

Les complexes métalliques

Table des matières

- I. Structure des complexes
 - I.1. Définitions et exemples
 - I.2. Orbitales du métal
 - I.3. Orbitales de fragment des ligands
- II. Interaction des orbitales entre l'entité centrale et le ligand
 - II.1. ligands -donneurs
 - II.2. Ligands π -donneurs
 - II.3. Ligands π -accepteurs
- III. Conséquences : propriétés des complexes
 - III.1. Propriétés optiques
 - III.2. Propriétés catalytiques

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.

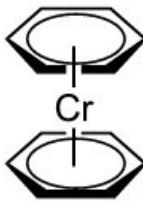
I. Structure Des Complexes

I.1. Définitions Et Exemples

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**.

L'entité du bloc d, située au centre du complexe, est généralement un **élément de transition**, sous forme ionique ou atomique.

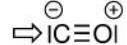
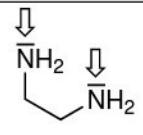
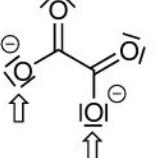
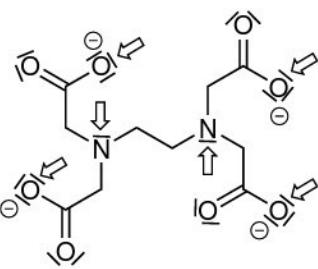
Complexe	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \cdots \text{Pt} \cdots \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{N} \cdots \text{Co} \cdots \text{NH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{N} \cdots \text{NH}_3 \end{array} \right]^{3+}$	
Entité centrale	Pt^{2+}	Co^{3+}	Cr
Ligands	4 Cl^-	6 NH_3	2 benzènes

Remarque : L'entité centrale peut être liée à plusieurs ligands différents.

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**.

	Monodentés	Bidentatés	Hexadentatés
Ligands	 	 	

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

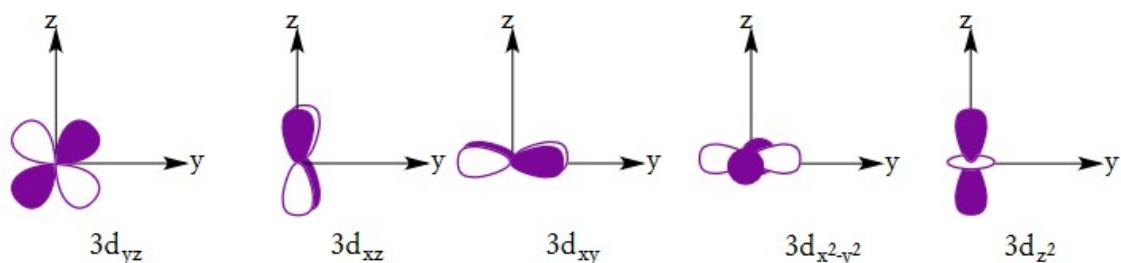
	Monodentate	Bidentate	Hexadentate
Exemple	$\left[\text{H}_3\text{N}-\overset{\text{NH}_3}{\underset{\text{NH}_3}{\text{Fe}}}-\text{NH}_3 \right]^{3+}$	$\left[\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{O} \right]^{3-}$	$\left[\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{O} \right]^+$

I.2. Orbitales Du Métal

Les orbitales à retenir sur le métal sont celle de valence.

