

Stabilité des complexes de coordination

UABT

Dr. Radja ACHIRI

Université AbouBekr Belkaid

Tlemcen

Facultés des sciences

Département de chimie

E-mail : *achiriradja@gmail.com*

1.0

Table des matières

Objectifs	3
I - Chapitre II : Stabilité des complexes de coordination	4
1. Constante de stabilité	5
1.1. 1- Formation	5
1.2. 2- Dissociation	5
1.3. Constante de formation successive	5
2. Les facteurs influençant la constante de stabilité	6
2.1. 1- Influence des coordinats	
2.2. Effet chélate	6
2.3. 2- Effet de la nature du métal	8
2.4. 3- Influence de la nature du cation et la nature des ligands sur la stabilité des complexes : Théorie HSAB (hard and soft acids and bases)	8
3. Mécanisme de substitution en géométrie octaédrique	10
3.1. Mécanisme associatif (SN2)	10
3.2. Mécanisme dissociatif (SN1)	10

Objectifs

Les objectifs de ce chapitre consiste à :

- 1- Comprendre la stabilité des complexes de coordination, en se concentrant sur les principes thermodynamiques sous-jacents.
- 2- Maîtriser les concepts de constante de stabilité, y compris les constantes de formation et de dissociation, et savoir les utiliser pour évaluer la stabilité relative des complexes.
- 3- Appréhender l'influence des différents facteurs, tels que la nature du métal, la nature des ligands et les effets chélatants, sur la stabilité des complexes.
- 4- Comprendre les mécanismes de substitution en géométrie octaédrique et leur relation avec les réactions chimiques associées aux complexes de coordination.

I Chapitre II : Stabilité des complexes de coordination

1. Constante de stabilité

1.1. 1- Formation

Soit un complexe $[ML_n]$

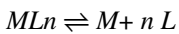
Constante de formation K_f (ou de stabilité K_s) :

$$k_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$pK_f = -\log K_f$$

Une constante de formation (K_f) élevée est associée à un pK_f plus bas, ce qui indique une plus grande stabilité du complexe.

1.2. 2- Dissociation



Constante de dissociation $K_d = 1/k_f$.

$$k_d = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

$$pK_d = -\log K_d$$

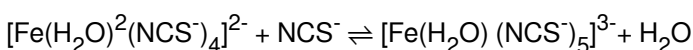
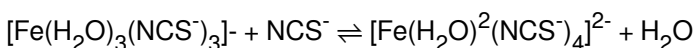
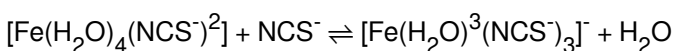
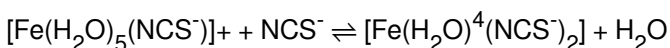
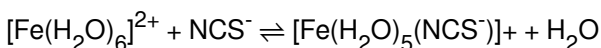
Une K_d élevée se traduit par un pK_d plus bas, signalant une moindre stabilité du complexe.

Cliquez ici pour voir la *vidéo*

1.3. Constante de formation successive

Dans les complexes de coordination, l'enthalpie et l'entropie jouent des rôles clés. L'enthalpie de formation (ΔH) représente les échanges de chaleur dans la formation du complexe, tandis que l'entropie (ΔS) mesure les variations de désordre. La stabilité dépend de l'équilibre entre une ΔH négative favorisant la formation et une ΔS positive contribuant à la stabilité, comme exprimé par l'équation de variation de l'énergie libre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Exemple :





K_f : Constante de formation

β_n : Constante de formation de globale.

$$\beta_n : K_{f1} \cdot K_{f2} \dots K_{fn}$$

Il y a N équilibre ou N représente le nombre de coordination du metal et du ligand

Le complexe est stable si : $\Delta G < 0$

$\Delta H < 0$: La liaison M L formée est plus stable que la liaison M Solvant (rompue).

2. Les facteurs influençant la constante de stabilité

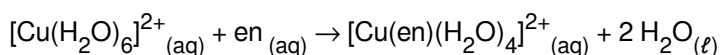
La valeur de K_f dépend essentiellement de deux facteurs :

- La nature du métal.
- La nature du ligand (coordinat).

2.1. Effet chélate

L'effet chélate se manifeste avec les ligands polydentés, formant des complexes stables appelés chélates, où un cycle se forme autour du métal M. Dans les milieux biologiques, de nombreux cations métalliques adoptent ces complexes avec des ligands polydentés, et leur stabilité remarquable est évaluée par les constantes de formation.

