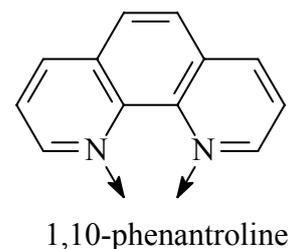
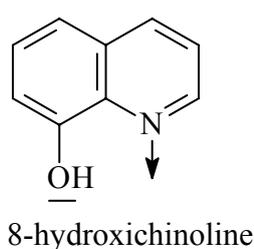
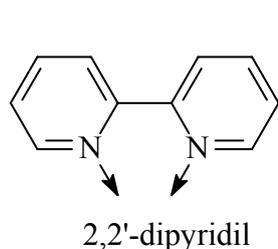
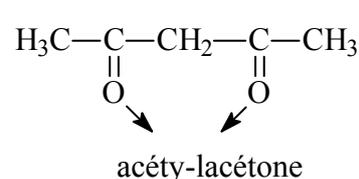
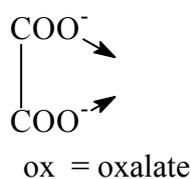
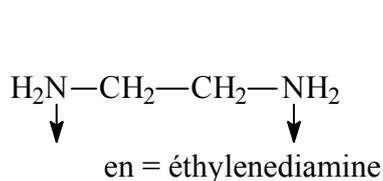
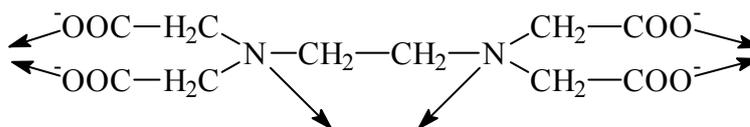


COMPOSES DE COORDINATION LES COMPLEXES METALLIQUES

- « Les parents » de la chimie de coordination sont **ALFRED WERNER** (*chimiste suisse ; prix NOBEL de chimie 1913*) et **JORGENSEN**.
- La **formule générale d'un complexe** est $[ML_n]$ ou,
 - **M = l'atome (l'ion) centrale, c'est le centre coordinateur** ; Les **M** sont surtout les ions des métaux de transition ; parfois les ions des métaux de représentatifs (rarement ceux des métaux de gr. IA, IIA).
 - **L = atomes, ions, molécules liés au M**, sont les **ligands** ou les **coordinats** ; Les **L** sont des espèces chimiques ayant électrons à donner (atomes avec paires d'électrons libres, molécules avec électrons π ; anions).
 - **n = nombres de ligands attachés au M** c'est le **nombre de coordination (N.C. = 2 – 12)**.
- **LA CLASSIFICATION DES LIGANDS** selon :
 - **LEUR CHARGE** :
 - **L anioniques** : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , etc.
 - **L neutres** : H_2O , NH_3 , CO , NO , etc.
 - **LE TYPE D'ATOMES DONNEURS** (les atomes d'un ligand qui sont directement liés au M) :
 - **O** = H_2O , OH^- , $R-COO^-$, ONO^- , etc.
 - **N** = NH_3 , NO_2^- , NCS^- , C_6H_5N (py = pyridine), $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ (en = éthylènediamine) etc.
 - **S** = SCN^- , R_2S , etc.
 - **C** = CO , CN^- , etc.
 - **X** = F^- , Cl^- , Br^- , I^- .
 - **π donneurs** = $H_2C=CH_2$ *alcenes*, $HC\equiv CH$ *alcynes*, *hydrocarbures aromatiques...*
 - **LE NOMBRE D'ATOMES DONNEURS** :
 - **L monodentates** – n'engage qu'une liaison avec M : H_2O , NH_3 , X^- , OH^- , etc.
 - **L multi – polydentates** – engagent plusieurs liaisons (de plusieurs atomes) avec le même M = **L chélateurs** \Rightarrow **Les édifices complexes obtenus sont des CHELATES** (du grec : **chélé** = pince, serres, tenailles):
 - **L bidentetiques (N.C. = 2)**



- l'ion éthylènediaminotétracétate : **EDTA⁴⁻ = L hexadentique (N.C. = 6)**



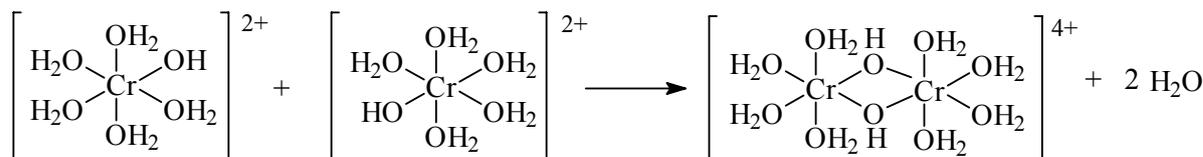
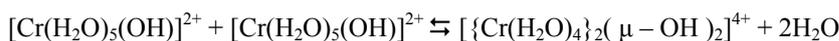
- **CLASSIFICATION DES COMPLEXES** selon :

- **LEUR CHARGE :**

- **complexes anioniques** : $[ML_n]^{x-}$, ex. : $K_2^+[Ni(CN)_4]^{2-}$, tétracyanonickelate (II) de potassium ;
- **complexes cationiques** : $[ML_n]^{x+}$, ex. $[Co(H_2O)_4Cl_2]Cl$, chlorure de tetra-aquadichlorocobalt (III)
- **complexes neutres** : $[ML_n]^0$: ex. : $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, diamminedichloroplatine (II).

- **LE NOMBRE DE CENTRES DE COORDINATEURS :**

- complexes **mononucléaires** : ont un seul **M**
- complexes **polynucléaires** : plusieurs **M** sont liés par des **ponts** qui peuvent être *mono-* ou *polyatomiques* :



- **LE TYPE DE COMPLEXES :**

- complexes « **SIMPLES** »
- complexes **CHELATES**
- complexes **ORGANOMETALLIQUES**

- **NOMENCLATURE :**

- si les complexes sont **MONONUCLEAIRES** :

- **POUR LES LIGANDS**

⇒ on conserve leur nom usuel lorsqu'ils sont **neutres** :

- **C₅H₅N** – pyridine = **py**
- certains noms restent cependant consacrés par l'usage :

Molécules	Nom de la molécule	Ligand
H ₂ O	l'eau	- OH ₂ aqua
NH ₃	ammoniac	- NH ₃ ammine
CO	monoxyde de carbon	- CO carbonyle
NO	monoxyde d'azote	- NO nitrosyle

⇒ on ajoute le suffixe « o » a la racine de leur nom lorsqu'il sont **anioniques** :

Anion	Nom de l'anion	Ligand	Nom du ligand
H ⁻	hydrure	-H	hydruro
F ⁻	fluorure	- F	fluoro
Cl ⁻	chlorure	- Cl	chloro
Br ⁻	bromure	- Br	bromo
I ⁻	iodure	- I	iodo
O ²⁻	oxid	-O	oxo
OH ⁻	hydroxyde	- OH	hydroxo
CN ⁻	cyanure	- CN	cyano
SO ₄ ²⁻	sulfate	- OSO ₃	sulfato
S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfate	- SSO ₃	thiosulfato
C ₂ O ₄ ²⁻	oxalate	- O(CO) ₂ O -	oxalato
SCN⁻	thiocyanate	- SCN	thiocyanato
SCN⁻	thiocyanate	- NCS	isothiocyanato
NO₂⁻	nitrite	- NO ₂	nitro
NO₂⁻	nitrite	- ONO	nitrito

!!! Les ligands comme les anions « thiocyanate » ou « nitrite » qui peuvent engager des liaisons avec le centre métallique soit par un atome donneur (S – thiocyanate ; N – nitrite), soit par l'autre (N – thiocyanate ; O – nitrite) sont des ligands ambidentiques

⇒ quels qu'ils soient on précise leur nombre par un préfixe grec :

- di (2) ; tri (3) ; tétra (4) ; penta (5) ; hexa (6) ; hepta (7) ; octa (8) ; énea (9) ; déca (10) ; undéca (11) ; dodéca (12), etc.
- Si le ligand est **polydentique** on inclut le nom dudit ligand entre des parenthèse et on ajoute au tout le préfixe **bis** (pour 2 ligands) ou **tris** (pour 3 ligands) :



⇒ lorsqu'il existe des ligands différents dans un même édifice, on nomme d'abord ceux de caractère anionique puis les neutres dans l'ordre alphabétique

▪ **POUR LES CENTRES COORDINATEURS**

⇒ On précise toujours le degré d'oxydation de l'élément concerné (centre métallique M). De plus, lorsque ce dernier intervient dans :

- un **complexe anionique** – on ajoute a la racine de son nom usuel le suffixe « **ate** » et l'ensemble (*nom du M et degré d'oxydation*) suit le(s) nom du (des) ligand(s) :



- un **complexe cationique** – voire un **complexe neutre** – son nom n'est pas modifié mais suit néanmoins celui (ceux) du (des) ligand(s) :



!!! En cas de dédoublement de voyelles, soit on utilise un tiret de séparation, soit on pratique l'élision.

