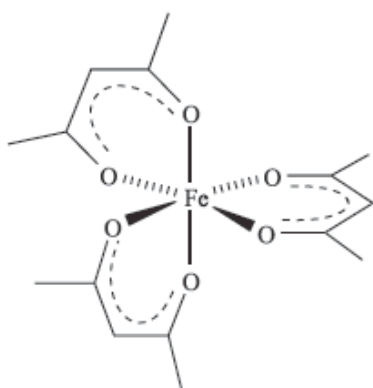


Complexes de coordination

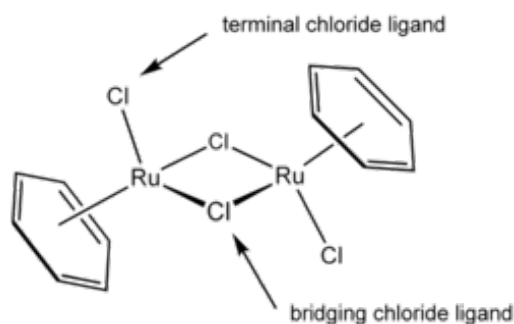
I- Quelques définitions

- **Un complexe** (ion ou molécule de coordination) est une molécule constituée d'un ou de plusieurs atome(s) central (aux) (ion métallique) lié(s) à un certain nombre de **ligands ou coordinats**.
- Les ligands, peuvent être des atomes (H, O, Cl, ...etc.), des fragments moléculaires (CR₃, NR₃, ...etc.) ou des molécules (NH₃, PR₃, R₂C=CR₂, H₂O, ...etc.).
- L'atome central est un **acide de Lewis**, il possède plusieurs lacunes électroniques (orbitales atomiques vides). Les ligands sont des **bases de Lewis**, ils possèdent un ou plusieurs doublets d'électrons libres. Nous pouvons donc imaginer que tout ion positif comme un acide de Lewis est susceptible de s'associer à une base de Lewis pour former un complexe. Les ions des **éléments de transition** sont parmi ceux qui forment un grand nombre de complexes.
- Le nombre de ligands est appelé **nombre de coordination** (sauf dans le cas de ligands polydentates).
- Le ligand peut se coordonner au métal de plusieurs façons :
Un ligand terminal : se coordine à un seul métal.
Un ligand pontant : se coordine à deux métaux ou plus.
Un ligand chélatant : les ligand polydentates, peuvent se coordiner avec deux atomes ou plus avec le même métal, permettant ainsi la formation d'une **structure cyclique**. La formation de tels cycles par coordination est appelée **chélation** et le ligand est appelé **un ligand chélatant**.
- Les complexes **mononucléaires** ont un seul ion métallique central, les complexes **polynucléaires** ont plusieurs ions métalliques centraux liés par des ligands formants un pont, ou par des liaisons directes métal-métal.
- Un complexe qui réagit rapidement lors de la substitution d'un ligand par un autre est dit **labile**.

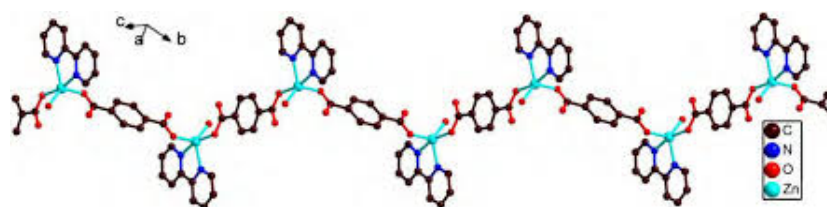
- Un complexe qui réagit lentement lors de la substitution d'un ligand par un autre est dit **inerte**.



complexe mononucléaire [Fe(acac)₃]



complexe dinucléaires



Complexe polymérique

II- Les ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal qu'on appelle les ligands "pairs" notés L ou L_n, n étant le nombre de paires d'électrons données au métal.
Les ligands L assurent la liaison métal-ligand par les deux électrons d'une paire libre d'un hétéroatome (N, O, P, S, etc.) ou deux électrons d'une liaison entre deux atomes du ligand L.
- Ceux qui apportent un électron ou un nombre impair d'électron au métal, appelés ligands radicalaires notés X (un électron) ou L_nX (nombre impair d'électrons).

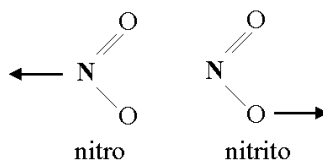
Quelques ligands (X)	Quelques ligands (L)
H, F, Cl, Br, I	H ₂ O, H ₂ S, ROH, RSH, R ₂ O, R ₂ S, NH ₃ ,
OH, OR, NH ₂ , NR ₂ , PR ₂ , AsR ₂	NR ₃ , PR ₃ , AsR ₃ , SbR ₃ ,
CH ₃ , CR ₃ , Ph, CH=CR ₂ , C≡CR, COR	N ₂ , O ₂ , CO, CS,
SiR ₃ , NO	(CH ₃) ₂ CO, CH ₃ CN, RCN, CH ₂ Cl ₂

Nom des ligands constitués par des molécules neutres :

H₂O aqua
 NH₃ ammine
 CO carbonyle
 NO nitrosyle

Nom des ligands anioniques :

F ⁻	fluoro	OH ⁻	hydroxo
O ²⁻	oxo	NH ₂ ⁻	amido
O ₂ ²⁻	peroxo	NH ²⁻	imido
H ⁻	hydruro	NO ₂ ⁻	nitro (liaison par N)
CN ⁻	cyano	NO ₂ ⁻	nitroto (liaison par O) ONO ⁻
SCN ⁻	thiocyanato-S (liaison par S)	NO ₃ ⁻	nitrato
SCN ⁻	thiocyanato-N (liaison par N)	SO ₄ ²⁻	sulfato
CH ₃ O ⁻	methoxo	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato (un bidentate)
C ₂ H ₅ O ⁻	ethoxo		



