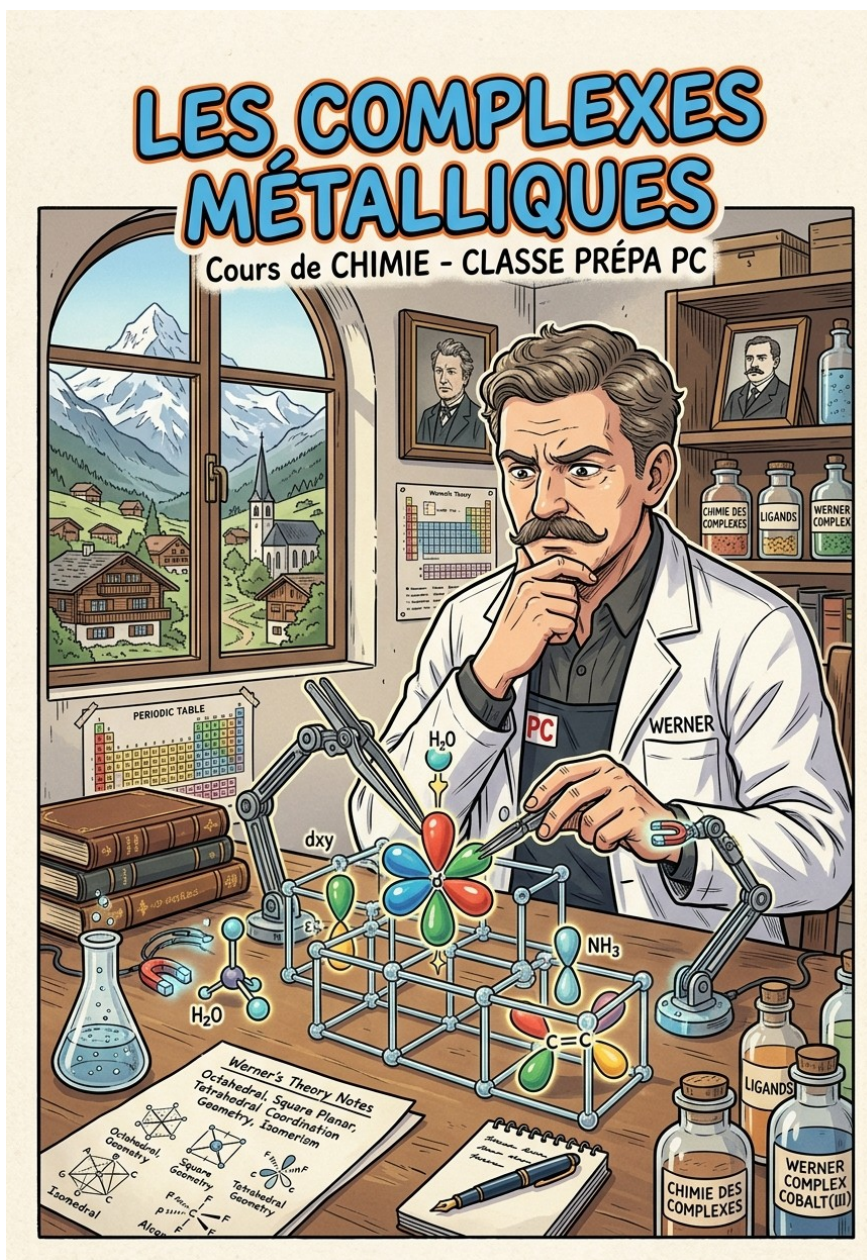


Les complexes métalliques

Table des matières

- I. Les Complexes métalliques
 - I.1. Les métaux de transition
 - I.2. Les complexes ou composés de coordination
 - I.3. Les ligands
 - I.4. Nomenclature des complexes
- II. Interaction entre un métal de transition et un ligand
 - II.1. Les orbitales d du métal
 - II.2. Interaction entre le métal et un ligand σ -donneur
 - II.3. Interaction entre le métal et un ligand π -donneur
 - II.4. Interaction entre le métal et un ligand π -accepteur
- III. Propriétés des complexes
 - III.1. Propriétés physiques Aller plus loin
 - III.2. Propriétés catalytiques
 - III.3. Stéréochimie des complexes et catalyse asymétrique Aller plus loin
 - III.4. Stabilité des complexes



Si le pharmacien danois Zeise découvre le premier complexe en 1827, il faut attendre presque un siècle pour que la structure de ces composés soit expliquée notamment par le chimiste Alfred Werner, qui obtient le prix Nobel en 1913. Leur nom, "complexes", provient du fait que les entités centrales ont des valences qui diffèrent des règles habituelles.

Les complexes sont utilisés dans de nombreux domaines. Pour la séparation d'espèces métalliques, ils permettent notamment de solubiliser des espèces chimiques peu solubles. En médecine, des complexes de platine sont utilisés pour soigner certains cancers et d'autres, avec du gadolinium pour augmenter la qualité des images d'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). Chez les mammifères, un complexe de fer permet le transport du dioxygène.

I. Les Complexes Métalliques

I.1. Les Métaux De Transition

♥ Les métaux de transition

Selon l'IUPAC, un élément de transition est défini comme un élément chimique dont les atomes possèdent une **sous-couche d incomplète**, ou capable de former des **cations présentant une sous-couche d incomplète**.

Cette définition stricte englobe la majorité des éléments du bloc d, à l'exception notable du groupe du zinc (colonne 12), dont les atomes neutres comme les cations possèdent une sous-couche d entièrement remplie. Elle inclut également certains lanthanides et actinides.

