

1^{ERE} PARTIE : CLASSE INVERSEE SUR LA CHIMIE DE COORDINATION

Contenu

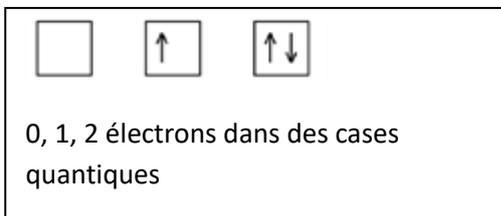
I. Rappels	2
Configuration électronique	2
Tableau périodique, propriétés périodiques et focus sur les métaux de transition.....	3
Méthode VSEPR.....	6
Oxydoréduction.....	8
Oxydoréduction avec les métaux de transition.....	9
II. Chimie de coordination :	10
Définitions, aspect thermodynamique, théorie HSAB	10
Définitions	10
Formation des complexes	10
Types de ligands et nomenclature	11
Nomenclature des complexes	11
Constantes de formation des complexes	12
Théorie HSAB (acides et bases durs et mous)	15
III. La liaison dans les complexes métalliques	16
Orbitales et électrons	16
Les orbitales utilisées	16
Modèle du champ cristallin	17
Première approche du modèle du champ de ligands (interaction σ uniquement)	18
Deuxième approche du modèle du champ de ligands (interaction σ et π)	19
Les électrons d	21
IV. Conséquences de la liaison dans les complexes métalliques	22
Comment prévoir l'existence et la stabilité des complexes : la règle des 18 électrons.....	22
Pourquoi certains complexes s'écartent de la géométrie standard ? effet Jahn-Teller	23
Série spectrochimique : classer les ligands en fonction de la valeur de Δ qu'ils causent.....	24
Le modèle du recouvrement angulaire	25
IV. Réactivité des métaux dans les complexes métalliques	27
Remarques générales	27
Echange de ligands	28
Réactions d'échange (ou substitution) de ligands	29
Energie d'activation du champ de ligands.....	30

I. Rappels

Configuration électronique

Configuration électronique (= répartition des électrons dans les différentes OA)

Rappel : chaque électron a un jeu de nombres quantiques unique dans un atome
 3 nombres quantiques n, l, m définissant l'orbitale
 et un nombre quantique de spin ($\pm 1/2$) symbolisé par des flèches \uparrow ou \downarrow

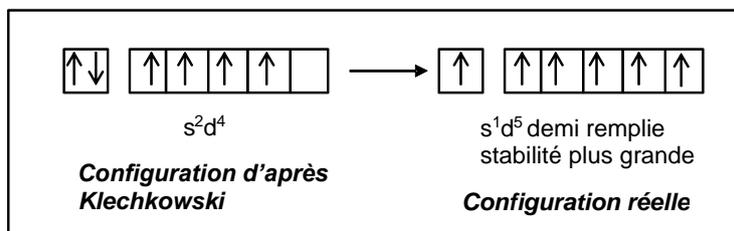


- Règles de remplissage
 - Principe de stabilité
 - Principe d'exclusion de Pauli
 - Règle de Hund

- Exception de remplissage d^4 et d^{10}
 Configuration s^1d^5 plus stable que s^2d^4

n	l= 0	1	2	3
1	1s _{n+l=1}			
2	2s _{n+l=2}	2p _{n+l=3}		
3	3s _{n+l=3}	3p _{n+l=4}	3d _{n+l=5}	
4	4s _{n+l=4}	4p _{n+l=5}	4d _{n+l=6}	4f _{n+l=7}
5	5s _{n+l=5}	5p _{n+l=6}	5d _{n+l=7}	5f _{n+l=8}
6	6s _{n+l=6}	6p _{n+l=7}	6d _{n+l=8}	
7	7s _{n+l=7}	7p _{n+l=8}		

Méthode de Klechkowski



Configuration s^1d^{10} plus stable que s^2d^9

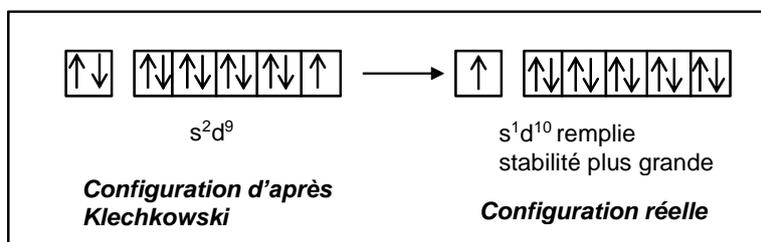


Tableau périodique, propriétés périodiques et focus sur les métaux de transition

Tableau périodique des éléments (tableau de Mendeleïev) : blocs s, p, d et f

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les blocs s, p, d et f. Les blocs d et f sont ombrés et étiquetés. Les blocs s et p sont en blanc.

NB Le nombre d'électrons de valence des éléments du bloc d est le nombre d'électrons ns + le nombre d'électrons (n-1)d

Dans le **bloc d**, on appelle la ligne correspondant à la sous-couche 3d la première série de transition (et par analogie : 4d, deuxième série de transition ; 5d troisième série de transition)

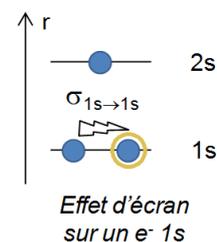
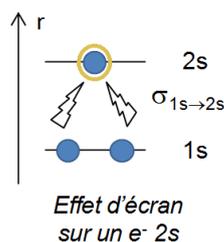
Notion d'écrantage

Dans un atome à n électrons, chaque électron est attiré par le noyau et repoussé par les $(n-1)$ autres électrons, qui sont en mouvement.

Pour simplifier on considère que chaque électron est soumis à la charge du noyau, diminuée (effet d'écran σ) par :

- Les électrons de la même couche (faiblement)
- Les électrons des couches plus internes (fortement)

Exemple : ${}_{3}\text{Li}$ $\sigma_{1s \rightarrow 2s}$ et $\sigma_{1s \rightarrow 1s}$

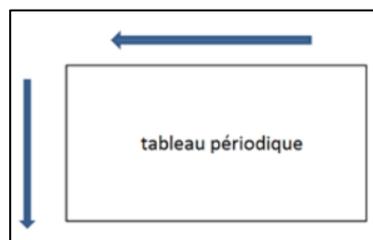
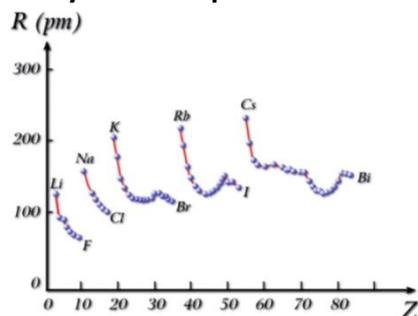


On a donc globalement une attraction électron noyau, mais diminuée par rapport à un atome hydrogénoïde. La notion d'écrantage est utilisée pour expliquer toutes les propriétés périodiques.

Propriétés périodiques :

Les flèches indiquent le sens de l'augmentation

• Rayon atomique

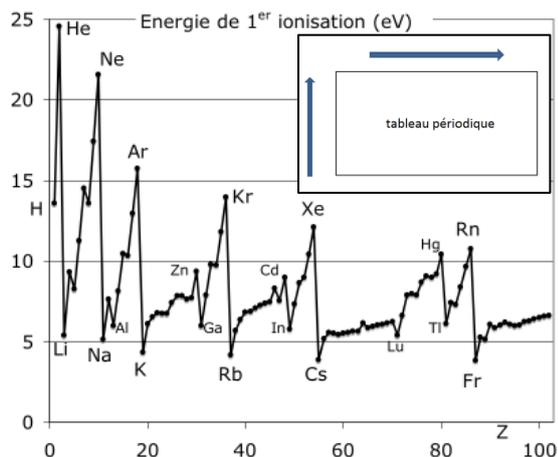


• Energie d'ionisation E_i

Dans le cas d'un ion de charge donnée on observe la même tendance. Ex : les ions *dichargés* formés par les métaux de la série 3d ont un rayon ionique qui diminue si Z augmente.

énergie de 1^{ère} ionisation :

$$E_{i,1} = E_{finale} - E_{initiale} = E_{X^+} - E_X > 0$$



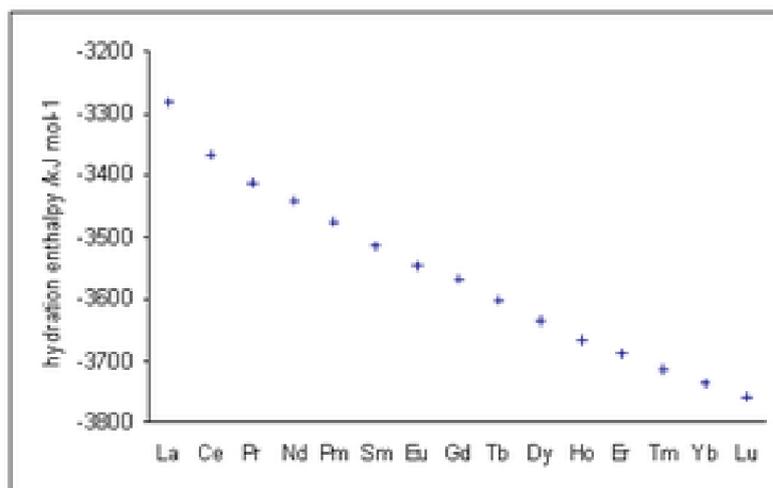
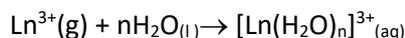
L'énergie de première ionisation est une propriété périodique. Elle augmente dans une période et diminue fortement à chaque nouvelle période (minimum : alcalins, maximum : gaz nobles ou rares). Les métaux de transitions possèdent des valeurs intermédiaires de l'énergie d'ionisation. De plus, on constate une petite rupture après la fin de la sous-couche nd, qui traduit la stabilité particulière de d'une sous-couche pleine.

Exercice d'application 1

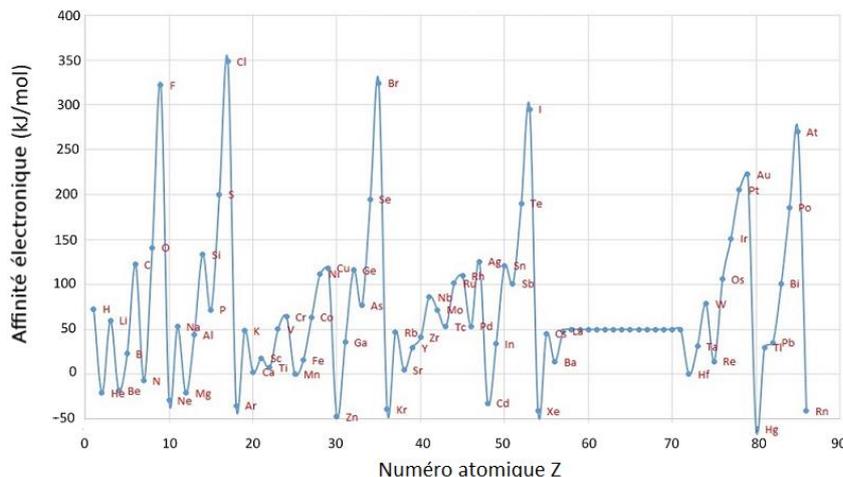
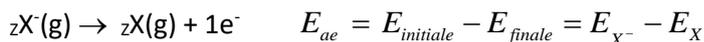
On constate pour les ions M^{n+} des éléments d'une même famille du tableau périodique, que pour chaque valeur de n (1,2,3...), le rayon ionique augmente fortement entre la première et la deuxième série de transition mais n'augmente pas ou peu entre la deuxième et la troisième. En considérant la structure des blocs du tableau périodique, proposer une explication.

Exercice d'application 2

Les lanthanides (notés Ln, éléments du bloc f) forment des complexes avec l'eau $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ (avec $n=8-9$). L'interaction eau-ion Ln^{3+} est seulement de nature électrostatique (*ce qui ne sera pas le cas avec les éléments du bloc d*). Expliquer l'allure du graphique ci-dessous représentant la variation d'enthalpie associée à l'hydratation d'un cation métallique initialement en phase gaz :



• **Affinité électronique, E_{ae}**



Périodicité moins évidente que pour l'énergie de première ionisation

Les éléments formant facilement des anions ont des affinités électroniques élevées (en particulier les halogènes).

Les éléments légers du bloc d ont un comportement typique de métaux (ne forment pas des anions) *mais les éléments lourds peuvent s'en écarter (comparer Au avec S, qui est un non-métal) .*

• **Electronégativité**

L'électronégativité χ est une grandeur associée à une valeur numérique qui renseigne sur la tendance d'un atome à attirer ou repousser les électrons.

