

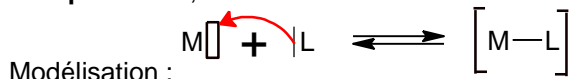
Chap C : les complexes des métaux du bloc d

I. Définition -

A. Complexe : définition

• Complexes :

on appelle complexe un édifice polyatomique formé à partir d'un atome ou d'un ion métallique central **accepteur d'e-**, lié à des molécules neutres ou des anions appelés **ligands donneurs d'e-**.



- **Indice de coordination** : nombre de ligands liés à l'élément central.

B. Les ligands

- Les ligands anioniques comportent la terminaison 'o' :

| | | | | | |
|-----------------|--------|-----------------|---------|---|-------------|
| F ⁻ | fluoro | O ²⁻ | oxo | CN ⁻ | cyano |
| Cl ⁻ | chloro | H ⁻ | hydruro | SCN ⁻ | thiocyanato |
| Br ⁻ | bromo | HO ⁻ | hydroxo | SO ₄ ²⁻ | sulfato |
| I ⁻ | iodo | S ²⁻ | thio | S ₂ O ₃ ²⁻ | thiosulfato |

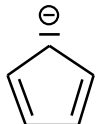
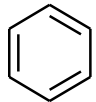
- Les ligands neutres gardent le nom usuel de la molécule, avec quelques exceptions :

| nom usuel conservé | | exceptions | |
|---------------------------------|--------------------|--|--|
| CH ₃ NH ₂ | méthylamine | H ₂ O | aqua |
| PPh ₃ | triphenylphosphine | NH ₃ | ammine |
| | | CO | carbonyle |
| | | CH ₂ =CH ₂ | éthylène |
| | | H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ | éthylènediamine noté « en » (1,2-diaminoéthane) |

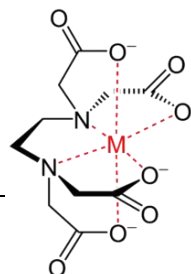
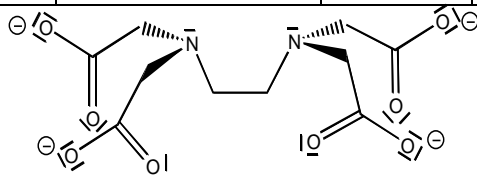
- **Ligands poly-haptos et polydentates**

L'haptité d'un ligand définit le nombre d'atomes contigus du ligand directement liés au métal, elle est notée ηⁱ. Si les atomes sont non contigus on définit les termes mono, bi, tri...-dentate.

-----Compléter le tableau ci-dessous-----

| Ligand | structure | Nbre de site de fixation | Poly-hapto Poly-dentate | Schématisation ML |
|-----------------------------------|---|--------------------------|----------------------------|-------------------|
| Chloro | | | | |
| Triphényl phosphine | P(Ph) ₃ | | | |
| alcène | CH ₂ =CH ₂ | | | |
| Ethylène diamine | <u>N</u> H ₂ -CH ₂ -CH ₂ - <u>N</u> H ₂ | | | |
| Anion cyclopentadiényle Noté 'Cp' |  | | | |
| EDTA | Cf. ci-dessous | | | |
| Benzène |  | | | |

EDTA



II. Nomenclature des complexes

A. No du métal

On considère que le métal est moins électronégatif que les ligands. On coupe alors les liaisons métal-ligand de manière hétérolytique, le ligand partant alors avec les électrons de la ou des liaison(s) M-L.

La charge restant sur le métal correspond au n.o. du métal.

☞ : il est utile de connaître les charges classiques des différents ligands

-----Déterminer les n.o. du métal dans chaque complexe-----



B. Nomenclature des complexes

1. On nomme les ligands par ordre alphabétique.

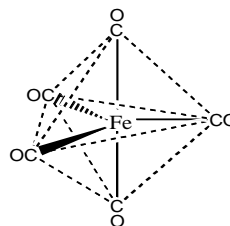
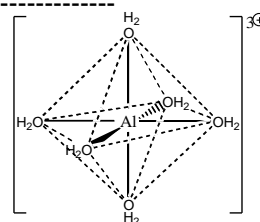
La multiplicité du ligand est donnée par un préfixe : di, tri, tétra, penta

