

# Complexes des métaux

## De transition

Les composés de coordination constituent une partie importante de la chimie. Elle est à l'origine de la chimie organométallique, ainsi que de la chimie bio-organique et bio-inorganique.

Ils interviennent par exemple dans le **chlorophylle**, permettant de convertir la lumière en transport d'électrons. On les retrouve aussi dans l'**hémoglobine**, qui donne la couleur rouge au sang.

**Petite histoire** : les limules possèdent un sang bleu car leur transporteur d'oxygène est l'**hémocyanine**, un complexe du Cuivre.

On étudiera les complexes de métaux de transition, ainsi que leurs propriétés particulières comme le magnétisme et la coloration de leurs complexes.

## I Généralités

### A. Définitions

Un **complexe** est un édifice de plusieurs atomes ou molécules, autour d'un **cation** autour duquel sont liés les **ligands**.

Les ligands sont des molécules possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres, pour pouvoir se lier au cation central. Ce peuvent être des atomes ou molécules, neutres ou chargés.

Certains ligands peuvent former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'ils sont **multidentates**, l'inverse de **monodentates**.

### B. Nomenclature

#### 1) Notation



**M** est le cation (métal) central

**L** sont les ligands anioniques

**X** sont les x ligands neutres

**z** est la charge globale du complexe

Si le complexe possède une charge, on peut le retrouver accompagné de son ion complémentaire N, en formant un sel. On peut aussi parfois noter sa sphère de solvatation S.

#### 2) Dénomination

On nomme les ligands par ordre alphabétique, avec le suffixe "a" à la fin de leur nom. On écrit ensuite le nom du métal, suivi de son nombre d'oxydation entre parenthèses. Si le complexe est *chargé*, on rajoute "ate" au nom du métal.

Il existe certains noms triviaux pour les ligands :

Ligand	Nom	Ligand	Nom
H <sub>2</sub> O	<b>aqua</b>	S <sup>2-</sup>	thio
NH <sub>3</sub>	<b>ammine</b>	CN <sup>-</sup>	cyano
F, Cl, Br, I	fluoro, chloro, bromo, iodo	OCN <sup>-</sup>	<b>cyanato</b>
O <sup>2-</sup>	oxo	SCN <sup>-</sup>	thiocyanato
OH <sup>-</sup>	hydroxo	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitro
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfato	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	sulfuro

Lorsque le ligand est présent plusieurs fois autour du cation central, on rajoute les préfixes di, tri, tetra, etc ... Pour signaler que le ligand est multidentate, on ajoute bis, tris, tetrakis, etc ...

Ex : [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> : hexacyanoferrate (III)

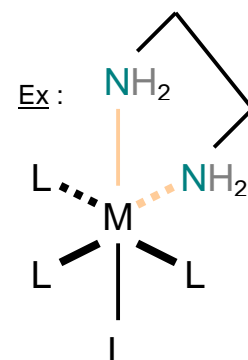
## II Types de ligands

### A. Nombre de liaisons

Comme on l'a déjà dit, un même ligand peut parfois former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'il est polydenté.

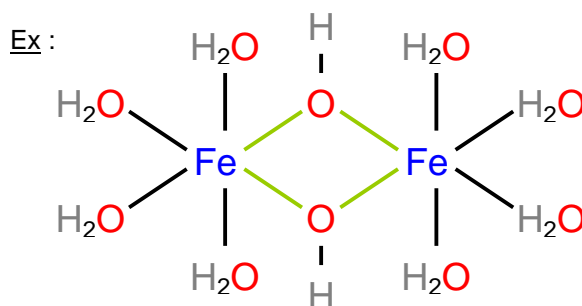
### B. Ligands chélatants

Un ligand **chélatant** est un ligand qui se lie plusieurs fois avec le cation. La plupart du temps, un complexe possédant un cation chélatant est beaucoup plus stable que s'il possédait les anions monodentés correspondants.