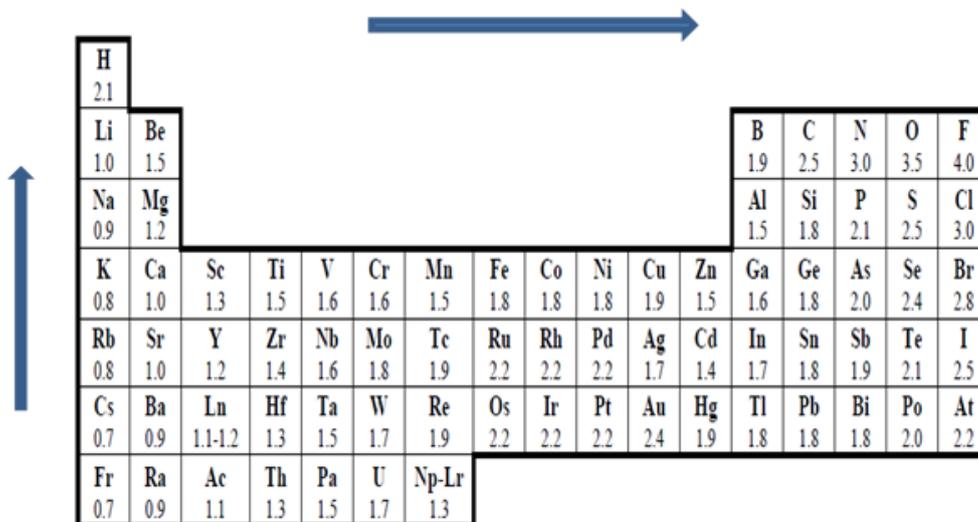
χ faible \rightarrow élément électropositif, forme facilement des cations

χ élevé \rightarrow élément électronégatif, forme facilement des anions.

Selon la définition de Mulliken : L'électronégativité est la moyenne de l'affinité électronique et de l'énergie de première ionisation

$$\chi = \frac{(E_{i,1} + E_{ae})}{2}$$

On utilise plus fréquemment l'électronégativité de Pauling, qui donne les mêmes tendances.



$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}}$$

où E_{AA} et E_{BB} sont les énergies de dissociation des liaisons des molécules A-A et B-B et E_{AB} est l'énergie de dissociation de la liaison A-B.

NB : on note que l'électronégativité des métaux de transition est intermédiaire entre celle des métaux du bloc s et celle des non-métaux du bloc p. Certains métaux de transition lourds possèdent une électronégativité comparable à l'hydrogène ou au carbone. → caractère partiellement (voire totalement) covalent de la liaison métal de transition-non métal.

Méthode VSEPR

- La molécule est symbolisée par : $A X_m E_n$

Atome central ←

↓
Doublet liant

→
Doublet électronique libre

La somme de $m + n$ définit la géométrie de la molécule.

Toutes les paires liantes et libres, (et éventuellement l'électron célibataire de la couche externe) se trouvent statistiquement à la même distance du noyau. Les électrons correspondants se localisent dans les positions qui minimisent les répulsions électroniques.

Représentation spatiale des molécules AX_mE_n . Parmi les doublets, certains servent à former des liaisons simples ou multiples avec les atomes X, d'autres pouvant rester sous formes de paires libres.

m + n	Représentation	Polyèdre	Géométrie
2			linéaire
3			trigonale
4			tétraédrique
5			bipyramidale trigonale
6			octaédrique

• Catégories de Gillespie associées à quelques molécules

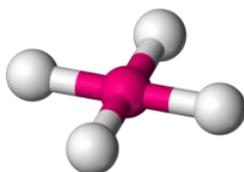
m + n		m + n	
2	AX₂ <i>linéaire</i> BeCl ₂ , CO ₂ , HCN	5	AX₅ <i>bipyramide trigonale</i> PCl ₅ , AsF ₅ AX₄E <i>bascule</i> SF ₄ , IF ₄ ⁻ , IO ₂ F ₂ ⁻ , XeO ₂ F ₂ AX₃E₂ <i>en "T"</i> ClF ₃ , BrF ₃ AX₂E₃ <i>linéaire</i> : XeF ₂ , I ₃ ⁻ , IF ₂ ⁻
3	AX₃ <i>triangulaire</i> BF ₃ , C ₂ H ₄ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ , AX₂E <i>coudée</i> PbCl ₂ , SnCl ₂ , SO ₂ , O ₃	6	AX₆ <i>octaédrique</i> SF ₆ , IOF ₅ AX₅E <i>pyramide à base carrée</i> IF ₅ , TeF ₅ ⁻ , XeOF ₄ AX₄E₂ <i>carrée</i> : XeF ₄ , ICl ₄ ⁻
4	AX₄ <i>tétraédrique</i> CH ₄ , SiH ₄ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , XeO ₄ AX₃E <i>pyramide trigonale</i> NH ₃ , PF ₃ , H ₃ O ⁺ , ClO ₃ ⁻ AX₂E₂ <i>coudée</i> : H ₂ O, H ₂ S, OF ₂ , SF ₂		

Rappel : dans la méthode VSEPR on considère, en première approximation que les liaisons multiples se comportent comme les liaisons simples, puis, en deuxième approximation que la répulsion causée par les différents doublet est dans l'ordre doublet non-liant > liaison multiple > liaison simple.

Exercice d'application 3

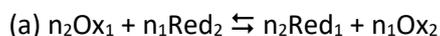
Certains complexes métalliques existent (pour des raisons que nous verrons par la suite) sous une forme carrée plane.

Expliquer pourquoi cette forme n'est pas compatible avec la théorie VSEPR.



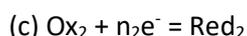
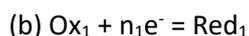
Oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'un ou plusieurs électrons d'un réducteur, Red₂, vers un oxydant, Ox₁. Au cours de la réaction, l'oxydant est réduit et le réducteur oxydé. L'ensemble Ox_i/Red_i est appelé couple d'oxydoréduction ou redox. L'équation bilan peut s'écrire :



Si la réaction est totale le symbole \rightleftharpoons peut être remplacé par \rightarrow

Cette réaction est la **combinaison** des 2 demi-équations électroniques :



donc : (a) = n₂(b) – n₁(c)

L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel électrique affecté à chaque couple redox

$$(b) \quad E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \quad \text{et} \quad (c) \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

avec E_1^0, E_2^0 : potentiel standard des couples redox 1 et 2

Les potentiels standard sont des grandeurs caractéristiques du couple redox et sont constants à une température donnée. Pour que Ox₁ capte spontanément un électron initialement présent sur Red₂, il faut que $E_1 > E_2$.

Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiel électrique

L'enthalpie libre correspondant au transfert des électrons est : $\Delta_r G = -nF \Delta E$

avec n : moles d'électrons échangés

F : constante de Faraday : 96500 (C mol⁻¹)

ΔE : différence de potentiel électrique (V)

Si les potentiels redox sont les potentiels standard :: $\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E^\circ$

Ces relations permettent d'obtenir des grandeurs thermodynamiques à partir de mesures potentiométriques simples, et de prédire le caractère spontané ou non d'une réaction à partir des potentiels de couples, mas aussi de calculer des constantes d'équilibre associées à des réactions d'oxydoréduction. Pour ce faire, on utilise la formule $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K)$ (où R est la constante des gaz parfaits ; R = 8,31 J mol⁻¹ K⁻¹). Il est à noter qu'une faible différence d'énergie de Gibbs (quelques kJ mol⁻¹) suffit pour que la constante d'équilibre soit très grande et que la réaction soit totale.

Remarque : dans les expressions de l'énergie de Gibbs de réaction ou dans l'équation de Nernst, les concentrations (en solution diluée, on assimile les activités aux concentrations) doivent être exprimées en mol L⁻¹. Si l'oxydant ou le réducteur se trouvent à l'état solide ou liquide pur, on reporte, à la place de la concentration, la valeur 1 (l'activité d'une phase pure est 1).

Oxydoréduction avec les métaux de transition

Les métaux de transition ont souvent plusieurs degrés d'oxydation accessibles.

Ainsi, il existe les couples $M^{n+}/M(s)$ mais également des couples $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ (à un ou plusieurs électrons). Cette caractéristique est très importante pour l'utilisation biologique de ces métaux.

Les métaux de transition *de gauche* (= de la gauche du bloc d du tableau périodique) ont un degré d'oxydation maximum qui correspond au numéro de la colonne dans le tableau périodique.

Au contraire, les métaux de transition *de droite* ont un degré d'oxydation maximum inférieur au numéro de la colonne. Le changement de comportement a lieu entre la colonne 7 et la colonne 8.

DEGRES D'OXYDATION DES METAUX DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION.

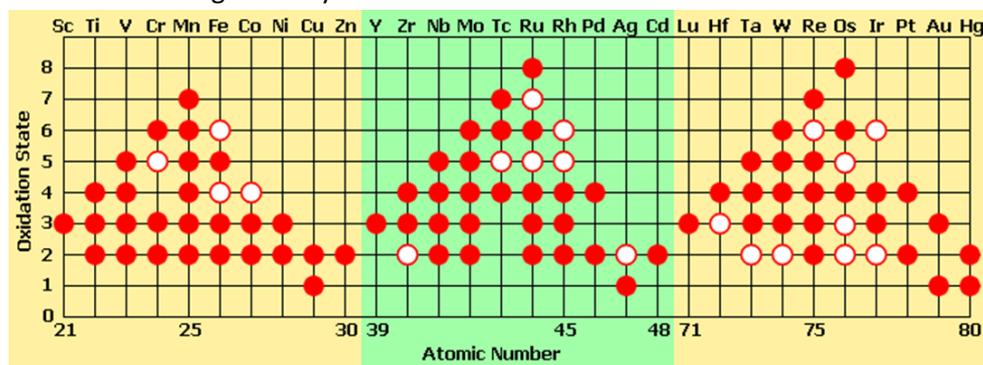
$M^{x+} d^n$: configuration très stable.
 $M^{x+} d^n$: configuration moins courante.
 $M^{x+} d^n$: configuration exceptionnelle ou chimie en cours de développement.

Ca 4s ² 3d ⁰	Sc 4s ² 3d ¹	Ti 4s ² 3d ²	V 4s ² 3d ³	Cr 4s ¹ 3d ⁵	Mn 4s ² 3d ⁵	Fe 4s ² 3d ⁶	Co 4s ² 3d ⁷	Ni 4s ² 3d ⁸	Cu 4s ¹ 3d ¹⁰	Zn 4s ² 3d ¹⁰
							Co ⁺ d ⁸		Cu ⁺ d ¹⁰	
Ca ²⁺ d ⁰		Ti ²⁺ d ²	V ²⁺ d ³	Cr ²⁺ d ⁴	Mn ²⁺ d ⁵	Fe ²⁺ d ⁶	Co ²⁺ d ⁷	Ni ²⁺ d ⁸	Cu ²⁺ d ⁹	Zn ²⁺ d ¹⁰
	Sc ³⁺ d ⁰	Ti ³⁺ d ¹	V ³⁺ d ²	Cr ³⁺ d ³	Mn ³⁺ d ⁴	Fe ³⁺ d ⁵	Co ³⁺ d ⁶	Ni ³⁺ d ⁷	Cu ³⁺ d ⁸	
		Ti ⁴⁺ d ⁰	V ⁴⁺ d ¹	Cr ⁴⁺ d ²	Mn ⁴⁺ d ³	Fe ⁴⁺ d ⁴	Co ⁴⁺ d ⁵	Ni ⁴⁺ d ⁶		
			V ⁵⁺ d ⁰	Cr ⁵⁺ d ¹	Mn ⁵⁺ d ²					
				Cr ⁶⁺ d ⁰	Mn ⁶⁺ d ¹	Fe ⁶⁺ d ²				
					Mn ⁷⁺ d ⁰					

Relation diagonale

NB : pour les métaux de transition à l'état cationique, on considère que tous les électrons sont des électrons d. Connaissant la configuration électronique de l'atome parent, on peut donc établir une **configuration dⁿ** associée à un ion. Une définition rigoureuse des métaux de transition est « éléments métalliques pouvant avoir, dans un degré d'oxydation accessible une sous-couche (n-1)d partiellement remplie », ce qui signifie que leur configuration est dⁿ avec n compris entre 1 et 9

Le comportement sur les 3 séries de transition (cf page 3) est le même en première approximation, mais on constate que dans une même famille (colonne) les métaux lourds (2^{ème} et 3^{ème} série) ont tendance à favoriser les degrés d'oxydation élevés.



● Degré d'oxydation courant

○ Degré d'oxydation rare

II. Chimie de coordination :

Définitions, aspect thermodynamique, théorie HSAB

La chimie de coordination traite des entités chimiques que l'on nomme « les **complexes** » qui comportent des interactions métal-ligand (on exclut les espèces qui comportent des liaisons métal-carbone qui relèvent de la chimie organométallique). La chimie de coordination s'est développée suite aux travaux d'Alfred Werner (prix Nobel de chimie 1913) autour des complexes de cobalt(III) avec NH_3 . (voir diaporama d'introduction historique).

Définitions

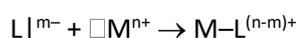
Un **ligand** est un atome, ion ou molécule comportant des doublets non liants disponibles (base de Lewis) pour former une liaison avec un ion métallique (acide de Lewis).

La **denticité** est le nombre de fois que des sites donneurs indépendants d'un ligand peuvent se lier à un cation métallique. La denticité se caractérise par un préfixe numérique (mono-, di-, tri-...) suivi de « -denté ».¹

La **coordinnence** est le nombre de liaisons formée par l'atome central². La **sphère de coordination** est constituée de tous les ligands directement liés au métal central.

