

# Introduction à la chimie inorganique

## Théorie du champ cristallin ou théorie des orbitales moléculaires ?

François Volatron et Patrick Chaquin

**Résumé** La levée de dégénérescence du bloc d d'un complexe octaédrique d'un métal de transition est généralement présentée à l'aide de la théorie du champ cristallin. Il est également possible d'établir ce résultat à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires. La différence essentielle entre ces deux approches concerne la nature des orbitales les plus hautes du bloc d : elles sont simplement déstabilisées dans le cadre de la théorie du champ cristallin alors qu'en théorie des orbitales moléculaires, elles se trouvent, en plus, être antiliantes entre le métal et les ligands. Ce sont les conséquences de cette propriété, notamment sur les distances de liaison entre le métal et les ligands, qui sont discutées dans cet article.

**Mots-clés** Orbitales moléculaires, complexe de métal de transition, théorie du champ cristallin, orbitale antiliante, distance de liaison, JIREC 2014.

**Abstract** **Introducing inorganic chemistry : crystal-field formalism or molecular orbital theory ?** d-orbital splitting in a transition metal octahedral complex is generally taught within the crystal-field formalism. Molecular orbital theory also allows to find such orbital splitting. The major difference between these two approaches lies in the nature of the highest-energy orbitals in the d-block: in crystal field theory they are only destabilized whereas within molecular orbital theory they are found to be destabilized and metal-ligand antibonding. In this paper, we discuss the consequences of this antibonding nature, essentially on the metal-ligand bond distances.

**Keywords** **Molecular orbitals, transition metal complex, crystal field theory, antibonding orbital, bond distance, JIREC 2014.**

La caractéristique principale d'un complexe de métal de transition est ce qu'on appelle son « bloc d » constitué de ses cinq orbitales d perturbées en forme et en énergie par la présence des ligands. C'est du bloc d que provient l'essentiel des propriétés chimiques et physico-chimiques de ces complexes. Dans un champ octaédrique parfait (où tous les ligands sont identiques), le bloc d se présente sous la forme de trois orbitales d relativement basses et de deux orbitales situées plus haut en énergie.

Lorsque le bloc d contient de quatre ( $d^4$ ) à sept ( $d^7$ ) électrons, deux remplissages sont possibles selon la valeur du terme  $\Delta_O$ , écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Si  $\Delta_O$  est grand (situation dite à champ fort), les électrons viennent occuper les orbitales de plus basse énergie, comme c'est pratiquement toujours le cas en chimie organique. En revanche, si  $\Delta_O$  est relativement petit (champ faible), les électrons viennent occuper aussi les orbitales de plus haute énergie de façon à maximiser la stabilisation due au terme d'échange qui, rappelons-le, n'existe qu'entre électrons de même spin<sup>(1)</sup>. On parlera alors de configuration « à haut spin », la situation à champ fort étant appelée « à bas spin ». À partir du remplissage  $d^6$ , les deux situations conduisent au même remplissage ; évidemment, la force du champ ne joue pas de rôle pour les configurations de  $d^1$  à  $d^3$  où les électrons viennent occuper chacun une orbitale basse.

Les propriétés magnétiques (induites par le nombre d'électrons à spin parallèles) et optiques (transition d'un

électron entre les deux groupes d'orbitales) dépendent de la répartition des électrons dans le bloc d, c'est-à-dire de leur nombre et du mode de remplissage, donc de la valeur de  $\Delta_O$ . De nombreux facteurs influent sur la valeur de  $\Delta_O$ , tels que la nature du métal, son degré d'oxydation et, bien sûr, la nature des ligands. Ce dernier point a été particulièrement étudié et une « série spectrochimique » où les ligands sont classés selon la force du champ qu'ils créent a été établie sur des bases expérimentales [1] :

$CO > CN^- > NO_2^- > phen > bipy > en > NH_3 > py > CH_3CN > ONO^- > NCS^- > OH_2 > C_2O_4^{2-} > ONO^{2-} > OCHO^- > OH^- > OCO_2^{2-} > OCOR^- > F^- > Cl^- > SCN^- > Br^- > I^-$

D'un point de vue pédagogique, établir la levée de dégénérescence des orbitales du bloc d peut être effectué à l'aide de deux méthodes : la théorie du champ cristallin et celle des orbitales moléculaires (généralement présentée à l'aide de la théorie des groupes<sup>(2)</sup>).