- si les complexes sont **POLYNUCLEAIRES** :

Les règles précédents restent certes valable mais adjoint un préfixe ($\mu = \text{miu}$) au(x) ligand(s) assurant le pontage entre les centres métalliques M :

$\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]_2(\mu - \text{OH})\}\text{Cl}_5 = \text{pentachlorure de } \mu - \text{hydroxobis}$
[penta(ammine)chrom](III)

COMPLEXE	NOM DU COMPLEXE
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	dichlorure de hexa-aquacobalt (II)
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	triamminetritrocobalt (III)
$[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]^-$	l'ion diammindicianodichloroferrate (III)
$[\text{FeI}_2(\text{CO})_4]^+$	l'ion tetracarbonylediodofer (III)
$\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$	tetrahydroxo-orate (III) de potassium
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	dithiosulfatoargentate (I) de sodium
$[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	l'ion di-aquatetrahydroxochromate (III)
$\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$	tetrafluoro-oxochromate (V) de potassium
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]$	trichloro (etilen) platinat (II) de potassium
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	chlorure de tetraammindizotiocianatocobalt (III)
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	cis-diammindichloroplatine (II)
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	sulfate de penta-ammine(nitrito)cobalt (III)
$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_2$	bis[diamminetranitrocobaltate(III)] de penta-ammine(nitro)cobalt(III)

STRUCTURE ELECTRONIQUE ET GEOMETRIE LA LIAISON DANS LE COMPLEXES

- LA THEORIE DE **WERNER** :
 - dans les complexes certains atomes ont des **valences principales (normaux)** et aussi des **valences secondaires « spéciales »** quelles ont des directions fixes dans l'espace \Rightarrow c'était pour la première fois quand a été admis un **modèle structurale stérique**
- LA THEORIE DE **PAULING = T. L. V.** = la théorie de la liaison de valence = l'hybridation:
 - la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des bases de Lewis (L) et un acide de Lewis (M) avec la formation entre eux d'une liaison covalente de coordination (liaison dative)
 - le modèle utilise l'hybridation des orbitales atomiques des type (n-1)**d**, **ns**, **np** ou même **nd** pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes
- LA THEORIE DE LA CHAMP CRISTALLIN \rightarrow LA THEORIE DE LA CHAMP DE LIGANDS :
 - proposée par Beth et van Vleck
 - les interactions entre le centre métallique et les ligands sont des interactions électrostatiques
- LA THEORIE DES ORBITAES MOLECULAIRES

LA THEORIE DE PAULING = T. L. V.

LA THEORIE DE PAULING = T. L. V. = l'hybridation:

- la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des bases de Lewis (**L**) et un acide de Lewis (**M**) avec la formation entre eux d'une liaison covalente de coordination (liaison dative)
- le modèle utilise l'hybridation des orbitales atomiques des type (n-1)d, ns, np ou même nd pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

La **géométrie** d'un complexe dépend de l'**hybridation** des **O.A. externes** du **M** lorsque celle-ci est occupée par des doublettes électroniques provenant des différents **L**.

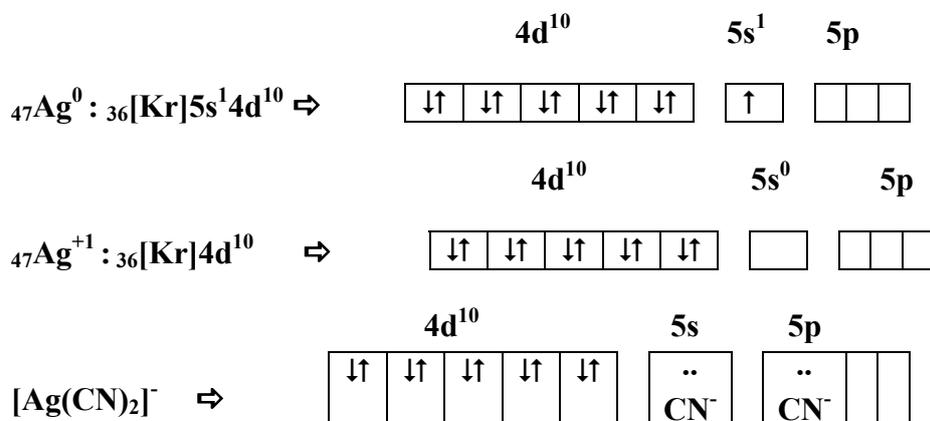
On appréhende cette géométrie de la manière suivante :

1. on précise la distribution des e^- dans la couche externe du centre métallique **M** à l'état isolé (au **D.O.** = 0)
2. on détermine cette même distribution au **D.O.** qui va être celui du **M** dans le complexe
3. on introduit dans la couche externe du **M** autant de doublets qu'il y a d'atomes donneurs des **L**
4. on définit les **orbitales de liaison = orbitales hybrides**
5. Enfin on peut proposer comme géométrie de l'édifice celle basée sur la **répulsion maximale entre les orbitales hybrides** \Leftrightarrow positionner dans l'espace les ligands autour du **M** pour qu'ils soient à la plus grande distance possible les uns des autres.

En générale le nombre de coordination prend des valeurs N.C. = 2 -12.

N.C.	Hybridation	Géométrie
2	sp	linéaire
3	sp ²	Trigonale plan
4	sp ³	Tétraédrique
4	dsp ²	Plan -carrée
5	dsp ³ , d ³ sp	Bipyramide - trigonale
5	d ² sp ² , d ⁴ s	Pyramide base carré
6	d ² sp ³ , sp ³ d ²	Octaédrique

Exemple 1 – L'ion dicyanoargentate (I) – [Ag(CN)₂]⁻ :



hybridation **sp** \Rightarrow géométrie linéaire (Figure 1)

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{n(n+2)} \Rightarrow n = N^{\ominus}. e^- \text{ célibataires}$$

$$\Rightarrow n = 0 \quad \mu_{\text{ef}} = 0 \text{ MB} \Rightarrow \text{complexe diamagnétique}$$

Coordination Number 2

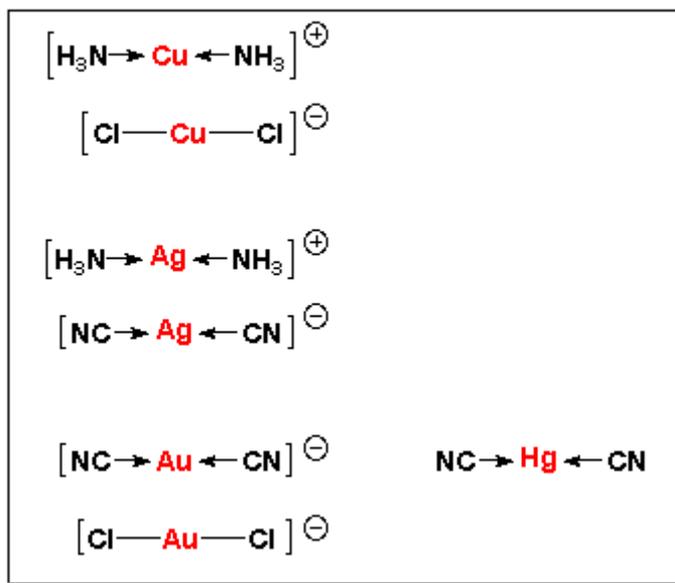
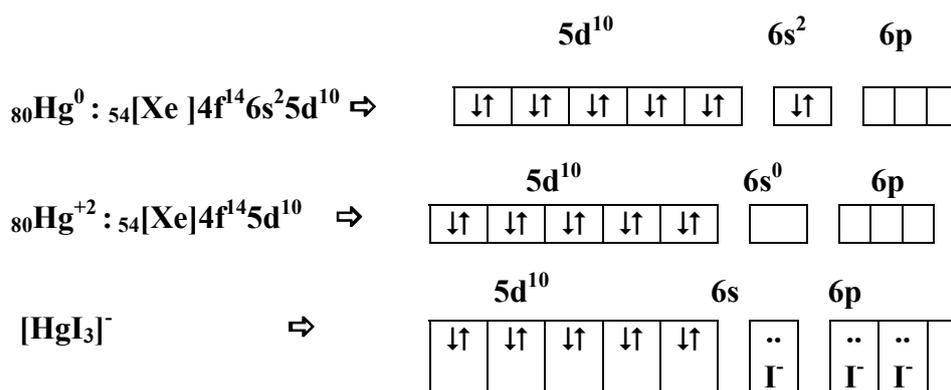


Figure 1

Exemple 2 – L'ion *tri*-iodomercurate (II) – $[\text{HgI}_3]^-$:



hybridation $sp^2 \Rightarrow$ géométrie triangle équilatéral (Figure 2.a)
 $\Rightarrow n = 0 \quad \mu_{\text{ef}} = 0 \text{ Mb} \Rightarrow$ complex diamagnétique

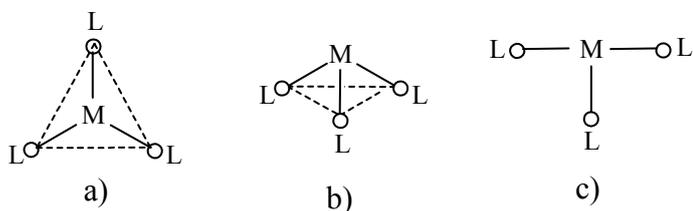
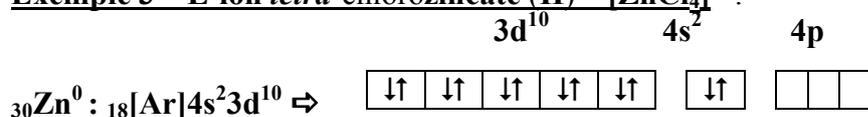
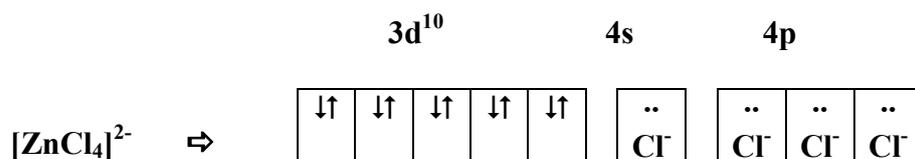
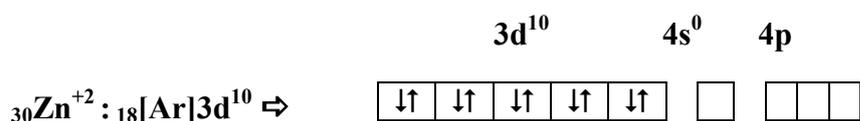