⇒ 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
NO ₂ ⁻	nitrite	- NO ₂	nitro
NO ₂ ⁻	nitrite	- ONO	nitrito

Capture d'écran

III-Géométrie des complexes:

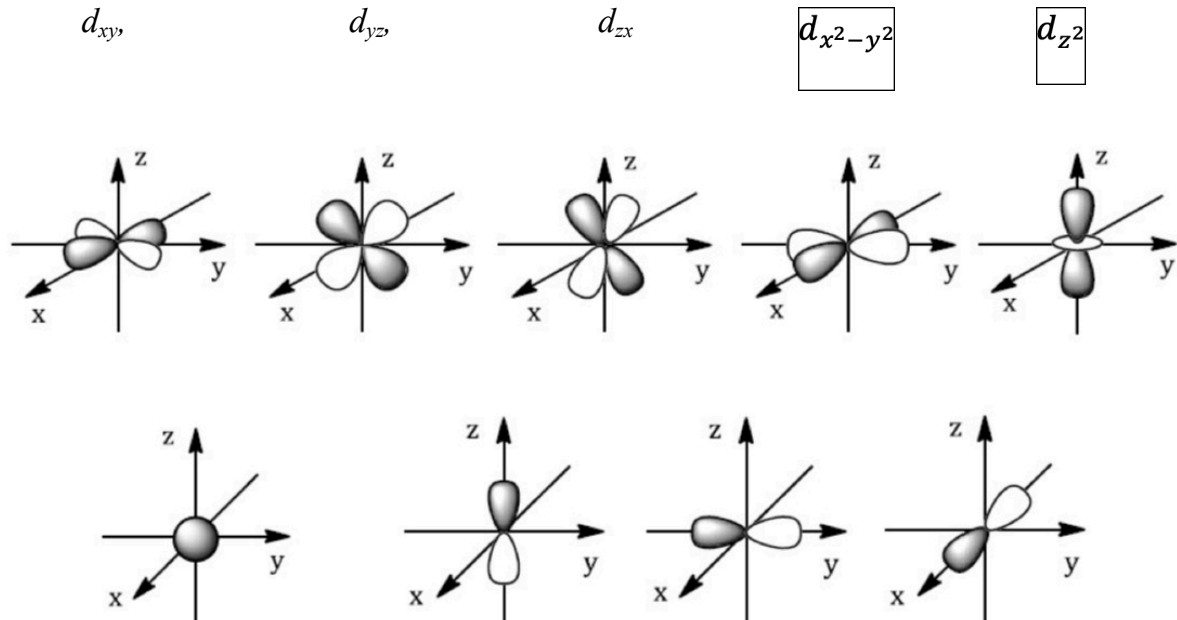
Un complexe est caractérisé par sa **géométrie** qui dépend de son **nombre de coordination**. Les géométries les plus répandues sont **l'octaèdre** (pour six ligands) et le **tétraèdre** ou **plan carré** (pour quatre ligands).

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des géométries des complexes en fonction du nombre de ligands :

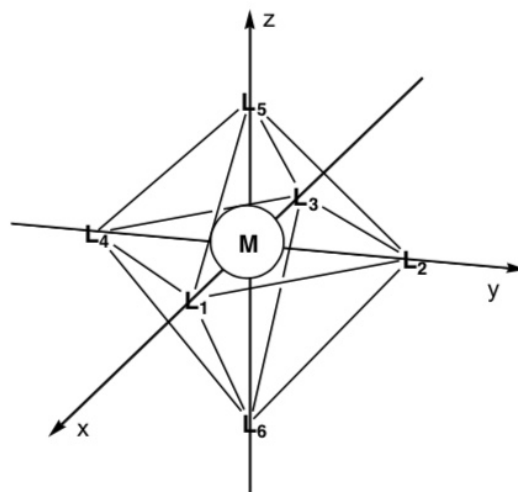
C	Géométrie	Représentation	exemple
2	linéaire		$[\text{NC-Ag-CN}]^-$
3	trigonale		
	forme de T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tétraèdre		
	plan carré		
5	bipyramide trigonale		
	pyramide à base carrée		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
6	octaédrique		
	pseudo-octaédrique		
	antiprisme		$[\text{WMe}_6]$
7	octaèdre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
	biprisme pentagonal		$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$

IV- Structure électronique : le modèle du champ cristallin

(Levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ cristallin octaédrique)

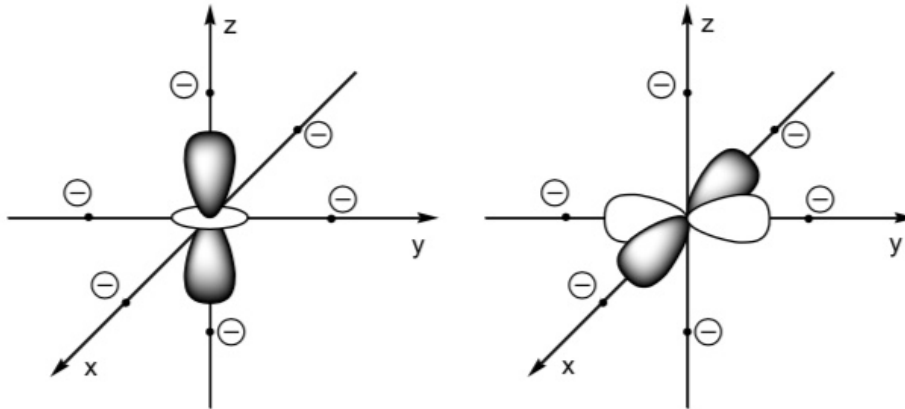


Nous allons voir l'influence d'un champ cristallin octaédrique sur l'énergie des orbitales **d** d'un métal de transition. On considère les ligands du métal de transition comme des charges ponctuelles négatives, situées à une certaine distance du noyau de l'ion métallique, selon une géométrie octaédrique