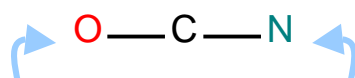
### C. Ligands pontants

Un ligand pontant lie plusieurs cations différents. Les plus courants sont OH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et NH<sub>2</sub><sup>-</sup>.



### D. Ligands ambidentés

Un ligand **ambidenté** possède deux atomes différents qui peuvent être donneurs de doublets, sans qu'ils puissent former d'anneau chélatant.



### E. Quelques ligands

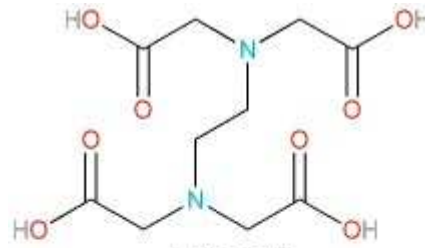
► **Monodentés** : Halogénures (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), eau (H<sub>2</sub>O), thiocyanure (SCN<sup>-</sup>)

- ▶ **Bidentés (forment un anneau chélatant) : Oxalate** ( $\text{OOC-COO}^{2-}$  ox), **éthylène diamine** ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  en)
- ▶ **Tetradentés : porphyrine**
- ▶ **Hexadentés : EDTA** cette molécule peut chélater un cation métallique six fois selon une conformation octaédrique

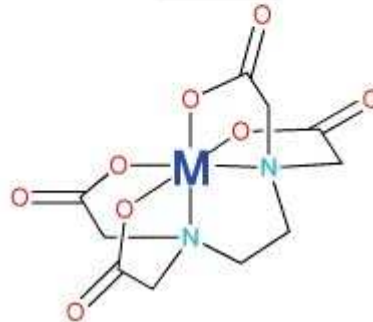
### Porphyrine



On retrouve cette structure dans les **hèmes** par exemple associée au Fer dans l'hémoglobine



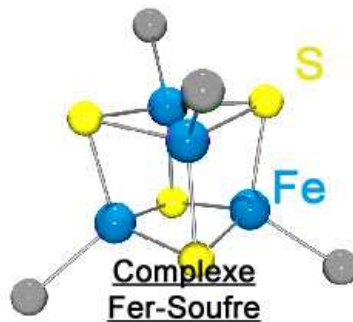
### EDTA



## F. Complexes polymétalliques

Un complexe peut comporter plusieurs atomes métalliques. On parle de **clusters métalliques** s'il existe des liaisons M—M, sinon de **complexes cages** s'il n'y a pas de liaison M—M.

Ces complexes sont très importants en biochimie, notamment le complexe Fer-Soufre dans les chaînes de transport des électrons.



## III Coordination et géométrie

Trois facteurs influencent principalement la coordination d'un complexe : la taille de l'atome central, les interactions stériques et les interactions électroniques.

### A. Faibles coordinences

Les coordinences faibles (1, 2 ou 3) sont rares.

Les coordinences 2 ont une géométrie **linéaire**, les coordinences 3 ont une géométrie **trigonale plane**.



## B. Coordination 4

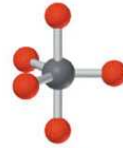
C'est une coordination très répandue. Les ligands peuvent s'organiser de manière **tétraédrique** ou **plan carré**. La forme tétraédrique est favorisée, elle est moins encombrée. Tétraèdre



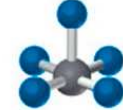
Tétraèdre



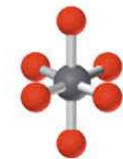
Plan carré



Bipyramide à base triangulaire



Pyramide à base carrée



Octaèdre

## C. Coordination 5

Les complexes de coordination 5 peuvent adopter une forme **pyramide à base carrée** ou un **bipyramide trigonale**. Ils passent parfois de l'une à l'autre par la **pseudorotation de Berry**.

## D. Coordination 6

La majorité des composés de coordination sont hexacoordinés. La structure adoptée est en général un **octaèdre**, plus ou moins régulier. On forme quelque fois une prisme triangulaire.

