

Les complexes des métaux de transition

Dr. ACHIRI Radja

Université Aboubekr Belkaid

Faculté des Sciences

Département de Chimie

E-mail : *achiriradja@gmail.com*

1.0

mai 2024

Table des matières

Objectifs	3
I - Chapitre I : Les complexes des métaux de transition	4
1. Définition des complexes des métaux de transition	4
1.1. Charge du complexe	4
1.2. Sphère de coordination	5
1.3. Type de complexes	5
1.4. Denticité du ligand	6
1.5. Nomenclature	7
2. Géométrie et Hybridation appliquée aux complexes de coordination (théorie des électrons de valence)	8
3. Isomérisation des complexes	9
3.1. Isomère de constitution (structurale)	9
3.2. Stéréoisomérisation
3.3. Stéréoisomères géométrique	10
3.4. Stéréoisomères optique	11

Objectifs

Les objectifs du module consiste à :

- Comprendre les concepts fondamentaux des complexes de métaux de transition.
- Maîtriser les principes de nomenclature et de classification des complexes.
- Appréhender les aspects géométriques et stéréochimiques des complexes.

I Chapitre I : Les complexes des métaux de transition

1. Définition des complexes des métaux de transition

Un complexe de coordination est un édifice (assemblage) polyatomique formé d'un **atome** ou d'un **cation central**, généralement **métallique**, autour de cet atome central, des **molécules** ou des **ions**, appelés **ligands** ou **coordinats**, sont liés par des **liaisons de coordination** [1].

- 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**.



La formule générale d'un complexe est : $[M(L)_n]^p$ ou $M(L)_n^p$

M : Métal central

L : ligand

n : indice de coordination

p : charge

Exemple : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ag(CN)_2]^-$ et $[Co(NH_3)_4Cl]^+$

1.1. Charge du complexe

Un complexe peut arborer une charge positive, négative, ou rester neutre.

La charge d'un complexe est équivalente à la somme des charges du métal (ou de l'ion) central et des ligands associés.

Exemple : $[Fe(CN)_6]^{3-}$

La charge de l'ion cyanure CN^- est -1

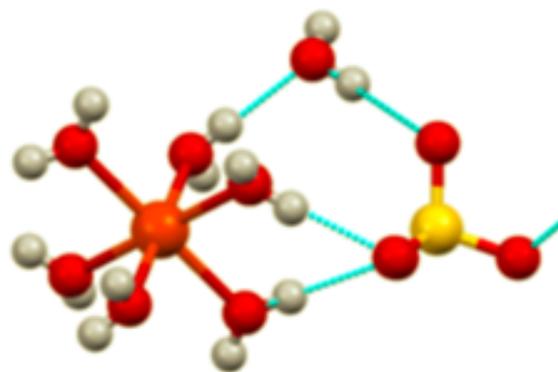
La charge de l'ion fer Fe^{3+} est +3

La charge du complexe est $6 \times (-1) + 3 = -3$

1.2. Sphère de coordination

La **sphère interne**, ou **première sphère** de coordination, se compose d'un ensemble de molécules et d'ions qui sont directement liés à l'atome métallique central. Cette sphère représente les entités les plus proches et immédiates qui interagissent avec l'atome central dans la structure du complexe.

La **sphère externe**, ou **deuxième sphère** de coordination, est formée par des molécules et des ions qui s'attachent de plusieurs manières à la première sphère de coordination.

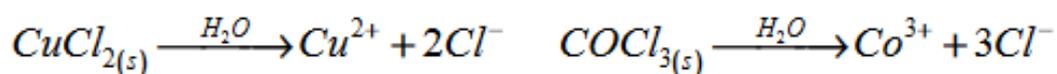


$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

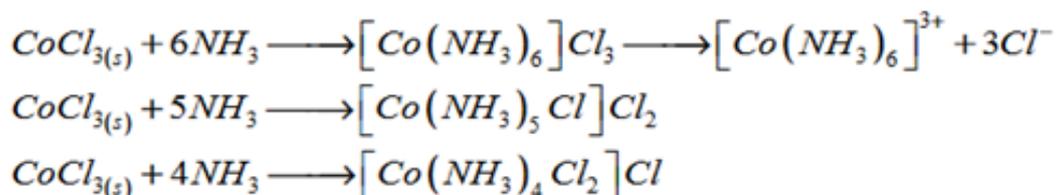
Remarque

Il est crucial de faire la distinction entre une molécule et un complexe.