2. On donne le nom du centre métallique avec le suffixe «-ate» si le complexe est chargé négativement.

3. On note le degré d'oxydation en chiffre romain et entre parenthèse sans espace avec le métal.

-----Nommer chaque complexe-----

- . complexes chargés positivement :
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaaquaaluminium (III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: ion
 $[\text{FeSCN}^{2+}]$:
- . complexes chargés négativement : terminaison 'ate'
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyanoferrate (II)
 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$:
- . complexes neutres
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: pentacarbonylfer
 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$:
- . Les sels :
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: chlorure d'hexaammincobalt(III)
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$:



III. Nature quantique de la liaison métal ligand

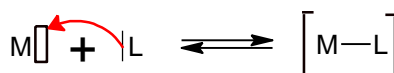
A. Rappel sur le chap A-2

On rappelle que

- . l'interaction est maximale si :
 -
 -
- .
- .
- .

B. Ligands σ-donneurs

1. Modélisation de l'interaction



Dans tous les cas les ligands sont **σ-donneurs** : ils vont fournir au **moins 2 e-** par le biais d'un dnl ou d'un doublet π qui proviennent tous **de la HO ou d'une OM pleine proche de la HO**.

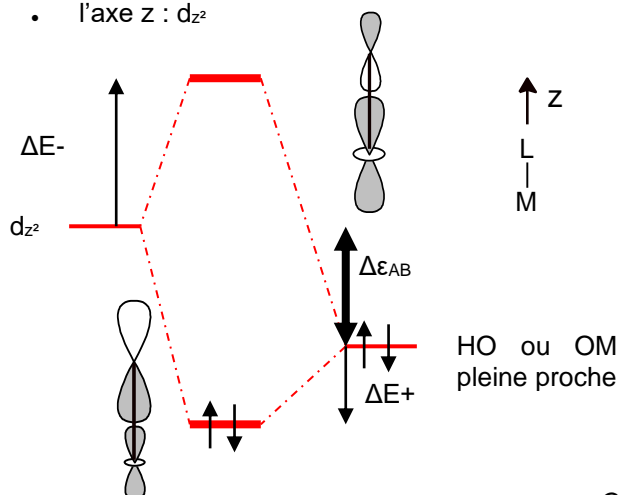
Le métal possède une sous-couche d partiellement remplie et peut donc accepter des e- via une de ces OA d qui permet un recouvrement axial \Rightarrow formation de 2 nouvelles OM de type σ.

| Ligand | H^- | Cl^- | H_2O | NH_3 | CO | $\text{H}-\text{H}$ | Ethène |
|-----------------|--------------|---------------|----------------------|---------------|-------------|---------------------|--------|
| Allure de la HO | | | | | | | |

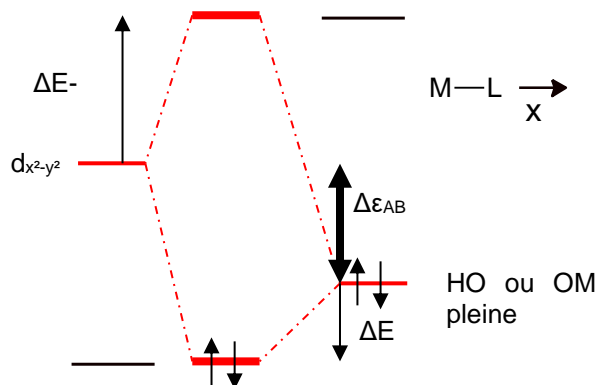
| OA d de M | d_{xy} | d_{xz} | d_{yz} | $d_{x^2-y^2}$ | d_{z^2} |
|---------------|----------|----------|----------|---------------|-----------|
| Allure des OA | | | | | |

Si interaction selon :

- l'axe z : d_{z^2}



- l'axe x ou y : $d_{x^2-y^2}$



-----Compléter le diagramme en donnant l'allure des OM-----

2. Stabilité relative des complexes

Observer et interpréter :

| M | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Constante de formation de $[M-EDTA]^{2-}$ | $10^{13.8}$ | $10^{14.8}$ | $10^{16.3}$ | $10^{18.6}$ |
| Stabilité du complexe | | | | |
| Electronégativité de M | | | | |
| E(OA d) $\Delta\epsilon_{AB}=E(Oad_M) - E(HO_L)$ | | | | |

Conséquence : plus l'écart énergétique $\Delta\epsilon_{AB}$ est faible plus l'interaction entre M et L est stabilisante donc forte !

cad :

- moins le M est électropositif (ou plus il est électronégatif) pour baisser l'énergie des OA d
- moins le L est électronégatif ou plus il possède des e- polarisables, pour monter ses OF.