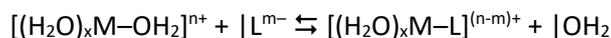
Formation des complexes

La complexation avec des ligands anioniques ($m > 0$) ou neutres ($m = 0$) peut être décrite par l'équation-bilan suivante :



La liaison de coordination est un cas particulier de la liaison covalente : $E_{\text{liaison}} = 100-500 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui est comparable aux valeurs pour les liaisons covalentes simples ainsi que pour les autres liaisons fortes (ioniques ou métalliques).

Cependant, habituellement, les réactions de complexation ont lieu en solution (souvent aqueuse) et, l'eau étant un ligand ; elles sont en réalité des réactions d'échange de ligands.



Ainsi, les énergies mises en jeu dans ce processus correspondent à la formation de la liaison M-L et à la rupture de la liaison M-OH₂. Pour cette raison, les énergies sont souvent plus faibles que lors d'autres processus impliquant le réarrangement de liaisons covalentes.

¹ ou de « dente ». En revanche la terminaison « dentate », parfois rencontrée est anglaise, même si parfois elle est utilisée dans des documents en français

² Définition générale aussi valable en dehors du cadre de la chimie de coordination

Types de ligands et nomenclature

Les ligands ont une nomenclature dérivée de celle des ions ou molécules parents : inchangée pour les espèces neutres et se terminant en « -o » pour les espèces anioniques. Certains ligands courants ont des noms particuliers.

Ligands monodentés :

Anioniques : CN^- (cyano), HO^- (hydroxo), X^- (X = F, Cl, Br, I) halogéno (fluoro-, chloro, bromo-, iodo-).

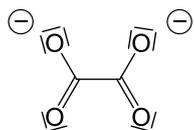
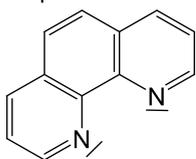
Neutres avec nom particulier : H_2O (aqua), NH_3 (ammine)³, CO ($|\text{C}\equiv\text{O}|$, carbonyle), H^- (hydrido, et pas hydro pour pas confondre avec la molécule d'eau)

Cas particulier : *ligands ambidentés* (peuvent former deux types de liaisons avec un cation métallique).
Exemple : thiocyanato (se lie avec le soufre OU avec l'azote mais pas avec les deux sites simultanément).



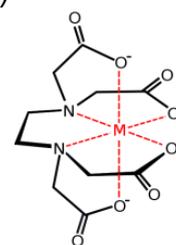
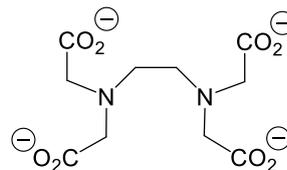
Ligands bidentés (exemples) :

ortho-phénanthroline (phen) oxalato (ox) éthylènediamine (en)

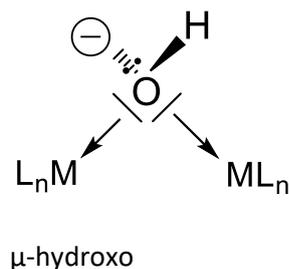


Ligand hexadenté (exemple)

EDTA, forme Y^{4-}



Cas particulier : *ligand pontant* = ligand lié simultanément à deux métaux : préfixe μ -



Remarque I : on note la liaison comme une liaison dative (flèche) ou comme une liaison covalente simple. L'IUPAC déconseille le terme de liaison dative, terme conseillé : liaison covalente de coordination

Remarque II : la notation ML_n signifie « le métal et son cortège d'autres ligands ».

Nomenclature des complexes

Formule : exemple d'un complexe comportant x ligands L et y ligands L' : $[\text{M}(\text{L})_x(\text{L}')_y]^{n+}$.⁴

Le crochet dans la formule indique que les ligands sont liés au métal. Pour noter un sel dont le cation ou l'anion est un complexe métallique, les crochets permettent de séparer les ligands des contre-ions

³ Ecriture différente de celle de la fonction organique amine.

⁴ Les parenthèses entourant les ligands ne sont pas obligatoires si les ligands sont monoatomiques

Ex : $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$; $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$

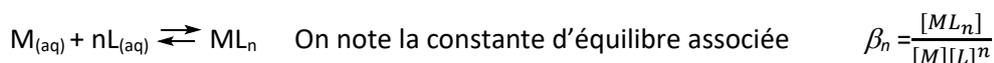
Nom : on note, sans espace le nombre de ligands, le nom du ligand, (si des ligands de nature différente sont présents on les range par ordre alphabétique), le métal, et le degré d'oxydation en chiffres romains et entre parenthèses. Si le complexe est chargé négativement, on rajoute le terminaison « -ate » au nom du métal. Dans certains cas, le nom du métal est traditionnellement modifié si le complexe est négativement chargé (cuprate, stannate etc...)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	hexaaquafer(III)
$[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	diaquadicyanofer(II)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	diammineargent(I)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	hexacyanoferrate(II)

Remarque : une notation laissant apparaître $_{(aq)}$ après la formule d'un complexe laisse entendre que la sphère de coordination n'est pas notée entièrement et est à compléter avec des molécules d'eau. $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}_{(aq)}$ représente $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$

Constantes de formation des complexes

Soit la formation d'un complexe en solution aqueuse (charge non notée pour simplifier) :



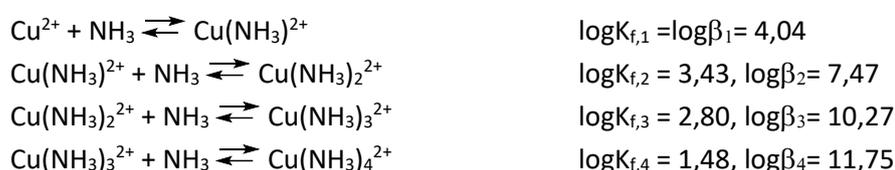
β_n est une constante *cumulative*, produit des constantes de formation successives $K_{f,i}$:



$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f,i}$ Les constantes de formation sont souvent présentées sous forme logarithmique ($\log K_f$ et $\log \beta$)

Constantes de formation successives

Exemple formation par étapes du complexe tétraamminecuivre(II)⁵



NB dans les équilibres ci-dessus, on ne fait pas apparaître les molécules d'eau qui sont liées au métal.

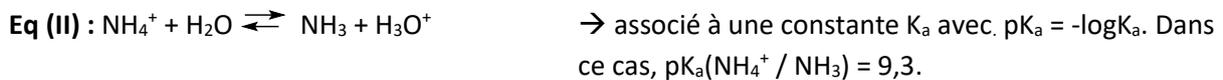
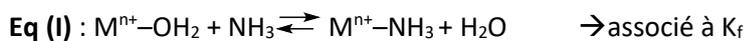
⁵ Ici, on ne notera pas les ligands aqua

On constate que les constantes de formation successives diminuent, ceci s'explique par des effets enthalpiques (effets électroniques et stériques) et entropiques (le nombre de sites disponibles diminue).

Constantes de formation apparentes de ligands protonables

Les ligands sont très souvent également des bases. Le milieu aqueux est caractérisé par un certain pH, et dans de nombreux cas, en particulier dans le contexte biologique, le pH est essentiellement invariable par l'ajout d'une petite quantité de réactifs, car fixé par l'effet tampon.

Ainsi, on se place du point de vue d'un ligand qui est aussi une base, par exemple NH_3 . La complexation (**Eq I**) et la protonation (**Eq II**) sont deux réactions chimiques compétitives. Considérons la complexation d'un ion par NH_3 (cf. exemple abordé au point précédent).



Donc, si le pH est fixé à une valeur inférieure à 9,3, la plus grande partie de l'ammoniac sera protonée. La réaction de complexation devra d'abord déplacer l'équilibre de protonation. L'équation-bilan représentant le comportement réel de la réaction est donc :

Selon **Eq(II)**, pour $[\text{H}_3\text{O}^+]$ fixée :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \times K_a / [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Donc, si $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$ ($\text{pH} \ll \text{p}K_a$), à l'équilibre $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \gg [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$.

En définissant $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$, on a : $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cong [\text{NH}_3]_{\text{tot}}$

et donc $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cong [\text{NH}_3]_{\text{tot}} \times K_a / [\text{H}_3\text{O}^+]$.

En injectant $[\text{NH}_3]_{\text{éq}}$ dans l'expression de K_f , on a :

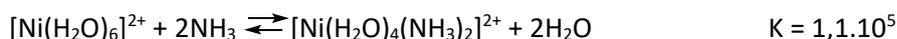
$$K_f = \frac{[\text{MNH}_3]}{[\text{M}][\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{MNH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{M}]K_a[\text{NH}_3]_{\text{tot}}}$$

Tout se passe comme si pouvoir complexant de NH_3 était diminué à $\text{pH} \ll \text{p}K_a$. On peut définir une constante de complexation apparente K_{app} en réarrangeant l'expression pour isoler les constantes.

$$K_{\text{app}} = \frac{K_f K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{MNH}_3]}{[\text{M}][\text{NH}_3]_{\text{tot}}}$$

En revanche, si $\text{pH} \gg \text{p}K_a$, la protonation est négligeable et on peut appliquer directement la formule de K_f .

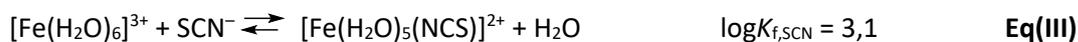
Remplacement de ligands aqua



Les ligands possédant un doublet plus disponible que celui de l'eau déplacent les ligands aqua même si ces derniers sont présents en large excès (solvant). Cette notion de disponibilité du doublet sur l'atome donneur permet de tracer un parallèle entre le **pouvoir donneur** et la **basicité** (notions fondées

sur la thermodynamique) d'une part, et la **nucléophilie** d'autre part (notion fondée sur la cinétique). NH_3 est un ligand, une base et un nucléophile.

Echange de ligands

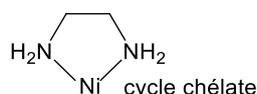
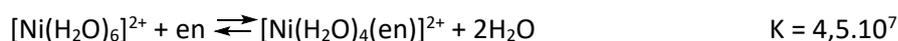
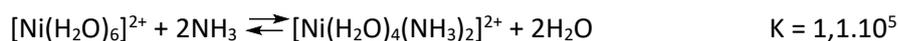


L'échange du ligand thiocyanato par le ligand fluoro correspond à **Eq(IV) – Eq(III)**. L'application des principes de l'équilibre chimique donne que la constante de formation correspondant à l'échange de ligands est la division des deux K_f , ce qui, en notation logarithmique correspond à une soustraction.



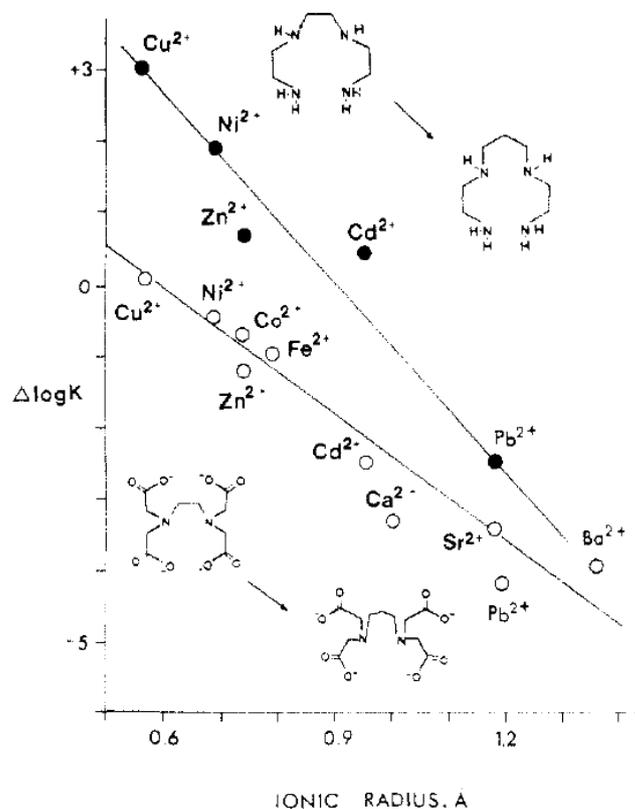
Effet chélate

Les ligands pouvant se lier simultanément à un cation métallique par plusieurs sites donnent des complexes plus stables que les édifices correspondants avec des ligands monodentés. L'effet est principalement de nature entropique. Dans l'équation bilan (II) ci-après, le nombre de particules augmente dans le sens direct (un ligand polydenté déplace plusieurs ligands monodentés).

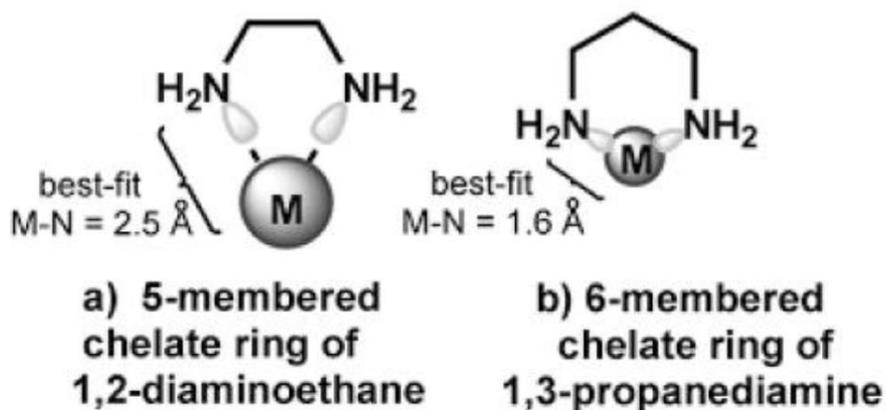


L'effet chélate explique que les complexes de l'EDTA, où 6 donneurs peuvent être liés simultanément, soient particulièrement stables et qu'ils soient donc utilisables dans le cadre de titrages où des réactions totales sont nécessaires.