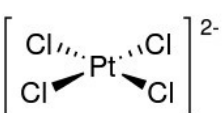
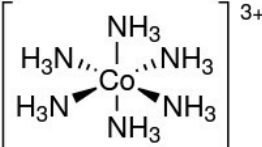
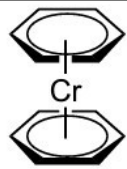
C'est précisément la présence de cette sous-couche d incomplète qui confère aux métaux de transition leur capacité caractéristique à former des liaisons de coordination

I.2. Les Complexes Ou Composés De Coordination

♥ Complexe métallique

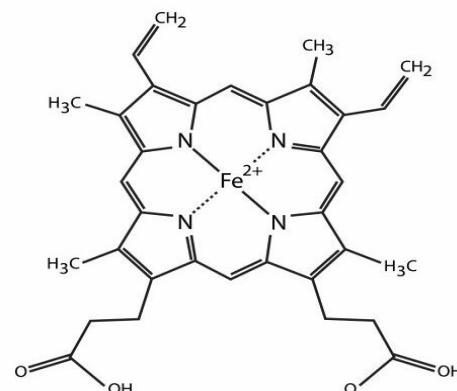
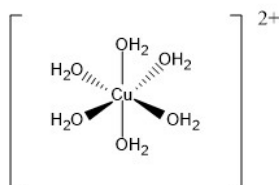
Un complexe métallique, noté ML_n est un édifice polyatomique formé par une **entité du bloc d**, notée **M** qui est un **accepteur d'électrons** et d'un ou plusieurs **ligands**, notés **L**, qui sont des **donneurs d'électrons**.

Le métal et les ligands se lient par des **liaisons dites de coordination** (ou datives). Dans une liaison de coordination entre deux atomes, le doublet d'électrons commun ne provient que de l'un des deux atomes liés. L'énergie de ces liaisons est, en général, de l'ordre de la 100^{aine} de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Complexe			
Entité centrale	Pt^{2+}	Co^{3+}	Cr
Ligands	4 Cl^-	6 NH_3	2 benzènes

On peut citer par exemple :

- L'ion hexaaquacuvivre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, responsable de la couleur bleue caractéristique des solutions d'ions Cu^{2+} ;
- Les hèmes, situés au cœur de l'hémoglobine, capables de fixer et de relarguer le dioxygène.



Remarques :

- L'entité centrale peut être liée à plusieurs ligands différents.
- Les complexes sont conventionnellement notés entre crochets, la charge globale de l'édifice figurant en exposant à l'extérieur.
- L'énergie d'une liaison de coordination est nettement supérieure à celle des interactions intermoléculaires (type Van der Waals ou hydrogène), bien qu'elle soit généralement un peu plus faible que celle d'une liaison covalente classique.

I.3. Les Ligands

Pour pouvoir se lier à un métal, un ligand doit être une base de Lewis: il doit posséder au moins un doublet non liant ou une double liaison à mettre en commun avec le métal.

En première approximation, on peut schématiser grossièrement la formation d'une liaison métal-ligand par la mise en commun du doublet du ligand :



Les ligands peuvent être par exemple :

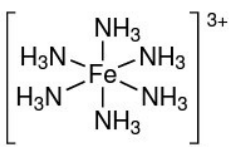
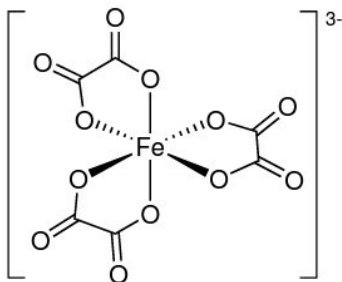
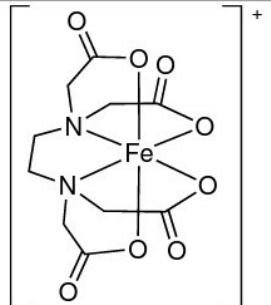
De composés possédant un atome riche en électrons et porteur d'au moins un doublet non liant	Alcools	R-O-H
	Amines	R-NH ₂
	Phosphines	PR ₃
	Amidures	NR ₂
	Halogénures	X ⁻
	Cyanure	C≡N
	Carboxylates	R-COO
Des molécules neutres polarisables possédant une liaison multiple	Alcènes	R ₂ C=CR ₂
	Alcynes	R-C≡C-R

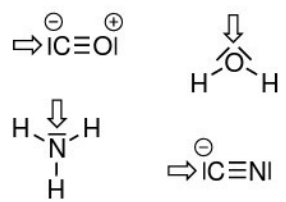
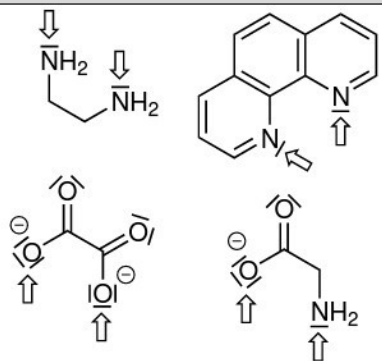
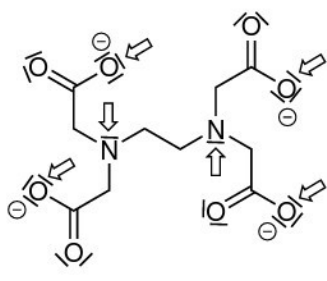
Un ligand peut se lier à l'entité centrale par un ou plusieurs atomes. On appelle cela la denticité.

♥ Denticité

Un ligand est **polydenté** s'il peut se lier à une entité centrale par **plusieurs atomes**. Sinon, il est **monodenté**.

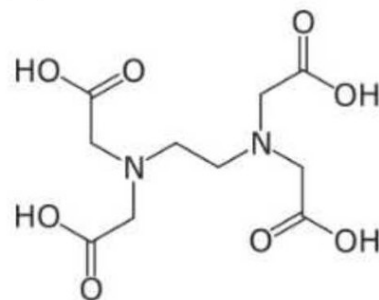
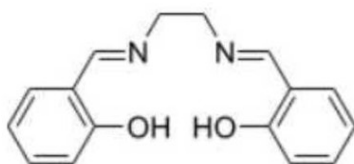
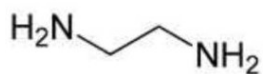
Les flèches indiquent l'atome du ligand lié à l'entité centrale.

	Monodentate	Bidentate	Hexadentate
Exemple			

	Monodentés	Bidentatés	Hexadentatés
Ligands			

Application 1

1. Repérer les sites de coordination possible des molécules suivantes : H₂O, Cl⁻, NH₃, éthylènediamine (à gauche), Salen (au milieu) et EDTA (à droite, à mettre sous sa forme basique).



