3. Théorie des orbitales moléculaires : cas d'un complexe octaédrique

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) est construit par recouvrement des orbitales atomiques (**O.A.**) des ligands et du métal de transition. Dans le cas d'un complexe octaédrique des métaux de la 1ère série de transition, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique : les orbitales (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d).

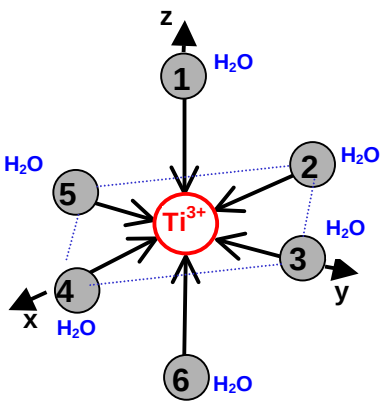
- 6 de ces O.A. : $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$ ont leur lobes orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz c'est à dire dans les directions des liaisons Métal — Ligand et par suite conduiront à des liaisons de type σ.
- 3 de ces O.A. : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons π ou bien ne forment pas de liaisons.

Chacun des 6 ligands doit disposer d'une orbitale de type σ. Ces 6 O.A. individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir 6 O.A. hybrides. Par recouvrement des ces 6 O.A. hybrides avec les 6 O.A. de M, on forme les 6 liaisons σ M— L. On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Si le ligand possède des orbitales π, on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les O.A. π de M. De même, on obtient des O.M. liantes et antiliantes de type π.

- Cas de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$: formation de **liaisons σ**

L'atome de titane dispose de ses orbitales de valence 3d, 4s et 4p. Chaque molécule d'eau fournit une orbitale de valence de type σ_{sp^3} .



La combinaison des orbitales σ de H_2O avec l'orbitale 4s du cation conduit à une O.M. liante : $\psi(s) = C_1(4s) \oplus C_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$

Les autres orbitales moléculaires sont obtenues en combinant successivement les 5 O.A. restantes de Ti^{3+} avec celles des ligands qui se trouvent dans leurs directions. On obtient ainsi :

$$\Psi(p_x) = C_3(4p_x) \oplus C_4(\sigma_4 - \sigma_2)$$

$$\Psi(p_y) = C_3(4p_y) \oplus C_4(\sigma_3 - \sigma_5)$$

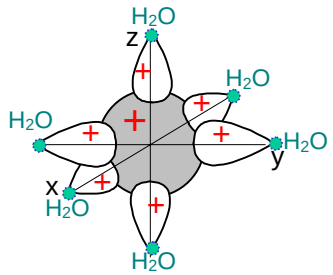
$$\Psi(p_z) = C_3(4p_z) \oplus C_4(\sigma_1 - \sigma_6)$$

$$\Psi(\sigma_{x^2-y^2}) = C_5(3d_{x^2-y^2}) \oplus C_6(\sigma_4 + \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_3)$$

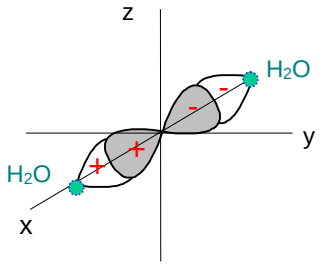
$$\Psi(\sigma_{z^2}) = C_7(3d_{z^2}) \oplus C_8(2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_5)$$

Les fonctions antiliantes Ψ* correspondantes s'obtiennent en changeant le signe ⊕ par le signe -.

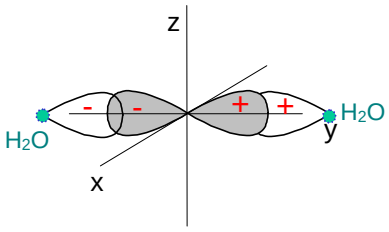
Ci-dessous sont représentés les recouvrements des orbitales atomiques qui conduisent aux orbitales moléculaires liantes :



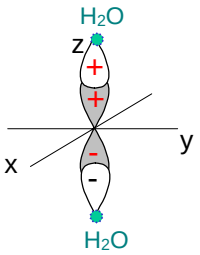
Ψ(s)