### La théorie des orbitales moléculaires

Pour le complexe modèle  $MH_6$ , les orbitales atomiques (OA) d'un métal de transition de la première série sont les orbitales 4p, 4s et 3d ; leurs interactions avec les orbitales du fragment  $H_6$  sont décrites dans la *figure 1* (partie gauche).

Dans ce diagramme, les six orbitales moléculaires (OM) les plus basses sont liantes entre le métal et le fragment  $H_6$

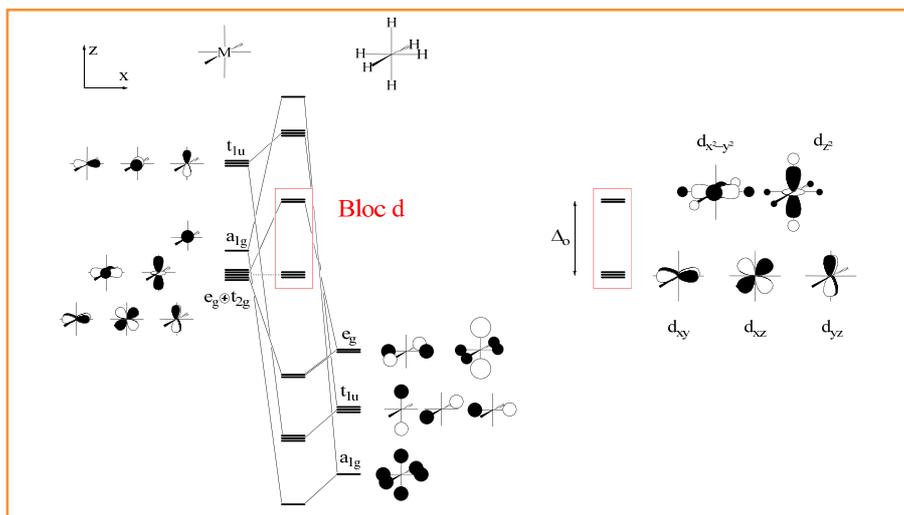


Figure 1 - Diagramme des orbitales moléculaires de  $MH_6$  et représentation du bloc d.

## La théorie du champ cristallin

Dans ce cadre, on s'intéresse à la seule interaction entre les OA d du métal avec les ligands qui sont modélisés par des charges ponctuelles  $\delta^-$ . Cette interaction est déstabilisante car les OA d décrivent des électrons (réels ou virtuels) qui sont repoussés par les charges négatives. La déstabilisation n'est cependant pas la même pour les cinq OA d puisque certaines pointent vers les ligands alors que d'autres ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ ) se développent entre les ligands et donc les « évitent ». La déstabilisation dans le premier cas sera ainsi plus importante que dans le second ; cette différence de comportement est illustrée dans la *figure 2a* pour les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ . Généralement, on présente les résultats en tenant compte du fait qu'il existe une déstabilisation globale et identique des cinq OA d dans une situation hypothétique où le métal serait entouré d'une sphère chargée en surface de  $6 \delta^-$  (*figure 2b*).

Dans les deux approches (OM et champ cristallin), on trouve la même levée de dégénérescence des OA d dans un champ octaédrique, les orbitales du groupe  $t_{2g}$  étant plus basses que celles du groupe  $e_g$ . Quelques différences apparaissent cependant entre ces deux approches ; la théorie des OM s'avère être plus fructueuse que celle du champ cristallin, ce que nous illustrerons par la suite sur quelques exemples.

## Quelle liaison entre le métal et les ligands ?

Dans le cadre de la théorie des OM, la cohésion de l'édifice est assurée par l'occupation par douze électrons des six OM liantes entre le métal et les ligands. On retrouve la même description de la liaison que celle couramment rencontrée en chimie générale ou organique.

Dans la théorie du champ cristallin, la stabilité du complexe est assurée par l'interaction électrostatique entre le métal (supposé cationique) et les ligands modélisés par les charges ponctuelles. Cela paraît très raisonnable dans le cas de complexes tels que  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  où le dication  $Mn^{2+}$  est entouré des paires libres de l'eau ; cette

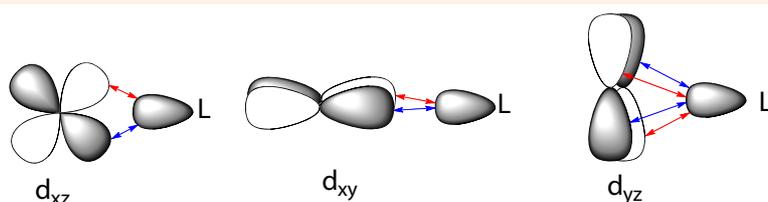
vision est cependant nettement plus discutable dans le cas de  $Cr(CO)_6$  où l'atome central est neutre.