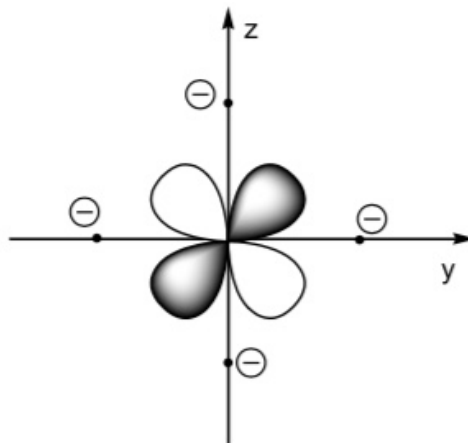
Les ligands L_1 à L_6 sont situés aux sommets d'un octaèdre régulier. l'interaction électrostatique (ici la répulsion) ne sera pas la même, sur un électron qui occupe une orbitale d_{z^2} , ou d_{xy} .

Si l'électron occupe une orbitale d_z^2 , son maximum de probabilité de présence est sur l'axe z, précisément où sont localisées 2 charges négatives. Il en est de même pour un électron occupant une $d_{x^2-y^2}$:



Ces deux orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ seront donc plus déstabilisées.

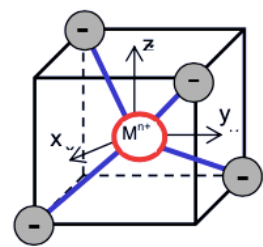
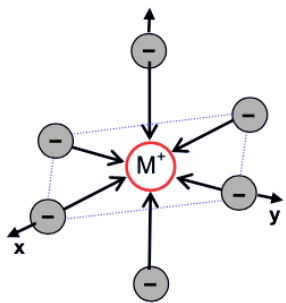
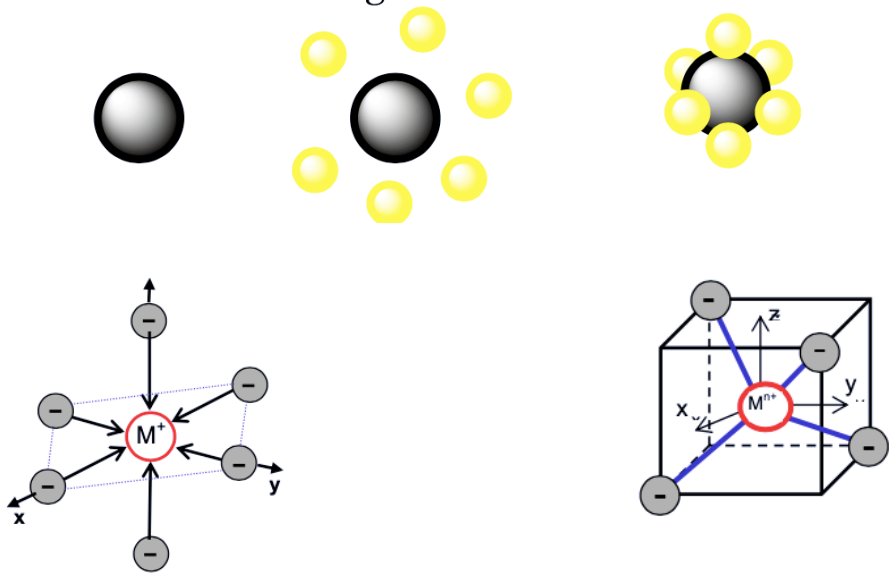
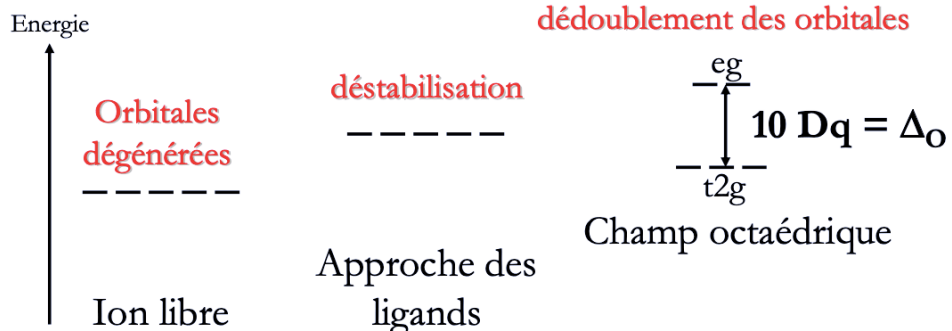
Par contre, un électron occupant une orbitale d_{yz} par exemple, présente un maximum de probabilité de présence sur les bissectrices des axes y et z, juste entre les charges négatives. Il sera donc moins déstabilisé que dans le cas des orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$. Il en sera de même pour les orbitales d_{xy} et d_{xz} .



Au final, on peut représenter la levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ octaédrique en deux ensembles, les orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ voient leur énergie augmenter, alors que les d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} voient leur énergie baisser.