Exemple : CuCl_2 n'est pas un complexe CoCl_3 non plus.



Mais CoCl_3 peut former des complexes de coordination.



1.3. Type de complexes

Mononucléaire : Désigne un complexe de coordination renfermant un unique atome métallique central.

Polynucléaire : Fait référence à un complexe de coordination qui intègre plusieurs atomes métalliques dans sa structure. Ces métaux peuvent être identiques ou différents[2].

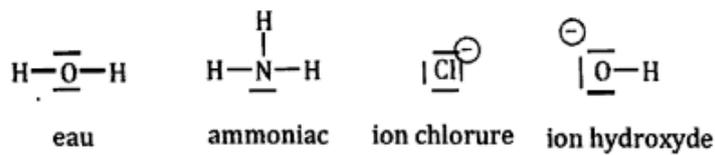
Homoleptique : est un complexe de coordination dans lequel tous les ligands liés à l'atome central sont identiques. **Exemple** : $[\text{Ni}(\text{Co})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Hétéroleptique : est un complexe de coordination dans lequel les ligands liés à l'atome central sont de types différents. **Exemple** : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Co})_3\text{Cl}]$.

1.4. Denticité du ligand

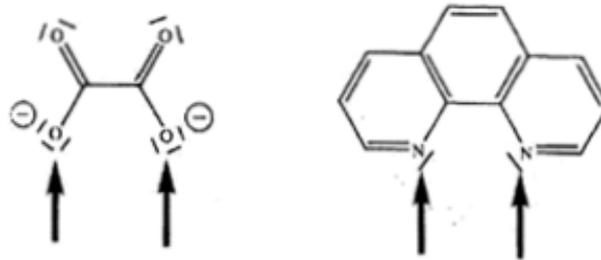
- **Ligand monodentate** : Un ligand qui se lie sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un seul doublet.

Exemple :



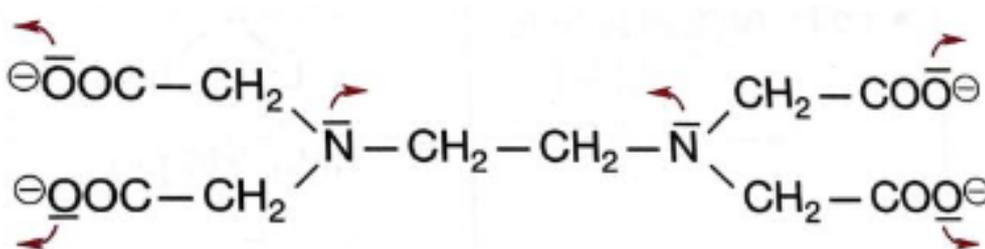
- **Ligand bidentate** : Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de deux doublets.

Exemple : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ion oxalato), orthophénanthroline.



- **Ligand polydentate** : Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets.

Exemple : EDTA



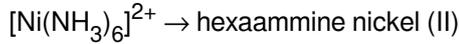
- **Ligand chélate** : Un ligand chélate est un ligand polydentate capable de former plusieurs liaisons avec un même atome métallique central en utilisant plusieurs de ses atomes donneurs. Lorsqu'un ligand chélate entoure l'atome métallique central de manière à former un anneau ou un cycle, on parle de **chélation**. Les exemples les plus courants : EDTA et l'éthylènediamine.

1.5. Nomenclature

On donne un ensemble simplifié de règles qui permettent de nommer les complexes :

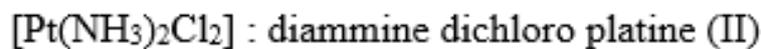
1- Pour tout complexe, qu'il soit ionique ou neutre, on nomme d'abord les ligands puis on cite le métal.

Exemple :



S'il y a plus d'un type de ligand dans le complexe, on nomme alors ceux-ci dans l'ordre alphabétique.

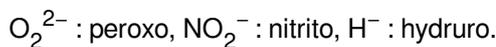
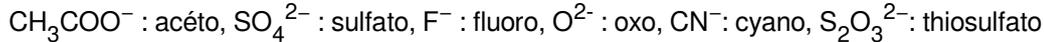
Exemple :



amine chloro

1- les noms des ligands négatifs sont terminés par la lettre "O".