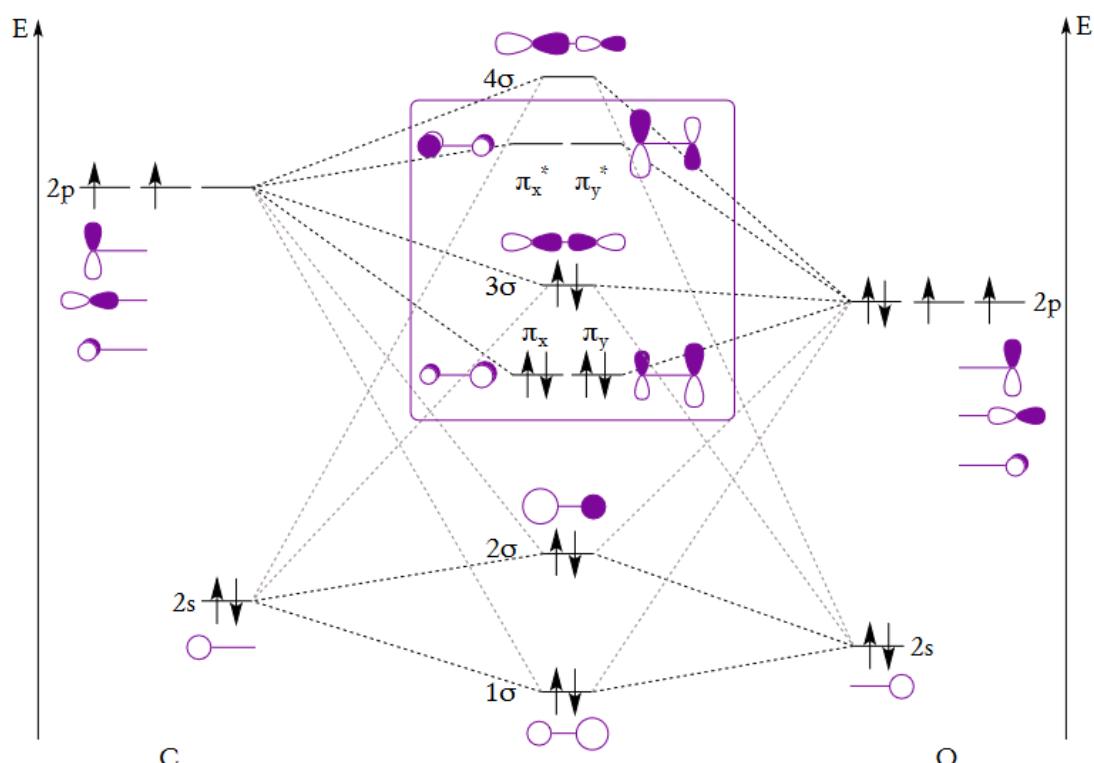
[Application 1 Indiquer les orbitales de valence pour le fer ($Z = 26$).

En pratique on se limitera par la suite à l'interaction des OA d du métal, avec le ligand.

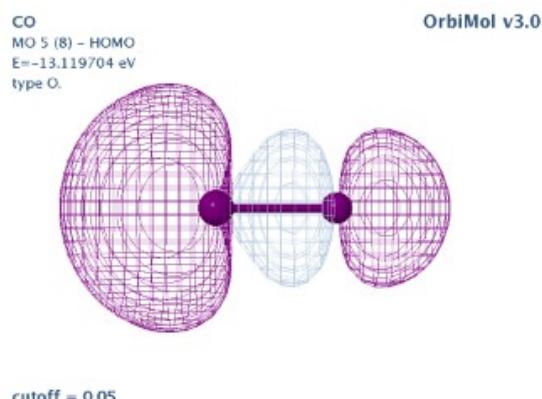


I.3. Orbitales De Fragment Des Ligands

Nous allons tout d'abord nous intéresser à un ligand qui a été très étudié, le monoxyde de carbone, appelé ligand carbonyle. Un diagramme d'orbitales moléculaires de valence est représenté figure suivante. Il est approximatif car les interactions grisées, entre orbitales $2s$ et $2p_z$, sont négligées pour les représentations graphiques.



Les orbitales moléculaires les plus intéressantes pour la suite seront celles encadrées sur la figure : orbitales frontalières ou proches en énergie de celles-ci. Une représentation plus réaliste de la HO, obtenue sur la base Orbimol1, est fournie figure suivante (l'atome de carbone est à gauche, celui d'oxygène à droite).



II. Interaction Des Orbitales Entre L'entité Centrale Et Le Ligand

La liaison entre l'entité centrale et un ligand est une **liaison covalente**, partiellement ionique appelée **liaison de coordination**.

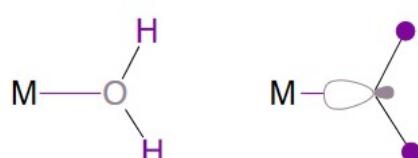
Les ligands sont classés en plusieurs catégories selon la nature des orbitales impliquées dans la liaison avec l'entité centrale.

Catégories

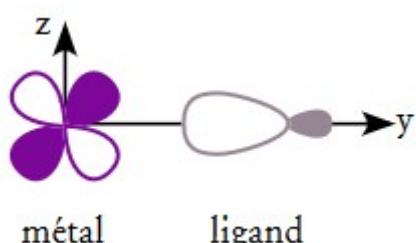
Si le recouvrement s'effectue dans l'axe métal-ligand, l'interaction est dite σ . S'il s'effectue de manière latérale, l'interaction est dite π .
Si l'orbitale du ligand est peuplée, il est dit donneur, car l'interaction provoque un transfert d'électrons du ligand vers le métal, donc le ligand donne. Si l'orbitale du ligand est vacante, il est dit accepteur.