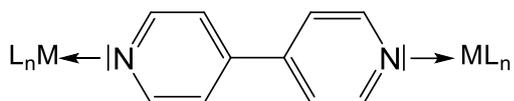
L'effet chélate peut être modulé par des caractéristiques géométriques, en particulier par la taille des cycles chélates. Dans le graphique ci-contre, on représente la variation de la constante de formation des complexes 1 : 1 formés par des ligands azotés ou aminopolycarboxylate lors de l'ajout d'un chaînon CH_2 au cycle chélate central. On constate que remplacer un cycle à 5 chaînons par un cycle à 6 chaînons favorise la complexation des cations avec un petit rayon ionique et défavorise celle des cations plus grands.



Ceci est dû au fait que l'introduction d'un ion métallique dans un cycle à 6 est possible sans distorsions majeures des angles et longueurs de liaisons du cycle pour une liaison métal donneur de l'ordre de 1,6 Å, alors que pour un cycle à 5 la longueur optimum est de 2,5 Å. A noter que les cycles plus petits (contraints) ou plus grands (conformations peu définies) n'apporte pas de stabilisation particulière (analogie avec la chimie organique)



Selon sa géométrie et la disposition des sites donneurs, il est possible qu'un ligand polydenté ne puisse *pas* se lier à un unique centre métallique. Dans ce cas, on parle d'un ligand polytopique, où les différents sites de complexation se comportent de façon indépendante (et donc, il n'y a pas d'effet chélate). Exemple de ligand ditopique :



Théorie HSAB⁶ (acides et bases durs et mous)

Des considérations qualitatives simples permettent de prévoir la hiérarchie de constantes de formation des complexes pour une famille de ligands de même denticité.

Définition de la dureté/mollesse

Dur : métaux petits et très chargés (ex. : Fe³⁺) ligands anioniques et peu polarisables (ex. F⁻)

Mou : métaux gros et peu chargés (ex. : Ag⁺), ligands neutres et polarisables (ex. : phen)

Rappel : la polarisabilité reflète la facilité qu'un champ électrique (par exemple créé par un ion métallique) a de modifier la répartition des électrons dans une espèce chimique. Il faut donc considérer l'étendue des orbitales associées à cette espèce chimique : plus les orbitales sont étendues, plus l'espèce est polarisable. En chimie de coordination, on va appliquer cette notion au site de complexation (qui peut seulement être une partie d'une molécule ou d'un ion polyatomique).

Exemples :

- I⁻ (I : 5^{ème} période, orbitales 5s, 5p) est plus polarisable que F⁻ (F: 2^{ème} période, orbitales 2s, 2p) → dureté HSAB I⁻ < dureté HSAB F⁻
- CH₃-CH₂-NH₂ (doublet localisé sur l'azote) est moins polarisable que (doublet délocalisé) → dureté HSAB Et-NH₂ > dureté HSAB Ph-NH₂

⁶ *Hard and Soft Acids and Bases*

- Fe^{3+} est plus dur que Fe^{2+} du fait de l'augmentation de la charge et de la diminution du rayon ionique lorsqu'un électron supplémentaire est enlevé

RQ : dur/mou est une échelle relative, il n'y a pas de limite précise entre les deux comportements. Suivant les ouvrages, on peut également utiliser une catégorie « intermédiaire » (*borderline*)

Hard	Borderline	Soft
<i>Acids</i>		
$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^+, \text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Hg}_2^{2+}$
$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_2, \text{BBr}_3$	BH_3
SO_3, BF_3		
<i>Bases</i>		
$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$	$\text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{Br}^-$	$\text{H}^-, \text{R}^-, \underline{\text{CN}}^-, \text{CO}, \text{I}^-$
$\text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{O}^{2-}$	N_3^-, N_2	$\underline{\text{SCN}}^-, \text{R}_3\text{P}, \text{C}_6\text{H}_5$
$\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{ClO}_4^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, \text{SCN}^-$	R_2S

* The underlined element is the site of attachment to which the classification refers.

Source : Shriver et Atkins, *Inorganic Chemistry*, 2009

Les complexes les plus stables sont formés par une interaction :

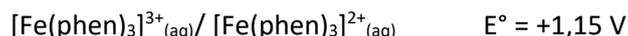
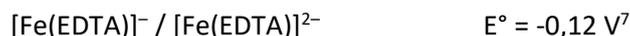
- dur–dur : ex. $[\text{FeF}_6]^{3-} \rightarrow$ liaisons essentiellement électrostatiques
- mou–mou : ex. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \rightarrow$ liaisons essentiellement covalentes.

Cela influence :

- ➔ les constantes d'équilibre associées à l'échange de ligands : si le cation est très dur, un ligand très dur déplacera un ligand plus mou qui est initialement lié :



- ➔ Les potentiels redox des couples $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$:



Le dernier point est important en biologie : le rôle physiologique des métaux en tant qu'oxydant et réducteur peut être modulé par les ligands. Dans les métalloprotéines, les ligands sont des chaînes latérales d'acides aminés (point qui sera largement développé dans la suite du cours).

III. La liaison dans les complexes métalliques

Orbitales et électrons

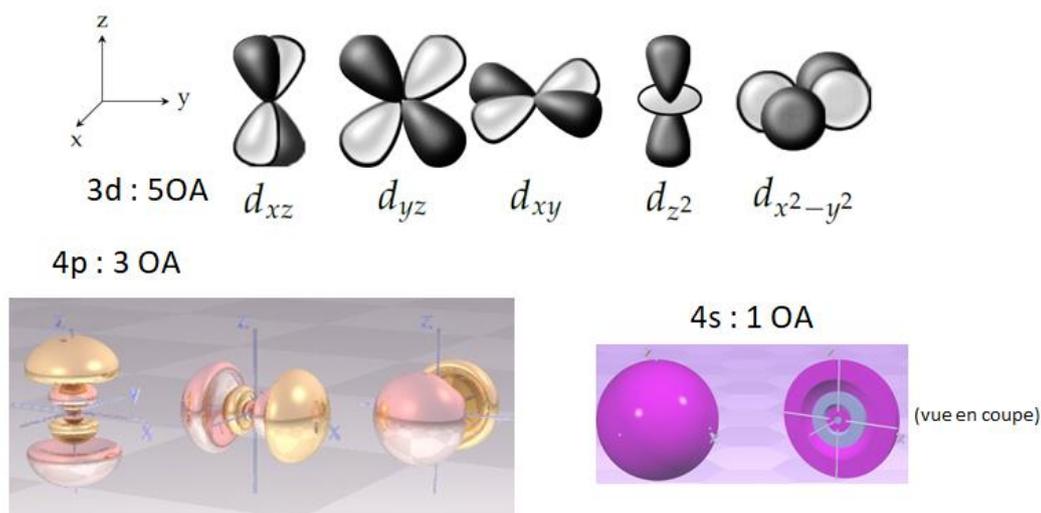
Les orbitales utilisées

Du point de vue du métal, les orbitales atomiques (OA) impliquées dans l'interaction avec les ligands sont des OA (n-1)d, vides, partiellement remplies ou remplies et des orbitales ns et np vides.⁸

⁷ L'EDTA est un ligand tétraanionique (cf. point 3).

⁸ Le fait que le cation métallique utilise des orbitales vides pour établir la liaison ce qui est parfaitement cohérent avec la vision de la liaison covalente de coordination comme une interaction base de Lewis (ligand)-acide de Lewis (métal)

Exemple, pour un métal de la première série de transition

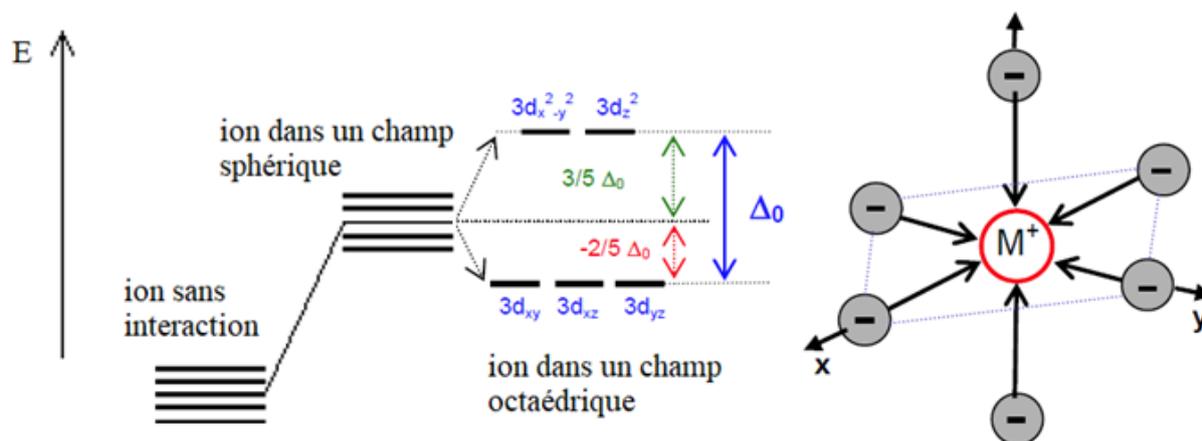


En première approximation, les orbitales des ligands sont pleines et sont des orbitales hybridées sp^n ainsi que des OA pures s et p.

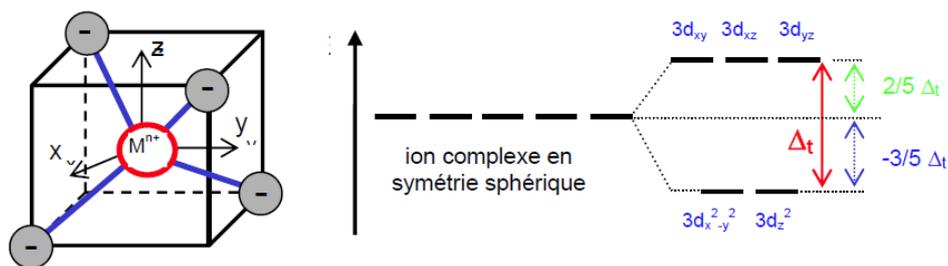
Modèle du champ cristallin

Le modèle le plus simple permettant de rendre compte des niveaux d'énergie des orbitales d dans les complexes est le **modèle du champ cristallin**.

Dans ce modèle, **les ligands sont assimilés à des charges négatives**, et l'approche orbitale est utilisée *seulement pour les orbitales d du cation métallique*. La formation du complexe est considérée du point de vue électrostatique. Globalement, si l'attraction entre la charge négative (ou le dipôle) du ligand et la charge positive du cation métallique assure la stabilité de l'édifice, les électrons présents dans les orbitales d sont repoussés (interaction électrostatique) par les doublets des ligands. Or, la répartition des ligands n'est pas sphérique. Par exemple, pour un complexe octaédrique (cas très fréquent), les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , qui pointent entre les ligands, sont moins déstabilisées que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , qui pointent dans la direction des ligands. La différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales est appelée l'éclatement du champ cristallin octaédrique et est notée Δ_o .



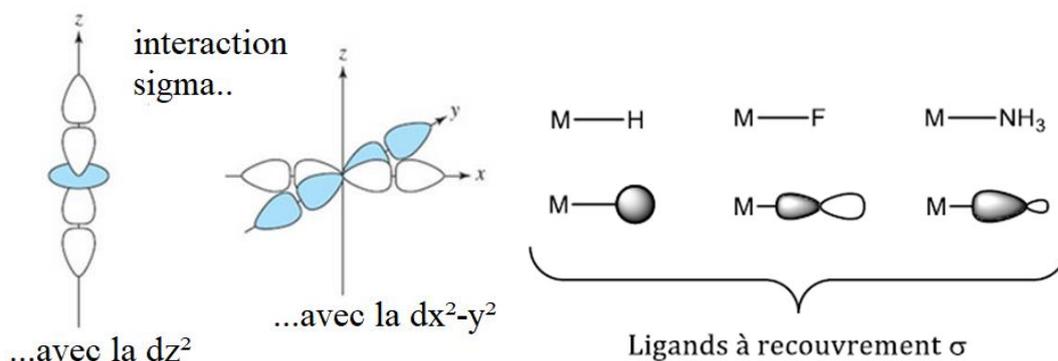
Pour un complexe tétraédrique, on a, similairement un éclatement du champ tétraédrique Δ_t . On note que les orbitales stabilisées et déstabilisées sont inversées et on peut montrer que $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$:



Le modèle du champ cristallin est imparfait, car l'interaction métal ligand est exclusivement considérée du point de vue électrostatique (métal positif/ligand négatif), or dans de nombreux cas, cela n'est pas conforme à la réalité (voir données sur les électronégativités rappelées au début du cours). Bien que l'on puisse expliquer certains résultats par le modèle du champ cristallin, on préférera utiliser dans ce cours un modèle entièrement fondé sur une approche orbitalaire : le modèle du champ de ligands.