Figure 2 – La géométrie des complexes de N.C. = 3

Exemple 3 – L'ion *tetra*-chlorozincate (II) – $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$:





hybridation $sp^3 \Rightarrow$ géométrie tétraèdre régulier (Figure 3.a)
 $\Rightarrow n = 0 \quad \mu_{\text{ef}} = 0 \text{ MB} \Rightarrow$ complex paramagnétique

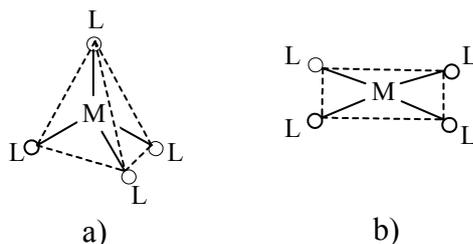
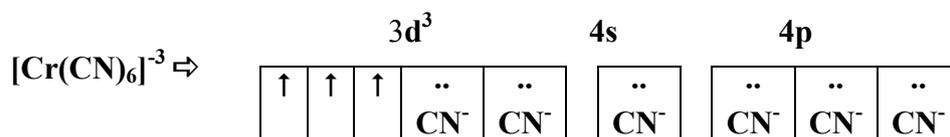
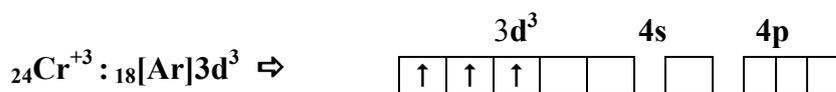
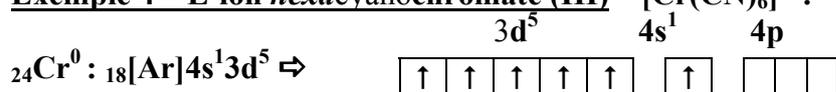


Figure 3 - La géométrie des complexes de N.C. = 4

Exemple 4 – L'ion hexacyanochromate (III) – $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-3}$:



hybridation $d^2sp^3 \Rightarrow$ géométrie octaédrique (bipyramide à base carrée) – Figure 4.
 $\mu_{\text{ef}} = \sqrt{3(3+2)} \Rightarrow \mu_{\text{ef}} = \sqrt{15} \text{ MB} \Rightarrow$ complex paramagnétique

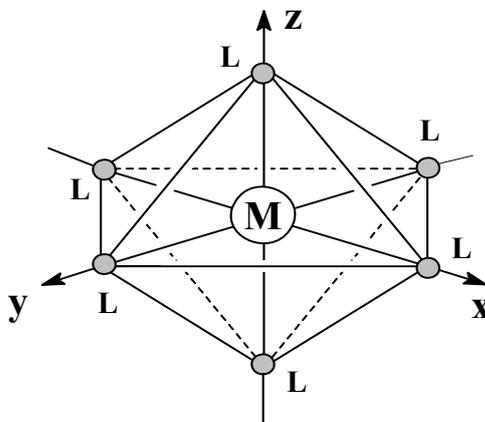
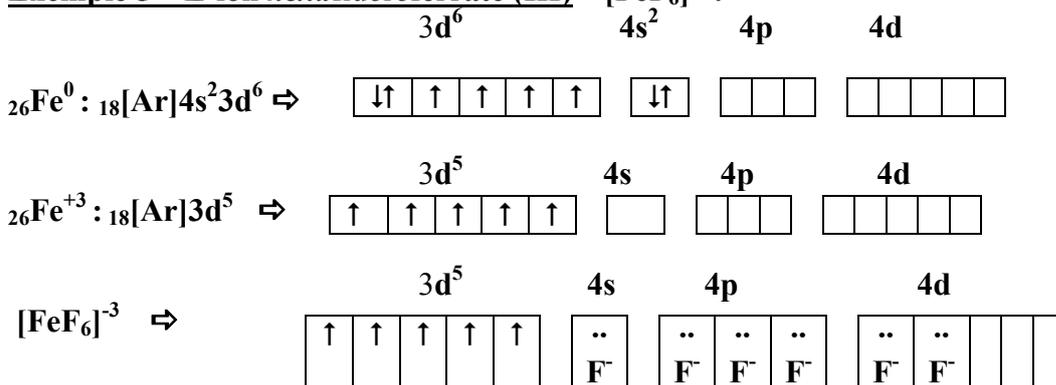


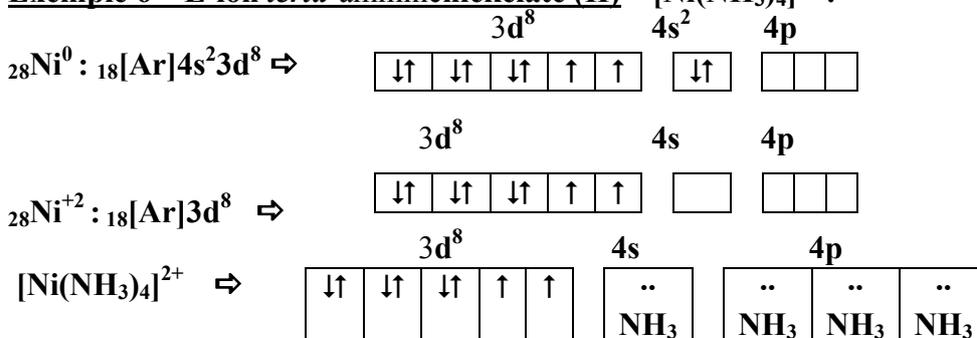
Figure 4 - La géométrie des complexes de N.C. = 6

Exemple 5 – L'ion hexafluoroferrate (III) – [FeF₆]⁻³ :



hybridation $sp^3d^2 \Rightarrow$ géométrie octaédrique (bipyramide a base carrée) – Figure 4.a
 $\mu_{\text{ef}} = \sqrt{5(5+2)} \Rightarrow \mu_{\text{ef}} = \sqrt{35}MB \Rightarrow$ complexe paramagnetic

Exemple 6 – L'ion terta-amminenickelate (II) – [Ni(NH₃)₄]²⁺ :

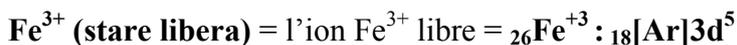
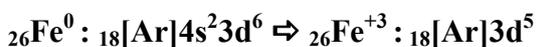


hybridation $sp^3 \Rightarrow$ géométrie tétraèdre régulier (Figure 3.a)
 $\mu_{\text{ef}} = \sqrt{2(2+2)} \Rightarrow \mu_{\text{ef}} = \sqrt{8}MB \Rightarrow$ complexe paramagnétique

\Rightarrow les résultats structuraux ainsi obtenus dans les exemples s'accordent avec le magnétisme mesuré des espèces ($\mu_{\text{ef}} MB$)

\Rightarrow pourtant quelques anomalies peuvent être relevées :

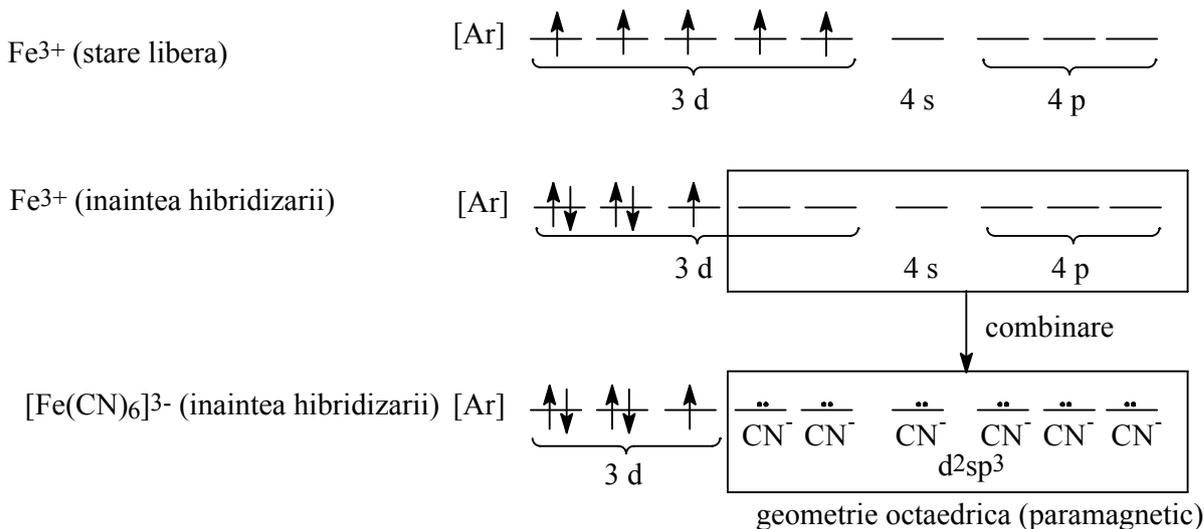
Exemple 7 – L'ion hexacyanoferrate (III) – [Fe(CN)₆]⁻³ :