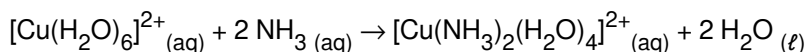
En comparant les constantes de formation de deux complexes avec un indice de coordination constant, l'un contenant le ligand bidenté éthylènediamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) et l'autre avec le ligand monodenté ammoniac (NH_3), on peut observer des différences significatives de stabilité.



$$\Delta_r H_1^\circ = - 54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{f1}^\circ = 4 \cdot 10^{10}$$



$$\Delta_r H_2^\circ = - 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = - 8,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{f2}^\circ = 5 \cdot 10^7$$

- Le complexe formé par (en) est significativement plus stable que celui formé par NH_3 , principalement en raison de l'augmentation de la stabilité liée au terme entropique.

Cette différence de stabilité est attribuée à la formation d'une liaison Cu-N dans les deux cas, avec une faible valeur d'enthalpie.

- Dans le premier cas, l'effet chélate intervient, caractérisé par la formation d'un cycle de chélation qui augmente le nombre de molécules d'eau en solution, entraînant une augmentation de l'entropie. En revanche, dans le deuxième cas, le remplacement de 6 molécules de H₂O par 6 molécules de NH₃ ne génère pas d'augmentation du désordre. Notons toutefois que dans le premier cas, le remplacement de 6 molécules de H₂O par 3 molécules de (en) induit une augmentation de l'entropie grâce au gain net de 3 molécules de H₂O.

- Il convient de souligner que l'effet chélate joue un rôle significatif pour les coordinations 5 et 6, mais devient négligeable pour les plus gros. De plus, il est pertinent de mentionner que l'effet chélate peut également être associé à des effets enthalpiques, contribuant ainsi à l'aspect énergétique de la formation des complexes [3].

2.1.1. Influence de la taille du cycle

L'influence du cycle dans le contexte de l'effet chélate est particulièrement intéressante. Lorsqu'un ligand polydenté forme un complexe chélate, il crée un cycle autour du métal, ce qui peut avoir un impact significatif sur la stabilité du complexe. En examinant les cycles de différentes tailles, on observe que le cycle à 5 membres (pentagonal) est généralement le plus stable.

Le cycle à 5 membres offre une disposition optimale des atomes, réduisant les contraintes stériques et favorisant une géométrie symétrique et avantageuse pour le complexe. De plus, il assure une coordination plus efficace du ligand autour du métal, améliorant la répartition des charges et renforçant l'interaction ligand-métal. Cette coordination efficace contribue à la stabilité globale. De manière similaire, la flexibilité structurelle inhérente aux cycles à 5 membres permet au complexe de s'ajuster facilement aux variations environnementales ou aux conditions de réaction.

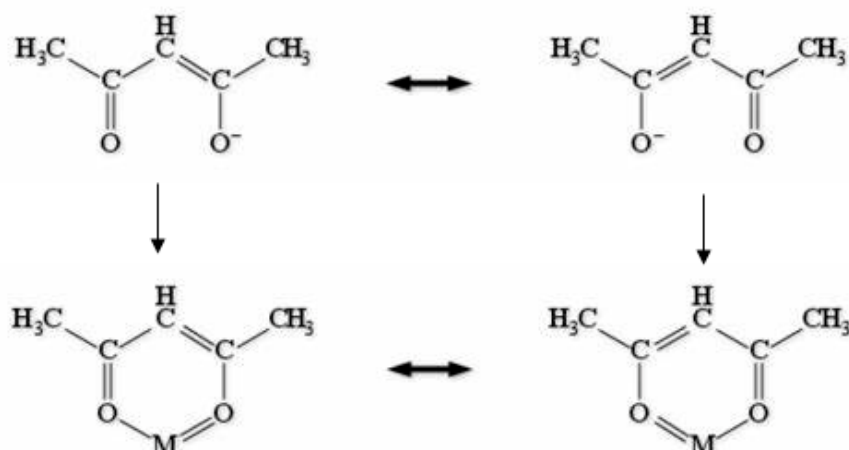


2.1.2. Nature de l'atome donneur lié au métal

La stabilité des cycles de taille équivalente, avec un même métal, est renforcée lorsque le ligand est lié par l'azote plutôt que l'oxygène, car l'azote est plus basique que l'oxygène. Dans le cas particulier d'un cycle ayant des propriétés aromatiques, la formation du cycle

s'accompagne de l'existence d'une forme de résonance qui contribue à la stabilisation du complexe.

Exemple : cas de l'acétylacétone.



2.2. 2- Effet de la nature du métal

L'aptitude d'un métal à servir de centre coordinateur dépend du rapport q/r_2 , où q

est la charge du métal (DO) et r son rayon ionique. Autrement dit, si le pouvoir

polarisant du cation métallique est important, la liaison est plus forte et le complexe est stable.