Première approche du modèle du champ de ligands (interaction σ uniquement)

Comme 1^{er} exemple, on considérera le cas fréquent du **complexe octaédrique** comportant un seul type de ligands qui donnent lieu à un recouvrement de type σ (sigma), frontal (**ligands σ -donneurs**).

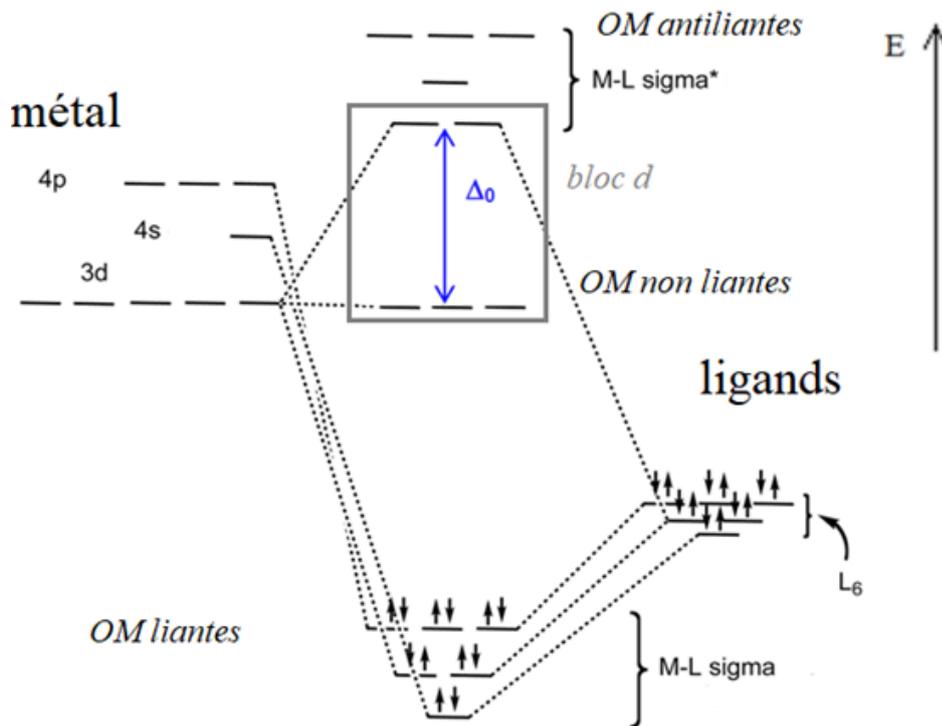


Dans un complexe octaédrique, de façon analogue au modèle du champ cristallin, seules les orbitales pointant vers les ligands interagissent. Ces orbitales sont la d_{z^2} , la $d_{x^2-y^2}$, les 3 OA p et l'OA s (6 orbitales en tout). Les autres orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) donnent lieu à un recouvrement globalement nul.

Considérons maintenant les niveaux d'énergie de ces orbitales. Les orbitales des ligands au nombre de 6 (une orbitale par doublet) sont pleines et généralement plus basses en énergie que les orbitales du cation métallique. La combinaison des 6 OA du métal et des 6 orbitales des ligands donne 12 orbitales moléculaires (OM) : 6 OM liantes et 6 OM antiliantes.

Du fait de la hiérarchie des niveaux d'énergie, les 6 OM liantes ont un fort caractère d'orbitales de ligand et les 6 OM antiliantes ont un fort caractère d'orbitales du métal.⁹

⁹ Dans la combinaison linéaire d'OA qui permet d'obtenir les OM, les coefficients des différentes orbitales peuvent être très différents. En chimie quantique, on peut montrer que l'OA de plus basse énergie a un poids plus important dans l'OM liante et l'OA de plus haute énergie un poids plus important dans l'OM antiliante.



On redéfinit le **bloc d** : toutes les orbitales qui sont soit des OA d pures (OM non liantes), soit des OM avec un fort caractère d'OA d (une partie des OM antiliantes). Les électrons issus du métal peuplent ce bloc d, puisque les orbitales liantes sont toujours remplies par les électrons issus des ligands. On retrouve dans cet exemple l'éclatement Δ₀, cette fois-ci causé par le champ de ligands.

Deuxième approche du modèle du champ de ligands (interaction σ et π)

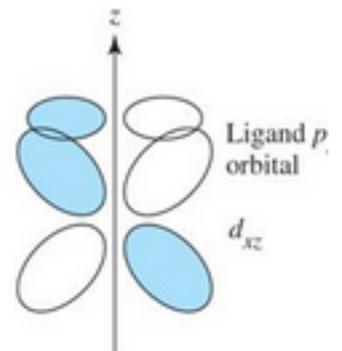
Il peut aussi exister des ligands possédant des orbitales donnant lieu à un recouvrement latéral (π) avec les orbitales du métal. On considérera ce cas dans un premier temps également pour les complexes octaédriques avec un seul type de ligand.

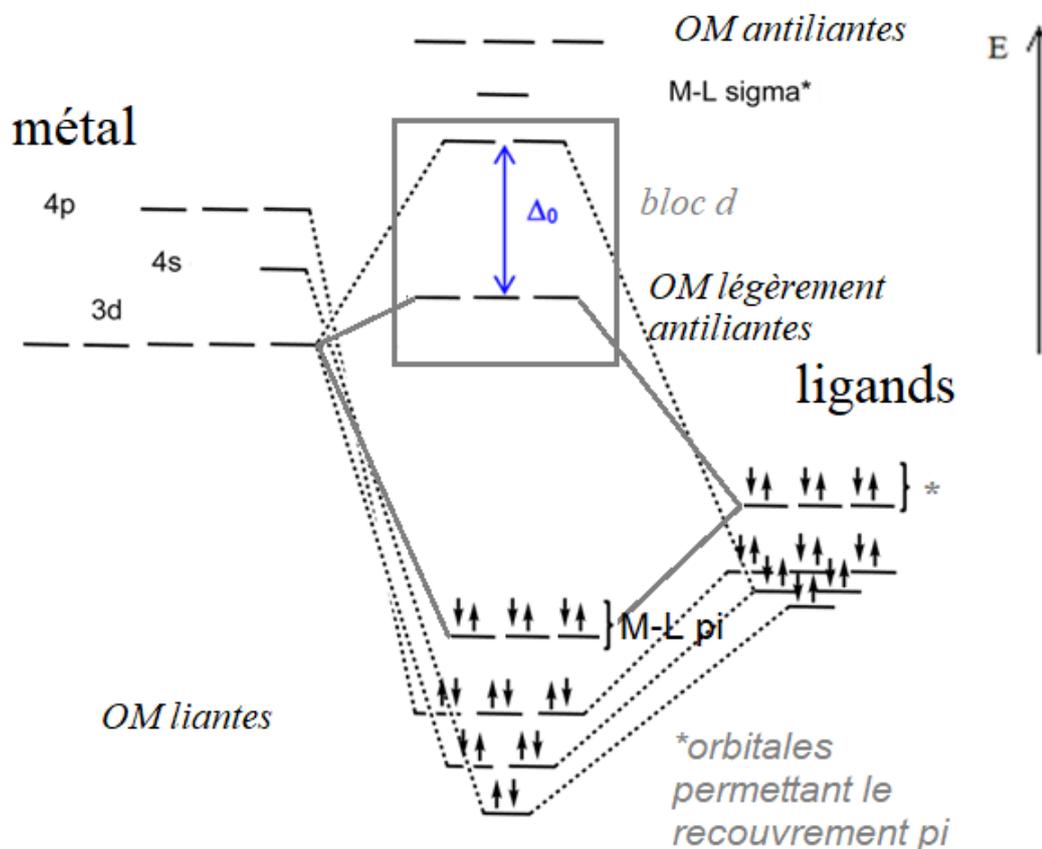
1^{ère} possibilité : orbitale pleine en interaction avec le métal → **ligand π-donneur**.

On considère l'effet du recouvrement π comme une correction du diagramme issu du recouvrement σ (car tous les ligands π-donneurs sont aussi σ-donneurs).

Des ligands très simples et courants comme les ligands halogéno, hydroxo et aqua possèdent un caractère π-donneur.

On note, avec l'exemple ci-contre, que les orbitales pointant entre les axes x,y,z (celles qui ne donnent pas lieu à une interaction liante avec les ligands σ-donneurs) peuvent interagir avec des orbitales de type π des ligands. Il en résulte le diagramme d'énergie suivant :





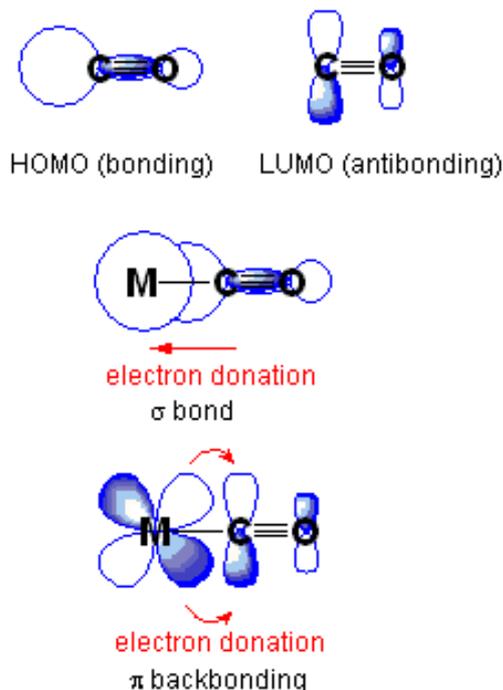
On constate que toutes les orbitales du bloc d sont maintenant antiliantes (celles antiliante du fait d'une interaction π étant moins déstabilisées que celles antiliantes du fait d'une interaction σ) et que Δ_0 est plus faible que dans le cas de ligands purs σ -donneurs.

2^{me} possibilité : orbitale vide en interaction avec le métal \rightarrow ligand π -accepteur.

Il arrive que des ligands possèdent des orbitales vides et de faible énergie, susceptibles d'interagir avec un métal. Dans ce cas, le métal donne de la densité électronique au ligand. Un exemple important est celui du monoxyde de carbone (Lewis : $|\text{C}\equiv\text{O}|$).

Le monoxyde de carbone possède comme orbitale pleine de plus haute énergie (HOMO)¹⁰, une orbitale pouvant interagir avec un cation métallique (caractère σ -donneur).

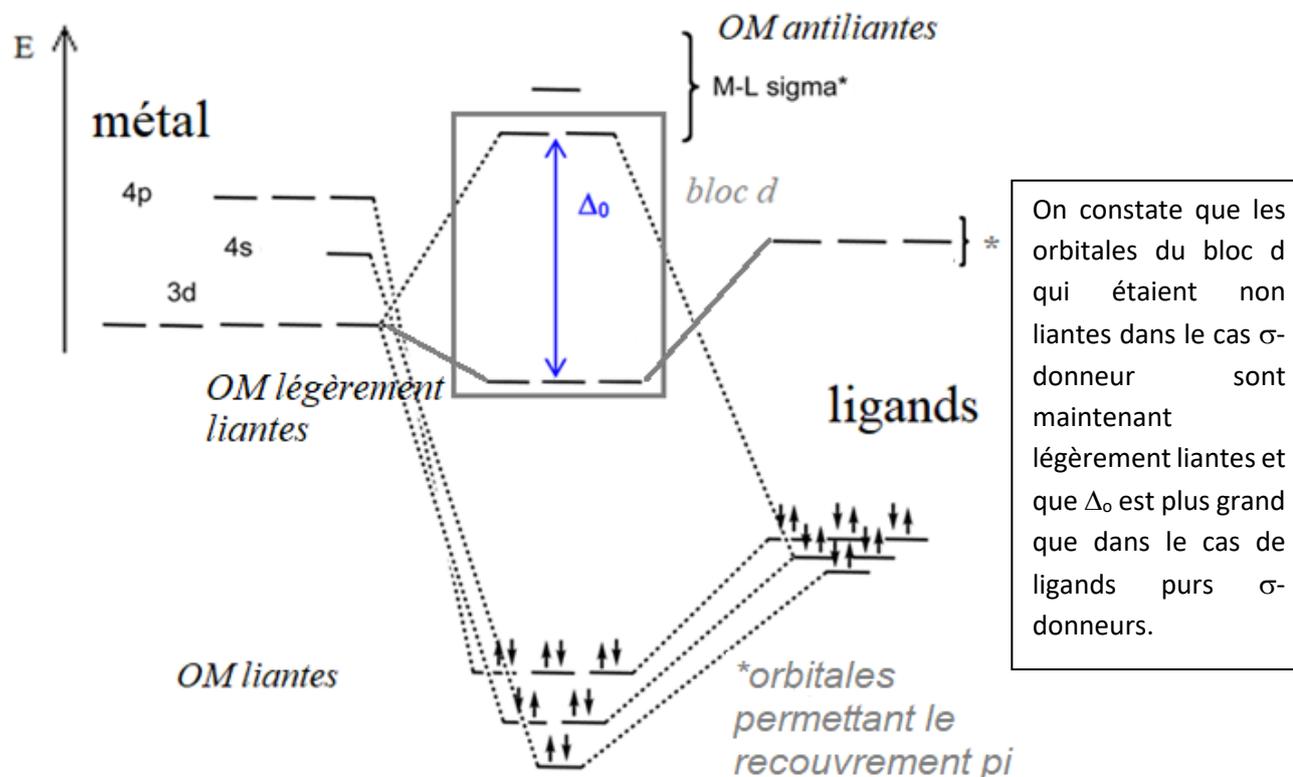
Cependant, il possède aussi comme orbitale antiliante (vide) de plus basse énergie (LUMO)¹¹, une orbitale de type π^* qui peut également interagir avec un cation métallique, cette fois-ci en captant la densité électronique du métal. Cette dernière interaction, qui va à l'encontre du modèle simple de liaison métal (acide de Lewis)–ligand (base de



¹⁰ Highest Occupied Molecular Orbital

¹¹ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Lewis) est **appelée rétrodonation π** . La rétrodonation π renforce la liaison métal–CO et affaiblit la liaison C≡O (du point de vue de cette dernière, on peuple une orbitale antiliante).