Fe³⁺ (inaintea hibridizarii):

= l'ion de Fe³⁺, avant de l'hybridation

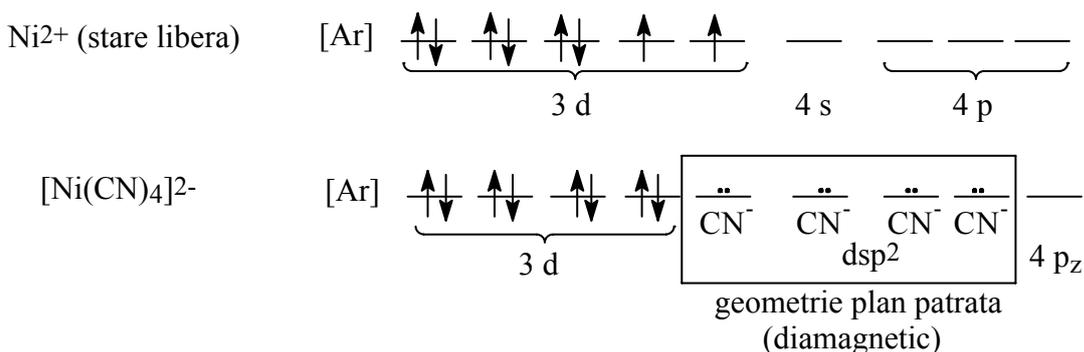
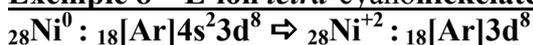
= l'ion de Fe³⁺ dans le champ des ligands CN⁻ \Rightarrow CN⁻ = ligand a champ fort \Rightarrow remodèle la distribution électronique du centre métallique (les ligand a champs faible la respect)



hibridation $d^2sp^3 \Rightarrow$ géométrie octaédrique (bipyramide a base carrée) – Figure 4.a

$$\mu_{ef} = \sqrt{1(1+2)} \Rightarrow \mu_{ef} = \sqrt{3}MB \Rightarrow \text{complex paramagnétique}$$

Exemple 8 – L'ion tetra-cyanonickelate (II) – [Ni(CN)₄]²⁻ :



hibridation $dsp^2 \Rightarrow$ géométrie plane – carrée (Figure 3.b)

$$\mu_{ef} = \sqrt{0(0+2)} \Rightarrow \mu_{ef} = 0MB \Rightarrow \text{complexe diamagnétique}$$

CN⁻ = ligand a champ fort \Rightarrow remodèle la distribution électronique du centre métallique Ni²⁺.

- Les diverses configurations électroniques **d** fondamentales ($d^1 - d^{10}$) des centre coordinateurs **M** (atomes ou ions des métaux de transition) peuvent présentées des changements dans l'entourage des ligands. Les complexes métallique de N.C. = 4 ou N.C. = 6 (voire les exemples 5, 6, 7, 8) peuvent avoir:
 - une configuration **à haut spin** (possède le nombre maximal possible d'e⁻ **d** célibataires)
 - une configuration **à bas spin** (possède le nombre minimal possible d'e⁻ **d** célibataires)

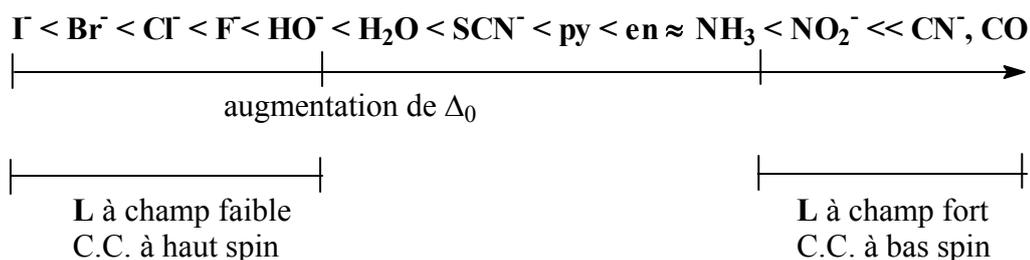
Les ions **M** d'une configuration électronique **d^x** (**x** = le nombre total des e⁻ externes **d** que possède le **M**) des complexes octaédriques (N.C. = 6) présentent :

- **d¹, d², d³, d⁸, d⁹, d¹⁰** un seul arrangement électronique, en présence des ligands a champ fort ($\Delta_o > P$; Δ_o = L'énergie de dédoublement en champ octaédrique, **P** = l'énergie d'appariement des e⁻) ou a champ faible ($\Delta_o < P$) \Rightarrow complexes **à haut spin**

- d^4, d^5, d^6, d^7 deux possibilités d'arrangement électronique \Rightarrow complexes à *haut spin* en présence des ligands a champ faible ($\Delta_0 < P$) ou complexes à *bas spin* en présence des ligands a champ fort ($\Delta_0 > P$)

Les ions **M** d'une configuration électronique d^x des complexes de N.C. = 4 présentent :

- $d^1, d^2, d^7, d^8, d^9, d^{10}$ un seul arrangement électronique, en présence des ligands a champ fort ($\Delta_T > P$) ou a champ faible ($\Delta_T < P$) \Rightarrow complexes à *haut spin*
 - d^4, d^5, d^6, d^7 deux possibilités d'arrangement électronique \Rightarrow complexes à *haut spin* en présence des ligands a champ faible ($\Delta_0 < P$) de géométrie tétraédrique ou complexes à *bas spin* de géométrie plan – carrée (quadrangulaire plane) en présence des ligands a champ fort ($\Delta_{qp} > P$)
- Le chimiste japonais R. TSUCHIDA a classé les ligands (pour un même centre métallique **M**) les plus courants selon une SERIE SPECTROCHIMIQUE d'après l'aptitude croissante desdits **ligands** à dédoubler les orbitales **d** des **M**:



- Les L à champ fort remodelent la distribution électronique d'un centre métallique M, alors les L à champ faible la respectent.
- Les L que sont H_2O et NH_3 donnent lieu à des valeurs de Δ_0 qui, dans le cas des ions M(II) de type 3d sont, grosso modo, égales à l'énergie d'appariement \rightarrow c'est pourquoi certains complexes avec H_2O et NH_3 sont à haut spin et d'autres sont à bas spin.
- En présence d'un M donné et des L identiques, la valeur du Δ_0 augmente lorsque l'étage d'oxydation du M augmente, parce que la charge plus élevée de l'ion M aboutit à une interaction électrostatique plus forte entre ledit M et les L – voire Tableau 1:
- Des mesures spectroscopiques effectuées sur des solutions d'ions complexes démontrent que la valeur Δ_0 augmente lorsque, pour un nombre identique d' e^- d, on passe de la série transitionnelle 3d à la série 4d, puis 5d – voire Tableau 1:

Tableau 1 Valeurs des énergies de dédoublement (Δ_0) des divers complexes de M transitionnels

M gr. 9	Complexe	Δ_0 (kJ/mol)
p. 4, série 3d - $_{27}\text{Co}$	$[\text{Co}^{+2}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	121
p. 4, série 3d - $_{27}\text{Co}$	$[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	274
p. 5, série 4d - $_{45}\text{Rh}$	$[\text{Rh}^{+3}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	408
p. 6, série 5d - $_{77}\text{Ir}$	$[\text{Ir}^{+3}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	478

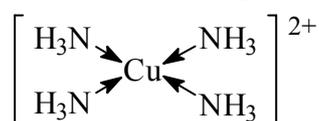
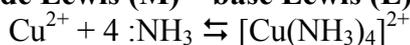
- Les grandeurs des valeurs du Δ_0 sont telle que, à l'exception des complexes métalliques ou interviennent des halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , Γ^-), *tous les ions M(III) et les ions M à étages d'oxydation supérieurs des séries 4d et 5d sont à bas spin.*
- Tous les complexes avec ligands les ions: CN^- , NO_2^- et les molécules CO , NO sont à bas spin.

FORMATION ET STABILITE DE COMPLEXES METALLIQUES

L'aptitude d'un élément a servir de centre coordinateur, **M**, peut s'apprécier simplement en fonction du rapport q/r qui le caractérise : **q** c'est l'excédent de charges

nucléaires (**D.O.**) d'un élément **M** (\rightarrow d'un ion) et **r** c'est le dimension volumique (le rayon de l'ion). Si la valeur **q/r** est élevée l'élément a une bonne aptitude de servir comme centre coordinateur. Cette valeur est déterminée par des petites dimensions et/ou les fortes charges, conditions accomplies par des ions des métaux transitionnels \rightarrow ils ont une excellente aptitude de servir comme centre coordinateur !