II.1. Ligands σ -donneurs

Considérons l'approche de la molécule d'eau telle que l'orbitale φ_3 pointe selon l'axe métal-ligand, pour étudier l'effet σ -donneur.



Focalisons-nous dans un premier temps sur l'interaction entre cette orbitale et l'orbitale $3d_{yz}$.



Du fait des propriétés de symétrie, le recouvrement entre ces deux orbitales est nul. La présence du ligand est alors sans effet sur le niveau d'énergie de l'orbitale du métal.

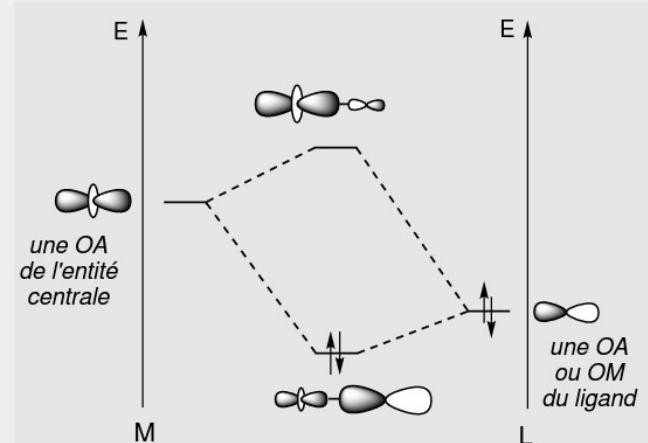
[Application 2 Effectuer le même raisonnement pour les autres orbitales d sur le métal.]

L'interaction avec l'orbitale $3dx^2-y^2$ conduit à un recouvrement non nul. Elle conduit donc à une OM liante entre le métal et le ligand, principalement développée sur le ligand (dont l'orbitale est plus basse en énergie), et à une OM antiliante principalement développée sur le métal.

Donation σ

Il y a **donation σ** lorsqu'un ligand possède une **orbitale atomique pleine** interagissant avec une **orbitale atomique vide de l'entité centrale** de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit axial**. Le ligand est alors dit **σ -donneur**.

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



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

Du fait des différences de symétries les 5 OA d du métal n'interagissent pas de la même manière avec un ligand σ -donneur. Deux groupes peuvent être distingués :

- les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ n'interagissent pas avec le ligand σ -donneur.
- les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ interagissent avec le ligand σ -donneur

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 :

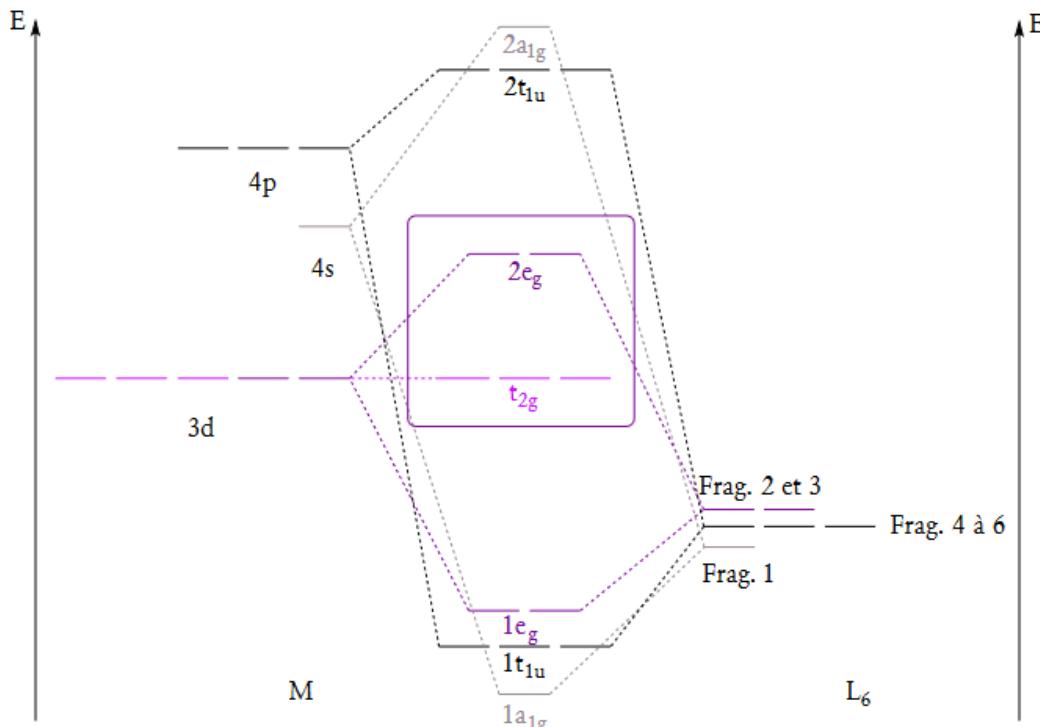
Ligand	halogéno X^-	aqua H_2O	ammine NH_3	carbonyle CO
Orbitale(s) engagée(s)	M—	M—	M—	M—