## E. Coordinences plus élevées

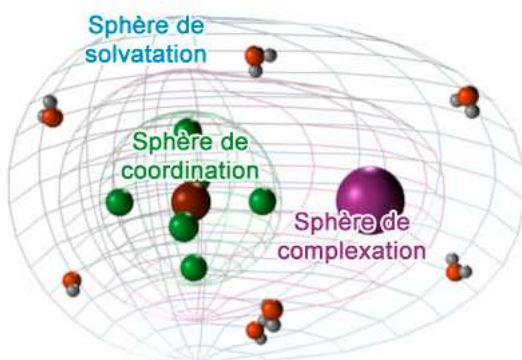
Les coordinences plus élevées correspondent à des cations de plus en plus gros, qui acceptent plus de ligands. Ceux-ci doivent en retour être aussi plus petits.

- **Coordination 7 : bipyramide pentagonale** ou **octaèdre coiffé**
- **Coordination 8 : dodécaèdre**

# IV Isomérisation

## A. Généralités et sphères

Les complexes possèdent presque toujours des isomères. En effet, des échanges de ligands ont souvent lieu en solution, formant des **isomères de constitution** (échange des ligands entre les différentes sphères). De plus ils peuvent s'arranger autour du cation central de plusieurs manières différentes, ce sont des **isomères de configuration**.



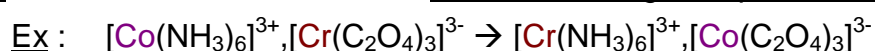
Les sphères sont les différentes couches de molécules entourant le cation central. Ainsi dans un complexe  $[M(L)_i](N)_n \cdot S$ , on a du plus proche au moins proche du **cation** :

- \_ la sphère de coordination, formée par les **ligands**, directement liés au cation
- \_ la sphère de complexation, contenant les **ions complémentaires** du complexe, attirés par la force électrostatique
- \_ la sphère de solvatation, contenant des **molécules de solvant**, elle stabilise et isole le complexe

## B. Isomérisation de structure

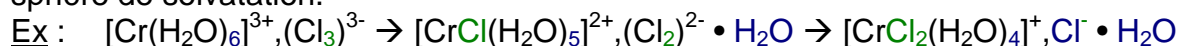
### 1) Isomère de coordination

Ces isomères n'existent que pour des sels où les deux ions sont des complexes. Cette isomérisation résulte d'une inversion des ligands par les deux cations.



## 2) Isomère de solvation

Cette isomérisation résulte du remplacement d'un ligand par une molécule de solvant (ou l'inverse). Ils résultent d'échanges entre la sphère de coordination et la sphère de solvation.



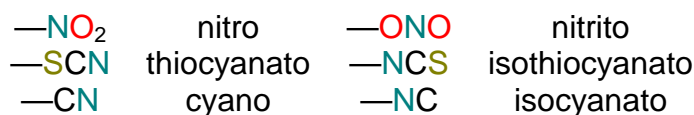
## 3) Isomère d'ionisation

Cette isomérisation résulte de l'échange d'un ligand anionique avec un des contre-ions. Ils résultent d'échanges entre la sphère de coordination et la sphère de complexation.



## 4) Isomère de liaison ou d'enchaînement

Cette isomérisation qui résulte de la présence d'un ligand **ambidentés**, qui se lie au cation par l'un ou l'autre de ses atomes. Les ligands de ce type les plus rencontrés sont :



## B. Isomérisation de configuration

### 1) Isomère de géométrie

Cette isomérisation est due à un arrangement différent des ligands autour du cation. L'environnement de chaque type de ligand devient différent, et il est alors possible de les différencier, par spectroscopie par exemple. Il se peut aussi que les propriétés, notamment biologiques, entre ces deux ligands soient différentes.