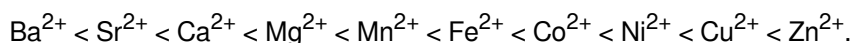
Exemple : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: $K_f = 108,3$ alors que $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: $K_f = 1031$.

La stabilité d'un complexe augmente à mesure que sa charge s'accroît, comme en

témoigne l'augmentation de la constante de formation associée.

- Série d'Irving-Williams

La constante de formation K_f pour les ions M^{2+} et des ligands similaires augmente dans l'ordre suivant :



- La stabilité augmente lorsque la taille des cations diminue.
- Les ions les plus gros ont les K_f les plus faibles.
- Les charges Métal-Ligand sont éloignées, les forces électrostatiques sont faibles K_f

Exemple : Mg^{2+} forme un complexe plus stable que Ba^{2+} .

Mg^{2+} forme des complexes de coordination plus stables que Ba^{2+} .

2.3. 3- Influence de la nature du cation et la nature des ligands sur la stabilité des complexes : Théorie HSAB (hard and soft acids and bases)

Le principe HSAB aussi connu sous le nom théorie HSAB ou concept acide/base de Pearson.

La théorie Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) est un modèle conceptuel qui distingue

les acides et les bases en deux catégories fondamentales, à savoir durs et mous. Cette classification

repose sur la nature des interactions entre les paires acide-base, en mettant particulièrement l'accent sur la formation de complexes de coordination dans les réactions chimiques.

Dans le contexte des complexes, la classification des acides et des bases en tant que durs ou mous est généralement établie de manière empirique en observant la variation de la stabilité des complexes qu'ils forment, mesurée par la constante de formation (K_f).

Le principe fondamental de la théorie HSAB peut être résumé comme suit

Métaux mous et ligands mous :

Les métaux mous tels que Cu et Pb présentent une plus grande polarisabilité et se définissent par des cations métalliques de taille plus importante et de charges moins élevées. En ce qui concerne les ligands mous, ils sont habituellement constitués d'atomes électronégatifs de plus grande taille et polarisables, comme iodure I⁻ et la phosphine (PH₃).

Correspondance dur-dur et mou-mou :

La correspondance entre les acides durs et les bases dures, ainsi que entre les acides mous et les bases molles, est généralement considérée comme favorable. Ces interactions, dur-dur (acide dur avec base dure) et mou-mou (acide mou avec base molle), conduisent à des liaisons covalentes fortes et stables au sein des complexes de coordination.

Incompatibilité Dur-Mou :

L'incompatibilité entre les acides durs et les bases molles, et vice versa, résulte généralement en des interactions moins favorables, entraînant des liaisons faibles et moins stables, principalement de nature électrostatique.

Les facteurs qui déterminent la coordination d'un complexe :

- La taille de l'atome ou de l'ion central.
- Les interactions stériques entre les ligands.
- Les interactions électroniques.

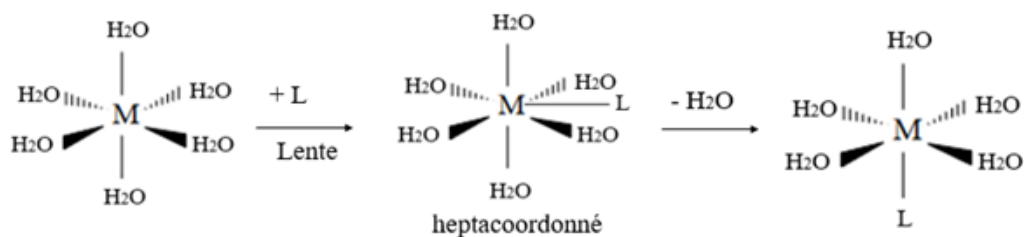
Remarque

A ne pas confondre mous et durs avec faibles et fortes (constante d'acidité).

3. Mécanisme de substitution en géométrie octaédrique

3.1. Mécanisme associatif (SN2)

Le mécanisme associatif, similaire au SN2, implique une interaction directe entre l'espèce centrale et les ligands. Il s'apparente au SN2 où le nucléophile attaque directement le substrat, remplaçant le groupe partant en une seule étape. La stéréochimie peut influencer la vitesse, car l'addition des ligands se produit simultanément.



3.2. Mécanisme dissociatif (SN1)

Le mécanisme dissociatif, similaire au SN1, implique une dissociation en plusieurs étapes du complexe avec la libération successive des ligands. Cela peut être assimilé au SN1, où la première étape est la dissociation du groupe partant, formant un carbocation, suivi de l'attaque du nucléophile. La vitesse est souvent conditionnée par la stabilité du complexe intermédiaire ou du carbocation.