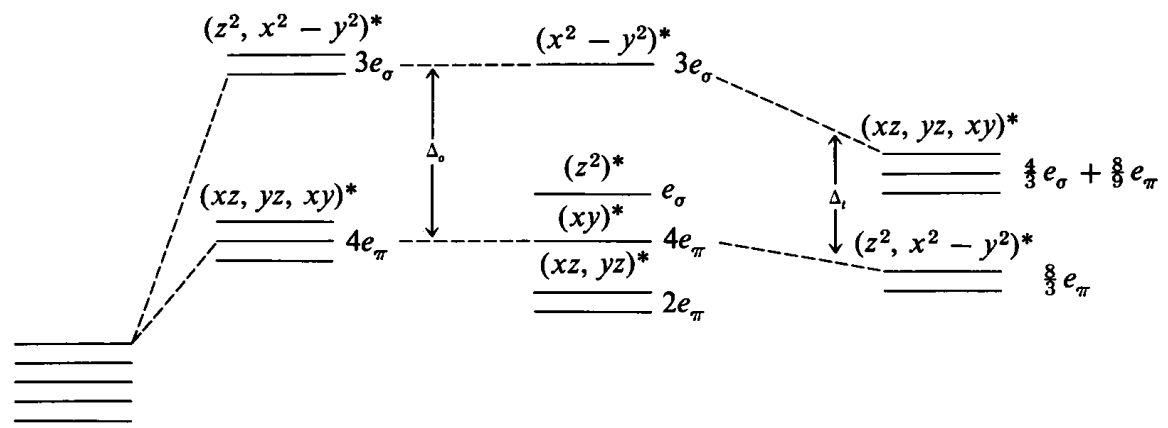
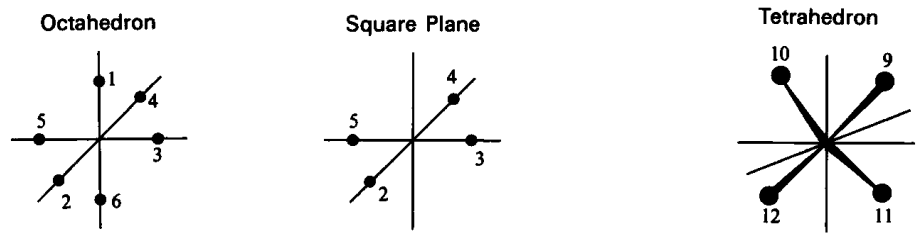
On appellera Δ_O (delta O comme octaèdre, et non zéro) la différence d'énergie entre les deux ensembles d'orbitales d.

On peut représenter graphiquement cette **levée de dégénérescence** selon le modèle du champ cristallin.

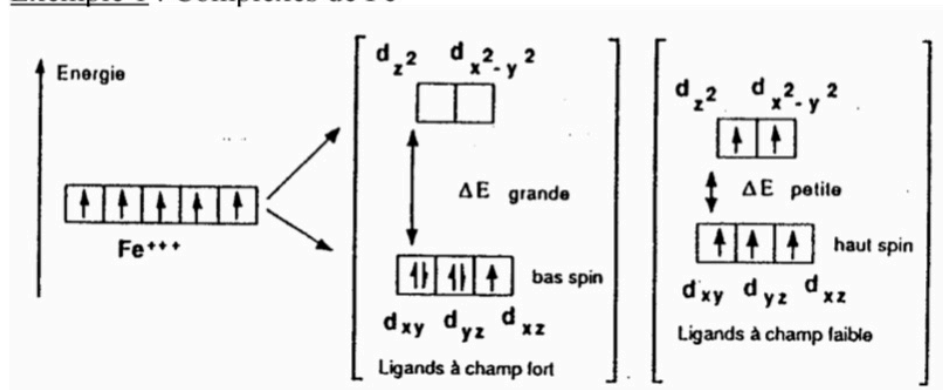


Champ cristallin tétraédrique

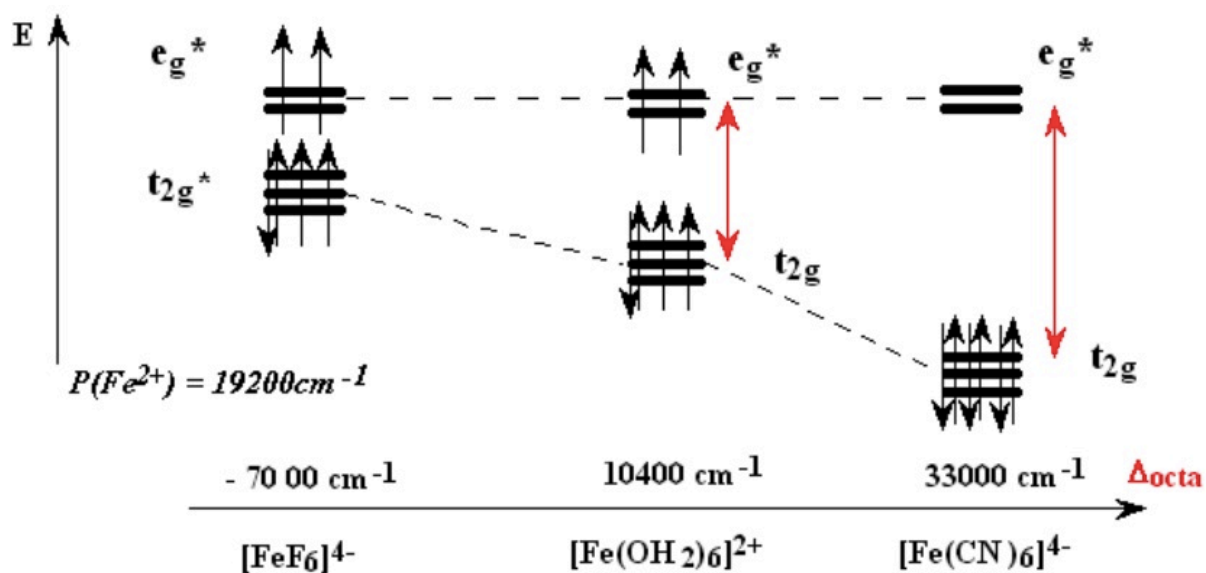
Champ cristallin octaédrique



Exemple 1 : Complexes de Fe³⁺

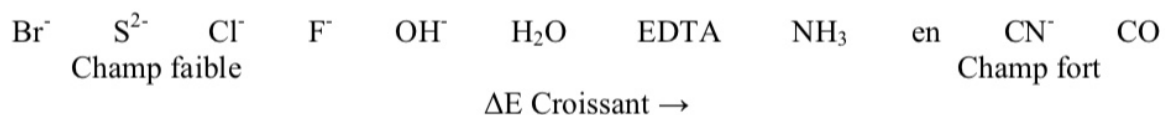


Exemple 2 : Complexe de Fe²⁺



• Classification des ligands

On classe les ligands selon la force de leur champ :