3. Orientation des ligands si interaction selon z

Principe de S_{max}

| Ligand | H ⁻ | Cl ⁻ | H ₂ O | NH ₃ |
|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Allure de la HO | | | | |
| géométrie | | | | |

| Ligand | CO | H-H | Ethène |
|--|----|---|--------|
| Allure de la HO | | | |
| Allure de l'interaction HO/dz ² | | | |
| géométrie | | | |
| | | Bizarre !!! interaction à 2 e- mais 3 centres MHH et MCC Le ligand se place \perp à l'axe de la liaison ML | |

C. Effet π des ligands

1. Autres effets

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que le caractère σ donneur des ligands. Or on a vu que certains ligands possèdent une BV basse en énergie ou plusieurs HO (cas de Cl^-) qui peuvent donc interagir avec les OA d du métal avec un recouvrement latéral. On va avoir des interactions supplémentaires qui seront de type π (moins forte que les σ).

2. π -donneur (σ -donneurs)

Les ligands π donneurs :

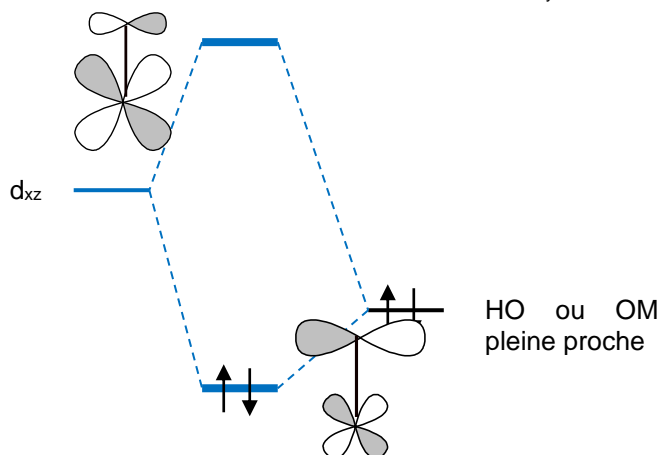
Le ligand doit _____ des e- : il doit avoir une HO ou une orbitale proche de la HO pleine qui peut interagir avec une OA d du métal par un recouvrement π (latéral) :

- Halogénure
- H_2O , H_2S
- HO^- , HS^-

interaction orbitalaire

Cas de Cl^-

On a utilisé qu'1 des HO pour illustrer le caractère σ donneur. Cependant il reste 2 autres HO qui peuvent avoir des recouvrements latéraux : on utilise les OA d_{xy} ou d_{xz} ou d_{yz} selon la direction de la liaison M-L



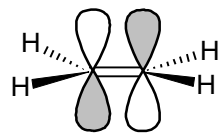
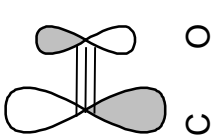
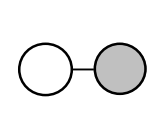
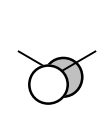
Conséquences : On dit que ces ligands sont **σ -donneurs et π -donneurs**, on parle de **donation π**

3. π -accepteur (σ -donneurs)

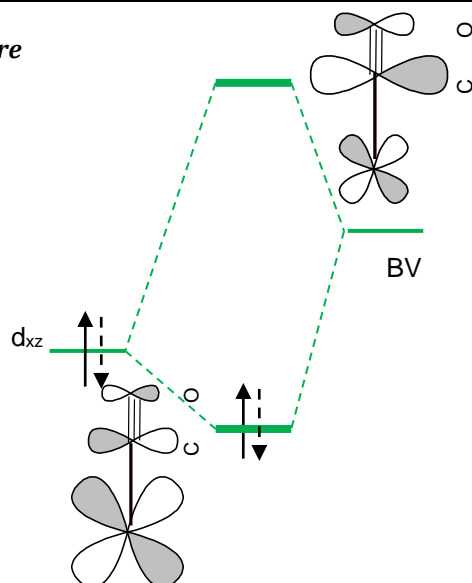
Les ligands π accepteurs :