La réaction de formation d'un complexe métallique est une réaction de neutralisation **acide Lewis (M) – base Lewis (L)** le complexe est un adduit acide - base :



La constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe c'est la constante de stabilité **K_s**, du complexe (indique la stabilité thermodynamique d'une espèce complexe) :

$$K_s = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

La constante de dissociation du complexe c'est la constante d'instabilité du complexe

$$K_{\text{inst.}}, \text{ en relation d'inverse proportionnalité avec } K_s: K_{\text{inst.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Numéro atomique effectif = NAE – représente le **numéro total d'électrons du centre coordinateur** (les électrons de l'atome ou l'ion central et les électrons acceptés dans les orbitales vacantes et cédés par les ligands). En général, si un complexe métallique a le NAE égal au numéro atomique du gaz rare suivant le centre coordinateur M dans le tableau périodique des éléments, le complexe est stable :

Complex métallique	Nombre des électrons du centre coordinateur M	Nombre des e ⁻ cédés par les ligands	Numéro atomique effectif NAE	Le gaz rare suivant le M dans le TPE
[Zn(CN) ₄] ²⁻	Zn ²⁺ 28 (Z _{Zn} = 30)	2 x 4	36	₃₆ Kr
[HgI ₄] ²⁻	Hg ²⁺ 78 (Z _{Hg} = 80)	2 x 4	86	₈₆ Rn
Ni(CO) ₄	Ni ⁰ 28 (Z _{Ni} = 28)	2 x 4	36	₃₆ Kr
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	Co ³⁺ 24 (Z _{Co} = 27)	2 x 6	36	₃₆ Kr
Fe(CO) ₅	Fe ⁰ 26 (Z _{Fe} = 26)	2 x 5	36	₃₆ Kr
[PtCl ₆] ²⁻	Pt(IV) 74 (Z _{Pt} = 78)	2 x 6	86	₈₆ Rn
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Fe ²⁺ 24 (Z _{Fe} = 26)	2 x 6	36	₃₆ Kr

Il y a aussi des complexe métallique avec NAE différent de Z gaz rare et stables : [Fe(CN)₆]³⁻; [Cu(NH₃)₄]²⁺; [Ni(CN)₄]²⁻; [Pt(NH₃)₂Cl₂], etc.

S. AHRLAND, J. CHATT, N.R. DAVIS ont classée les ligands et les ions métalliques en type **(a)** ou type **(b)** selon leurs liaisons préférentielles :

- **les ions métalliques de la classe (a)** - ions des alcalins, des alcalino-terreux et des métaux de transition les plus légers dans leurs D.O. élevés : Ti(IV), Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺ et l'ion d'hydrogène H⁺.
- **les ions métalliques de la classe (b)** – ions des métaux de transition lourds et ceux des D.O. les plus bas : Cu²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺.

On peut résumer la stabilité de ces complexes :

Tendance à complexer les ions métalliques de la classe (a)	Tendance à complexer les ions métalliques de classe (b)
N >> P > As > Sb	N << P > AS > Sb
O >> S > Se > Te	O << S > Se ~ Te
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I

R.G. PEARSON a proposé les termes « **dur** » et « **mou** » pour décrire les membres des classes (a) et (b). La classification des acides et des bases dures (a) et mous (b) d'après PEARSON :

IONS METALLIQUES = ACIDES LEWIS

Classe (a) „durs”	Acides frontières	Classe (b) „mous”
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ⁺² , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sc ⁺³ , Mn ⁺² , Cr ⁺³ , Fe ⁺³ , Co ⁺³	Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Ru ⁺³ , Sn ⁺² , Sb ⁺³ , Bi ⁺³	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Hg ₂ ⁺² , Hg ⁺² , Pd ⁺² , Pt ⁺² , Au ⁺ , Cd ⁺² , Pt ⁺⁴ , M ⁰ (atome de métal)

LIGANDS = BASES LEWIS

Classe (a) „durs”	Bases frontières	Classe (b) „mous”
NH ₃ , R-NH ₂ , N ₂ H ₄ , H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, CH ₃ COO ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻	C ₆ H ₅ N, C ₆ H ₅ NH ₂ , N ₂ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	H ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , CO, SCN ⁻ , R ₃ P, R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻

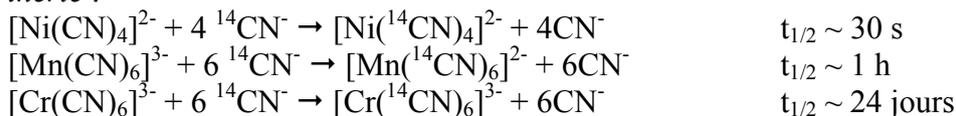
Les espèces de faibles dimensions, de fortes charges, ayant des électronégativités élevées ont caractère « **dur** ». Les espèces de grandes dimensions, de faibles charges, ayant des faibles électronégativités ont le caractère « **mou** ».

Les acides « **durs** » préfèrent se lier aux bases dures et les acides « **mou** » préfèrent se lier aux bases molles.

Les complexes métalliques peuvent être du point de vue **thermodynamique** *stables* ou *instables* et de point de vue **cinétiques** *labiles* ou *inertes*:

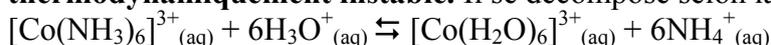
- **complexe inerte** – complexe qui n'échange que lentement ses ligands avec d'autres ligands disponibles.
- **complexe labile** – complexe qui échange rapidement ses ligands avec d'autres ligands disponibles (complexe qui réagisse complètement en **une minute** à 25°C).
- **complexe thermodynamiquement stable** – a l'enthalpie libre de réaction ΔG positive et élevée.
- **complexe inerte** – a l'enthalpie libre d'activation ΔG* positive et élevée.

EXEMPLE 1 : Les complexes « cyano » [Ni(CN)₄]²⁻, [Mn(CN)₆]³⁻, [Cr(CN)₆]³⁻ sont **extrêmement stables** d.p.d.v. **thermodynamique**. Si on mesure la vitesse d'échange du cyanure marqué au carbone -14, ¹⁴C, on constate que malgré leur stabilité thermodynamique, le premier complexe, [Ni(CN)₄]²⁻, échange les ligands CN⁻ très rapidement (il est **labile**), le second, [Mn(CN)₆]³⁻, est **modérément labile** et seul [Cr(CN)₆]³⁻ peut être considéré comme *inerte* :



EXEMPLE 2 :

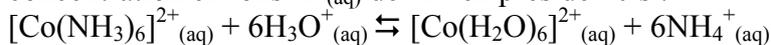
L'ion [Co(NH₃)₆]³⁺_(aq) en milieu acide est un complexe **cinétiquement inerte** et **thermodynamiquement instable**. Il se décompose selon la réaction :



- K_e = 10⁵¹ → l'équilibre est fortement déplacé vers la droite ;

- l'acidification d'une solution de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ne provoque aucun changement immédiat ; il faut plus d'un mois pour atteindre l'équilibre dans une solution acide de concentration en ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ de 1M à 25°C ;
- l'inertie du complexe provient de l'absence d'un chemin réactionnel de basse énergie pour la réaction d'acidolyse.

L'acidolyse du complexe $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2+}_{(\text{aq})}$ atteint son équilibre dans une solution acide de concentration en ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ de 1M en près de 10 s :



- $K_e = 10^{25} \rightarrow$ l'équilibre est fortement déplacé vers la droite ;

Les configurations électroniques dans la couche de valence des centres coordonneurs sont $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ et $\text{Co}^{3+}(3d^6)$. **Une différence de seulement un électron « d » amen les vitesses de ces réactions A différer d'un facteur de plus de 350000.**

HENRY TAUBE, chimiste américain (prix Nobel de chimie en 1983 pour ses travaux de recherches de pionnier au sujet des vitesses et de mécanismes des réactions des composés de coordination à base de métaux transitionnels) fut le premier à remarquer que les complexes octaédriques de type : **d^3 ; d^4 ; d^5 ; d^6 à bas spin** sont **inertes** tandis que *tous les autres complexes octaédriques sont labiles*.

EXEMPLE :

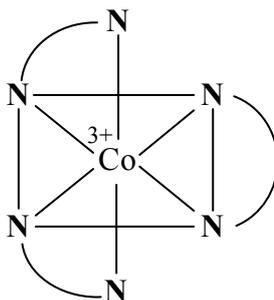
Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}_{(\text{aq})}$ a comme l'ion centrale l'ion $\text{Co}^{3+}(3d^7)$. C'est un complexe à haut spin **d^7 à haut spin, labile**. Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}_{(\text{aq})}$ a comme l'ion centrale l'ion $\text{Co}^{3+}(3d^6)$. C'est un complexe à **bas spin d^6 , stable**.

LA CHELATION accroît notablement la stabilité des complexes. Cette stabilité particulière est appelée **l'effet chélate**. La cause vient de la formation de **cycles chélates** (pseudo – cycles). c'est principalement un **effet entropique** commun à tous les systèmes chélatés, mais il arrive souvent qu'une stabilisation supplémentaire résulte de **variations d'enthalpie**.