Exemple :



2- Pour les ligands neutres ou cations, on attribue le nom de la particule tel qu'il est.

Exemple :



3- Le nombre des ligands est précisé à l'aide d'un préfixe grec tel que : di, tri, tétra, penta, hexa, octa, etc. (mono n'est pas employé).

4- Le degré d'oxydation du métal (atome central) est indiqué en chiffre romain après le nom du complexe.

Remarque

-
- Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal finit en « ate ».
 - Le nom des complexes positifs ou négatifs débute par ion.
 - Dans le cas des complexes liés avec des ions extérieurs le nom de l'anion est donné en premier

et celui du cation en second.

Exemple :

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^+$: tétrathiocyanatodiamminechromium(III) ammonium.

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: chlorure tetraamminedichloridocobalt(III).

Cliquez ici pour regarder la *vidéo*

2. Géométrie et Hybridation appliquée aux complexes de coordination (théorie des électrons de valence)

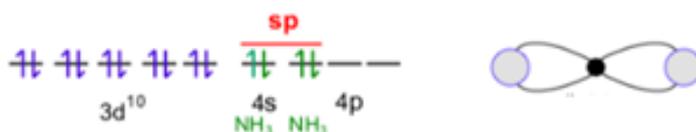
Un complexe est défini par sa configuration géométrique, étroitement liée à son nombre de coordination. Les arrangements prédominants comprennent l'octaèdre avec six ligands et le tétraèdre ou le plan carré avec quatre ligands. Cependant, les configurations avec un indice de coordination de 2, 3, 5, 7 sont moins fréquemment observées.

Selon la théorie des électrons de valence, la création d'un complexe implique une qui fournit des doublets électroniques, et le métal ou l'ion métallique, qui possède des orbitales vides.

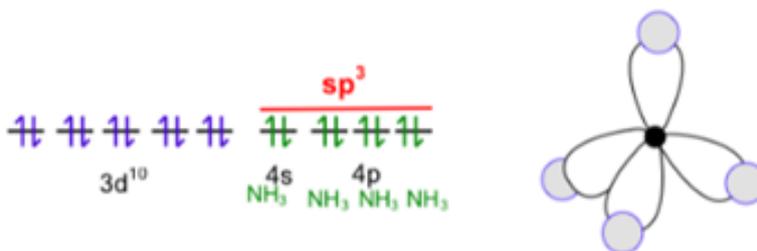
Cette interaction conduit à la formation d'une liaison de coordination. Le modèle fait appel à l'hybridation des orbitales (n-1)d, ns, np et nd de l'ion de transition pour expliquer les géométries et les propriétés magnétiques observées dans les complexes.

- Pour une géométrie linéaire avec un nombre de coordination de 2, prenons l'exemple de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$

$\text{Cu}^+ : [\text{Ar}] 3d^{10}4s^04p^0$

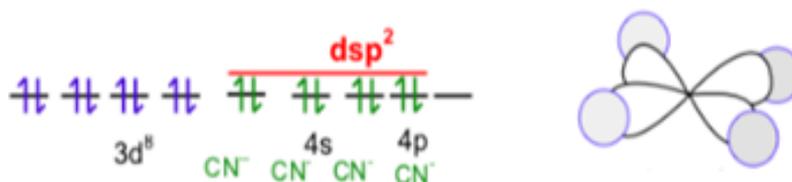


- Pour une géométrie tétraédrique avec un nombre de coordination de 4, prenons l'exemple de $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

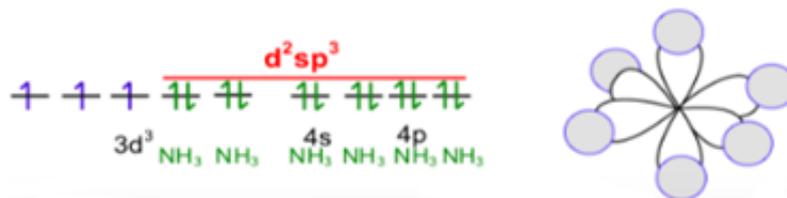
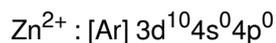


- Pour une géométrie plan carré avec un nombre de coordination de 4, prenons l'exemple de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