## Comment rationaliser la série spectrochimique ?

Dans la théorie du champ cristallin, on peut (naïvement) penser que plus la charge d'un ligand est importante, plus la répulsion qu'il exercera sur les électrons sera forte et donc plus le ligand sera à champ fort. Dans la série spectroscopique, on trouve cependant des ligands anioniques à champ

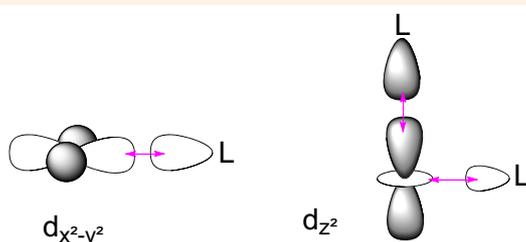
## Une interprétation élémentaire de la levée de dégénérescence des orbitales d dans un complexe octaédrique modèle $ML_6$

Chaque ligand L interagit avec le métal M par une orbitale de type non liant (de symétrie  $\sigma$ ). Le recouvrement de l'orbitale de chaque ligand avec les orbitales atomiques  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  est nul. On voit en effet, dans chaque cas, qu'une partie positive de ce recouvrement (fonctions de même signe, flèches bleues) est exactement compensée par une partie négative (fonctions de signe contraire, flèches rouges). Ces trois orbitales d ne sont pas perturbées par les ligands et forment le bloc  $t_{2g}$ .



Les quatre orbitales des ligands du plan xy ont le même recouvrement, non nul (flèche mauve), avec  $d_{x^2-y^2}$  : elles interagissent avec celle-ci, avec des poids égaux, pour donner une combinaison liante en phase et une combinaison antiliante en opposition de phase qui fait passer  $d_{x^2-y^2}$  au-dessus des  $t_{2g}$ .

Les six orbitales des ligands se recouvrent avec  $d_{z^2}$ , fortement selon l'axe z, plus faiblement selon x et y. Elles participent toutes aux orbitales du complexe, mais avec des poids différents selon l'importance du recouvrement, et donnent comme la précédente une combinaison liante et une combinaison antiliante. Il faut admettre ici que la déstabilisation de  $d_{z^2}$  est égale à celle de  $d_{x^2-y^2}$ , donnant avec elle le bloc  $e_g$ .



et, du fait de la différence d'énergie entre les deux partenaires, principalement localisées sur  $H_6$ . À l'inverse, les OM antiliantes se développent principalement sur le métal ; les deux OM antiliantes  $e_g$  sont donc essentiellement les OA  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Le bloc d est ainsi constitué de ces deux OM antiliantes et des trois OM non liantes du groupe  $t_{2g}$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ ) (*figure 1*, partie droite, et *encadré*).

Ce diagramme d'OM de  $MH_6$  rend très raisonnablement compte de la structure électronique des complexes  $ML_6$  où chaque ligand L interagit avec le métal par l'intermédiaire d'une seule orbitale.