#### ► Complexes tétraédriques

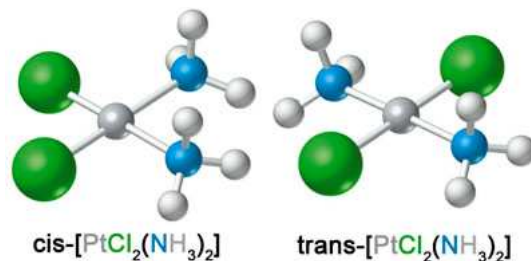
[MWXYZ] : pas d'isomère géométrique

[MX<sub>3</sub>Z] : pas d'isomère géométrique

[MX<sub>2</sub>YZ] ou [MX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>] : deux isomères

→ Les deux X sont adjacents, isomère **cis**

→ Les deux X sont opposés, isomère **trans**

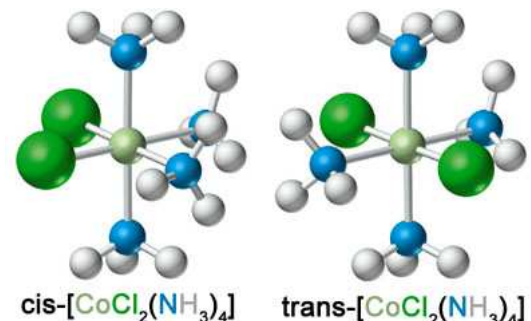


#### ► Complexes octaédriques

[MX<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>] : comme pour les complexes tétraédriques, deux isomères

→ les deux X sont adjacents, isomère **cis**

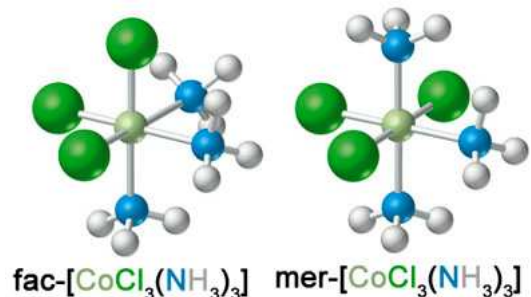
→ les deux X sont opposés, isomère **trans**



[MX<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>] : deux isomères

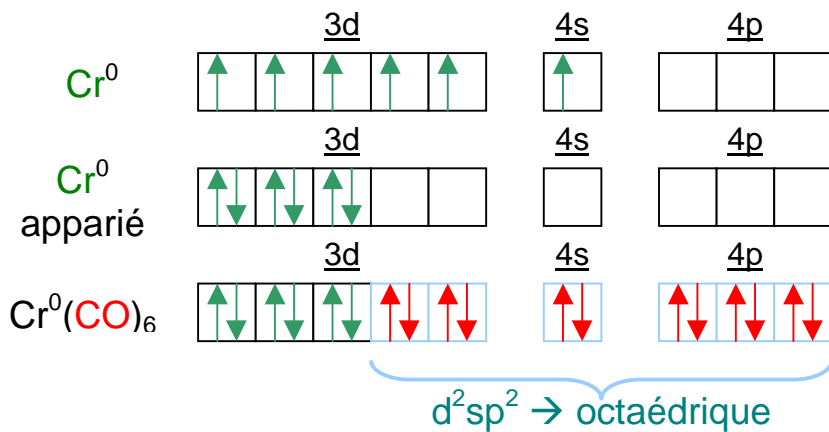
→ les trois X forment un plan au milieu de l'octaèdre, isomère **mer** (méri-dional)

→ les trois X forment une face de l'octaèdre, isomère **fac** (facial)



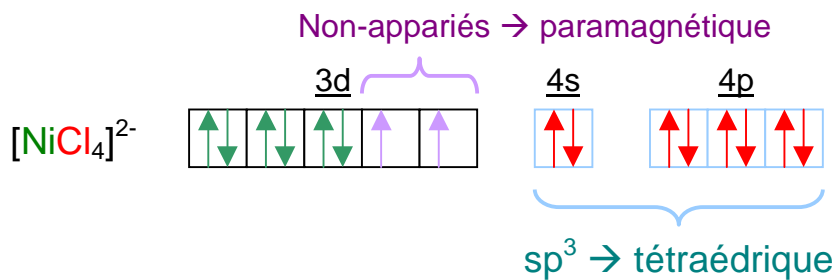


Ex :  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^0$



Cependant, il existe des exceptions à la formation de paires. En effet, certains complexes possèdent des propriétés paramagnétiques, qui impliquent l'existence d'électrons célibataires.