Les orbitales moléculaires antiliantes obtenues par interaction des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ avec un ligand σ -donneur présentent une contribution plus importante sur l'OA d du métal, dont elles sont plus proches en énergie.

De ce fait, il est courant de dire que ces orbitales moléculaires appartiennent au bloc d des orbitales moléculaires du complexe, avec les 3 OA d qui n'ont pas interagi et se retrouvent donc inchangées, dans le complexe.

La figure suivante représente l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe ML_6

octaédrique, en prenant en compte une orbitale par ligand, considéré σ -donneur.



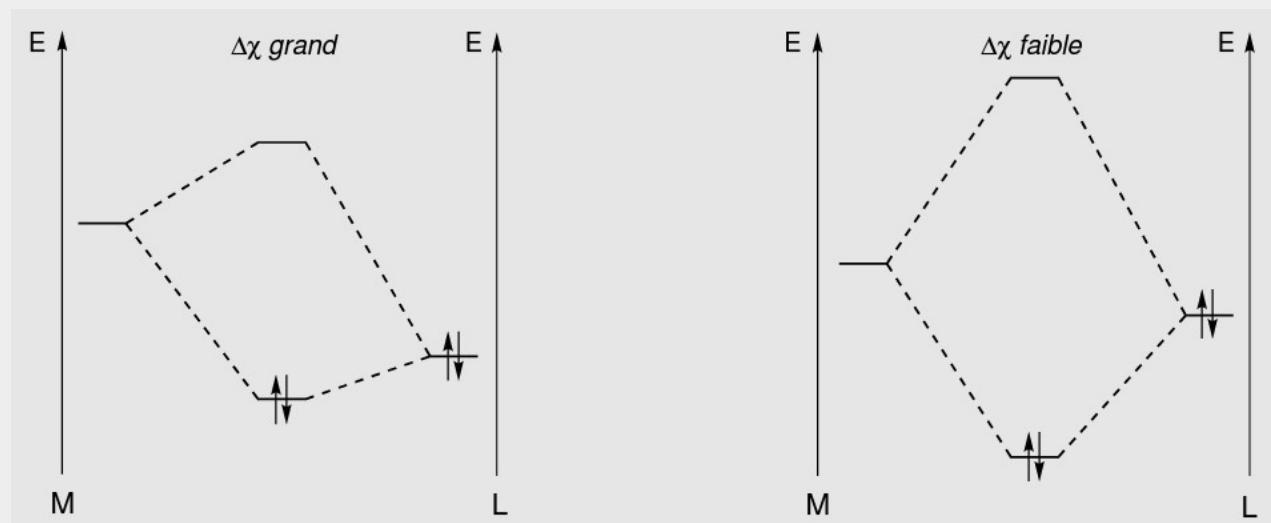
Cette figure (non exigible) met en évidence la levée de dégénérescence : les 5 OA d du métal, de même énergie, conduisent à deux groupes d'orbitales moléculaires sur le complexe, d'énergies différentes.

Le groupe noté t_{2g} correspond aux 3 OA qui n'ont pas interagi (3d_{xy}, 3d_{xz} et 3d_{yz}), le groupe noté 2e_g aux combinaisons antiliantes de l'interaction des orbitales 3d_{x²-y²} et 3d_{z²} avec le ligand.

Ces orbitales forment ensemble le bloc d, encadré sur la figure. C'est celui-ci qui conduira aux principales propriétés des complexes, abordées plus tard.

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**.