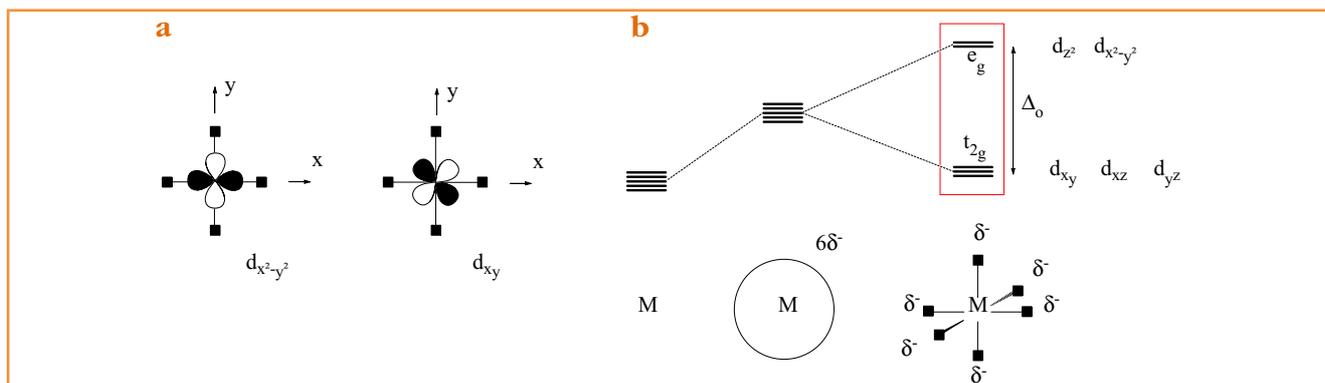
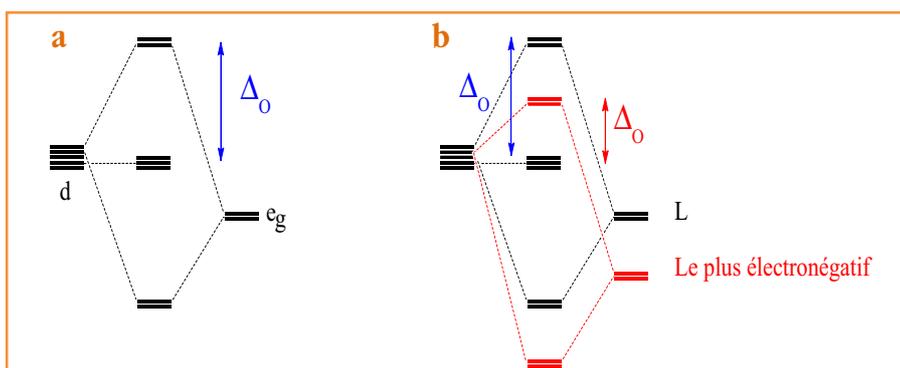


Figure 2 - Origine de l'éclatement du bloc d dans la théorie du champ cristallin.

Figure 3 - Origine de  $\Delta_0$  et évolution avec l'électronégativité du ligand.

fort ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) ou à champ faible ( $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). On ne peut donc pas relier simplement la charge d'un ligand à la force du champ qu'il crée.

La théorie des orbitales moléculaires permet une première rationalisation de la série spectrochimique. Si l'on se limite à l'origine de l'éclatement du bloc d, il apparaît que le terme  $\Delta_0$  dépend directement de l'interaction entre les OA d de symétrie  $e_g$  et des OM de  $H_6$  de même symétrie (figure 3a). Rappelons ici que la déstabilisation (donc  $\Delta_0$ ) des orbitales antiliantes formées est proportionnelle à  $S^2/\Delta\epsilon$ , où S est le recouvrement des orbitales qui interagissent et  $\Delta\epsilon$  leur écart d'énergie. Pour des ligands présentant des recouvrements voisins avec les orbitales  $d^{(3)}$ , l'interaction dépendra principalement de  $\Delta\epsilon$ . Or plus un ligand est électronégatif, plus ses orbitales sont basses en énergie, ce qui accroît l'écart  $\Delta\epsilon$  et donc diminue  $\Delta_0$  (figure 3b). En conséquence, un ligand très électronégatif créera un champ faible alors qu'un ligand peu électronégatif créera un champ fort. On trouve effectivement que les ligands carbonés ( $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ) sont plus forts que les ligands azotés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), eux-mêmes plus forts, à de rares exceptions près, que les ligands oxygénés ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), l'ion fluorure étant le ligand le plus faible dans cette série des

atomes de la deuxième période. On remarquera ici que cette première rationalisation doit être affinée dans le cas de ligands interagissant avec le métal par l'intermédiaire de plusieurs orbitales, ce qui permettra par exemple de distinguer  $\text{CH}_3$  de  $\text{CO}$  ou  $\text{NH}_3$  de  $\text{NO}_2^-$ .

### L'évolution des distances métal-ligand

Un apport important de la théorie des OM est d'établir que les orbitales  $e_g$  du bloc d sont antiliantes entre le métal et les ligands. Peupler ces orbitales affaiblit donc

la liaison, ce qui se traduit par une augmentation de la distance entre le métal et les ligands. Un premier exemple est le complexe  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  qui est un complexe  $d^6$  de  $\text{Fe}(\text{II})$ . Il est dit à « transition de spin » car les deux remplissages du bloc sont observés [2] : à basse température, le remplissage est à bas spin et le complexe est diamagnétique, alors qu'à température plus élevée, le remplissage est à haut spin et le complexe est paramagnétique (figure 4).