Ex :  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



L'hybridation nous permet ainsi de connaître la géométrie d'un complexe, à condition de connaître son comportement magnétique, et inversement. C'est le **critère magnétique du type de liaison**. Ainsi un complexe tetracoordiné à plan carré est diamagnétique, tandis qu'un complexe tétraédrique est paramagnétique.

On ne peut cependant pas prévoir quand et pourquoi les électrons ne s'apparient pas. De même, les couleurs des différents complexes ne sont pas expliquées. Il faut utiliser la **théorie du champ cristallin**.

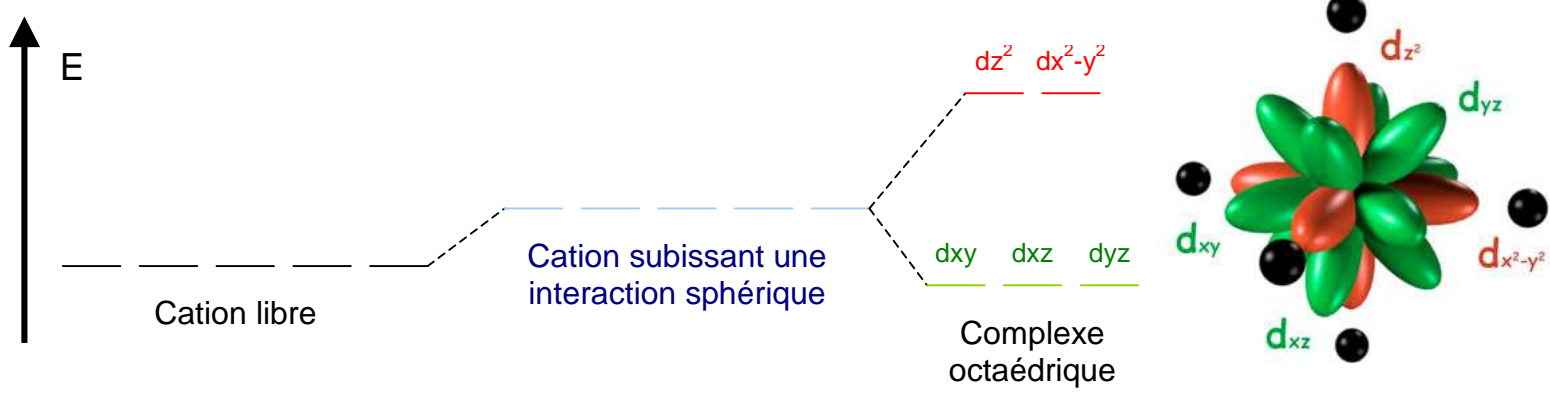
## B. Levée de dégénérescence

Au sein d'un cristal ou dans un complexe, les orbitales d du cation métallique ne subissent pas les mêmes interactions. En effet, selon la direction, les orbitales interagissent avec les ligands.