Remarque : Plus l'électronégativité d'un atome est élevée, plus l'énergie de ses orbitales est basse (voir chapitre CM2).

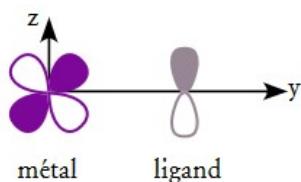
Pour un même ligand, l'EDTA, la stabilité du complexe augmente lorsque l'électronégativité de l'entité centrale augmente. Cela réduit l'écart d'électronégativité entre l'entité centrale et les atomes du ligand qui lui sont liés (sur l'échelle de Pauling: $\chi(O) = 3,4$, $\chi(N) = 3,0$).

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)	$10^{13,8}$	$10^{14,8}$	$10^{16,3}$	$10^{18,6}$	$10^{18,8}$

II.2. Ligands II-donneurs

Certains ligands peuvent engager un **recouvrement latéral** supplémentaire avec une orbitale atomique de l'entité centrale. Ce sont les ligands **π -donneurs** et **π -accepteurs**.

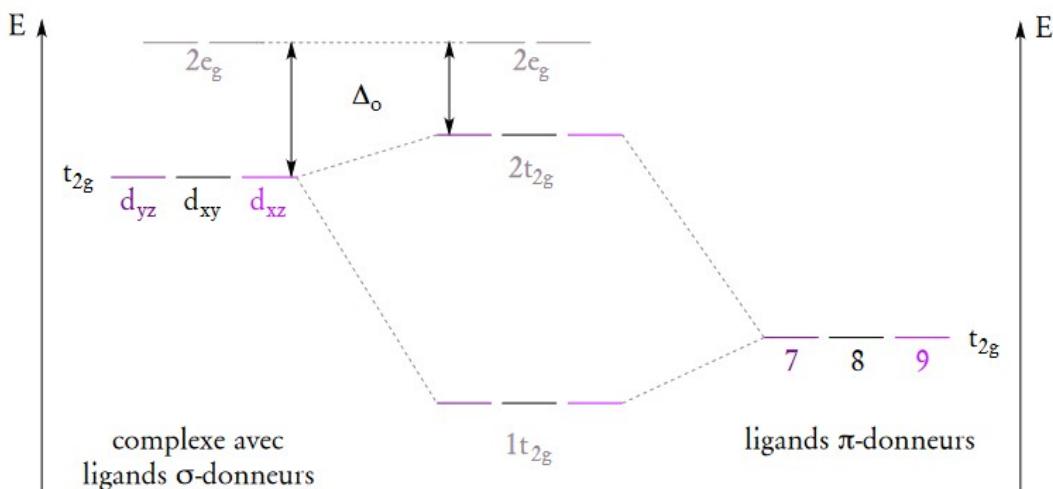
Considérons maintenant la HO de l'eau. Compte-tenu de sa géométrie, cette orbitale peut effectuer un recouvrement latéral avec les orbitales du métal. C'est alors le caractère π -donneur du ligand qui est étudié.



Application 3 Effectuer le bilan des interactions de cette orbitale sur le ligand avec les orbitales d du métal.

L'interaction entraîne alors la formation d'une OM liante principalement développée sur le ligand, et d'une OM antiliante principalement développée sur le métal. Le phénomène de donation, c'est-à-dire du transfert du ligand vers le métal, est toujours présent, puisque l'orbitale sur le ligand est peuplée.

En tenant compte des 6 ligands d'un complexe octaédrique, les 3 OA $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ vont interagir de manière analogue, conduisant au diagramme suivant (non exigible).

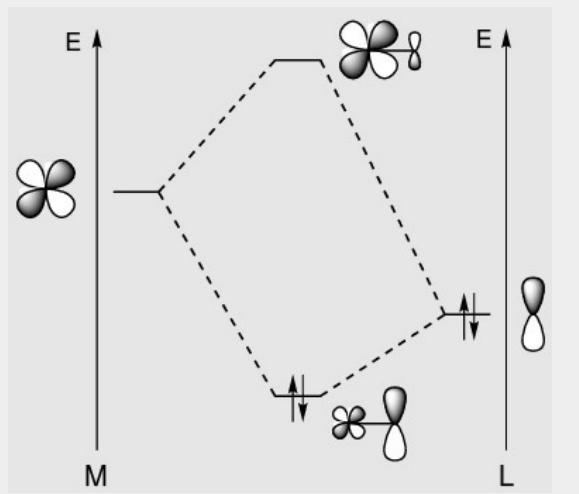


Application 4 En s'appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires fourni, identifier par quelle(s) orbitale(s) le monoxyde de carbone peut être un ligand σ -donneur. Même question pour un ligand π -donneur.