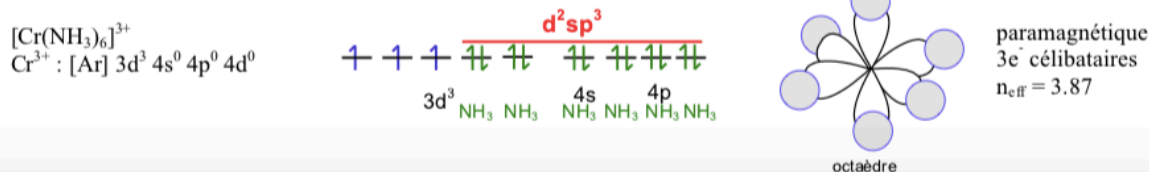
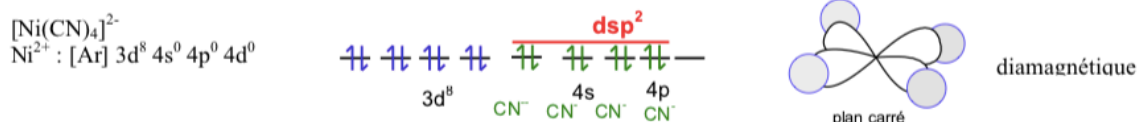
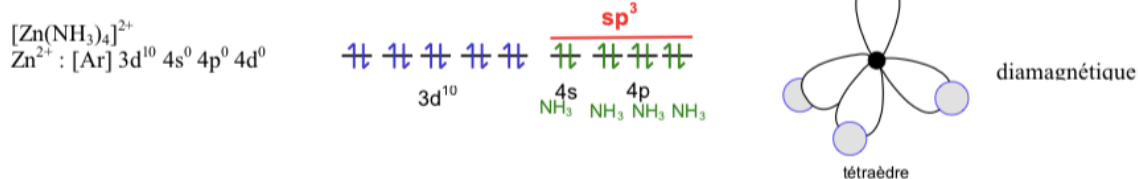
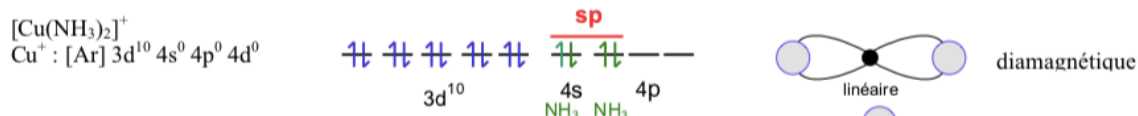
V- Hybridation des complexes de coordination :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales **nd**, **(n+1)s** **(n+1)p** et **(n+1)d** de l'ion de transition pour rendre compte des **géométries** et des **propriétés magnétiques observées** dans les complexes

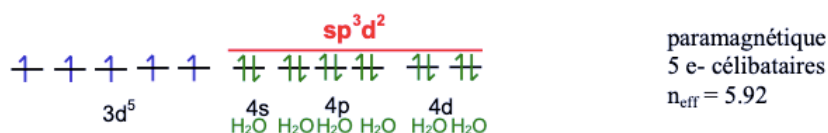
Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

5	Bipyramide trigonale	dsp^3, d^3sp, sp^3d	
5	Pyramide à base carrée	d^2sp^2, d^4s	
Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	sp (ou ds)	$[Cu(NH_3)_2]^+$ ou $[Ag(NH_3)_2]^+$
4	tétraédrique	sp^3 (ou d^3s)	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
4	carré plan	dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
6	octaédrique	d^2sp^3 (ou sp^3d^2)	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

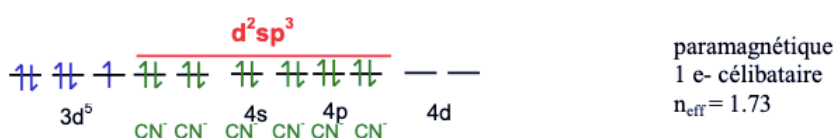
Exemples



$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow$ utilisation des orbitales 4d



$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ utilisation des orbitales 3d



VI- Nomenclature des complexes :

La nomenclature est importante dans la Chimie de Coordination en raison de l'existence des isomères. En 1970, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a recommandé de changer les règles de Nomenclature Inorganique datant de 1957. De nombreux manuels ne respectent pas ces règles. Les règles à respecter sont les suivantes :

1. Dans l'ion complexe, le nom du ligand ou des ligands précède celui de l'atome métallique central (c'est l'inverse dans l'écriture de la formule).
2. Le nom du ligand se termine généralement par 'o' si le ligand est négatif ('chloro' pour Cl^- , 'cyano' pour CN^- , 'hydruro' pour H^-) Quelques ligands ont des noms particuliers : 'aqua' pour eau, 'ammine' pour NH_3 , 'carbonyle' pour CO , 'nitrosyle' pour NO .
3. Un préfixe grec (mono, di, tri, tetra, penta, hexa, etc.) indique le nombre de chacun des ligands (mono est omis dans le cas d'un unique ligand d'un type donné). Si le nom du ligand contient lui-même les termes mono, di, tri, eg triphenylphosphine, alors le nom du ligand est mis entre parenthèses et son nombre est donné avec les préfixes bis, tris, tetrakis... Par exemple : $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ est nommé dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II). Pour éviter la confusion, comme dans "diméthylamine" (2 méthylamines séparées ou un seul ligand diméthylamine), il faut pour le premier cas : bis(méthylamine).
4. Un chiffre Romain ou un zéro entre parenthèses est utilisé pour indiquer le nombre d'oxydation de l'atome métallique central.
5. Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal finit en 'ate' comme dans ferrate, cuprate, nickelate, cobaltate etc.
6. Si plus d'un ligand est présent dans le complexe, les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre. Par exemple : NH_3 (ammine) doit être considéré comme un ligand commençant par 'a' et vient avant Cl^- (chloro).