2. En déduire leurs denticités.

I.4. Nomenclature Des Complexes

Les complexes sont notés entre crochets, avec la charge en dehors des crochets. A l'intérieur des crochets sont notés :

1. l'atome métallique central sans indiquer sa charge,
2. les ligands négatifs par ordre alphabétique du symbole de leur formule avec leur multiplicité (c'est-à-dire leur nombre) sans indiquer leur charge,
3. les ligands neutres de la même manière,
4. les ligands positifs de la même manière.

Les ligands polyatomiques sont placés entre parenthèses. Par exemple, le complexe obtenu à partir de 4 molécules d'ammoniac et d'un ion Cu^{2+} est noté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Pour nommer les complexes il existe des règles spécifiques.

Pour les ligands :

- Si c'est un anion, on modifie la terminaison en -o : Cl^- chloro, HO^- hydroxo ...
- Si c'est un ligand neutre, son nom est inchangé sauf pour H_2O aqua, NH_3 ammine (avec 2 "m"), CO carbonyle.

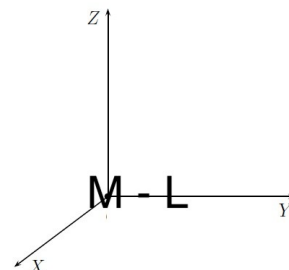
Le nombre en chiffres romains est la charge de l'ion métallique d'origine, donc son nombre d'oxydation. Il NE s'agit PAS toujours de la charge du complexe.

Application 2 Nommer les complexes suivants : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$.

II. Interaction Entre Un Métal De Transition Et Un Ligand

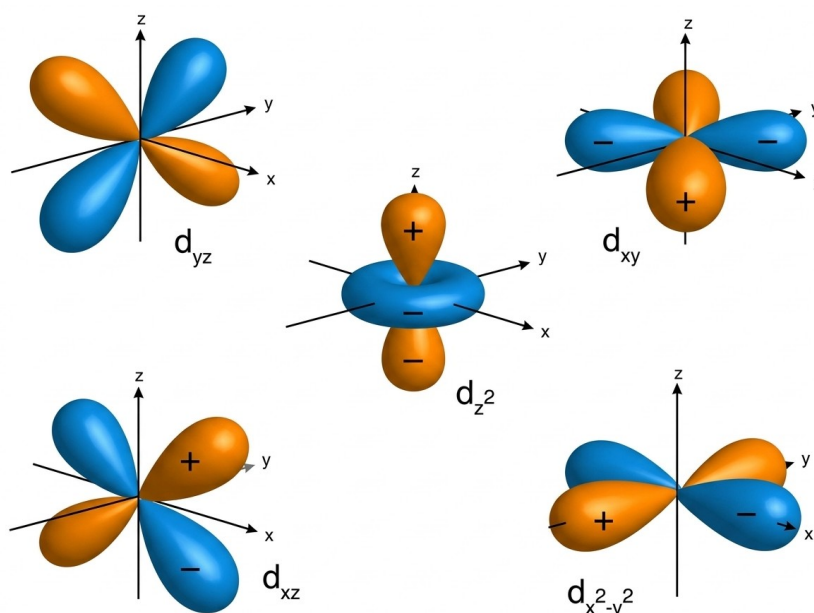
Pour comprendre ce qui se passe lorsqu'un ligand se lie à un métal, il faut regarder les interactions possibles entre les orbitales d du métal et les orbitales du ligand.

Intéressons-nous par exemple à une liaison métal-ligand M-L placée dans le repère suivant :



II.1. Les Orbitales D Du Métal

Il existe 5 orbitales d, qui sont représentées conventionnellement comme suit:



Remarque:

L'allure de ces orbitales n'est pas à connaître : elles seront fournies par l'énoncé.

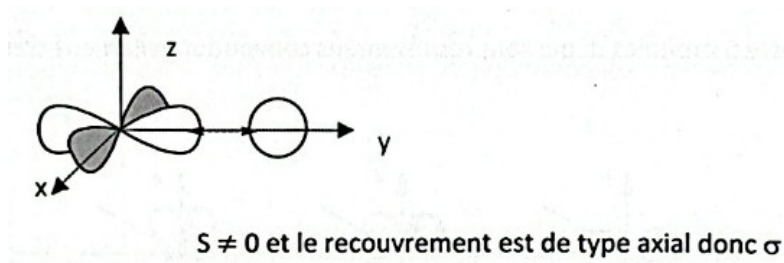
II.2. Interaction Entre Le Métal Et Un Ligand σ -donneur

Bien que chaque ligand possède de nombreuses orbitales, il n'interagit en général avec le métal qu'à travers une ou deux d'entre elles.

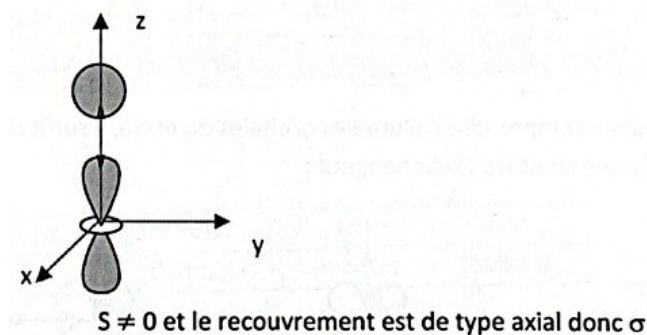
En particulier, **tous les ligands interagissent** par au moins une **orbitale occupée** (généralement leur HO) qui effectue un **recouvrement axial** avec le métal : on dit qu'ils sont **σ -donneurs**. Cette orbitale contient le doublet électronique apporté par le ligand pour former la liaison M-L.

En pratique, les orbitales du métal capables d'effectuer un recouvrement de type σ sont les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , car leurs lobes sont pointés directement selon les axes des liaisons M-L :

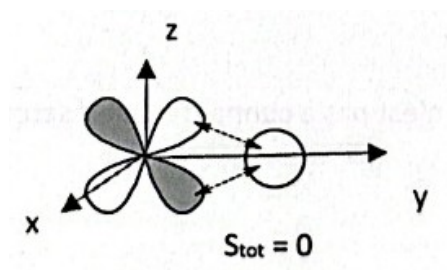
- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ interagit avec les orbitales des ligands situés sur les axes Ox et Oy via un recouvrement axial σ .