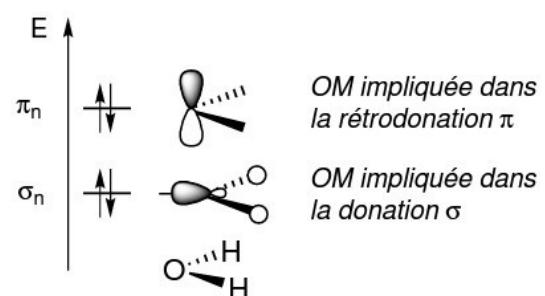
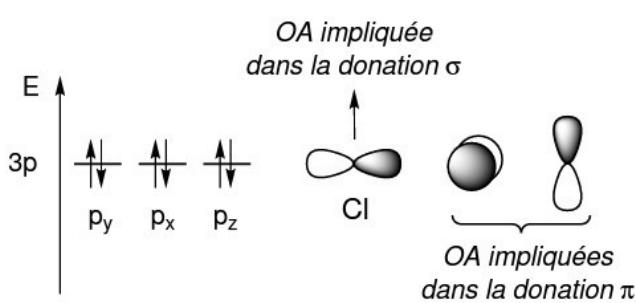
Donation π

Il y a **donation** lorsqu'un ligand possède une **orbitale (atomique ou moléculaire) pleine** interagissant avec une **orbitale atomique vide de l'entité centrale** de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit latéral**.

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



Les ligands halogénure X⁻ et aqua H₂O sont σ -donneurs et π -donneurs :

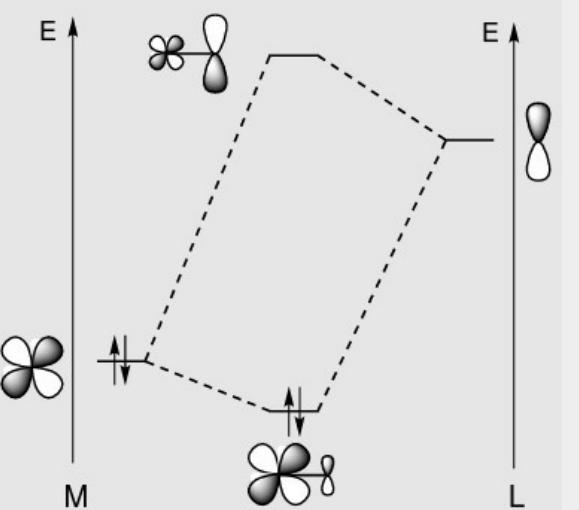


II.3. Ligands Π -accepteurs

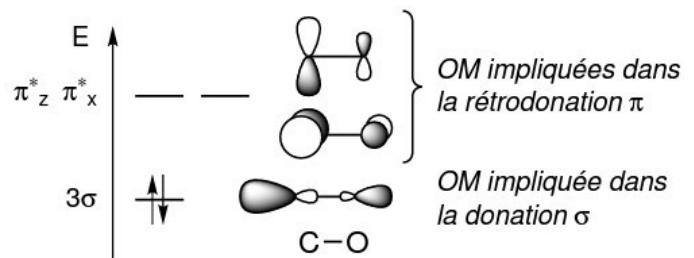
Retrodonation π

Il y a **rétrodonation π** lorsqu'un ligand possède une **orbitale (atomique ou moléculaire) vide** interagissant 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**.