À haute température, les deux OM antiliantes sont occupées, ce qui se traduit par une nette augmentation des différentes distances Fe-N par rapport à la situation à bas spin où ces OM sont vacantes : approximativement de 200 à 220 pm pour les ligands phénantroline et de 196 à 206 pm pour les thiocyanates. Cet exemple confirme la nature antiliante des orbitales  $e_g$ .

Un autre exemple est celui de la série des complexes trans  $\text{MCl}_2(\text{dmpe})_2$  (le ligand dmpe est le bis(diméthyle phosphino)éthane qui établit deux liaisons métal-phosphore) avec  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  et  $\text{Fe}$  [3]. Dans cette série, les distances M-Cl et M-P diminuent régulièrement comme le laisse prévoir l'évolution des rayons atomiques des atomes de métal : ceux-ci décroissent lorsqu'on se déplace de la gauche vers

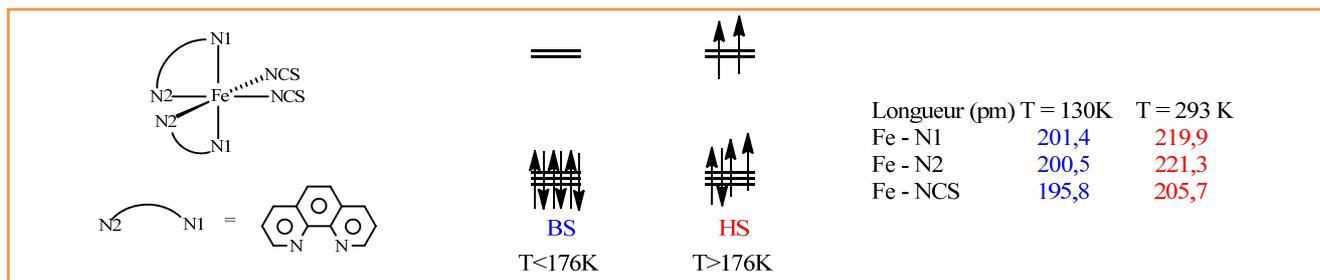


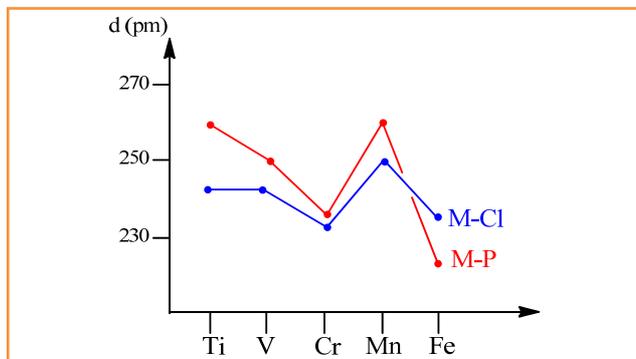
Figure 4 - Principales caractéristiques du complexe à transition de spin.

Tableau I - Évolution des rayons (pm) des dications des métaux de la première série de transition (CF : champ fort, Cf : champ faible).

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$d^n$	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$r(M^{2+})$ (pm)	CF	/	100	93	87	81	75	79	83	87	88
	Cf	/	100	93	94	97	92	89	83	87	88

Augmentation de  $Z_{eff}$ 

Peuplement des OM antiliantes

Figure 5 - Évolution des distances métal-ligand dans la série  $MCl_2(dmpe)_2$ .

la droite dans la classification périodique. Une brusque discontinuité apparaît cependant dans le cas du manganèse pour les distances M-Cl et M-P (figure 5).

L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes permet de comprendre cette évolution : le paramagnétisme des complexes diminue régulièrement de V à Fe, ce qui indique un remplissage à bas spin, à l'exception du manganèse où le magnétisme s'accroît brutalement, caractéristique d'un remplissage à haut spin. Dans le seul cas du manganèse, on a donc peuplement des OM antiliantes du bloc d, ce qui se traduit à nouveau par l'accroissement net des distances de liaisons constaté expérimentalement. Cette évolution des distances ne peut évidemment pas être rationalisée dans le cadre de la théorie du champ cristallin où le caractère antiliant des orbitales n'apparaît pas.