- L'orbitale d_{z^2} interagit avec les orbitales des ligands situés sur l'axe Oz via un recouvrement axial σ .



- Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , par raison de symétrie (lobes situés entre les axes), ne peuvent effectuer aucun recouvrement axial avec les ligands.

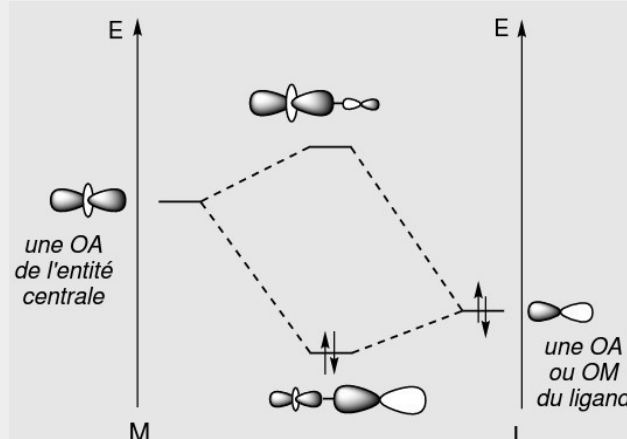


♥ Interaction avec un σ -donneur

Un ligand σ -donneur réalise une donation d'électrons vers le métal, ce que l'on traduit graphiquement par l'interaction correspondante sur le diagramme d'énergie :

L'interaction conduit à la **formation de deux nouvelles OM**, une liante et une antiliante.

Les électrons qui appartenaient en propre au ligand se retrouvent partagés entre le métal et le ligand au sein de la liaison M-L.



Remarque : L'entité centrale, peu électronégative, possède généralement des orbitales plus hautes en énergie que les orbitales pleines du ligand.

L'orbitale liante est:

- **doublement remplie**, ce qui justifie la **stabilité de la liaison** et a fortiori du complexe;
- **développée principalement sur le ligand**, ce qui confère à la liaison un **caractère partiellement ionique**, les électrons étant davantage localisés vers le ligand que vers l'entité centrale.

Exemples de ligands σ -donneurs:

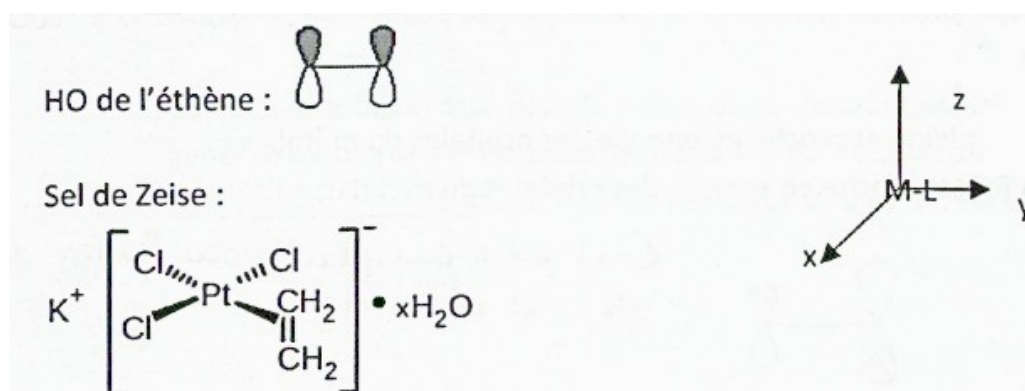
Ligand	halogéno X^-	aqua H_2O	ammine NH_3	carbonyle CO
Orbitale(s) engagée(s)				

Application 3:

L'ion chlorure est un ligand σ -donneur grâce à son orbitale p_y et l'éthène grâce à sa HO.

Sachant que l'éthène se coordonne perpendiculairement au métal comme dans le complexe de Zeise dont le sel est représenté ci-dessous, proposer, pour chacun de ces ligands, un schéma justifiant leur caractère σ -donneur.

Données :



Certains ligands possèdent, en plus de l'orbitale occupée par laquelle ils sont σ -donneurs, une seconde orbitale proche en énergie des orbitales d du métal. Celle-ci est susceptible d'effectuer un recouvrement latéral π avec les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} du centre métallique.

- Si cette orbitale est pleine, le ligand est dit σ -donneur / π -donneur.
- Si cette orbitale est vide, le ligand est dit σ -donneur / π -accepteur.



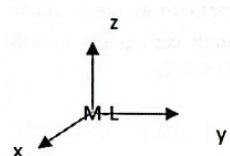
Tous les ligands sont σ -donneurs.

Certains possèdent des propriétés complémentaires et sont π -donneurs ou π -accepteurs.

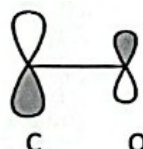
Pour déterminer si un ligand présente des effets π , il faut examiner l'orbitale susceptible d'interagir latéralement avec le métal et vérifier si le recouvrement spatial avec l'une des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} est effectivement non nul.

Application 4:

Pour chacun des ligands suivants déterminer s'il possède des effets π et, le cas échéant, s'il est π -donneur ou π -accepteur. On justifiera la réponse à l'aide d'un schéma représentant l'interaction du métal avec un ligand situé sur l'axe Oy:



1. L'ion Cl^- qui possède une orbitale p_z pleine et proche en énergie des orbitales du métal.
2. Le monoxyde de carbone dont la BV est proche en énergie des orbitales du métal et a l'allure suivante :

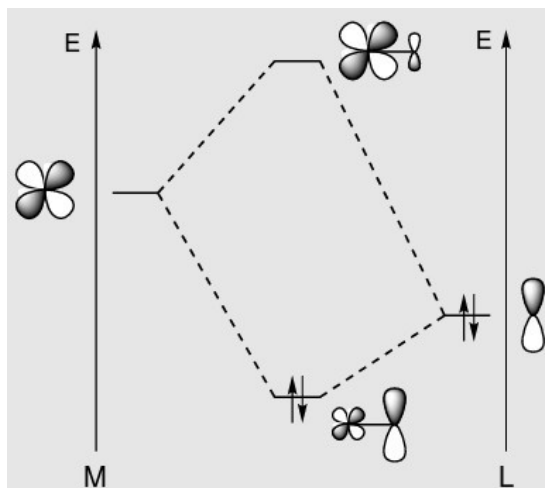


Étudions les interactions supplémentaires qui interviennent au sein de la liaison métal-ligand lorsque les ligands ont des effets π :

II.3. Interaction Entre Le Métal Et Un Ligand π -donneur

Pour illustrer l'effet π -donneur, il convient d'étudier l'interaction entre une orbitale d du métal (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et une orbitale π pleine du ligand.