Le ligand doit _____ des e- : il doit avoir une BV basse en énergie qui peut interagir avec une OA d du métal par un recouvrement π (latéral) :

- Alcène
- CO
- H_2
- CH_2 (carbène)

| Ligand | Alcène | CO | H ₂ | CH ₂ |
|-----------------|---|---|---|--|
| Allure de la BV |  |  |  |  |

interaction orbitale

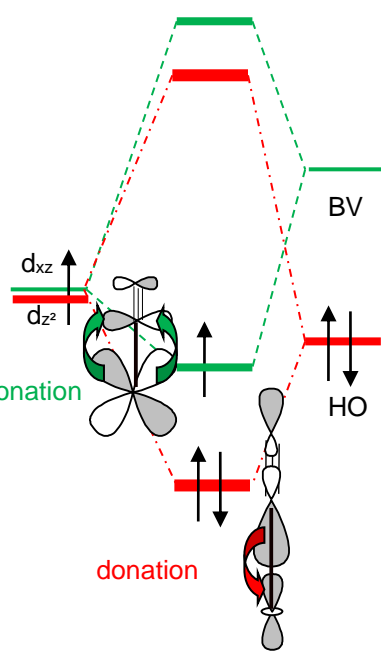


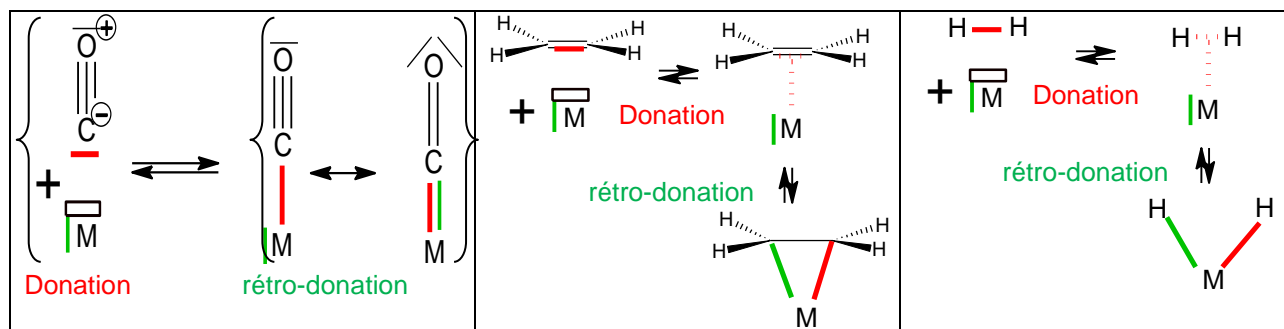
Conséquences : On dit que ces ligands sont **σ -donneurs et π -accepteurs**, on parle de **rétrodonation π** (le métal rend des e- au ligand).

D. Catalyse : effet des transferts électroniques

Au programme CO, alcène et H₂ : ligands σ -donneurs et π -accepteurs

----Superposer la donation et la rétrodonation sur un même diagramme d'OM pour chaque complexe M-L----

| CO | Ethène | H ₂ |
|--|--|--|
|  <p>retro-donation</p> <p>donation</p> | | |
| Donation : $nl(C) \rightarrow d_{z^2}$ | Donation : $\pi(CC) \rightarrow d_{z^2}$ \Rightarrow on dépeuple la liante \Rightarrow la liaison π CC est fragilisée | Donation : $\sigma(HH) \rightarrow d_{z^2}$ \Rightarrow on dépeuple la liante \Rightarrow la liaison σ HH est fragilisée |
| Rétrodonation : $d_{xz} \rightarrow \pi^*(CO)$ \Rightarrow on peuple l'antiliante \Rightarrow la liaison π CO est fragilisée | Rétrodonation : $d_{xz} \rightarrow \pi^*(CC)$ \Rightarrow on peuple l'antiliante \Rightarrow la liaison π CC est fragilisée | Rétrodonation : $d_{xz} \rightarrow \sigma^*(HH)$ \Rightarrow on peuple l'antiliante \Rightarrow la liaison σ HH est fragilisée |



La force de la rétro-donation dépend du métal et du ligand. Plus l'interaction π sera importante, plus les formes avec rétro-donation seront importantes, sinon on observera plutôt la forme avec donation.