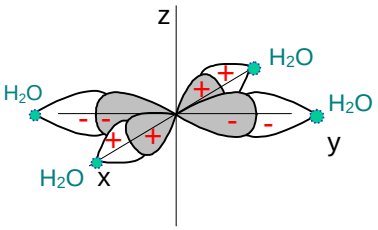
Ψ(p_x)



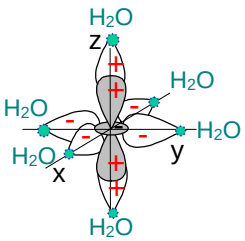
Ψ(p_y)



Ψ(p_z)

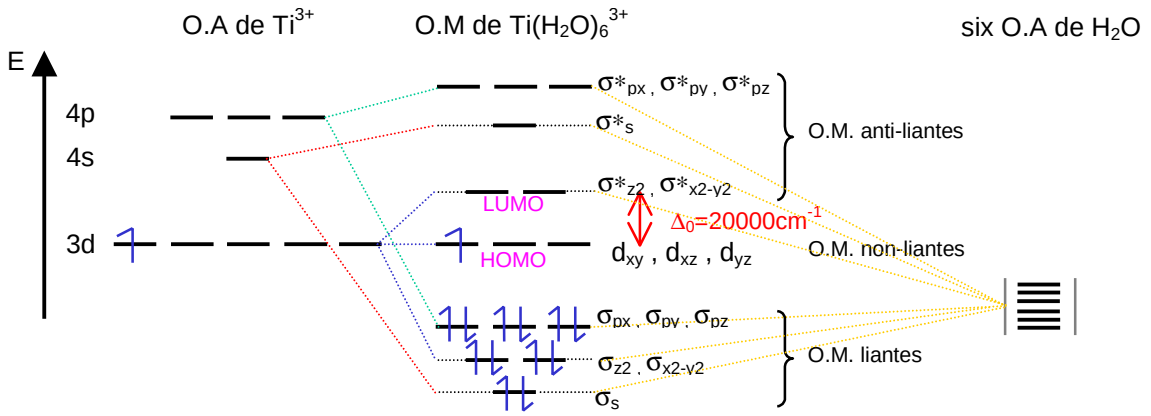


Ψ($\sigma_{x^2-y^2}$)



Ψ(σ_{z^2})

Le **diagramme d'énergie des orbitales moléculaires** de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est présenté ci-dessous . Les six paires d'électrons apportés par les ligands et l'électron de l'ion Ti^{3+} occupent les OM de plus basse énergie. Le dernier niveau occupé (HOMO) correspond à une orbitale moléculaire triplement dégénérée de type t_{2g} alors que le premier niveau non occupé (LUMO) correspond à une orbitale moléculaire doublement dégénérée de type e_g. On comprend facilement que l'absorption d'une énergie lumineuse adéquate (ΔE) permettra de faire passer un électron de l'orbitale moléculaire HOMO à l'orbitale moléculaire LUMO. Ce résultat est tout à fait identique à celui observé dans la théorie du champ cristallin, seule la nature de la liaison est changée.



HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

- **Conclusion**

La théorie des OM permet d'expliquer la couleur des complexes d'éléments **d** et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie ΔE entre les niveaux des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

Conclusion Générale

La couleur des complexes des éléments **d** est expliquée par des transitions électroniques (**d-d**) entre niveaux d'énergie. Les propriétés magnétiques, spin élevé ou spin faible, sont dues respectivement au respect ou au non respect de la règle de Hund pour le remplissage des niveaux d'énergie par les électrons du cation seul - **Théorie du champ des ligands** - ou par l'ensemble des électrons de valence du cation et des ligands - **Théorie des OM** -.

Un complexe **incolore** est toujours **diamagnétique**
Un complexe **paramagnétique** est toujours **coloré**

Remarque

*Les transitions d-d n'expliquent pas la couleur soutenue de $KMnO_4$ (violet), K_2CrO_4 (jaune) et de bien d'autres composés. La couleur du permanganate de potassium est due à l'ion $[MnO_4]^-$ (géométrie tétraédrique). Cette couleur n'est pas due à une transition d-d, car Mn^{VII} est un ion d^0, mais à un transfert de charge (**TC**) d'un électron du ligand O^{2-} vers le cation Mn^{VII}. Ceci est la deuxième explication de la couleur des composés engageant des éléments de transition.*