

Sommaire

1. Introduction	1
1.1. Le bloc- <i>d</i> et les éléments de transition	1
1.2. Distribution des métaux du bloc- <i>d</i>	2
1.3. Les métaux du bloc- <i>d</i> dans la nature	3
1.4. Pierres précieuses	5
1.5. Quelques observations expérimentales	6
1.6. Résumé	7
1.7. Exercices	7
1.8. Pour aller plus loin	8
2. Complexes	9
2.1. Introduction	9
2.2. Un modèle simple de liaison : le modèle de Lewis	11
2.3. Ligands	14
2.4. Complexes de sphère interne/externe	16
2.5. Ligands polydentés	16
2.6. Constantes de stabilité	22
2.7. Effet chélate	23
2.8. Le concept d'acides et bases, durs et mous	25
2.9. Résumé	27
2.10. Exercices	27
3. Forme et isomérisme	29
3.1. Introduction	29
3.2. Nombre de coordination 1	30
3.3. Nombre de coordination 2	31
3.4. Nombre de coordination 3	31
3.5. Nombre de coordination 4	32
3.6. Nombre de coordination 5	33
3.7. Nombre de coordination 6	34
3.8. Nombres de coordination plus élevés	35
3.9. Isomérisme	36
3.10. Isomérisme constitutionnel	37
3.11. Stéréoisomérisme	39
3.12. Résumé	42
3.13. Exercices	42

4. Classification des métaux et comptage d'électrons	43
4.1. Introduction	43
4.2. Configurations électroniques de valence des métaux neutres	44
4.3. Nombre d'oxydation et configuration électronique	45
4.4. Comparaison entre métaux du bloc- <i>d</i> et métaux du bloc- <i>f</i>	46
4.5. Calcul du nombre d'oxydation	48
4.6. Classification des liaisons covalentes (méthode CBC)	49
4.7. Comptage d'électrons	52
4.8. Comptage d'électrons en partant du nombre d'oxydation	52
4.9. Comptage d'électrons à partir de la méthode CBC	54
4.10. Au-delà de la méthode CBC : classe neutre équivalente	56
4.11. Résumé	57
4.12. Exercices	57
4.13. Référence	58
5. Un modèle ionique des complexes métalliques	59
5.1. Introduction	59
5.2. La théorie du champ cristallin	59
5.3. L'effet de deux électrons d'axe <i>z</i> sur les orbitales <i>p</i>	60
5.4. Description du champ cristallin des complexes octaédriques	61
5.5. Éclatement du champ cristallin pour les complexes cubiques ML_8 et tétraédriques ML_4	64
5.6. Éclatement du champ cristallin pour les complexes plan-carré ML_4	66
5.7. Les configurations d^n des complexes octaédriques	68
5.8. Complexes tétraédriques	72
5.9. Limitations de la théorie du champ cristallin	73
5.10. Résumé	74
5.11. Exercices	74
6. Modèles covalents des complexes métalliques	75
6.1. Introduction	75
6.2. Un modèle de liaison de valence : six coordinations octaédriques	75
6.3. L'approche par orbitale moléculaire pour les ligands liés par liaison σ	77
6.4. Autres géométries	80

6.5. Ligands donneurs π	81
6.6. Ligands accepteurs π	83
6.7. Autres ligands accepteurs π	85
6.8. Complexes de nitrosyles	87
6.9. Complexes de phosphine et de phosphite	88
6.10. Complexes d'alcènes	91
6.11. La règle des 18 électrons	93
6.12. L'effet des interactions π sur le compte des électrons de valence	94
6.13. Liaison métal-métal	96
6.14. Résumé	99
6.15. Exercices	99
7. Conséquences de l'éclatement de l'orbitale d	101
7.1. Introduction	101
7.2. Spectroscopie et mesure de Δ_{oct}	101
7.3. Règles de sélection pour les complexes de métaux du bloc- d	102
7.4. La faible intensité des bandes $d-d$ dans $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	104
7.5. Spectre de transfert de charge	104
7.6. Magnétisme	105
7.7. Facteurs affectants la grandeur de Δ_{oct}	107
7.8. Complexes distordus : l'effet Jahn-Teller	109
7.9. Conséquences périodiques des énergies de stabilisation du champ cristallin	113
7.10. Résumé	116
7.11. Exercices	117
8. Formules et nomenclature	119
8.1. Introduction	119
8.2. Représentation des formules d'un complexe métallique	119
8.3. Exemples de symboles de ligands	120
8.4. Nomenclature pour les complexes métalliques	120
8.5. Résumé	126
8.6. Exercices	126
8.7. Référence	126
Lectures utiles	127
Glossaire	129