Exp :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion hexaaquafer(II)

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$: ion tetraamminedichlorocobalt(III)

$[\text{PtBrCl}(\text{H}_2\text{O})]^-$: ion aquabromochloriodoplatinate(II)

$[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2]$: Bromobis(triphenylephosphine)cuivre(I)

$K_2[Cd(CN)_4] \cdot 3H_2O$: Tetracyanocadmiumate(II)de potassium trihydraté

$[CrCl_2(H_2O)_3]Cl$: Chlorure de triaquadichlorochrome(III)

Notes supplémentaires :

(i) Certains métaux engagés dans des anions ont des noms particuliers :

Cu	Cuprate (cuivre-cuprum)	Au	Aurate (Or-Aurum) « latin »
Ag	Argentate (Argent)	Fe	Ferrate (Fer-Ferrum)
Pb	Plombate (Plomb)	Sn	Stannate (Etain-Stannum)

VII- Le degré d'oxydation, DO :

Le degré d'oxydation (DO) du métal dans le complexe est égal à la somme algébrique du nombre de ligands X (x) et de la charge du complexe (q) :

$$DO = x + q \text{ (composés mononucléaires)}$$

Exp :	Complexe	x	q	DO	Etat d'oxydation
	$[Fe(CO)_5]$	0	0	0	Fe(0)
	$[Ir(CO)(Cl)(PPh_3)_2]$	1	0	1	Ir(I)
	$[Mn(CO)_6]^+$	0	+1	1	Mn(I)
	$[Ni(CN)_5]^{2-}$	5	-2	3	Ni(III)

VIII- Règle des 18 électrons :

La règle des 18 électrons affirme que:

« 18 électrons doivent être fournis par le métal et ses ligands associés pour atteindre la configuration électronique d'un gaz rare »

Compter les électrons dans les complexes des éléments de transition est très important, et la manière la plus simple d'y parvenir consiste à appliquer les différentes règles présentées ci-dessous.

1. Considérer toujours le métal (et tous les ligands) ayant un degré d'oxydation zéro.

Additionner les électrons de valence du métal et les électrons donnés par tous les ligands : chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron, le nombre total d'électrons apportés par les ligands est donc égal à $(2l + x)$, en ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte.

1 ^e série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
2 ^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
3 ^e série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$
<i>m</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Configuration électronique et nombre d'électrons de valence, *m*, des métaux de transition du bloc *d*.

- Une simple liaison métal-métal fournit un électron à chaque métal, une double liaison métal-métal fournit deux électrons à chaque métal, une triple liaison métal-métal fournit trois électrons à chaque métal, etc.
- Toute(s) charge(s) résiduelle(s) sur le complexe est (sont) ajoutée(s), pour les charges négatives, ou soustraite(s), pour les charges positives, au nombre total d'électrons.

Cette méthode de détermination du nombre d'électrons ne permet pas d'obtenir le degré d'oxydation du métal ou le nombre 'réel' d'électron *d* présents.

Le nombre total d'électrons, N_t , est égal à :

$$N_t = m + 2l + x - q$$

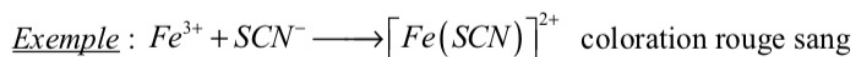
Exp :	Complexe	<i>m</i>	<i>2l</i>	<i>x</i>	<i>q</i>	N_t
	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	7	12	0	+1	18
	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	10	0	5	-3	18
	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	6	12	0	0	18
	$[\text{PtBrCl}(\text{H}_2\text{O})]^-$	10	2	3	-1	16

IX- Propriétés et applications des complexes :

Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et des ligands coordonnés, qui peuvent être diversifiés afin d'obtenir les caractéristiques désirées.

Chimie analytique :

- analyse qualitative : la complexation permet la caractérisation d'ions (métalliques) grâce à leur teinte.



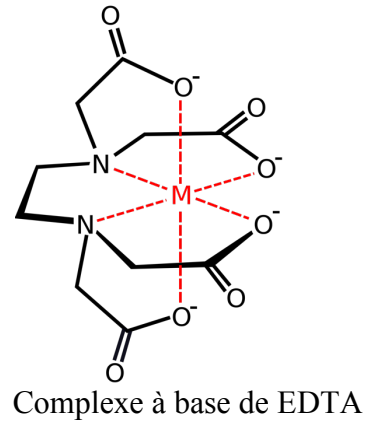
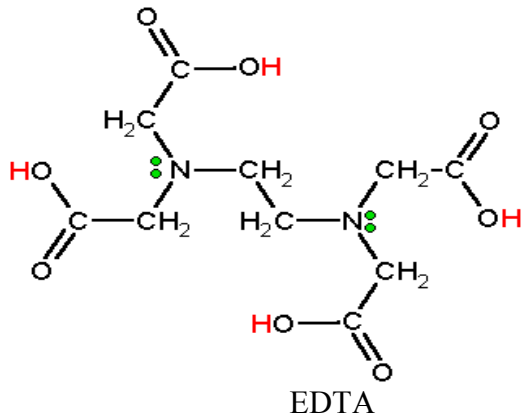
Métallurgie extractive :

La complexation permet l'extraction de minerais dans la roche grâce à des solutions.

