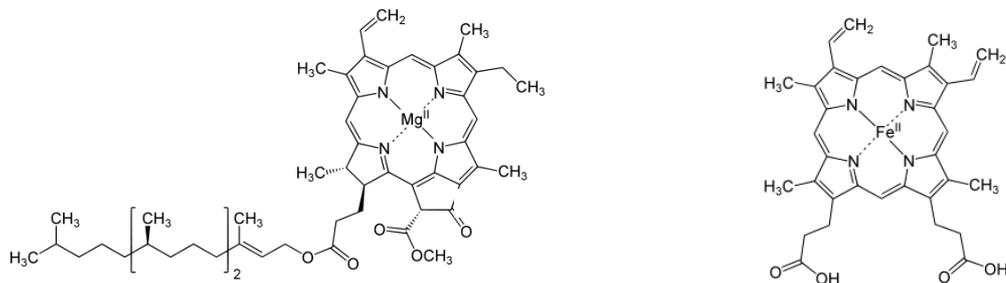


## Chapitre 9 : Transformations modélisées par des réactions de complexation - décomplexation

### I. Structure des complexes

#### 1. Définitions



- **Complexe :**

édifice polyatomique formé d'un **atome ou ion central** autour duquel sont liés des anions ou molécules appelés **ligands**.

- Si la liaison entre le centre métallique et le ligand est réalisée par un unique atome du ligand (il existe donc un seul site de fixation entre le ligand et le centre métallique), le ligand est qualifié de **ligand monodenté** (ou monodentate). Dans le cas de plusieurs sites de fixation entre le ligand et le centre métallique, le ligand est qualifié de **polydenté**.
- **Indice de coordination :** nombre de liaisons établies par l'atome ou ion central avec les ligands

#### 2. Nomenclature des complexes, nombre d'oxydation du centre métallique, indice de coordination

- **Nomenclature des ligands :**

$\text{Cl}^-$  : chloro       $\text{CN}^-$  : cyano       $\text{OH}^-$  : hydroxo       $\text{H}_2\text{O}$  : aqua       $\text{NH}_3$  : ammine       $\text{CO}$  : carbonyle

- **Nomenclature des complexes :**

Complexes	Centre métallique	Nombre d'oxydation du centre métallique	Nom du complexe	Indice de coordination
$\text{Cu}(\text{Cl})_3^-$				
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$				
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$				
$\text{Fe}(\text{CO})_5$				
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$				
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$				

### Méthode de détermination du nombre d'oxydation d'un centre métallique :

Pour déterminer le nombre d'oxydation du centre métallique, on fragmente formellement chaque liaison métal-ligand :

- Si le ligand est un atome ou un radical (H, Cl, CN, chaîne carbonée -R), la fragmentation forme un ligand anionique : H<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, chaîne carbonée R<sup>-</sup>
- Si le ligand est une molécule (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, CO), la fragmentation forme un ligand neutre : H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, CO

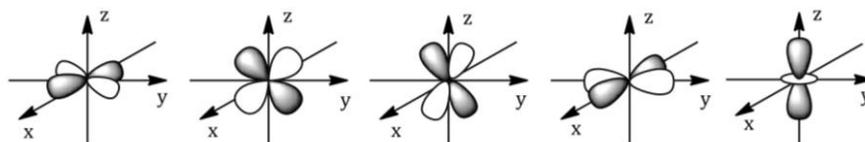
Une fois la fragmentation réalisée, la charge du centre métallique correspond à son nombre d'oxydation.

**Exemple :** Cu(Cl)<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>

### 3. La liaison atome ou ion central M - ligand

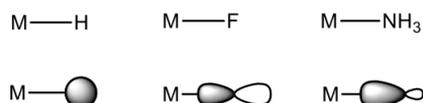
- Configuration électronique à l'état fondamental : Fe (Z = 26) :

- Orbitale d :



- Géométrie du complexe  $Fe(NH_3)_6^{2+}$  :

- Ligands à recouvrement  $\sigma$  :



- Liaison centre métallique – ligand par recouvrement  $\sigma$  : exemple du complexe  $Fe(NH_3)_6^{2+}$

## II. Formation et stabilité des complexes

### 1. Constante de formation globale d'un complexe

Exemple :

**Généralisation** : Soit le complexe  $ML_n$  où M est le centre métallique et L le ligand, on définit :

- La constante de formation globale du complexe  $ML_n$ ,  $\beta_n =$

associée à l'équilibre :

### 2. Stabilité d'un complexe

Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de formation globale, aussi appelée constante de stabilité, est élevée

### 3. Diagramme de prédominance

Exemple : Cas du complexe  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ . Données :  $\beta_4(Cu(NH_3)_4^{2+}) = 12,6$ .