Par exemple, dans le cas du ligand chlorure Cl^- , l'orbitale π est une orbitale p_z entièrement remplie :



Sur le diagramme d'énergie, on observe que :

- Les électrons initialement apportés par le ligand se retrouvent partiellement délocalisés vers le métal au sein de la liaison M-L, d'où l'appellation de **π -donneur**.

Remarques :

- Les métaux de transition possèdent des orbitales d partiellement remplies. On dispose donc de la liberté de représenter l'orbitale d sélectionnée soit vide, soit occupée, afin de se ramener à une interaction à deux électrons plus simple à analyser.

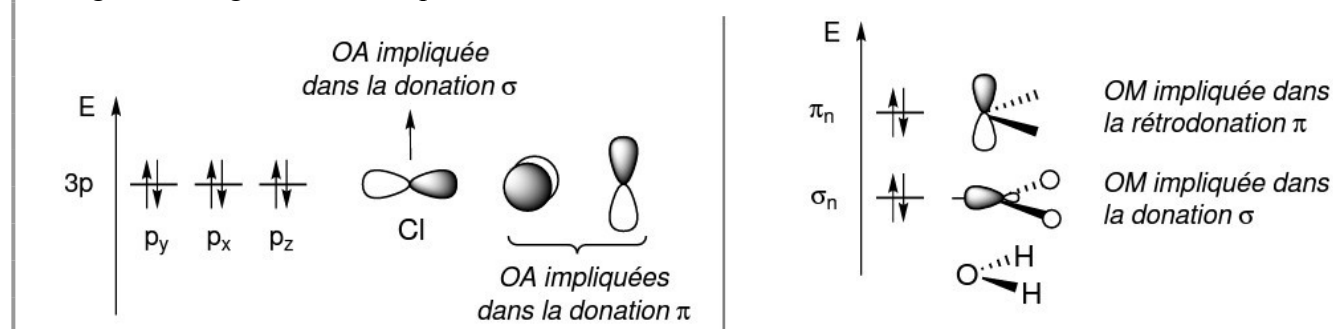
Ici, l'orbitale p_z du ligand étant pleine, l'orbitale d_{yz} du métal est représentée vide.

- De même que dans la théorie des orbitales frontières la HO du nucléophile est généralement positionnée sous la BV de l'électrophile, l'orbitale occupée du ligand ou du métal est systématiquement placée plus bas en énergie que l'orbitale vacante associée.

♥ Interaction avec un π -donneur

Lorsqu'un ligand possédant une **orbitale** (atomique ou moléculaire) **pleine** interagit avec une **orbitale atomique vide de l'entité centrale** de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit latéral**, le ligand est alors dit **π -donneur**.

Les ligands halogénure X^- et aqua H_2O sont σ -donneurs et π -donneurs :



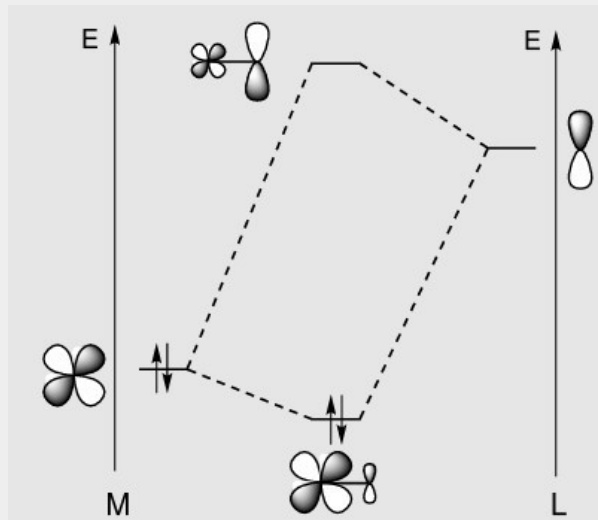
II.4. Interaction Entre Le Métal Et Un Ligand π -accepteur

♥ Interaction avec un π -accepteur

Lorsqu'un ligand possédant une **orbitale** (atomique ou moléculaire) **vide** interagit avec une **orbitale atomique pleine de l'entité centrale** de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit latéral**.

Le ligand est alors dit **π -accepteur**.

On parle parfois de **rétrodonation π**



Application 5:

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure 4.

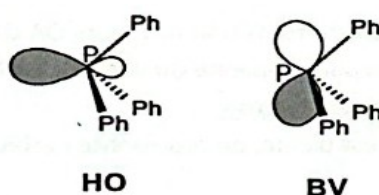
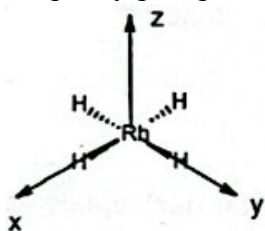


Figure 4 Orbitales frontalières schématiques des ligands triphénylphosphine PPh_3

1. Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine.
2. Les ligands PPh_3 sont qualifiés de σ -donneurs et π -accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser les interactions orbitales illustrant les caractéristiques de ce ligand.

III. Propriétés Des Complexes

III.1. Propriétés Physiques Aller Plus Loin

• Propriétés optiques

L'existence d'un écart énergétique entre orbitales du bloc d entraîne l'apparition de propriétés spécifiques aux complexes de métaux de transition. Les plus immédiates sont les propriétés optiques : les complexes sont des molécules colorées.

En effet les propriétés optiques d'une espèce sont liées aux transitions possibles entre niveaux énergétiques. Dans les complexes, une transition sera souvent possible entre les deux niveaux du bloc d, et correspondra à une longueur d'onde dans le visible, ce qui explique la coloration des complexes de métaux de transition.