Exemple : extraction de l'Or par les ions cyanures $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

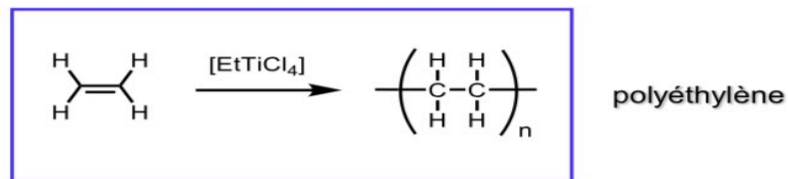
Purification de l'eau :

On peut éliminer différents ions métalliques par complexation : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ... et surtout les métaux lourds : Cd, Hg...avec des ligands encombrants comme EDTA (Ethylène Diamine Tétra Acétique)

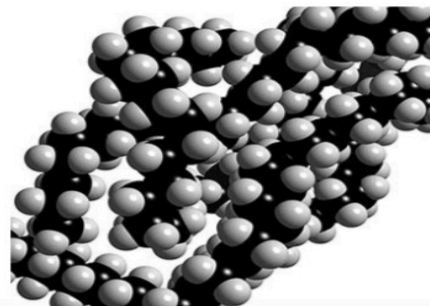


Catalyse :

Plus de 20 procédés industriels utilisent des complexes de coordination comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, synthèse d'acides, d'alcools, polymères.....



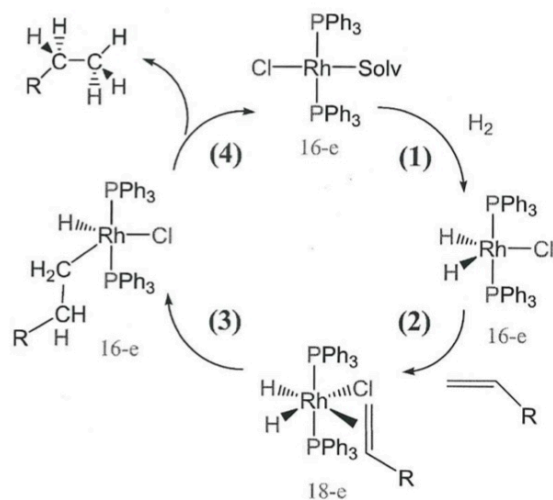
Polymérisation de Ziegler/Natta (1955, Nobel 1963)



Polymérisation catalysée pour la fabrication du polyéthylène (plastique)

L'industrie produit 15 millions de tonnes de polyéthylène par an avec les catalyseurs de Ziegler et Natta (complexe de Titane).

Exemple 2: le catalyseur de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{PPH}_3)_3(\text{Cl})]$ est utilisé pour effectuer l'hydrogénation des alcènes ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$).



Biochimie : (chimie bio-inorganique) :

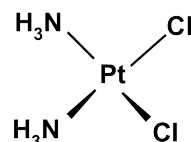
Étude du rôle du métal dans divers processus biologiques

Composés naturels : **Hémoglobine** (complexe de fer)

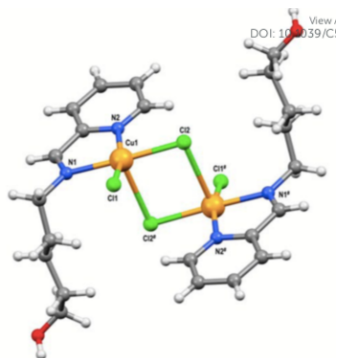
Chlorophylle (complexe de magnésium)

Composés synthétiques : complexes synthétisés avec des propriétés biologiques (anti-oxydantes, antifongiques, anti-Alzheimer, anti-tumorale (anticancéreuse) comme

le premier complexe de platine à avoir été utilisé en **chimiothérapie**.

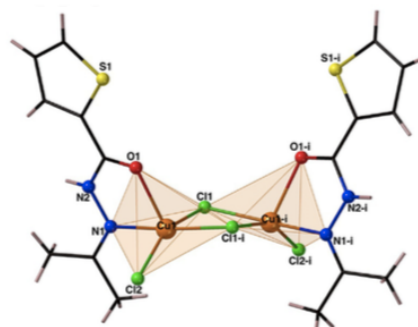


Cis-[Pt(NH₃)₂(Cl)₂],



**Complexe de cuivre
(anti-cancer)**

2015



**Complexe de cuivre
(anti-Alzheimer)**

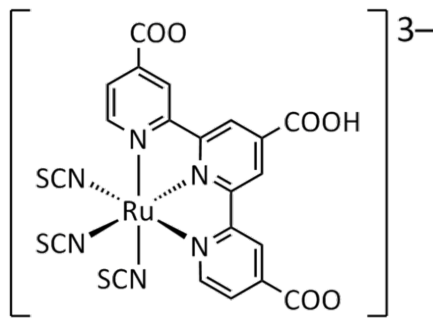
2020

Propriétés physiques :

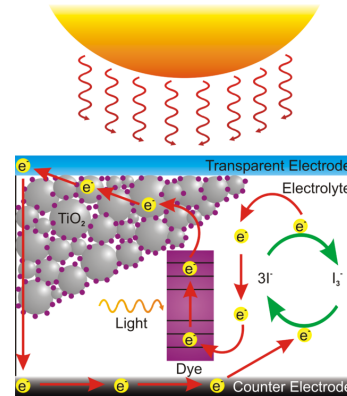
Conductivité

Propriété photoélectrique (cellules photovoltaïques)

Complexe ruthénium-terpyridine
comme pigment **photosensible**.