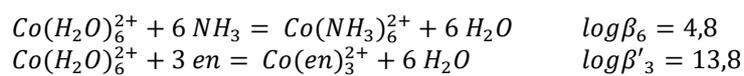
### 4. Diagramme de distribution

### III. Réaction d'échange de ligands

#### 1. Relation entre structure et propriétés du ligand : ligand monodentate / polydentate

#### 2. Effet Chélate

Exemple :



Interprétation :

#### 3. Sens d'échange de ligands

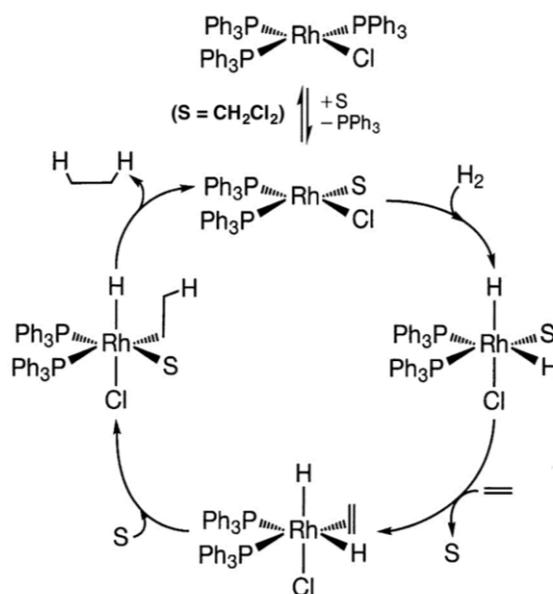
Exemple : Données :  $[\text{CaY}]^{2-} : \log\beta_1=10,7$  ;  $[\text{FeY}]^- : \log\beta_2=20,0$

#### IV. Influence de la complexation sur les propriétés d'oxydo-réduction

##### Evolution du nombre d'oxydation du centre métallique par échange de ligand

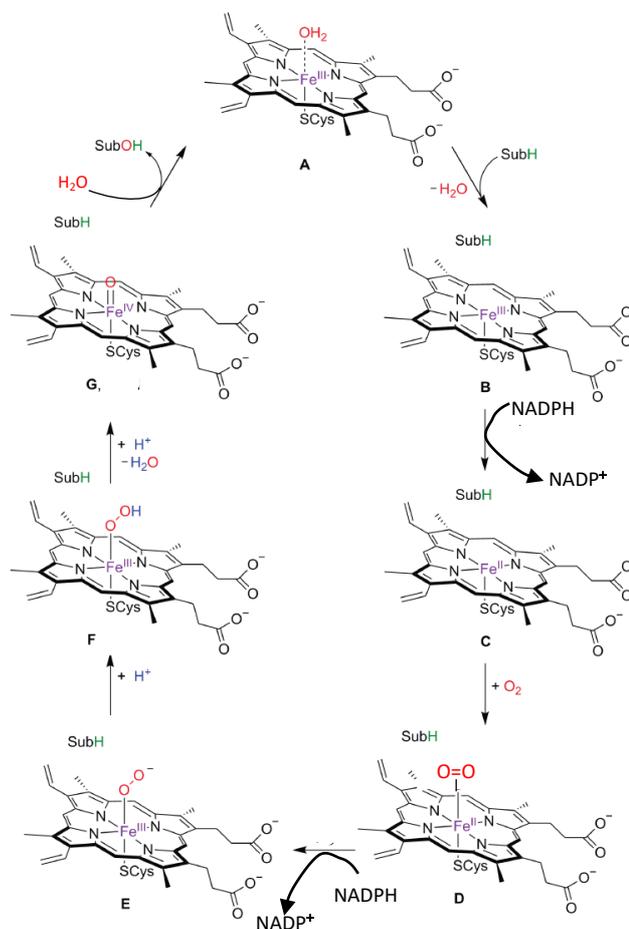
##### 1. Catalyseur de Wilkinson : hydrogénation catalytique d'un alcène

Bilan :



##### 2. Cycle catalytique du cytochrome P-450

Bilan :



***Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre***

- Est-ce que je sais définir un complexe ? un ligand monodenté ou polydenté ? un indice de coordination ?
- Est-ce que je sais déterminer le nombre d'oxydation d'un centre métallique ?
- Est-ce que je sais reconnaître un recouvrement  $\sigma$  favorable à l'établissement d'une liaison ion ou atome central – ligand ?
- Est-ce que je sais à quoi correspond la constante de formation globale d'un complexe ?
- Est-ce que je sais établir le diagramme de prédominance associé à un atome ou ion central auquel est fixé un ou plusieurs ligands ?
- Est-ce que je sais définir et expliquer l'effet chélate ?
- Est-ce que je sais écrire le bilan de la réaction et identifier les étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice sur un cycle catalytique donné ?