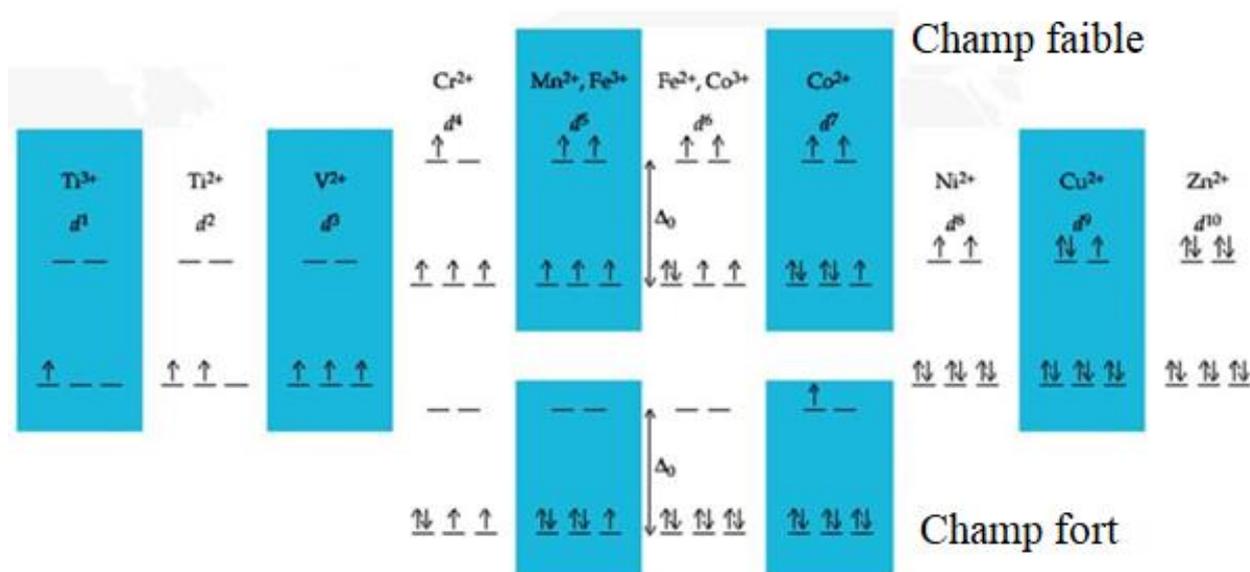
Les électrons d

Bien que les diagrammes d'énergie détaillés dans les points précédents fassent intervenir toutes sortes d'orbitales, l'information la plus importante réside dans le bloc d. En effet, les différents ions métalliques possèdent une configuration d^n variable et le bloc d est plus ou moins peuplé selon l'élément considéré et son degré d'oxydation (alors que les OM liantes sont pleines dans tous les cas).

Considérons les ions des métaux de la première série de transition donnant lieu aux configurations électroniques d^1 à d^{10} dans un champ de ligands octaédrique. Pour d^1 à d^3 , les électrons sont placés dans les orbitales de plus basse énergie (un électron par orbitale). Pour les configurations électroniques de d^4 à d^7 , il y a deux possibilités de remplissage du bloc d. Pour placer deux électrons dans la même OA, il faut fournir une énergie d'appariement P. Si $\Delta_o > P$, il sera favorable de remplir à deux électrons les orbitales de plus basse énergie \rightarrow complexe dit « champ fort » ou « bas spin ». Si $\Delta_o < P$, il sera favorable de remplir les orbitales d de plus haute énergie sans appairer les électrons \rightarrow complexe « champ faible » ou « haut spin ». Pour d^8 à d^{10} , il y a une de nouveau une seule possibilité.

Les propriétés physiques (par exemple la couleur) et chimiques (réactivité d'échange de ligands ou redox) des composés champ fort et champ faible d'un même ion métallique peuvent être très différentes. Le spin électronique total des complexes peut varier beaucoup entre les cas bas spin et haut spin. Exemple : pour d^5 , $S = 1/2$ pour bas spin (champ fort) et $S = 5/2$ pour haut spin (champ faible)¹². Dans le cas de d^6 la possibilité bas spin correspond à un complexe diamagnétique ($S = 0$).

¹² On additionne $s = 1/2$ pour chaque électron possédant un spin aligné



Exercice d'application 4

On constate, d'après des mesures de propriétés magnétiques, que presque tous les complexes octaédriques des métaux de la deuxième et troisième série de transition sont « bas spin » alors que des complexes « haut spin » existent fréquemment pour la première série de transition. Expliquer.

IV. Conséquences de la liaison dans les complexes métalliques

Comment prévoir l'existence et la stabilité des complexes : la règle des 18 électrons

La « règle des 18 électrons » est utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques¹³. Dans les diagrammes d'orbitales présentés dans le chapitre précédent on note que certaines parmi les 9 orbitales atomiques du métal (5 (n-1)d 3 np et 1 ns) peuvent se combiner avec des orbitales de ligands pour former des orbitales liantes. Dans le complexe octaédrique, on forme 6 OM liantes et 3 OM non-liantes (cf. diagrammes du chapitre précédent). Pour toute géométrie, le nombre total d'OM liantes+non-liantes est 9. Donc, ces OM peuvent accueillir au maximum 18 électrons. Un 19^{ème} électron devra être placé dans une orbitale antiliante, ce qui est défavorable.

La règle des 18 électrons souffre de nombreuses exceptions parce que, dans de nombreux cas, les orbitales antiliantes concernées ne sont que faiblement antiliantes. Le respect de la règle dépend de la nature des ligands (cf. exercice).

¹³ La notion de stabilité a beaucoup de nuances en chimie de coordination : stabilité vis-à-vis de l'oxydation, de la réduction, de la perte de ligands, de l'ajout de ligands, de l'échange de ligands etc...

Pour vérifier si un complexe respecte la règle des 18 électrons, on doit déterminer le nombre d'électrons de valence (NEV). Il existe deux façons de réaliser ce décompte. Ici, on présentera uniquement une d'entre elles dite « modèle ionique » :

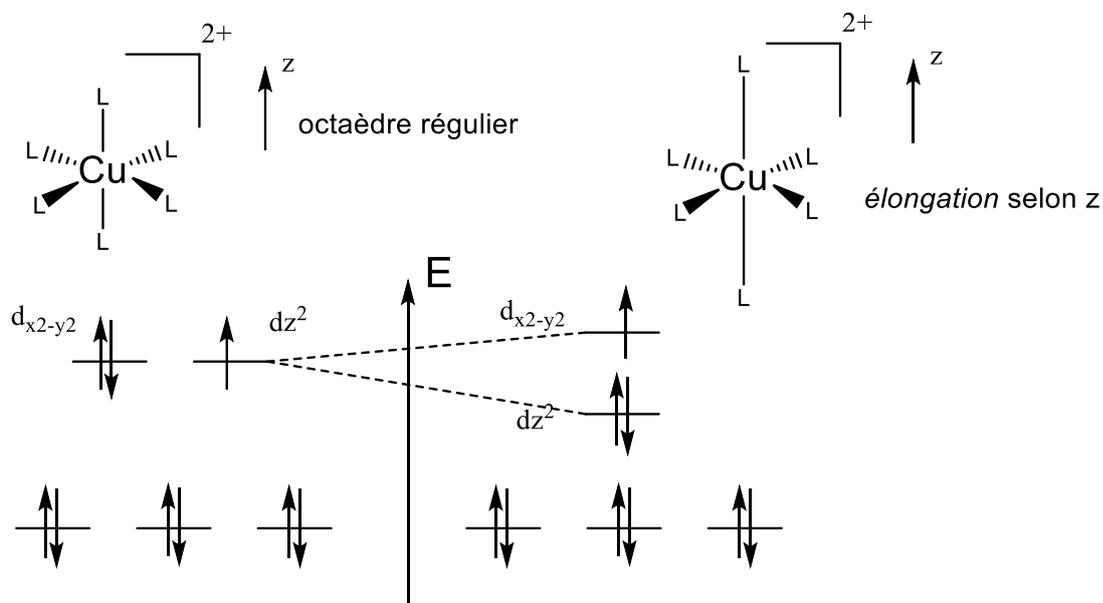
- On établit le degré d'oxydation du métal et on en déduit la configuration d^n , soit n_m électrons apportés par le métal.
- On considère que chaque interaction métal–ligand est associée à la mise en jeu d'un doublet soit 2 électrons. S'il y a n_L ligands, il y a donc $2 \times n_L$ électrons mis en jeu.¹⁴
- **NEV = $n_m + 2 \times n_L$**

Pourquoi certains complexes s'écartent de la géométrie standard ? effet Jahn-Teller

Il existe un certain nombre de complexes qui respectent les règles VSEPR comme s'ils n'avaient pas d'électrons d, alors que pour d'autres, la géométrie est influencée par la configuration d^n . Un des effets qui causent cette influence est l'effet Jahn-Teller.

L'effet Jahn-Teller consiste en une déformation par rapport à la structure régulière attendue pour minimiser l'énergie électronique. Il se rencontre lorsque la déformation lève la dégénérescence d'un groupe d'orbitales¹⁵ et que la configuration électronique est telle que le complexe est globalement stabilisé (énergie électronique plus faible).

Cet effet est fréquemment rencontré pour les complexes de Cu^{2+} ($3d^9$) qui s'écartent de la géométrie octaédrique. En géométrie octaédrique, les orbitales $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ sont dégénérées et contiennent, ensemble, 3 électrons. En éloignant deux ligands selon l'axe z, l'orbitale $3d_{z^2}$ est stabilisée. Dans le complexe déformé, deux des trois électrons sont stabilisés, ce qui est globalement favorable.

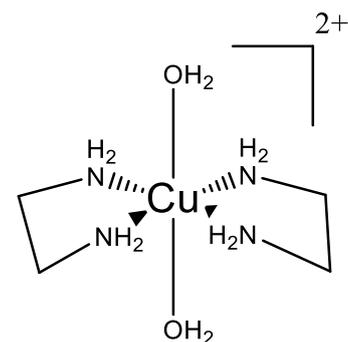


¹⁴ Dans ce cadre, les ligands bidentés comptent comme deux ligands monodentés, les ligands tridentés comme trois ligands monodentés etc...

¹⁵ Orbitales dégénérées = orbitales de même énergie

Un cas extrême de déformation d'un complexer octaédrique est la perte de deux ligands axiaux. On obtient un complexe plan carré (→ explication d'une géométrie non prédite par VSEPR).

Ci-contre : exemple de complexe octaédrique distordu (pour permettre la déformation, les ligands aqua sont axiaux et les deux ligands chélatants en sont dans le plan équatorial) :



Exercice d'application 5

Les effets Jahn-Teller les plus forts sont observés dans les complexes initialement octaédriques qui possèdent un nombre impair d'électrons dans les orbitales antiliantes $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , comme c'est le cas pour Cu^{2+} (configuration d^9).

Quelles sont les autres configurations pour lesquelles un fort effet Jahn-Teller est observé ? Donner un exemple d'ion de la première série de transition pour chacune d'entre elles.

Série spectrochimique : classer les ligands en fonction de la valeur de Δ qu'ils causent

Pourquoi les complexes des métaux de transition sont-ils souvent colorés ?

D'une façon générale, la couleur associée à une espèce chimique est due à l'absorption d'un photon induisant le passage d'un électron, initialement présent dans une orbitale donnée, à une orbitale finale de plus haute énergie. Si cette absorption a lieu dans le visible à partir d'une lumière blanche (toutes les longueurs d'onde entre 400 et 800 nm), l'échantillon apparaîtra coloré (*voir document en couleur en ligne illustrant les couleurs absorbées et les couleurs complémentaires perçues*).

La couleur associée aux complexes métalliques est due à des transitions électroniques impliquant les électrons d : transitions entre différentes orbitales d dites « transitions d-d » et transitions impliquant les orbitales principalement localisées sur les ligands dites « transitions d-p ». Pour des raisons quantiques (interdiction du fait de la violation de la règle de Laporte : $\Delta \ell = \pm 1$), les transitions d-d sont associées à une intensité (ϵ dans la formule de Beer-Lambert $A = \epsilon cl$) plus faible que les transitions d-p. Valeurs typiques de ϵ : d-d ~ 10 - $100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, d-p $\sim 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les énergies d'éclatement du champ de ligands correspondent souvent à l'absorption d'un photon associé à une longueur d'onde appartenant au domaine du visible ($E = h\nu = hc/\lambda$ avec $\lambda = 400$ - 800 nm)

Pour les configurations d^1 (exemple Ti^{3+}) et d^9 (exemple : Cu^{2+}), l'énergie associée à la transition d-d est exactement l'éclatement du champ cristallin (en négligeant l'effet Jahn-Teller...). Pour les autres configurations, la situation est plus compliquée car il y a des termes supplémentaires dus à la répulsion entre les électrons, mais l'énergie de la transition reste néanmoins de l'ordre de Δ .