IV. Les complexes métalliques en solution

A. Les constantes d'équilibre

- Constante de **formation globale** de ML_i β



On peut aussi donner la constante de dissociation globale $K_d = 1/\beta$

- Constante de **dissociation successive**



Le pK_D en complexation est l'équivalent du pK_A en pH, car il n'y a échange que d'1 Ligand.

| AH / A ⁻ | ML / M | ML _i /ML _{i-1} |
|--|--|---|
| $AH = A^- + H^+$ | $ML = M + L$ | $ML_i = ML_{i-1} + L$ |
| AH : donneur de H ⁺ | ML : donneur de L | ML _i : donneur de L |
| A ⁻ : accepteur de H ⁺ | M : accepteur de L | ML _{i-1} : accepteur de L |
| H ⁺ : particule échangée | L : particule échangée | L : particule échangée |
| pK_A | pK_{D1} | pK_{Di} |
| pH | pL | pL |
| $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ | $pL = pK_{D1} + \log \frac{[M]}{[ML]}$ | $pL = pK_{Di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$ |

On peut aussi donner la constante de formation successive $K_{fi} = 1/K_{Di}$

♫ : En pratique on tabule $\log \beta$, pK_d , pK_{Di} ou pK_{fi} pour savoir a quoi on a affaire : bien lire l'énoncé !!!

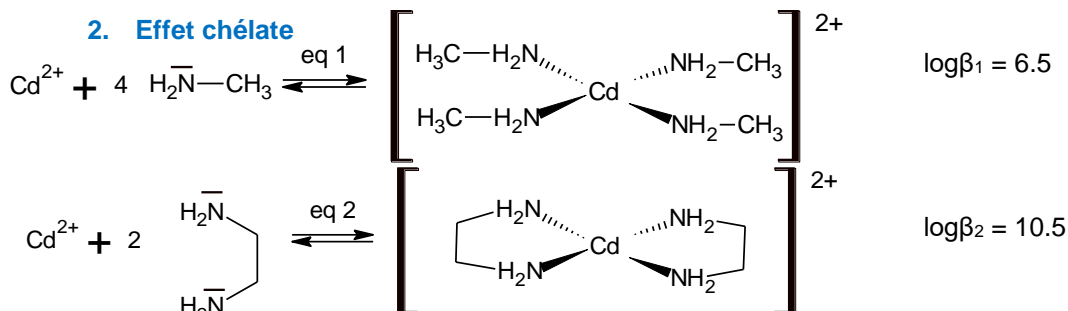
B. Stabilité des complexes

1. Pour un même nombre de ligands échangés

- compléter la phrase suivante ; plus le complexe est stable :
 - plus K_d est
 - plus pK_d est
 - plus β est
 - plus $\log \beta$ est
- comparer la stabilité des complexes suivants de l'EDTA Y⁴⁻
 - FeY²⁻, $pK_d=14,3$;
 - FeY⁻, $pK_d=25,1$;
 - BaY²⁻, $pK_d=7,8$.

Illustrer cela sur un axe gradué en p ??? à définir !!!

2. Effet chélate



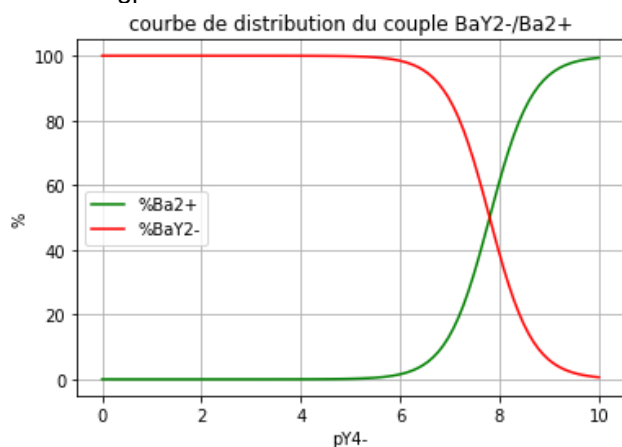
| | $\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | $\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) |
|------|--|--|
| Eq 1 | -57 | - 68 |
| Eq 2 | -56 | + 14 |

Observer et interpréter.