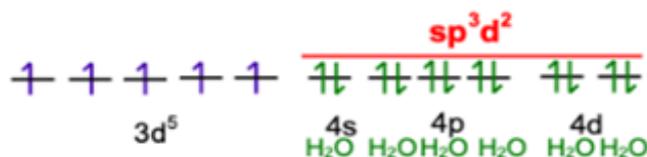
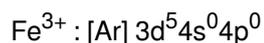
$\text{Ni}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^84s^04p^0$



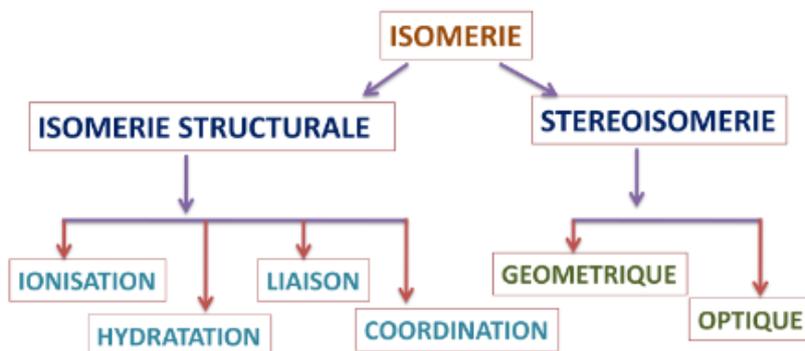
- Pour une géométrie octaédrique avec un nombre de coordination de 6, prenons l'exemple de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$



- Pour l'hybridation sp^3d^2 , on prend l'exemple du complexe $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$



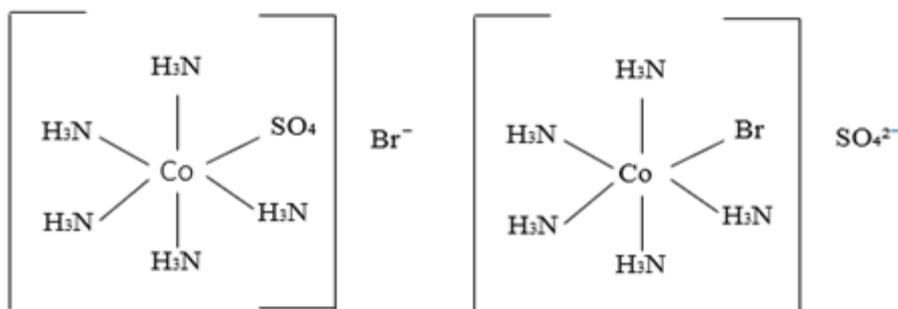
3. Isomérisation des complexes



3.1. Isomère de constitution (structurale)

- *Isomère d'ionisation* : il est dû à l'échange entre les ligands du complexes et les ions extérieurs.

Exemple :



- *Isomère d'hydratation* : est basé sur le même principe d'isomère d'ionisation tels que se sont

les molécules H_2O qui sont échangées entre les ions extérieurs et les ligands.

Exemple : $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ de couleur vert brillant.

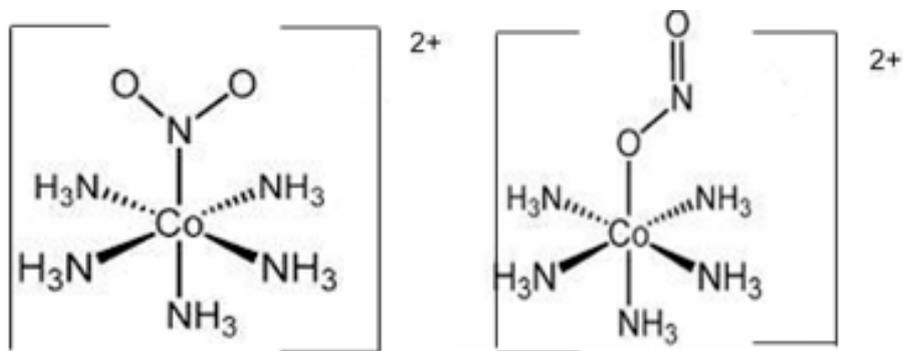
$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$ de couleur bleu-vert.

$[CrCl(H_2O)_6]Cl_3$ de couleur violet.

Ils ont des propriétés chimiques très différentes.

- **Isomère de liaison** : il existe lorsqu'un ligand est capable de se lier à l'atome central à plusieurs manières différentes. Les cas les plus connus concernant les ligands monodentate sont : (SCN-/NCS-) et (NO₂-/ONO-).