Le dernier exemple est l'évolution du rayon ionique des dications des métaux de transition de la première série dont les valeurs sont données dans le tableau I [4] ; la première série correspond aux complexes à champ fort (CF) et la seconde à ceux à champ faible (Cf). Dans les deux cas, le rayon ionique est déduit de la distance M-O dans les oxydes des métaux, le rayon de l'ion  $O^{2-}$  étant pris égal à 126 pm. Dans le cas du champ fort, le rayon décroît du titane jusqu'au fer, en accord avec l'évolution des rayons atomiques dans la classification périodique. Pour tous ces métaux, le remplissage à champ fort impose l'occupation des orbitales d non liantes du groupe  $t_{2g}$ . À partir du cobalt, les orbitales  $t_{2g}$  étant pleines, les électrons viennent occuper les orbitales  $e_g$  antiliantes ; la distance entre le métal et le ligand augmente donc. Cependant, le rayon du ligand étant le même dans toute la série, cette augmentation de la distance de liaison apparaît comme une augmentation du rayon ionique et annihile ainsi l'augmentation de la charge effective. Cette tendance se poursuit pour les remplissages à deux, trois ou quatre électrons des orbitales antiliantes.

Les valeurs obtenues pour les complexes à champ faible se rationalisent exactement de la même façon : le rayon diminue lorsque les électrons viennent peupler les orbitales non liantes (configurations  $d^2$ ,  $d^3$  puis  $d^6$ ,  $d^7$  et  $d^8$ ) et augmente lorsqu'ils viennent occuper les orbitales antiliantes ( $d^4$ ,  $d^5$  puis  $d^9$ ,  $d^{10}$ ).

## Conclusion

Établir la structure électronique des complexes des métaux de transition à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires semble plus approprié qu'avec celle du champ cristallin pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les raisonnements sont les mêmes que ceux qui ont été acquis par les étudiants dans l'étude de la structure électronique des petites molécules et il n'est pas nécessaire d'introduire de nouvelles notions pour décrire ces complexes. Ensuite, comme cela a été montré dans cet article, la théorie des OM permet de comprendre des résultats expérimentaux qui seraient nettement plus difficiles voire impossibles à rationaliser dans le cadre de la théorie du champ cristallin. Enfin, il est possible d'étendre les raisonnements présentés aux cas des ligands interagissant avec le métal par l'intermédiaire de plusieurs orbitales ; il est assez simple de comprendre ainsi les phénomènes de donation  $\pi$  ou de rétrodonation dans le même cadre formel.

## Notes et références

- (1) Dans le cas d'orbitales atomiques (OA) dégénérées partiellement peuplées, c'est le terme d'échange qui justifie la règle de Hund selon laquelle, dans l'état fondamental, les électrons viennent occuper chacun une OA avec des spins parallèles.
- (2) L'utilisation de la théorie des groupes, si elle en permet un traitement particulièrement élégant, n'est cependant pas indispensable à l'établissement des orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique.
- (3) Cela est généralement vérifié lorsque les atomes liés au métal appartiennent à la même ligne de la classification périodique.
- [1] Ishii T., Tsuboli T., Yukinari S., Sakane G., Yamashita M., Breedlove B.K., 2D spectrochemical series of  $ML_6$  metal complexes for controlling the ligand field splitting, *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, 109, p. 2734. La série spectrochimique peut être retrouvée dans des livres plus classiques pour l'enseignement tels que : Huheey J.E., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2<sup>nd</sup> ed., Harper International Edition, **1978**, p. 361.
- [2] Granier T., Gallois B., Gaultier J., Real J.-A., Zarembovitch J., High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of two spin-crossover iron(II) complexes:  $Fe(Phen)_2(NCS)_2$  and  $Fe(Btz)_2(NCS)_2$ , *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, p. 5305.
- [3] Girolami G.S., Wilkinson G., Galas A.M.R., Thornton-Pett M., Husthouse M.B., Synthesis and properties of the divalent 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane (dmpe) complexes  $MCl_2(dmpe)_2$  (M = Ti, V, or Cr),  $MnBr_2(dmpe)_2$ ,  $TiMe_{1.3}Cl_{0.7}(dmpe)_2$  and  $CrMe_2(dmpe)_2$ , *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, p. 1339.
- [4] Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Act. Cryst.*, **1976**, A32, p. 751 ; Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., John Wiley, **1999**, p. 1301.



F. Volatron

François Volatron est directeur de recherche au CNRS et Patrick Chaquin, professeur émérite, au Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, Paris\*.



P. Chaquin

\* Laboratoire de Chimie Théorique, UMR CNRS 7616, UPMC, LabEx MiChem, Sorbonne Universités, 4 place Jussieu, CC 137, F-75005 Paris.  
Courriels : francois.volatron@lct.jussieu.fr ; patrick.chaquin@lct.jussieu.fr