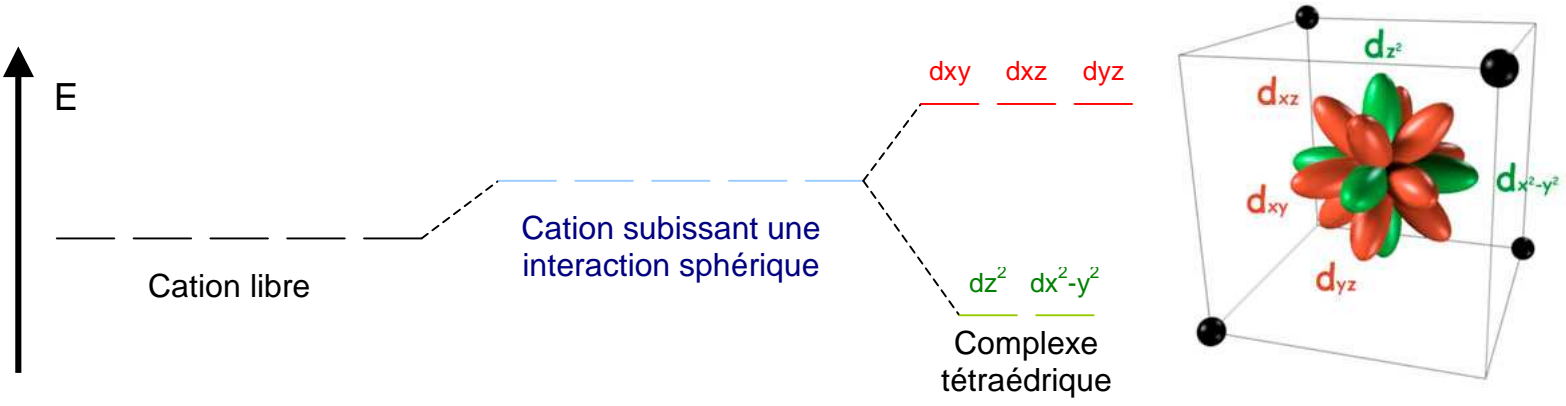
On considère l'ion subissant une *interaction homogène sphérique* ; les orbitales se trouvent alors toutes déstabilisées, mais toujours dégénérées. Ainsi, lorsqu'une *orbitale est dans la direction d'un ligand*, celle-ci se trouve déstabilisée, à cause des répulsions des nuages électroniques. À l'inverse, les autres sont stabilisées par rapport à l'interaction sphérique.

### ► Dans un complexe octaédrique

Les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont en face des ligands, elles sont déstabilisées, tandis que les autres orbitales d sont stabilisées.



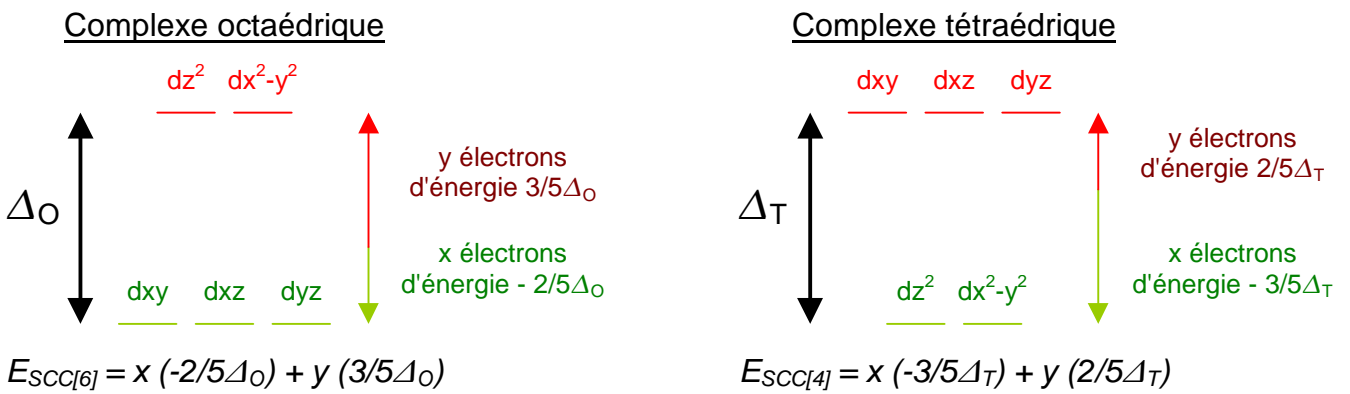
► **Dans un complexe tétraédrique**  
Ce sont les orbitales inverses qui sont stabilisées.