Exemple :



- **Isomère de coordination** : il est dû aux échange des métaux dans les composés qui contiennent deux ou plusieurs atomes métalliques :

Exemple : $CoCr(NH_3)_6(CN)_6$

- $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$

- $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

3.2. Stéréoisomères géométrique

Les isomères géométriques des complexes ont

les mêmes atomes, le même jeu de liaison, mais ils diffèrent dans l'orientation

relative de ces liaisons, ils sont possibles pour les complexes octaédriques

de type $[MA_2B_4]$ ou $[MA_3B_3]$ et plan carrées de type $[MA_2B_2]$.

Il existe 2 types :

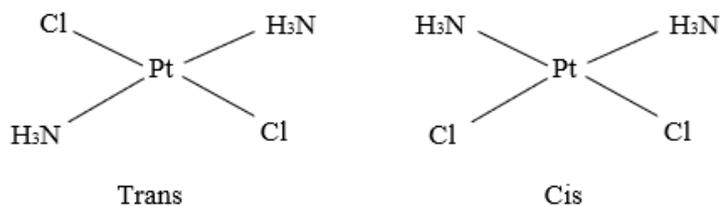
- **Géométrie Cis-Trans**

Pour les deux géométries plan carré $[MA_2B_2]$ et octaédrique $[MA_2B_4]$ on parle d'isométrie géométrique :

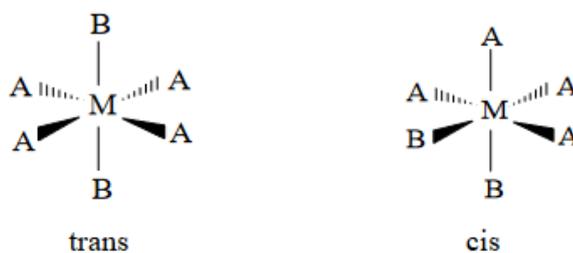
o **Cis** lorsque les 2 ligands de même type [A] sont sur des sommets adjacents.

o **Trans** s'ils sont sur des sommets opposés

Exemple 1 :



Exemple 2 :



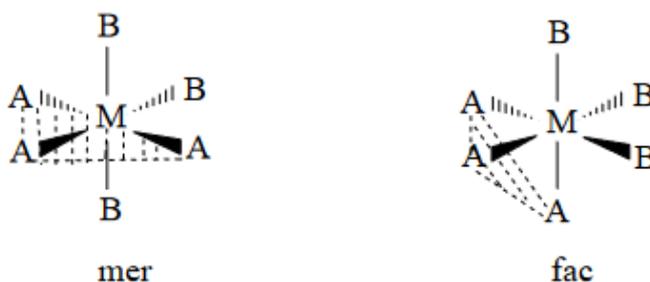
- Géométrie Fac-Mer

En géométrie octaédrique de type $[MA_3B_3]$, on parle d'isomère :

o **Fac** si les ligands de même type sont sur une même face de l'octaèdre

o **Mer** s'ils sont sur le même méridien

Exemple :

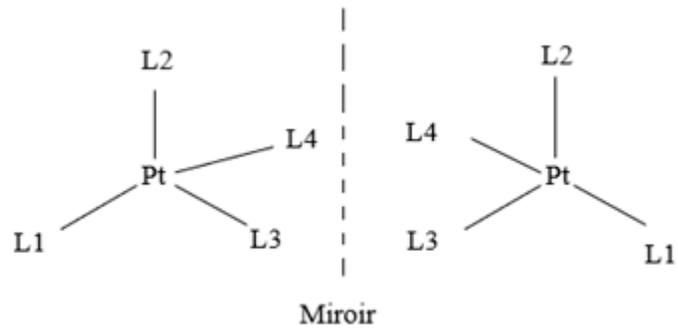


3.3. Stéréoisomères optique

- Si un complexe ne possède ni centre de symétrie, ni plan de symétrie son image dans un miroir est différente (non superposable). On dit que le complexe est chiral.

- Les complexes tétraédriques peuvent présenter une activité optique si les 4 ligands sont différents.

Exemple :



- Pour les complexes octaédriques, la façon la plus simple d'évaluer si le complexe octaédrique est chiral ou non, on utilise la représentation « étoile » et ensuite étudier l'effet d'un miroir perpendiculaire au plan de représentation.

Exemple :