Application 6

Comparer la longueur d'onde absorbée au maximum d'absorption pour un complexe avec des ligands σ -donneurs uniquement, avec celle pour des ligands σ -donneurs et π -accepteurs.

Il est possible de quantifier l'effet π -donneur ou π -accepteur d'un ligand en mesurant la longueur d'onde du maximum d'absorption sur le complexe.

Application 7

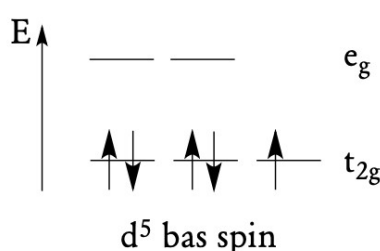
Le maximum d'absorption pour le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est répertorié à 286 nm. Celui pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est à 730 nm. En considérant que l'eau est un ligand σ -donneur uniquement, qualifier le ligand cyanure.

• Propriétés magnétiques

Le remplissage des niveaux d'énergie du bloc d s'effectue en plaçant le nombre d'électrons dans les orbitales 4s et 3d de l'ion métallique considéré.

Par exemple pour l'ion Fe^{3+} (qui conduit à $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, de configuration électronique à l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$, il faut placer 5 électrons.

Par application des règles usuelles, le remplissage est alors :

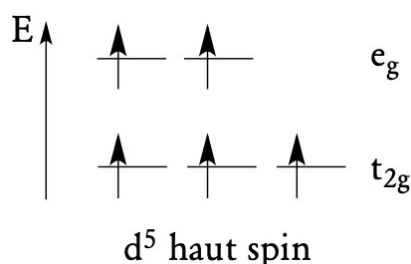


L'énergie totale de cette configuration peut être calculée par la relation :

$$E(\text{tot}, d^5, BS) = 5 \times E(t_{2g}) + 2P$$

P est l'énergie d'appariement, c'est-à-dire la variation d'énergie associée à la formation d'une paire, $E(t_{2g})$ l'énergie associée au niveau t_{2g} .

Notons comme précédemment ΔO l'écart d'énergie entre le niveau t_{2g} et le niveau e_g . Considérons la répartition électronique suivante :



L'énergie totale de cette configuration peut être calculée par la relation :

$$\begin{aligned} E(\text{tot}, d^5, HS) &= 3 \times E(t_{2g}) + 2 \times E(e_g) \\ &= 3 \times E(t_{2g}) + 2 \times (E(t_{2g}) + \Delta O) \\ &= 5 \times E(t_{2g}) + 2\Delta O \end{aligned}$$

Si $\Delta O < P$ cette configuration possède une énergie plus faible et sera donc privilégiée. Elle est dite haut spin car la somme des nombres quantiques magnétiques de spin m_s est plus élevée (5/2 contre 1/2 pour la configuration précédente).

Du fait du faible écart énergétique entre les niveaux du bloc d, une compétition peut exister entre deux configurations :

- celle classique qui peuple les niveaux par ordre croissant d'énergie, dite bas spin ;
- celle qui privilégie le maximum de spins parallèles et minimise le nombre d'électrons appariés, dite haut spin.

Selon la valeur de l'écart énergétique entre niveaux du bloc d une configuration ou l'autre sera privilégiée. Cet écart dépend de la nature du ligand. Les propriétés magnétiques des complexes (qui sont liées au spin total) dépendent donc de la nature des ligands.

Application 8

Pour quels nombres d'électrons à placer les deux configurations sont-elles identiques ?

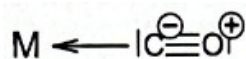
III.2. Propriétés Catalytiques

La complexation d'un ligand au centre métallique modifie profondément sa réactivité et l'accroît de manière générale : c'est le principe fondamental de l'accélération des réactions et, par extension, de la catalyse.

Examinons les trois cas figurant au programme :

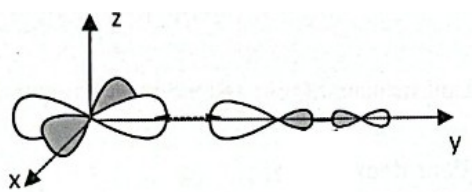
• Le ligand monoxyde de carbone

Au sein d'un complexe, le monoxyde de carbone se lie toujours aux métaux de transition par son atome de carbone. Il approche donc parallèlement au métal :



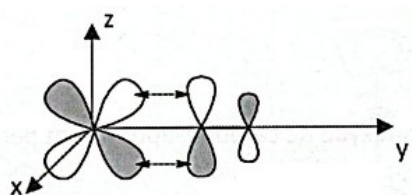
Le monoxyde de carbone est un ligand de type :

- σ -donneur via sa HO :



Cette donation d'électrons de la HO de CO vers le métal va diminuer la densité de probabilité de présence des électrons au voisinage de la liaison CEO. En effet, les deux électrons initialement présents dans la HO se retrouvent partiellement délocalisés entre le métal et CO. Comme la HO était une orbitale liante, la liaison CO s'en retrouve donc légèrement affaiblie.

- π -accepteur via ses BV, par exemple :



Cette rétrodonation d'électrons du métal vers la BV de CO va légèrement peupler cette dernière. Et comme la BV est une orbitale antiliante, la liaison CO s'en retrouve davantage affaiblie.