L'analyse des spectres d'absorption UV-visible est donc un moyen efficace pour déterminer la force de l'interaction métal ligand qui est directement reliée à Δ . Pour ce faire, les chimistes ont comparé les spectres d'absorption de complexes ne différant que par la nature d'un ligand et ont pu donc classer les ligands par ordre de Δ croissant pour définir une « série spectrochimique ».

Exemple d'une série de 3 mesures (voir document en couleur en ligne) :

Complexe	$\lambda_{\text{absorption}}$
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	535 nm
$[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	500 nm
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	475 nm

Conclusion : en utilisant $E = h\nu = hc/\lambda$ on constate que le champ causé par NH_3 est plus fort que celui causé par H_2O qui est lui-même plus fort que celui causé par Cl^- .

Grâce à un grand nombre de mesures on a pu établir une série spectrochimique comparant le champ causé par des ligands courants : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HO}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{en}^- < \text{phen}^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

Conséquence : les ligands situés à gauche sont plus susceptibles de donner lieu à des complexes à champ faible (haut spin) et les ligands situés à droite sont plus susceptibles de donner lieu à des complexes à champ fort (bas spin).

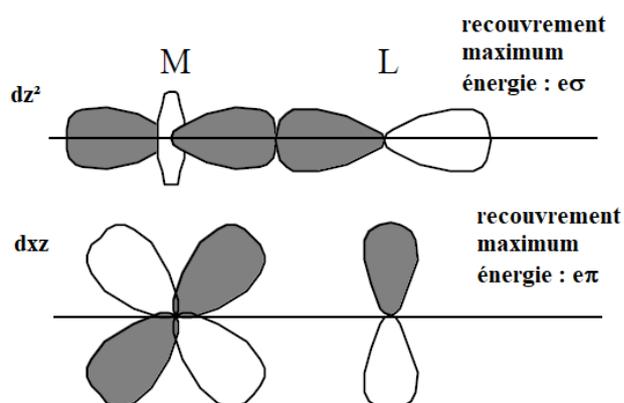
Le modèle du recouvrement angulaire

Jusqu'à présent, nous avons principalement raisonné sur une géométrie octaédrique. Il est nécessaire de généraliser à toutes les géométries possibles. Le modèle permettant cela est dit « modèle du recouvrement angulaire » et repose sur des bases très simples de chimie quantique.

Sans rentrer dans les détails des calculs quantiques, vous savez que, pour qu'une liaison covalente s'établisse entre deux atomes, il faut que les fonctions d'onde associées aux orbitales atomiques se combinent, ce qui peut se modéliser par le recouvrement des orbitales. Ce regroupement peut être frontal (σ) ou latéral (π).

Dans le contexte des complexes métalliques, un **recouvrement σ** efficace entre une orbitale du métal et une orbitale du ligand est associé au fait que l'orbitale du ligand et celle du métal pointent directement l'une vers l'autre. Le recouvrement le plus efficace est celui de l'orbitale d_{z^2} avec une orbitale de ligand se trouvant selon l'axe z. On associe à cette interaction, pour un ligand donné l'énergie e_σ .

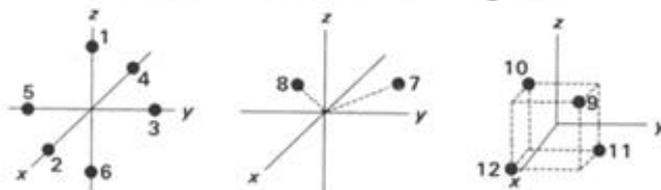
De la même manière, le **recouvrement π** le plus efficace est celui des orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} avec une orbitale se développant selon l'axe bissectant l'angle défini par deux lobes de l'orbitale. On associe à cette interaction l'énergie e_π (pour un ligand donné). Un recouvrement π étant moins efficace qu'un recouvrement σ . Pour tous les ligands on a donc $e_\pi < e_\sigma$.



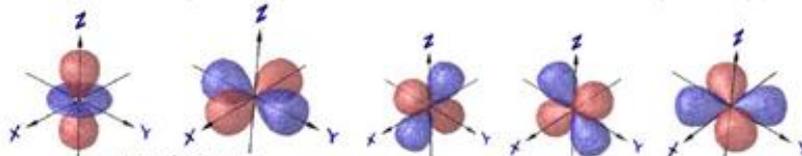
Avec ces définitions de e_σ et de e_π , il suffit d'associer à tous les autres recouvrements possibles dans les géométries courantes VSEPR (tétraédrique, bipyramide à base trigonale, octaédrique) ou non (carré plan, pyramide à base carrée) des valeurs d'énergies exprimées comme des fractions de e_σ et de e_π . Les caractéristiques des orbitales d étant connues, et les orbitales des ligands étant considérées

comme de simples orbitales p pointant vers le métal, on peut établir des tables où *tous les recouvrements possibles* sont exprimés comme des fractions de e_{σ} et e_{π} .

Modèle du recouvrement angulaire



On notera que les positions 7 et 8 sont dans le plan (xy)



position ligand	contributions σ					position ligand	contributions π				
	Z^2	X^2-Y^2	XZ	YZ	XY		Z^2	X^2-Y^2	XZ	YZ	XY
1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0
2	1/4	3/4	0	0	0	2	0	0	1	0	1
3	1/4	3/4	0	0	0	3	0	0	0	1	1
4	1/4	3/4	0	0	0	4	0	0	1	0	1
5	1/4	3/4	0	0	0	5	0	0	0	1	1
6	1	0	0	0	0	6	0	0	1	1	0
7	1/4	3/16	0	0	9/16	7	0	3/4	1/4	3/4	1/4
8	1/4	3/16	0	0	9/16	8	0	3/4	1/4	3/4	1/4
9	0	0	1/3	1/3	1/3	9	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10	0	0	1/3	1/3	1/3	10	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11	0	0	1/3	1/3	1/3	11	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
12	0	0	1/3	1/3	1/3	12	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9

Complément : voir la vidéo en ligne. Utilisation de la table :

- Octaédrique : positions 1 à 6
- Pyramide à base carrée : on enlève une des positions de l'octaèdre.
- Bipyramide trigonale : positions 1,2,6,7,8
- Carré plan : positions 2,3,4,5
- Tétraédrique : positions 9 à 12.

Objectifs du modèle :

- Calculer l'énergie de stabilisation du champ de ligands (ESCL)¹⁶, qui est la différence d'énergie des orbitales d entre un champ sphérique et le champ de ligands. Ce calcul peut se réaliser dans toutes les géométries, ce qui permet de déterminer si un cation métallique a des préférences géométriques en raison de sa configuration électronique.
- Prédire le nombre de bandes observées dans les spectres d'absorption UV-visible

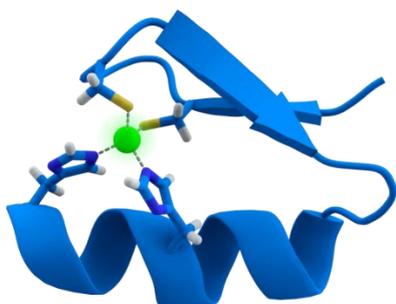
¹⁶ Dans les ouvrages en français on la note pour des raisons historiques « énergie de stabilisation du champ cristallin ESCC », ce qui est regrettable dans la mesure où ce concept est mieux décrit par le modèle du champ de ligands. En anglais en revanche, l'expression *Ligand Field Stabilization Energy (LFSE)* est largement utilisée.

- Prédire la réactivité des complexes métalliques en termes d'échange de ligands (cf. chapitre suivant).

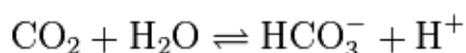
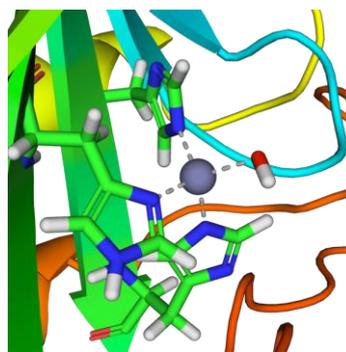
IV. Réactivité des métaux dans les complexes métalliques

Remarques générales

En chimie bio-inorganique, les éléments métalliques sont utilisés dans un grand nombre de rôles. Dans certains cas, les liaisons qu'ils forment avec des ligands doivent être suffisamment stables et/ou inertes¹⁷ pour qu'elles ne soient pas rompues lors des processus biologiques (exemple : le repliement d'une protéine qui est induite par la liaison à un ion métallique). Dans d'autres cas, au contraire, certaines liaisons doivent être très facilement rompues : dans le cadre de cette UE, on constatera que de nombreuses métalloprotéines ont un rôle catalytique (enzymes) et, si le centre métallique doit se lier aux réactifs de la transformation catalytique, il doit aussi libérer rapidement les produits.



Doigt de zinc (le métal doit toujours rester lié)



Site actif de l'anhydrase carbonique (le ligand aqua doit pouvoir facilement être échangé)

En résumé : la réactivité des complexes métalliques se décline de la façon suivante :

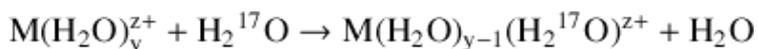
- 1) Oxydoréduction → dépend de l'élément métallique et de son degré d'oxydation, modulable selon la nature des ligands (théorie HSAB, voir chapitres précédents)
- 2) Acidité de Lewis → dépend de l'élément métallique et de son degré d'oxydation (voir chapitres précédents)
- 3) **Echange de ligands.** Ce dernier point est le plus complexe à aborder. Il constituera l'objet principal de ce chapitre

¹⁷ La stabilité (contraire : instabilité) est un concept thermodynamique alors que l'inertie (contraire : labilité) est un concept cinétique.

Echange de ligands

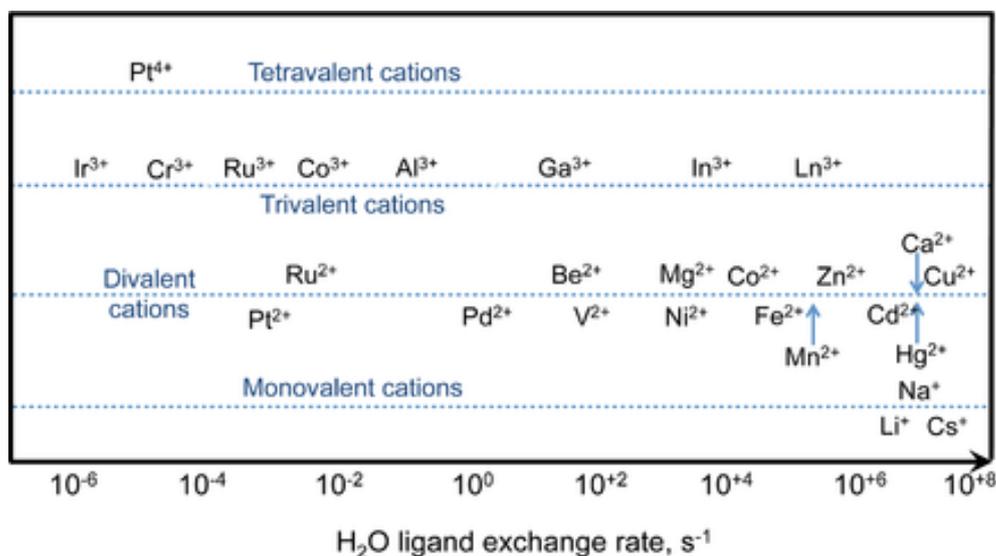
L'échange de ligands est une réaction fondamentale de la chimie de coordination. Pour rappel, les complexes sont généralement obtenus non pas à partir d'ions « nus » mais à partir d'aqua-complexes. Ainsi les réactions de complexation ayant lieu dans un cadre chimique ou biologique sont d'office des réactions d'échange de ligands.

La réaction d'échange de ligands la plus simple est la réaction d'échange de molécules d'eau/ligands aqua. Cette réaction a été étudiée avec de l'eau marquée isotopiquement, ce qui a permis d'extraire des constantes de vitesse.



Si cette réaction est du premier ordre avec une constante de vitesse k exprimée en s^{-1} , le temps de demi-réaction est : $\tau = \frac{\ln 2}{k}$

On obtient le résultat suivant :



← ions métalliques inertes

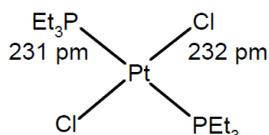
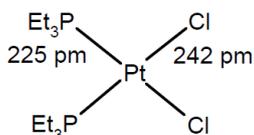
ions métalliques labiles →

On constate que la vitesse d'échange varie sur 14 ordres de grandeurs ! La constante de vitesse ne dépend pas de façon simple de la charge de l'ion. La suite du document s'attachera à expliquer ce phénomène.