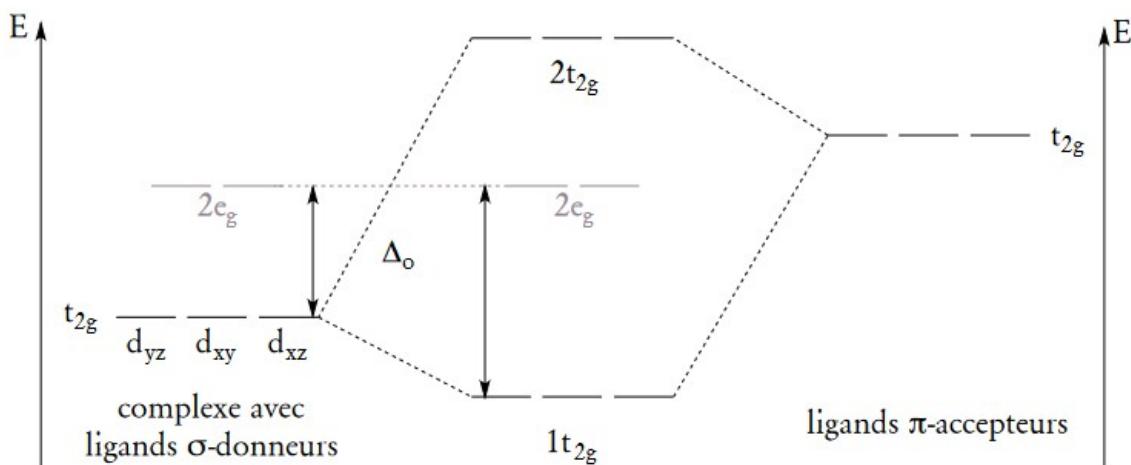


Le ligand carbonyle CO est σ -donneur et π -accepteur comme illustré ci-contre. La donation σ vide partiellement une OM quasi non liante ce qui a peu d'impact sur la stabilité de la liaison entre Cet O dans le ligand. A contrario, la rétrodonation π remplit partiellement une OM antiliante ce qui affaiblit notablement la liaison.



L'analyse de recouvrement est analogue à celle d'un ligand π -donneur effectuée précédemment. La différence réside dans le fait que l'orbitale vacante sur le ligand est généralement plus haute en énergie que les OA d du métal. Il y a alors transfert d'électrons du métal vers le ligand, phénomène qualifié de rétrodonation.

L'allure du diagramme global d'interaction (non exigible) pour un complexe octaédrique est représentée figure suivante.



Comme pour le ligand π -donneur, l'écart énergétique entre les deux niveaux du bloc d est modulé par l'existence d'un effet π : augmenté pour un π -accepteur, diminué pour un π -donneur. Cela aura des conséquences sur les propriétés des complexes.

A retenir

Un ligand qui possède une orbitale pouvant effectuer un recouvrement latéral avec des orbitales d de métal est qualifié de π -donneur si cette orbitale est peuplée, de π -accepteur si elle est vacante.

III. Conséquences : Propriétés Des Complexes

III.1. 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 5 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 6 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.

III.2. Propriétés Catalytiques

Le dernier point important concernant les réactions de complexation est que l'interaction avec un ion métallique modifie la réactivité du ligand.

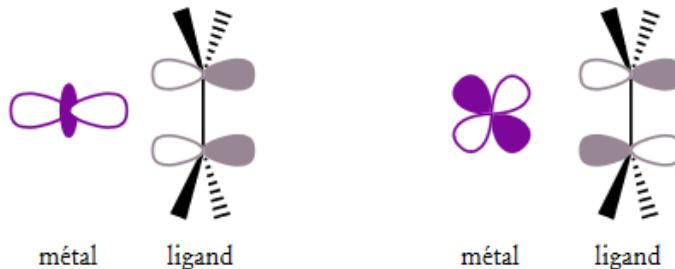
Un exemple possible est le pKa de l'eau. Le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ possède un pKa de 14. Le tableau suivant fournit le pKa pour déprotoner une molécule d'eau qui joue le rôle de ligand dans un complexe $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

M	Ca	Mn	Cu	Zn
pK _a	13,4	11,1	10,7	10,0

Il est donc bien plus aisément de déprotoner l'eau ligand dans $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que l'eau libre.

La modification de réactivité concerne aussi les molécules organiques qui jouent le rôle de ligand, et dont les propriétés électrophiles ou nucléophiles sont ainsi modifiées. Cela ouvre la voie à la catalyse par les complexes de métaux de transition, développée dans le chapitre suivant.

Considérons par exemple l'interaction entre un alcène et un ion métallique, selon le modèle dit Dewar-Chatt-Duncanson.