### C. Énergie de stabilisation du champ cristallin

Cette levée de dégénérescence entraîne une énergie de transition. Elle est responsable de la couleur des complexes. En effet les électrons peuvent absorber un rayonnement, souvent de lumière visible, dont l'énergie vaut cette différence. La couleur du complexe est la couleur complémentaire du rayonnement absorbé.

On peut alors calculer l'**énergie de stabilisation du champ cristallin  $E_{SCC}$** . C'est la somme des énergies de chaque électron dans les orbitales dégénérées. Elle vaut :



### D. Facteurs influençant la différence d'énergie

#### 1) Nombre et géométrie des ligands

Comme on l'a vu, selon le nombre de ligands et la géométrie qu'ils adoptent, les orbitales ont des énergies différentes. De manière générale, on retient que *pour un même cation et les mêmes ligands, l'énergie de transition est 50% plus faible pour un complexe tétraédrique.*

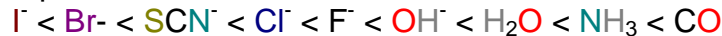


Ex :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : \Delta_T = 5900 \text{ cm}^{-1}$  \_  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} : \Delta_T = 10200 \text{ cm}^{-1}$

## 2) Nature des ligands

En fonction des ligands, la différence d'énergie est plus ou moins grande. On peut alors faire une **série spectrochimique** dans laquelle les ligands sont classés dans l'ordre croissant des énergies de transition. Cette série est la même quelque soit la géométrie et le type de cation.

En voici une partie :



Ex :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^+$  : violet \_  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^+$  : rose \_  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  : jaune

## 3) Degré d'oxydation de l'ion métallique

L'énergie de transition augmente avec le degré d'oxydation du cation.

Ex :  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} : \Delta_O = 19800 \text{ cm}^{-1}$  \_  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} : \Delta_O = 28600 \text{ cm}^{-1}$

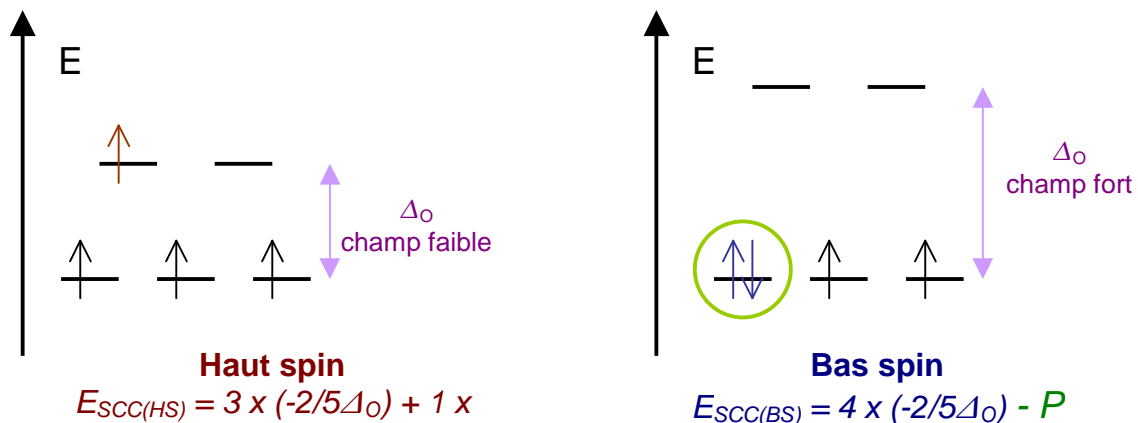
## 4) Nature de l'ion métallique

Pour un même degré d'oxydation, l'énergie de transition est plus grande pour les orbitales de plus haute énergie. En effet, les orbitales 4d et 5d sont plus étendues que les orbitales 3d, elles subissent donc une plus forte dégénérescence.