Conclusion intermédiaire : si on ajoute à une solution contenant un complexe initial $M(L_1)_n$ une quantité suffisante de ligand L_2 , il se forme après un certain temps un complexe $M(L_2)_m$ **seulement si les deux conditions suivantes sont réunies :**

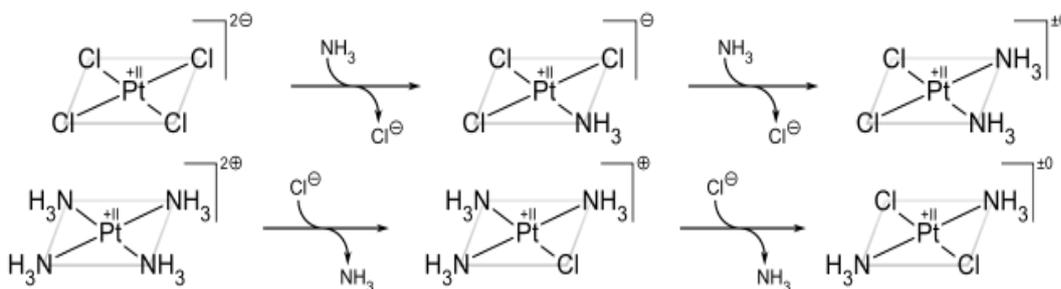
- 1) Le complexe $M(L_2)_m$ est plus stable que le complexe $M(L_1)_m$ (cf. chapitres précédents)
ET
- 2) Le complexe $M(L_1)_m$ est suffisamment labile pour que la réaction ait lieu.

force de liaison est corrélée grossièrement avec la série spectrochimique. Cet effet explique particulièrement bien la substitution dans les complexes plan carrés.



Le chlorure en trans de la triéthylphosphine PEt_3 est moins fortement lié et plus facilement substitué

En revanche, le comportement fin s'écarte légèrement de la série spectrochimique parce que l'impact des effets σ -donneurs et π -donneurs ou accepteurs n'est pas exactement le même que sur les orbitales du bloc d. On a donc une série légèrement modifiée pour l'effet trans :

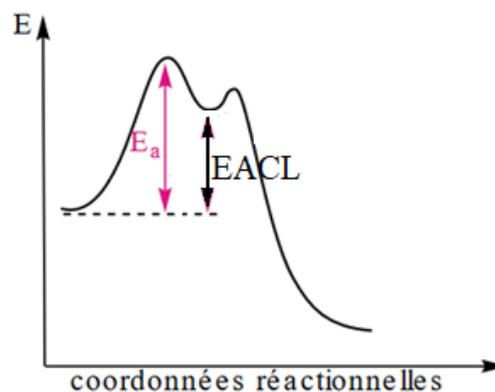


Exercice d'application 7

Utiliser la série ci-dessus et l'effet trans pour expliquer régiosélectivité des deux réactions. Implication biologique (et économique !) : $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ est un anti-cancéreux, pas l'isomère *trans*.

Energie d'activation du champ de ligands

Si l'on s'intéresse à l'aspect cinétique de la réaction, on a (analogie avec la chimie organique) un profil de réaction très classique où l'énergie d'activation (énergie de l'état de transition) est proche de l'énergie de l'intermédiaire. La constante de vitesse de la réaction est donnée par la loi d'Arrhénius $k = e^{-E_a/RT}$. On peut approximer l'énergie d'activation par « l'énergie d'activation du champ de ligands » EACL^{19} qui est la différence entre les énergies électroniques (toutes orbitales occupées : bloc d ET orbitales liantes) des complexes intermédiaire et de départ. Ceci se fonde sur le postulat de Hammond²⁰. Dans le cadre de celui-ci, les complexes intermédiaire sont des intermédiaires instables et l'état de transition est tardif, c'est-à-dire, proche en structure et en énergie de l'intermédiaire : $E_a \approx \text{EACL}$. Les EACL peuvent être calculées facilement pour toutes les configurations d^n et pour toutes les géométries avec le modèle du recouvrement angulaire.



¹⁹ Ou énergie d'activation du champ cristallin EACC.

²⁰ Lorsque deux états, par exemple un état de transition et un intermédiaire instable, se succèdent dans un processus réactionnel et ont presque la même énergie, alors leur interconversion ne nécessite qu'une faible réorganisation des structures moléculaires.

Exercices de chimie de coordination

Exercices sur les thèmes du chapitre 1

- Le manganèse(III) se dismute en milieu aqueux. Rappeler la définition de « dismutation ». Ajuster la réaction d'oxydoréduction et écrire les demi-équations électroniques

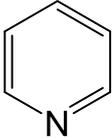
$$\dots\text{Mn}^{3+} + \dots\text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots\text{MnO}_2 + \dots\text{H}^+ + \text{Mn}^{2+}$$
- Soit la réaction d'oxydoréduction :

$$\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}.$$
 Utiliser la formule de Nernst pour calculer la constante d'équilibre, sachant qu'à l'équilibre

$$E = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 0$$
- Généralisation du cas précédent : quelle est la différence de potentiel minimum pour qu'une réaction entre un oxydant et un réducteur soit totale ($K > 1000$) dans le sens direct (en considérant que les deux couples redox mettent en jeu un seul électron) ?
- Presque tous les cations des métaux de transition forment des ions M^{2+} , cependant Fe forme facilement Fe^{3+} et Cu forme facilement Cu^+ . Expliquer en utilisant les configurations électroniques.

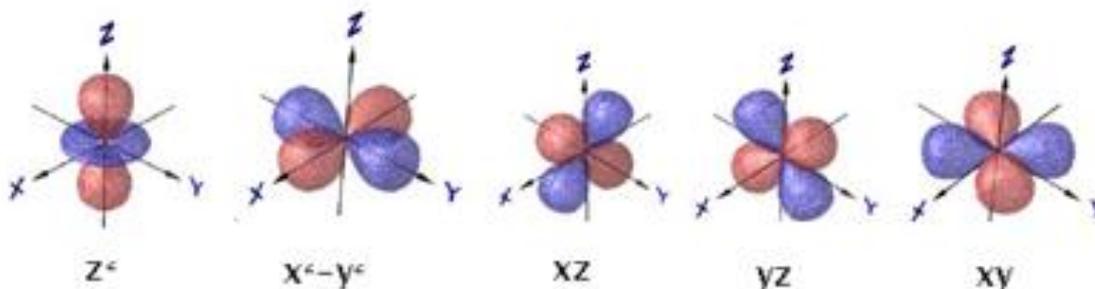
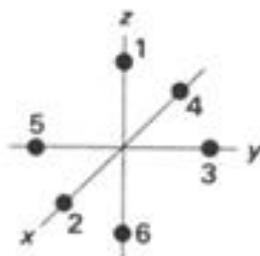
Exercices sur les thèmes du chapitre 2

- Nommer les sels contenant des ions complexes $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2$
- Dessiner tous les isomères correspondant aux noms suivants :
 - dibromodichloroplatinate(II) *plan carré*
 - diamminedichlorocobalt(II) *tétraédrique*
 - tetramminedichlorocobalt(III)
 - bis(éthylènediamine)diiodonickel(II)
- Les ions métalliques dichargés et trichargés des métaux de transition initialement sous la forme d'aqua-complexes peuvent précipiter à partir des solutions aqueuses sous forme d'hydroxydes. Pour des solutions de concentration de l'ordre de 0,1 mol/L Le pH de début de précipitation est de 2 pour Fe^{3+} , 4 pour Cu^{2+} et 5,5 pour Fe^{2+} . Proposez une explication qualitative. Indication : considérez la polarisation de la liaison O–H lors de la complexation à un acide de Lewis.
- L'ion Fe^{3+} forme un complexe avec l'ion thycyanate SCN^- (1 métal pour 1 ligand, les autres sites de la sphère de coordination étant occupés par des molécules d'eau)
 - Par quel atome est vraisemblablement lié le ligand ambidenté ?
- Sachant que la constante de formation du complexe est $K_f = 150$, calculez la concentration à l'équilibre $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{(\text{aq})}$ pour des concentrations initialement introduites de 0,1 mol L⁻¹
- La pyridine (py) est une base (pK_a de l'acide conjugué = 5,3) et un ligand pour les métaux.
 On considère le complexe $\text{Cu}^{2+}\text{-py}$ obtenu à partir de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ possédant $\log K_f = 6,34$.
 Quelle est la constante de complexation apparente à pH = 3,0 ?
 
- On introduit dans un litre d'eau 0,1 mol de Ni^{2+} et 2 mol de NH_3 . Quelle est la quantité d'éthylène diamine (en) à introduire pour que 99% du nickel soit complexé par en plutôt que par NH_3 ? (prendre les constantes dans le document de cours).

8. L'aqua-complexe de Fe^{3+} peut oxyder l'ion I^- en I_2 . Cependant, si on se place à $\text{pH} = 7$ et que l'on ajoute un excès de glycine (ligand bidenté glycinate : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), la réaction redox ci-dessus n'est plus spontanée. Expliquer.

Exercices sur les thèmes du chapitre 3

- La fréquence de vibration en IR du monoxyde de carbone libre est de 2100 cm^{-1} .
 - dans les complexes, cette fréquence est abaissée. Par exemple : pour $\text{Ni}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)(\text{CO})_3$ elle est de 2064 cm^{-1} . Expliquer cette observation en tenant compte du mode de liaison
 - on constate expérimentalement que cet effet est d'autant plus marqué que le degré d'oxydation du métal est faible. Expliquer.
- Utiliser le modèle du champ de ligands pour rationaliser l'observation suivante : $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sont paramagnétiques, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est diamagnétique.
- On considère la formation d'un complexe avec des ligands modélisés par des orbitales p dans les positions 1 à 6 (sommets d'un octaèdre centré sur le métal).
 Les liaisons σ sont formées par des orbitales p pointant vers le métal
 Les liaisons π sont formées par des orbitales p perpendiculaires à l'axe métal–ligands



Etablir deux tableaux (l'un pour les liaisons σ et l'autre pour les liaisons π) en écrivant « oui » ou « non » pour chaque possibilité de formation d'orbitale moléculaire entre un ligand dans la position 1-6 et une des 5 orbitales d.

Exercices sur les thèmes du chapitre 4

1. Soient les complexes : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]$

- Donner, pour chaque complexe, le degré d'oxydation, le nombre d'électrons d (d^n) et le nombre d'électrons de valence.
- Pourquoi les aqua-complexes existent même s'ils ne respectent pas la règle des 18 électrons ?
- Les complexes du ligand carbonyle respectent plus strictement la règle des 18 électrons, pourquoi ?
- Les complexes $\text{Mn}(\text{CO})_5$ et $\text{Co}(\text{CO})_4$ n'existent pas. En revanche, les espèces $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ et $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ existent. Utiliser la règle des 18 électrons pour justifier la formation de ces complexes?

2. On ajoute NH_4Cl à une solution contenant l'aqua-complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. On observe le changement de couleur suivant : de bleu-violet à bleu-vert. Sachant que le chlorure d'ammonium peut donner aussi bien un ligand ammine qu'un ligand chloro, utiliser la série spectrochimique pour déterminer lequel des ces deux ligands substitue une partie des ligands aqua.

3. Utiliser le modèle du recouvrement angulaire (tables fournies dans le document) pour calculer l'énergie des orbitales d :

- dans un complexe octaédrique ML_6 :
 - avec L purement σ -donneur
 - avec L σ -donneur et π -accepteur
 - avec L σ -donneur et π -donneur

Dans le cas a2, calculer l'énergie électronique associée aux électrons d pour les configurations d^6 haut spin, d^6 bas spin et d^7 bas spin.

b) dans un complexe tétraédrique ML_4 avec L purement σ -donneur

c) dans un complexe pyramidal à base carrée ML_5 avec L purement σ -donneur (on considérera que l'axe dans lequel un ligand a été enlevé par rapport à la géométrie octaédrique est l'axe z)

d) dans un complexe carré plan ML_4 avec L purement σ -donneur (on considérera que l'axe dans lequel deux ligands ont été enlevés par rapport à la géométrie octaédrique est l'axe z)

Utiliser ce résultat pour déterminer quel élément de la première série de transition à l'état d'oxydation +II forme facilement des complexes de géométrie carrée plane.

Exercice sur les thèmes du chapitre 5

Application des différents modèles de la liaison dans les complexes octaédriques des métaux de transition pour prévoir l'inertie ou la labilité vis-à-vis de l'échange de molécules d'eau.

- Expliquer le fait que les complexes de configuration d^4 , d^5 et d^6 sont plus labiles s'ils sont haut spin plutôt que bas spin, alors que cet effet n'est pas observé pour une configuration d^7 . Indication : on considérera que, du point de vue d'un doublet électronique localisé avant complexation dans une OM d'un ligand, que la complexation résulte en une stabilisation de $2e_{\sigma}$.
- Expliquer le fait que pour une configuration donnée, les complexes de la deuxième ou troisième série de transition sont plus inertes que ceux de la première série de transition.
- Le temps de résidence des molécules d'eau a été mesuré pour les aqua-complexes des cations dichargés d'éléments de la première série de transition (qui sont tous haut spin). Ce temps est indicatif de l'inertie d'un cation métallique vis-à-vis des réactions de substitution qui suivent un mécanisme dissociatif.

Cation	Temps de résidence des molécules d'eau [μ s]
V^{2+}	1.3×10^4
Cr^{2+}	0.0032
Mn^{2+}	0.0316
Fe^{2+}	0.32
Co^{2+}	0.79
Cu^{2+}	5.0×10^{-4}

Utiliser l'ensemble des effets discutés dans ce cours pour expliquer l'évolution des valeurs.