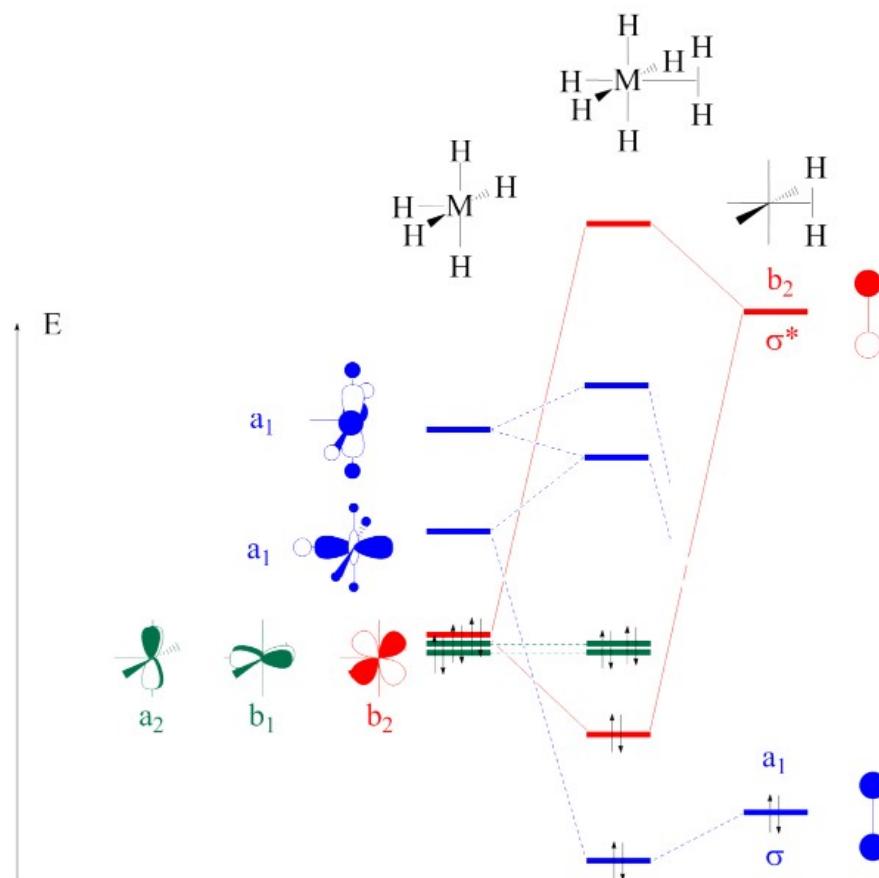


L'orbitale π de l'alcène peut interagir avec l'orbitale $3d_{z^2}$ du métal comme représenté sur la figure. La densité électronique qui était initialement localisée entre les deux atomes de carbone est maintenant partiellement délocalisée entre l'ion métallique et les deux atomes de carbone.

La liaison double carbone-carbone est donc affaiblie par la complexation, ce qui modifie la réactivité de la molécule.

De manière tout à fait analogue, le dihydrogène peut interagir par son orbitale σ . La rupture de la liaison hydrogène-hydrogène est donc considérablement facilitée par rapport à la molécule libre. La présence d'ion métallique ouvre donc la voie à la catalyse des réactions d'hydrogénéation.

La figure suivante montre l'interaction d'un système modèle MH_5 avec un ligand dihydrogène H_2 . L'interaction entre orbitales notées b_2 entraîne un affaiblissement de la liaison hydrogène-hydrogène puisque l'orbitale peuplée (la combinaison liante entre métal et ligand) est antiliante entre les deux atomes d'hydrogène.



[Application 7] Commenter l'effet de l'interaction avec l'orbitale molécule liante σ sur le dihydrogène.

A retenir

L'interaction entre l'ion métallique et le ligand modifie la réactivité de ce dernier.

Corrections des applications

Application 1 Configuration électronique à l'état fondamental : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$ OA de valence (dernière couche occupée + sous-couche en cours de remplissage) : $4s, 3d, 4p$.

Application 2 Recouvrement nul pour $3dxz$ et $3dxz$, non nul pour $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$.

Application 3 L'orbitale orientée selon l'axe z qui approche selon l'axe y présente un recouvrement non nul seulement avec l'orbitale $3dyz$.

Application 4 σ -donneur par l'orbitale 3σ , π -donneur par les orbitales π_x et π_y .

Application 5 L'écart énergétique, noté Δ_O sur les figures, est plus grand dans le cas d'un ligand π -accepteur. La longueur d'onde est alors plus faible.

Application 6 La longueur d'onde du maximum d'absorption est plus faible donc l'écart énergétique dans le bloc d est supérieur pour le complexe avec les ions cyanure. Ceux-ci exercent donc un effet π -accepteur.

Application 7 Les électrons initialement localisés entre les deux atomes d'hydrogène sont partiellement délocalisés entre le ligand et l'ion métallique donc la liaison est affaiblie.