♥ Ligand CO

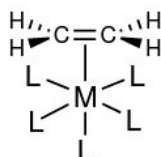
Le monoxyde de carbone est un ligand σ -donneur et π -accepteur, qui :

- effectue une donation d'électrons via sa HO
- subit une rétrodonation d'électrons via sa BV

Grâce à cela de nombreuses synthèses organiques ont été développées à partir du monoxyde de carbone. Par exemple, l'hydroformylation des alcènes qui permet de synthétiser des aldéhydes à partir d'alcènes, de monoxyde de carbone et d'un catalyseur à base de rhodium :

• Les ligands alcènes

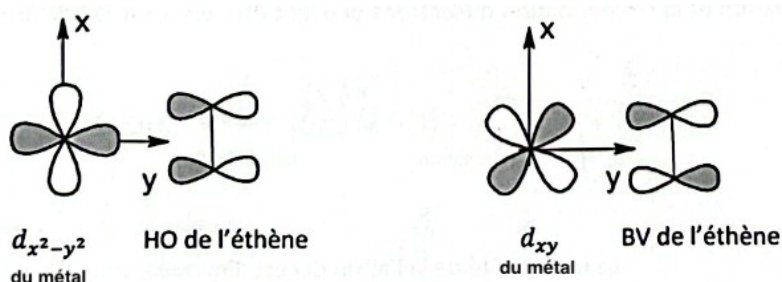
Les alcènes, contrairement au monoxyde de carbone, approchent perpendiculairement au métal :



Afin de simplifier le propos, nous étudierons l'exemple de l'éthène, sachant que les résultats obtenus se généralisent directement à l'ensemble des alcènes. La HO et la BV de l'éthène correspondent respectivement aux orbitales π et π^* , dont les expressions et les niveaux d'énergie s'obtiennent directement par la méthode de Hückel simple :



De part la géométrie d'approche de l'éthène sur le métal, il est la fois σ -donneur avec sa HO et π -accepteur avec sa BV :



De la même façon que pour le monoxyde de carbone, ces interactions modifient la réactivité des alcènes :

♥ Ligand alcène

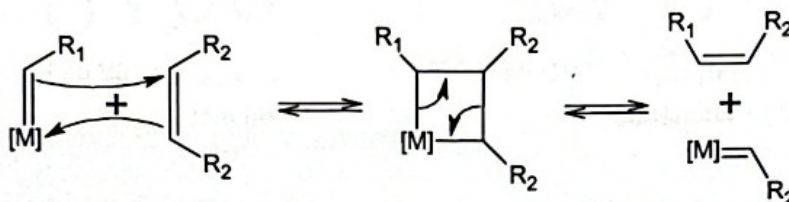
Les alcènes sont des ligands σ -donneur et π -accepteur qui :

- effectuent une donation d'électrons via leur HO
- subissent une rétrodonation d'électrons via leur BV

Ces deux interactions conduisent à un affaiblissement de la liaison C=C, ce qui augmente leur réactivité.

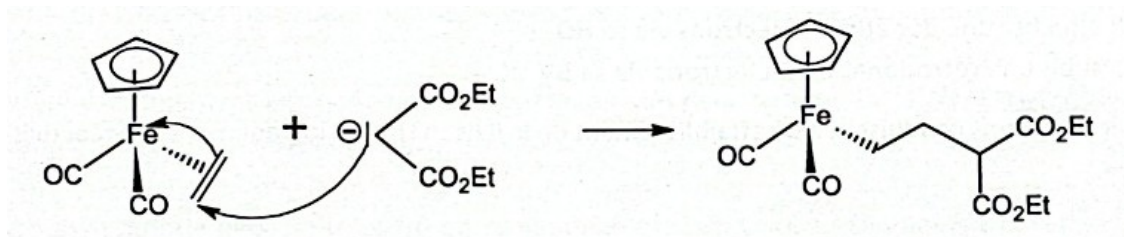
On peut citer quelques exemples (qui ne sont pas à retenir) :

- La coordination des alcènes aux métaux rend possible des réactions interdites comme la cycloaddition [2+2] :

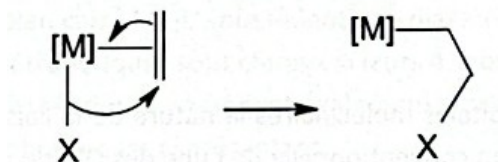


- Si les alcènes seuls sont nucléophiles, les alcènes complexés peuvent être électrophiles :

Un alcène complexé peut subir l'action d'un nucléophile :



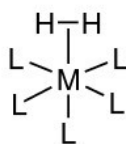
La migration 1,2 que nous verrons dans le chapitre suivant est rendue possible par l'électrophilie de l'alcène :



• Le ligand dihydrogène

La liaison H–H du dihydrogène possède une énergie de dissociation de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui en fait l'une des liaisons simples les plus difficiles à rompre. En pratique, les réactions impliquant le dihydrogène sont quasi impossibles sans l'aide d'un catalyseur.

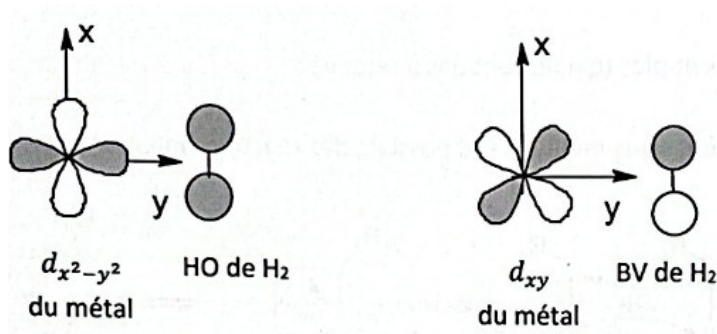
Tout comme les alcènes, la molécule de dihydrogène s'approche du centre métallique selon une géométrie perpendiculaire :



La HO et la BV du dihydrogène sont les orbitales σ et σ^* :



De part la géométrie d'approche du dihydrogène sur le métal, il est la fois σ -donneur avec sa HO et π -accepteur avec sa BV :



De la même façon que précédemment, ces interactions modifient la réactivité du dihydrogène :

♥ Ligand dihydrogène

Le dihydrogène est un ligand σ -donneur et π -accepteur qui :

- effectue une donation d'électrons via sa HO
- subit une rétrodonation d'électrons via sa BV

Ces deux interactions conduisent à un affaiblissement de la liaison H-H, ce qui augmente sa réactivité et permet sa rupture.

Application 9:

On étudie grâce à la théorie des orbitales moléculaires la nature de la liaison Pd-CO. On indique, figure 1, les niveaux d'énergie et la représentation conventionnelle de l'une des OM du monoxyde de carbone.

