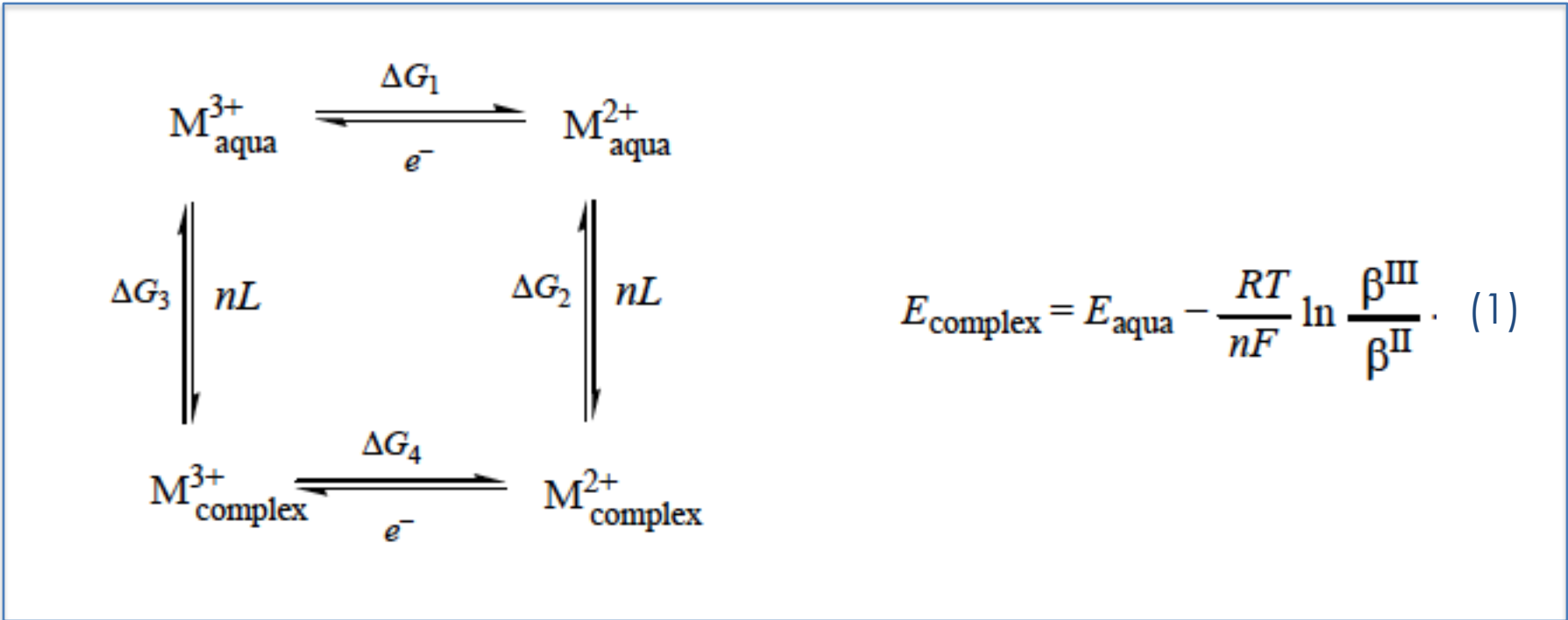
modification des potentiels rédox



- effets de charge
- nature des ligands (HSAB, etc.)

# 1.2. Influence sur les propriétés électroniques du métal

modification des potentiels rédox



savoir redémontrer l'équation (1)  
cf atelier exo.



## 1.2. Influence sur les propriétés électroniques du métal

modification des potentiels rédox

*à vous*

calculer le potentiel du fer complexé au sulfate



$$\Delta_r G = \dots$$

on doit trouver :  $E_{\text{app}} = 0,556 \text{ V}$

Paramagnétisme = électrons célibataires

$$\mu_{spin.seul} = 2\sqrt{S(S+1)}$$

$\mu$  = moment magnétique

$S$  = spin total

$$\mu_{spin.seul} = \sqrt{n(n+2)}$$

$n$  = nombre d'électrons célibataires

**Table 20.3** Calculated spin-only magnetic moments

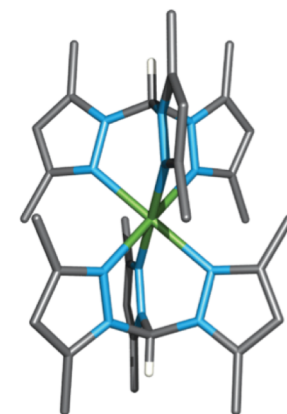
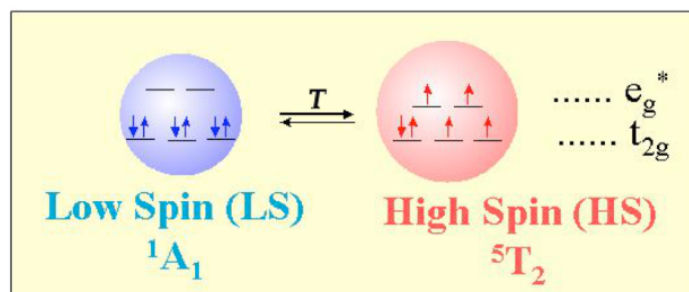
Ion	Electron configuration	$S$	$\mu/\mu_B$ Calculated	Experimental
Ti <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7–1.8
V <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	1	2.83	2.7–2.9
Cr <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	$\frac{3}{2}$	3.87	3.8
Mn <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	2	4.90	4.8–4.9
Fe <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	$\frac{5}{2}$	5.92	5.9

# complexe à transition de spin

en symétrie octaédrique, de  $d^4$  à  $d^7$  : deux configurations possibles

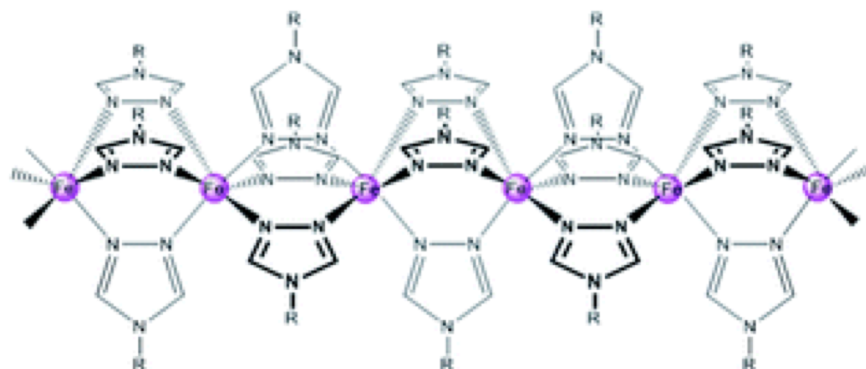
## bas spin versus haut spin

si  $P \approx \Delta$



· P. Gülich et al. *Beilstein journal*, 2013, 9 342

$[Fe^{II}(Rtz)_3]_n X_n$



recherches actuelles: peintures thermochromes, stockage de l'information, etc.