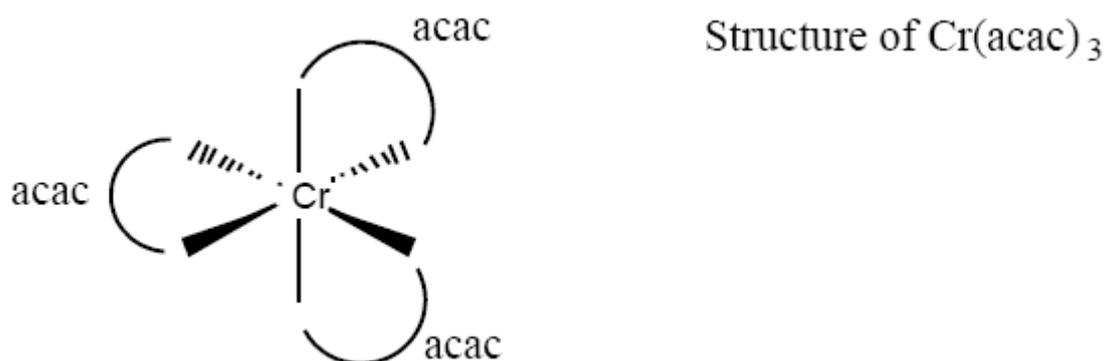
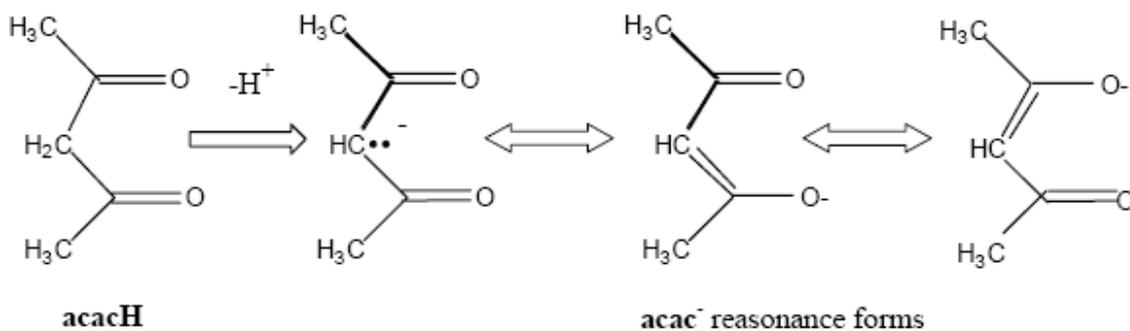
En outre l'alternance de liaisons σ et π dans ces pseudo – cycles augmente encore la stabilité du complexe en favorisant la délocalisation électronique (effet de résonance).

EXEMPLES :

- Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a l'ion centrale Co^{3+} entouré par 6 atomes d'azote de 6 molécules d'ammoniac et le $K_s = 10^{36}$; le complexe $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ a l'ion centrale Co^{3+} entouré par 6 atomes d'azote de 3 molécules du ligand, **en**, l'éthylendiammine et forme 3 cycles chélates :



- L'acétylacétone (acac) est un ligand bidentate qui forme des complexes stables avec les ions M^{III} Al, Ti, Cr, Co de type $[\text{M}(\text{acac})_3]$. En solution existe un équilibre entre la forme de dicétone et énol.



L'ISOMERIE DE COMPLEXES METALLIQUES

- Complexes isomères = complexes qui ont la même formule brute, des structures et des propriétés (physiques et chimiques) différentes.
- Deux sortes d'isomérisation se rencontrent fréquemment chez les complexes: l'isomérisation géométrique et l'isomérisation optique.

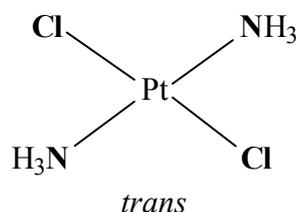
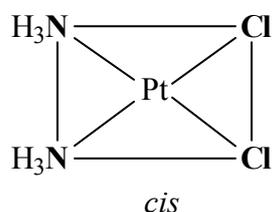
1) ISOMERIE GEOMETRIQUE:

- Caractérise des espèces de composition identique qui diffèrent entre elles par la disposition des L dans l'espace
- On la retrouve aux complexes avec N.C. = 4 (carré-plans) et avec N.C. = 6 (octaédriques)
- l'isomère « cis » a les L identiques placés côte à côte (du même côté) dans la structure
- l'isomère « trans » a les L identiques placés en opposition directe l'un vis-à-vis de l'autre (à l'opposé)

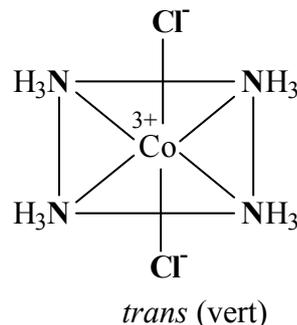
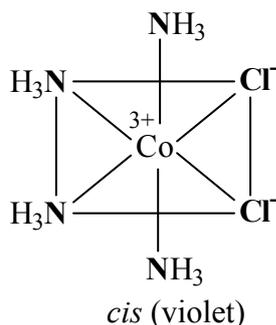
Exemple 1 – complexe quadrangulaire de type [MA₂B₂], où A, B sont L monodentiques: [Pt(NH₃)₂Cl₂]⁰ = diamminedichloroplatine (II)

- l'isomère **cis** est synthétisé à grande échelle ; il s'agit d'un puissant médicament anticancéreux connu sous le nom CISPLATINE
- l'isomère **trans** ne présente aucune activité antitumorale

On ne comprend pas encore parfaitement bien comment l'isomère cis détruit les cellules cancéreuses, mais les faits suggèrent de manière évidente que cette duplication des cellules en s'insérant dans la double hélice d'ADN.

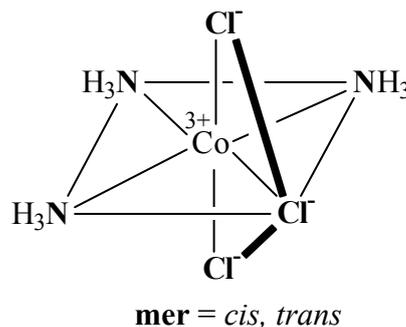
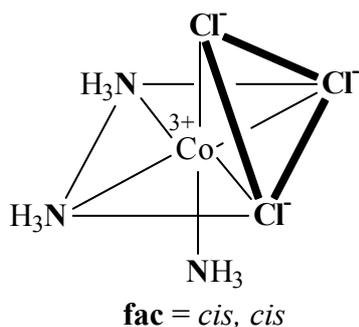


Exemple 2 – complexe octaédrique de type $[MA_4B_2]$, où A, B sont L monodentiques:
 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+Cl^-$ = chlorure de tétraamminedichlorocobalte (III)



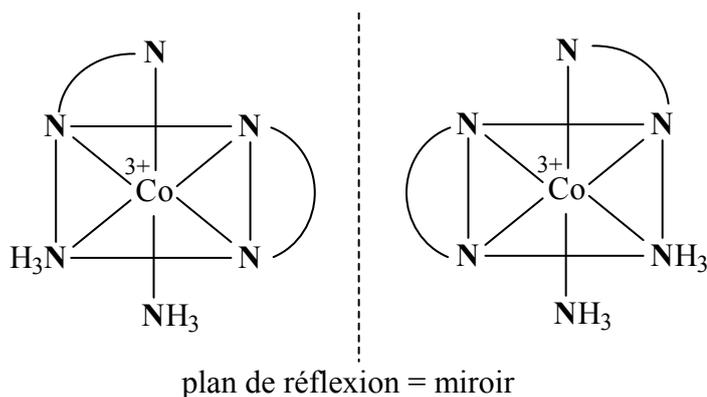
- l'isomère « facial » où « cis, cis » symbolisé par « fac » a chaque $L = B$ adjacent aux deux autres
- l'isomère « méridional » où « cis, trans » symbolisé par « mer » a un $L = B$ adjacent au deuxième $L = B$ et à l'opposé au troisième $L = B$
-

Exemple 3 – complexe octaédrique de type $[MA_3B_3]$, où A, B sont L monodentiques:
 $[Co(NH_3)_3Cl_3]^0$ = triamminetrichlorocobalt (III)

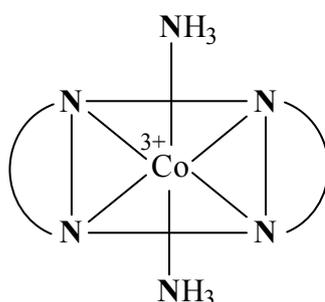


2) ISOMERIE OPTIQUE:

- on la rencontre chez les complexes où n'existe aucun plan de symétrie. Pareille espèces chimiques on les nomme chirales. Dans ce cas deux formes distinctes dites énantiomorphes (les énantiomères) sont différenciables. On parle à leurs propos d'isomères optiques ou encore de diastéréoisomères. Leurs propriétés chimiques sont quasi identiques. Elles diffèrent principalement par leurs propriétés optiques. Traversées par un rayon de lumière polarisée, l'une dévie le plan de polarisation de la lumière vers la droite, l'autre le dévie de la même valeur la gauche. La première est dite dextrogyre, l'autre lévogyre.
- on la retrouve aux complexes avec N.C. = 6, les complexes octaédriques, au moins un ligand bidentique comme est par exemple: $[Co(NH_3)_2(en)_2]$ = l'ion diammine bis(éthylènediammine) cobalt (III)
- Il présente deux isomères géométriques: **cis** et **trans**
- L'isomère **cis** n'a aucun plan de symétrie, alors il donne deux représentations non superposables (deux configurations différentes) qui représentent les **diastéréoisomères**:



- **L'isomère trans est symétrique**, il est *achiral* en ce qui concerne l'activité optique (on constate la présence d'un plan de symétrie, alors les images de réflexion sont superposables et il n'existe qu'une seule configuration):

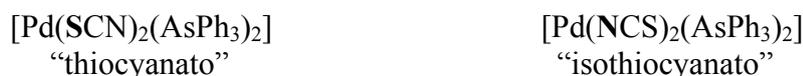


3) ISOMERIE D'ENCHAÎNEMENT:

- on la rencontre chez les complexes ayant des L qui comportent *deux atomes potentiellement liants* et qui peuvent se lier par l'un des atomes donneurs dans une situation donnée, et par l'autre dans un autre complexe:
- Exemple 1:
 - L = NO₂⁻ → structure liée par l'**azote**
 - complexe M ← NO₂ = **nitro**complexe
 - L = ONO⁻ → structure liée par l'**oxygène**
 - complexe M ← ONO = **nitrito**complexe



- Exemple 2:
 - L = SCN⁻ → structure liée par le **soufre**
 - complexe M ← SCN = **thiocyanato**complexe
 - L = NCS⁻ → structure liée par l'**azote**
 - complexe M ← NCS = **isothiocyanato**complexe



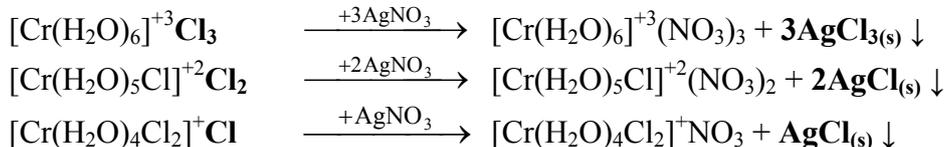
4) ISOMERIE DE SOLVATATION (HYDRATATION):

- c'est un cas un peu particulier de l'échange de ligands ci-dessus, mettant en jeu des molécules neutres solvatantes. Le meilleur exemple connu concerne les

isomères des « hydrates du chlorure chromique » dont on connaît trois représentants:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}\text{Cl}_3 \rightarrow$ bleu-gris
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{+2}\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ vert - claire
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+1}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ vert – foncé

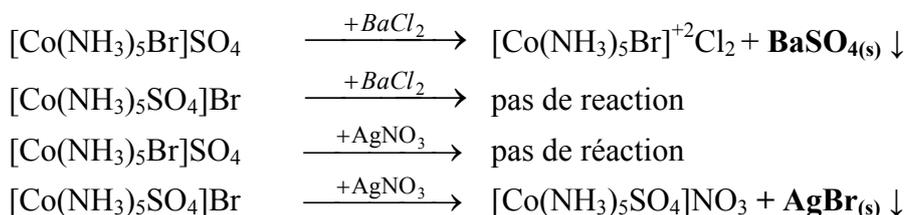
Leurs réactions sont différentes:



5) ISOMERIE D'IONISATION:

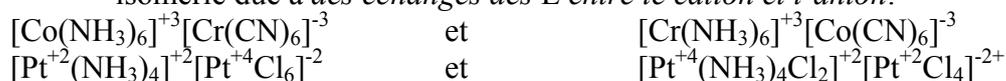
- les isomères d'ionisation se dissolvent dans l'eau en donnant des ions différents, et réagissent donc de façon différente avec divers réactifs, comme par exemple pour les complexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$:

Leurs réactions sont différentes:



6) ISOMERIE DE COORDINATION:

- des sels contenant des cations et des anions complexes peuvent présenter une isomérisation due à des échanges des L entre le cation et l'anion:

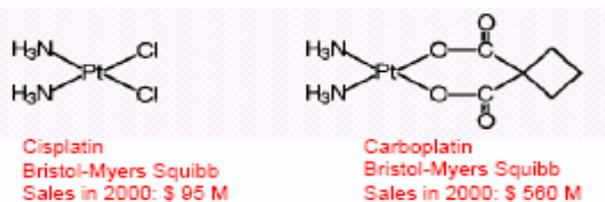


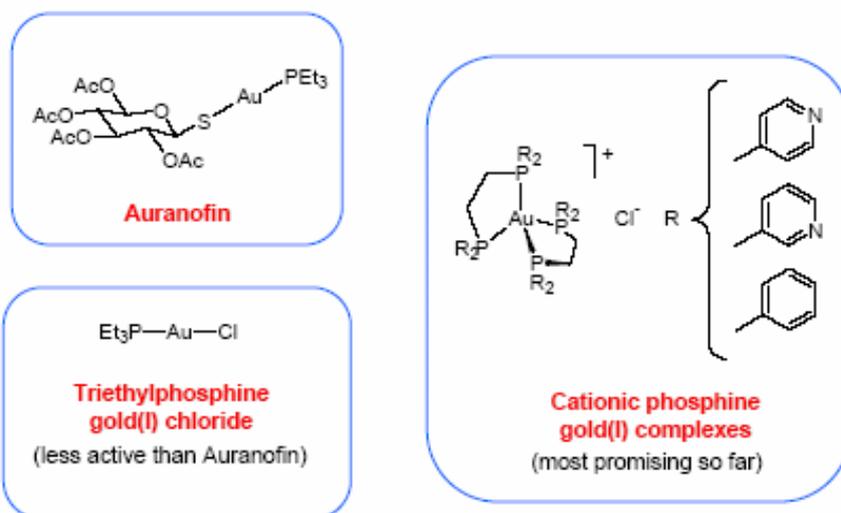
L'IMPORTANCE DE COMPOSES DE COORDINATION

1. En médecine

a. Thérapie anti-tumorale (anti-cancer) – complexes de Pt (II) ; Au (I) ;

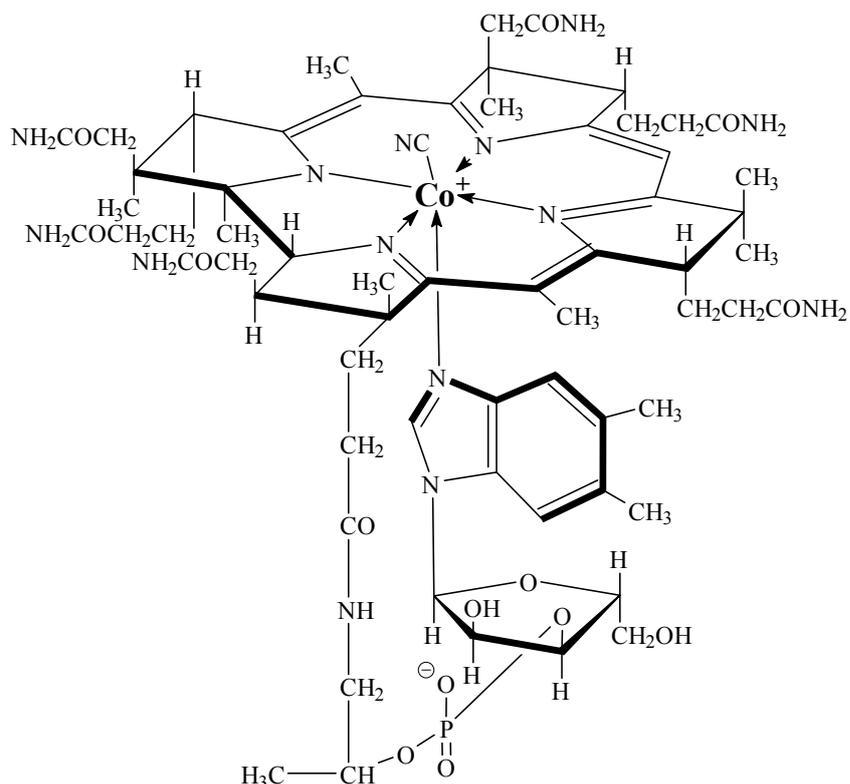
- Worldwide total platinum drug sales for 2002 were estimated to reach \$1 billion.
- Cisplatin and carboplatin dominate the market.





Coord. Chem. Rev. 2002, 232, 127

- b. **Traitements de l’empoisonnement par l’ingestion de plomb ou autre métaux lourds** : complexe $\text{Ca-EDTA}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb-EDTA}^{2+}$ (passe dans les urines)
- c.
2. **Les composés naturels**
 - a. L’hème
 - b. La chlorophylle
 - c. La vitamine B₁₂
 3. **Chimie analytique**
 - a. **Formation de complexe coloré** :
 - $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$
 - b. **Masquage de cation**
 - $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \Rightarrow$ l’ion Fe^{3+} est masqué vis à vis des ions thiocyanates (SCN^-)
 - c. **Réaction de complexation**
 - Utilisation d’agents chélatants (EDTA) pour doser les cations en solutions (il faut trouver un indicateur coloré pour voir la fin de la réaction)
 4. **En métallurgie**
 - a. **Précipitation d’une espèce et maintien de l’autre en solution** \Rightarrow la séparation fer/aluminium dans les traitement de bauxites :
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{+\text{NaOH}} \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})\downarrow + \{\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^-(\text{aq})$$
 5. **En photographie** – la couche sensible contient des halogénures d’argent (AgBr ; AgCl) :
 - a. **L’image latente résultant de l’exposition est révélée par un réducteur (hydroquinone)** : $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ (noircissement)
 - b. **L’excès d’halogénures d’argent (non exposés et non révélés) est éliminé par complexation (complexe soluble) c’est la fixation** : $\text{AgBr}_{(\text{s})} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_{(\text{aq})} + \text{NaBr}_{(\text{aq})}$
 6. **Récupération des métaux nobles** – en présence d’airles métaux nobles Ag, Au sont oxydés et complexés par les ions cyanures :
$$\text{M}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{M}(\text{CN})_2]_{(\text{aq})}^- ; \text{M} = \text{Ag}^+ ; \text{Au}^+$$
 7. **Pigments de coloration**
 - a. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 =$ **bleu de Prusse = ferrocyanure ferrique**
 8. **Bain de galvanoplastie** – les métaux à déposer de manière électrochimique sont d’abord maintenus en solutions concentrée sous forme de complexe : $[\text{M}(\text{CN})_2]_{(\text{aq})}^-$; $\text{M} = \text{Ag}^+ ; \text{Au}^+$.