Application

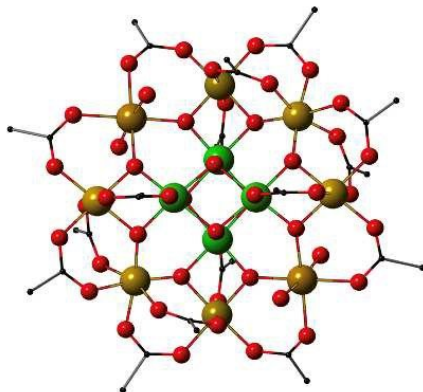


Molécule donneuse d'électron

cellules solaire à pigment photosensible

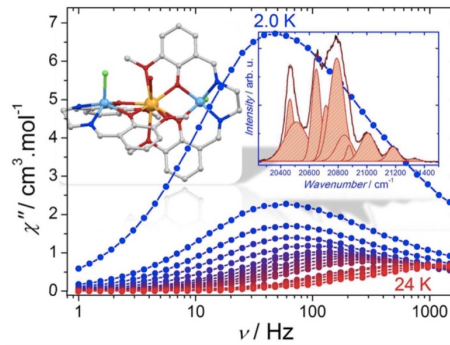
Magnétisme moléculaire (molécule aimant) (Stockage d'informations)

Luminescence : diagnostique de la maladie d'Alzheimer ou en Imagerie médicale : on utilise des complexes comme agents de contraste pour les IRM (imagerie par résonance magnétique) comme les complexes de gadolinium.



La première molécule-aimant Mn12

A Luminescent Zn₂Dy Single-Molecule Magnet



molécule-aimant luminescente à base de Zn₂Dy

Application of Magnets

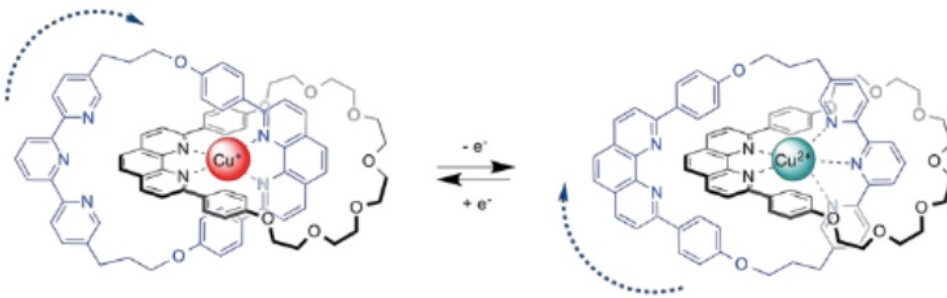


Machines moléculaires :

Des molécules qui s'entrecroisent dont le mouvement peut être circulaire ou rotatif sous l'effet de la lumière, courant, E, T.....)

Exemple :

En 1994, Jean-Pierre Sauvage (Prix Nobel de Chimie 2016), a mis au point un dispositif dans lequel il peut contrôler un mouvement de rotation **par une modification de l'interaction avec un cation métallique suite à un transfert d'électron.**



Contrôle du mouvement de rotation

La rotation du premier anneau par rapport à l'autre peut être générée via l'oxydation ou la réduction de l'ion cuivre central.

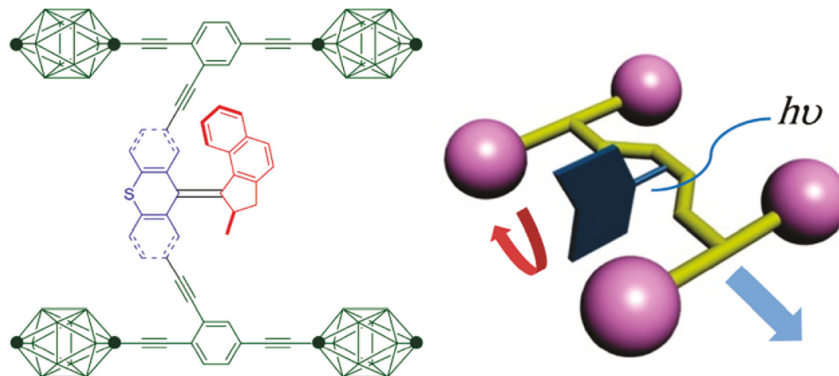


Figure 33 La nanovoiture motorisée de seconde génération⁵²

Applications: **des muscles artificiels, Le stockage d'informations (Disque dur), d'ordinateurs moléculaires, Nanovoiture ...**

Pigments (colorants) : le ferricyanure ferrique de potassium $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$



Le bleu de prusse

Métal Organic Frameworks (MOFs) :

composés de coordination présentent de nouvelles possibilités pour le **stockage de grande quantités de gaz**.

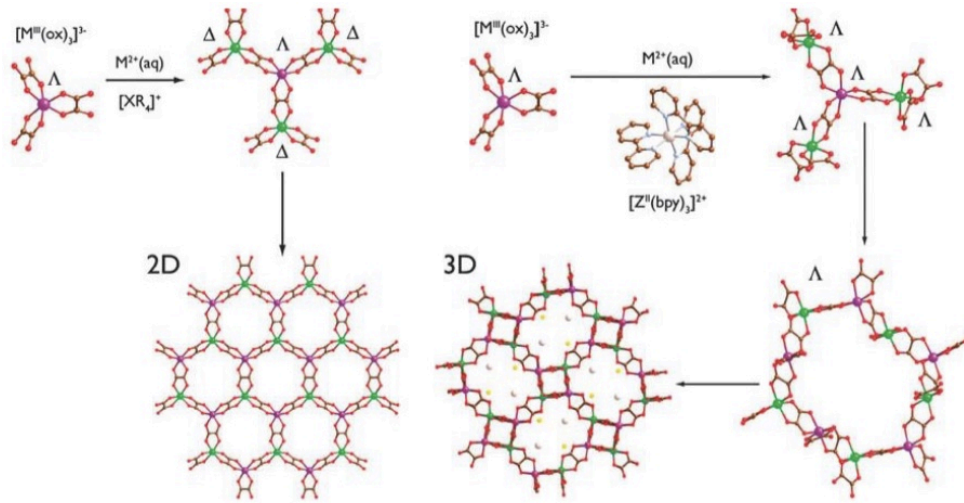


Fig.0.7. Schéma de construction des réseaux 2D et 3D à partir d'une unité monomérique chirale $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$.^[42]

Ces composés peuvent être utilisées pour la **séparation de gaz** et en **catalyse**.