Pour l'étude de la liaison Pd-CO par la théorie des orbitales moléculaires, on se limite pour les orbitales du palladium aux seules OA d et pour celles de CO à ses seules OM frontalières. La liaison métal-CO dans un complexe organométallique peut être décrite par deux phénomènes :

- transfert électronique du ligand vers le métal appelé donation;
- transfert électronique du métal vers le ligand appelé rétro-donation.

On suppose que le ligand carbonyle CO est lié au palladium selon l'axe Oz, axe internucléaire de la liaison CO.

1. Identifier les OM frontalières de CO. Proposer une représentation conventionnelle des OM basses vacantes de CO.
2. En déduire une schématisation des interactions orbitales responsables des phénomènes de donation et de rétro-donation mis en jeu dans la liaison Pd-CO.

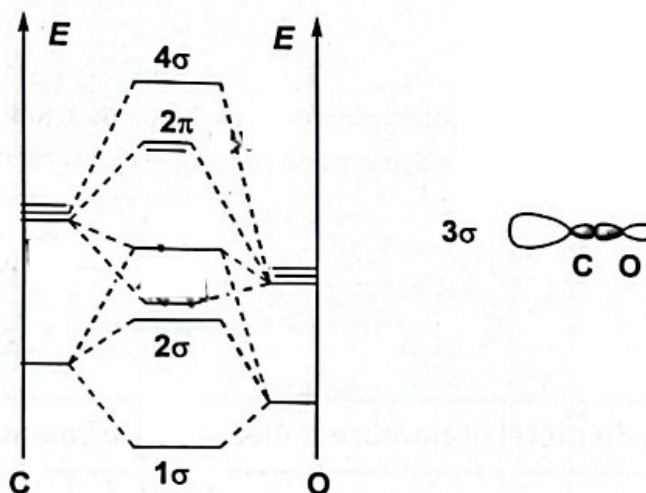


Figure 1 – Représentation du diagramme d'énergie des OM de CO



III.3. Stéréochimie Des Complexes Et Catalyse Asymétrique

Tout comme les molécules organiques, les complexes peuvent exister sous forme de différents stéréoisomères et certains d'entre eux sont même chiraux.

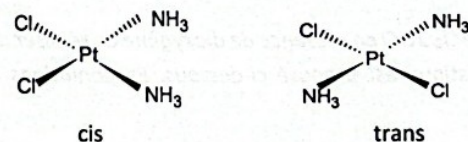
Cette propriété est largement exploitée en synthèse organique pour faire de la catalyse asymétrique, ce qui permet d'obtenir sélectivement certains stéréoisomères.

Si la catalyse asymétrique dépasse le cadre du programme, nous pouvons néanmoins trouver les différents stéréoisomères des complexes dans certains cas, en effet :

Les complexes plan carré $ML_2L'_2$ possèdent une diastéréoisomérie cis/trans

Les complexes tétraédriques sont chiraux si leurs 4 substituants sont différents.

Les complexes octaédriques possèdent également plusieurs stéréoisomères possibles, que l'on peut dénombrer en les représentant.



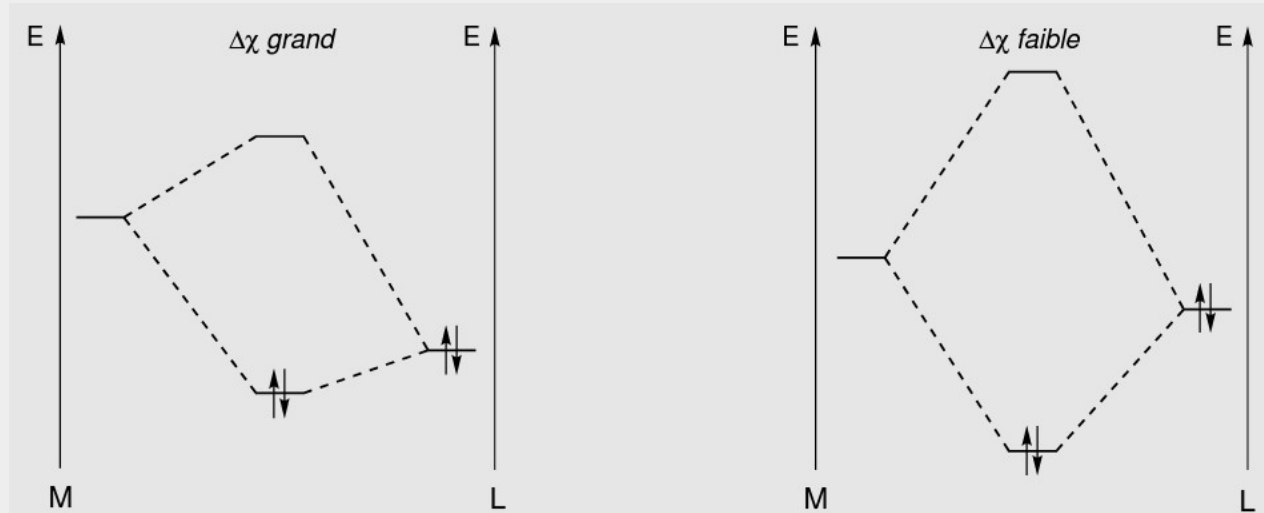
Application 10

Le complexe du rhodium (III) contenant 2 ligands chloro Cl^- et 4 ligands aqua H_2O présente une géométrie octaédrique : donner le nombre total de stéréoisomères de ce complexe, les représenter et préciser la relation qui les lie.

III.4. Stabilité Des Complexes

Stabilité des orbitales du complexe

Plus la **différence d'électronégativité** entre l'entité centrale et l'atome du ligand lié est **faible**, **plus l'interaction entre leurs orbitales est stabilisante**.



Pour un même ligand, l'EDTA, la stabilité du complexe augmente lorsque l'électronégativité de l'entité centrale augmente. Cela réduit l'écart d'électronégativité entre l'entité centrale et les atomes du ligand qui lui sont liés (sur l'échelle de Pauling: $\chi(O) = 3,4$, $\chi(N) = 3,0$).

Entité centrale	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Électronégativité de Pauling	1,55	1,83	1,88	1,91	2,00
K° (constante de formation du complexe)	$10^{13,8}$	$10^{14,8}$	$10^{16,3}$	$10^{18,6}$	$10^{18,8}$