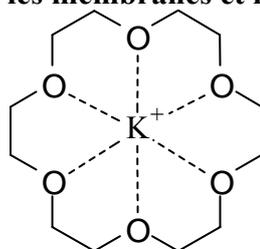
3. Explications en ce qui concerne le mécanisme d'action et l'apparition d'effets secondaires toxiques des médicaments:

- Médicaments anticancéreux:** complexes à base de $Pt(II)$, $Pd(II)$, $Rh(III)$, $Ir(III)$, $Ru(III)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Au(III)$, $Sn(II)$, $Sn(IV)$, $Ti(IV)$ etc.
- Médicaments antiinflammatoires, anti- rhumatisme articulaire:** complexes à base de $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Au(III)$ etc.
- Médicaments antimicrobiens:** complexes à base de $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Hg(II)$, $Fe(III)$ etc.
- Inhibiteurs des métallo-enzymes:** complexes à base de $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ etc.

LES CRYPTATES

Les cryptates = complexes avec des **ligands macro cycliques polydentates** où les atomes liants sont maintenus dans un grand cycle encerclant l'atome métallique (le ligand forme une cage tridimensionnelle autour du métal). Ils sont importants pour:

- L'aptitude à complexer et à stabiliser des ions alcalins est exploitée pour réaliser des synthèses qui, autrement, auraient été difficiles ou impossibles.
- Etudes sur le transport par les membranes et le type de transporteurs

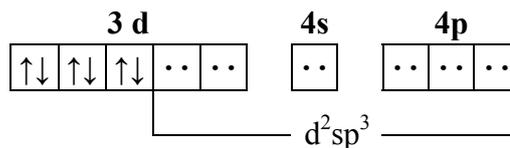


Structure du complexe macrocyclique du potassium avec le 18 – couronne - 6

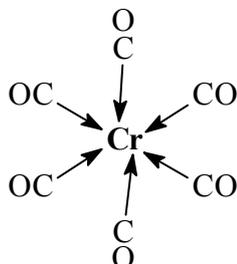
LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

= les composés avec liaisons METAL – CARBONE

- $\text{Cr}(\text{CO})_6$

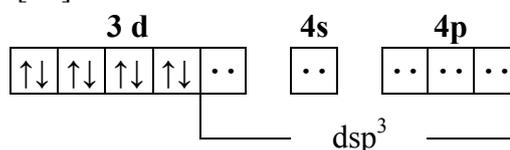
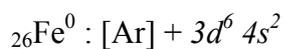


géométrie octaédrique

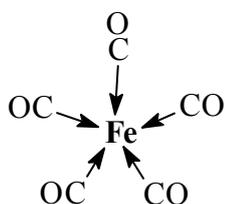


Règle de 18 e⁻ :
Cr (6) + 6 CO (12) = 18

- $\text{Fe}(\text{CO})_5$

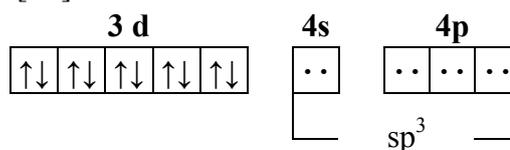
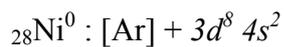


géométrie bipyramide trigonale

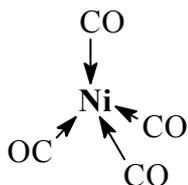


Règle de 18 e⁻ :
Fe (8) + 5 CO (10) = 18

- $\text{Ni}(\text{CO})_4$



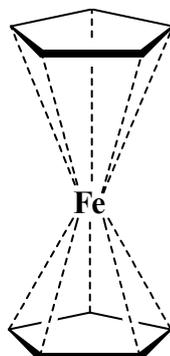
géométrie tétraédrique



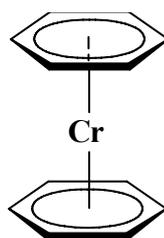
Règle de 18 e⁻ :
Ni (10) + 4 CO (8) = 18

LES METALLOCENES

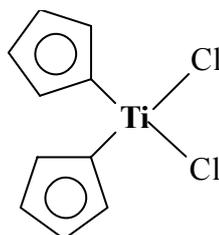
- Composés qui contiennent comme ligands des cycles à quatre, cinq, six, sept, huit chaînons qui participent avec leurs orbitales π aux liaisons avec les ions ou les atomes métalliques. Ce type de liaison était, au début des années 1950, une révolution pour la théorie de la liaison. Pour des raisons évidentes, les complexes où on trouve un atome métallique entre deux cycles carbonés parallèles furent appelés complexes « sandwich ».
- *Le ferrocène* = $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$ est un complexe de Fe^{+2} où le ligand est l'ion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$, un cycle aromatique, fut le premier métallocène le quel a été établi la structure:



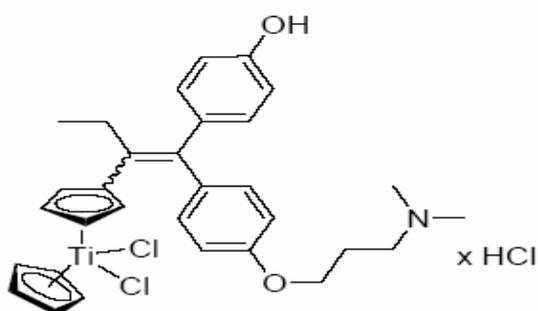
- *Le chromocène* = $Cr(C_6H_6)_2$ contient l'atome de Cr^0 entre deux cycles aromatiques de benzène:



- *Le dichloretitanocène* = $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2$, un complexe de Ti(IV) ayant comme ligands les ions cyclopentadiényle et chlorure, a des propriétés antitumorale:



A Titanocene Derivative of the Anti Cancer Drug Tamoxifen

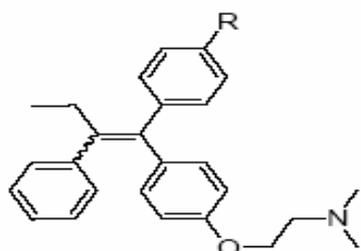


Strong estrogenic activity !

Similar results for Cp_2TiCl_2 : a fundamental problem !?

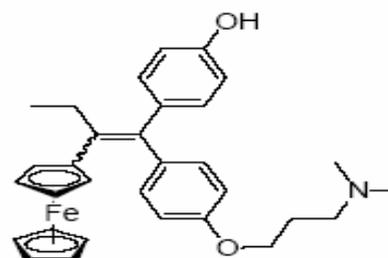
J. Organomet. Chem. 2002, 643-644, 350.

A Ferrocene Complex as a Potential Drug against Breast Cancer



Tamoxifen (R = H)
Hydroxytamoxifen (R = OH)

Best drug against hormone-dependent breast cancer.



Hydroxyferrocifen

Simultaneously active on both hormone-dependent and hormone-independent breast-cancer cell lines.

EXERCISES

1. Soit l'élément avec $Z = 24$, le chrome :

- Dessiner et expliquer la structure d'un chrome carbonyle
- Dessiner et expliquer la structure de chromocène
- Ecrire la formule chimique d'un complexe de Cr^{+3} qui a des isomères d'enchaînement.

Indiquer pour ce complexe :

- le nom systématique des isomères
- la structure (voir MLV - l'hybridation de l'ion Cr^{+3} , la géométrie du complexe)
- le nombre des électrons de l'ion Cr^{+3} dans le complexe
- l'expression de la constante de stabilité
- le calcul du moment magnétique μ (MB)
- s'il est inerte ou labile d'après la théorie du Taube

2. Soit l'élément avec $Z = 28$, le nickel:

- Dessiner et expliquer la structure d'un nickel carbonyle
- Indiquer pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$:
 - le nom systématique
 - la charge du complexe
 - la structure (voir MLV - l'hybridation de l'ion Ni^{+2} , la géométrie du complexe)
 - le nombre des électrons de l'ion Ni^{+2} dans le complexe
 - l'expression de la constante de stabilité
 - le calcul du moment magnétique μ (MB)
 - la configuration de l'ion Ni^{+2} dans l'entourage des ligands à champ faible et à champ fort dans un champ tétraédrique
- Ecrire la formule de bis(diméthylglyoxime)nickel(II). Indiquer pour ce complexe :
 - la structure (voir MLV - l'hybridation de l'ion Ni^{+2} , la géométrie du complexe)
 - le nombre des électrons de l'ion Ni^{+2} dans le complexe
 - l'expression de la constante de stabilité
 - le calcul du moment magnétique μ (MB)
- Ecrire la formule chimique d'un complexe de Ni^{+2} qui a le NC = 6 et des isomères géométriques cis - trans. Indiquer pour ce complexe :
 - le nom systématique
 - les structures des isomères (voir MLV - l'hybridation de l'ion Ni^{+2} , la géométrie du complexe)
 - le nombre des électrons de l'ion Ni^{+2} dans le complexe
 - l'expression de la constante d'instabilité
 - le calcul du moment magnétique μ (MB)
 - la configuration de l'ion Ni^{+2} dans l'entourage des ligands à champ faible et à champ fort dans un champ octaédrique