## E. Haut spin, bas spin

On a vu que les électrons du cation central pouvaient dans certains cas ne pas s'apparier, c'est la configuration **haut spin**. Le complexe présente alors des propriétés paramagnétiques. Dans d'autres cas, ils s'apparient pour donner la configuration **bas spin**.

Pour connaître laquelle des deux configurations adoptent les électrons du métal, il faut comparer l'énergie de stabilisation du champ cristallin de chaque forme. Apparier deux électrons demande de l'énergie. On note cette énergie **P**.



→ Le complexe adoptera une configuration haut spin si :  
 $E_{SCC(HS)} < E_{SCC(BS)} \Leftrightarrow \Delta_O < P$

Le choix de la configuration dépend donc de la valeur relative de l'énergie de transition et de l'énergie d'apparition.

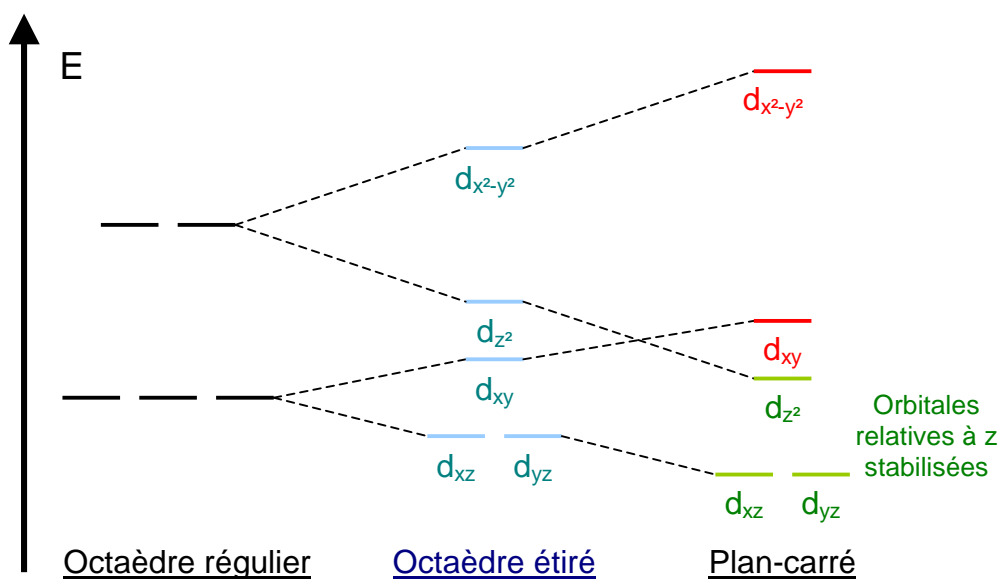
Ainsi pour des ligands dits à *champ fort*, c'est-à-dire qui engendrent une énergie de transition élevée, on adoptera plutôt une configuration bas spin. À l'inverse pour un *champ faible*, on obtiendra plutôt une configuration haut spin.

**Remarque** : l'énergie de transition des complexes tétraédriques étant plus faible, il existe moins de complexes tétraédriques bas spin.

## VI Déformation de l'octaèdre

On rencontre souvent cette déformation avec les éléments  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ). Le complexe a une forme intermédiaire entre un octaèdre et un plan-carré. C'est en fait un octaèdre avec deux sommets étirés.

Les niveaux d'énergie s'en trouvent modifiés ; les orbitales relatives à z sont stabilisées. Si l'énergie de stabilisation du champ cristallin est plus faible lorsque l'octaèdre est déformé, le complexe adopte cette configuration. C'est l'**effet Jahn-Teller**.



L'énergie de stabilisation du champ cristallin s'en trouve alors modifiée, et ce type de complexe se comporte différemment, vis-à-vis de la configuration de spin par exemple.