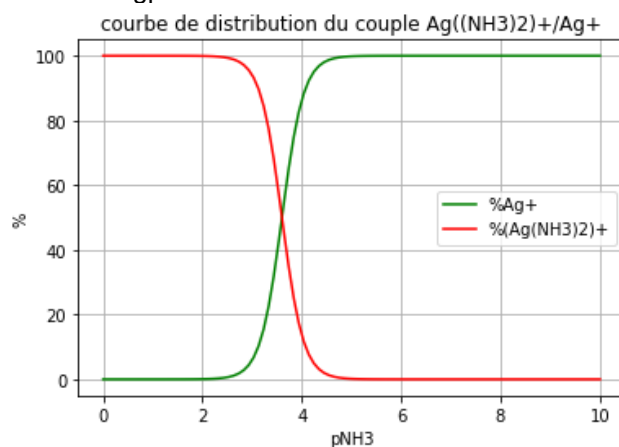
La stabilité d'un complexe est **exaltée** par l'utilisation de ligands **polydentates**, on parle d'effet **chélate**. Cet effet est **entropique**.

C. Diagramme de prédominance et courbe de distribution

Donnée $\log \beta = 7.2$



$\log \beta = 7.8$



Dem : domaine de prédominance de Ba²⁺

[Ba²⁺] > [BaY²⁻]

Or Ba²⁺ + Y⁴⁻ ⇌ BaY²⁻ β

Donc $\beta = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]}$

Donc [Ba²⁺] > β[Ba²⁺][Y⁴⁻]

et pY⁴⁻ > logβ

domaine de prédominance de Ag⁺

.....

Généralisation :

Diagramme de prédominance de ML_n/M

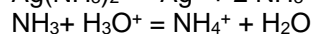
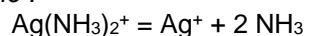
→
 p.....

☞ : penser à se ramener à 1 particule échangée !

D. Influence du pH sur la stabilité du complexe :

Si le ligand est basique, alors l'ajout d'acide fait disparaître le ligand, ce qui a pour effet de dissocier le complexe.

Exemple :



Bilan :

(1) $K_1 = 1/\beta$

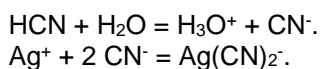
(2) $K_2 = 1/K_A$

(3) $K_3 = \dots \dots \dots > K_1$

La consommation du ligand par la réaction (2) déplace l'équilibre de complexation (1) dans le sens direct cad vers la dissociation du complexe.

E. Complexation de la base conjuguée d'un acide faible :

Exemple :



(1) $K_1 = K_a = 10^{-9.2}$

(2) $K_2 = 1/K_d = 10^{20.7}$

(3) $K_3 = \dots\dots\dots = 10^{\dots\dots\dots} > 1 > K_a$

Bilan :

Par complexation de A^- , on déplace l'équilibre AH/A^- dans sens direct, cad de consommation de $\text{AH} \Rightarrow \text{AH}$ est plus dissocié

\Rightarrow Un acide faible devient plus fort par réaction (comme la complexation) de sa base conjuguée

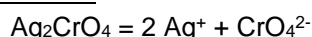
F. Complexation d'un ion commun : influence sur la solubilité

expérience

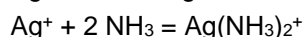
Dans un tube à essai renfermant du précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 , on rajoute une solution concentrée d'ammoniaque. On observe la disparition du précipité rouge, et on obtient une solution limpide jaune (couleur de ions chromates en solution aqueuse).

Données : Ag_2CrO_4 (pKs = 11,3) et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ($\log \beta_2 = 7,2$) (ion diammineargent(I) incolore).

Interprétation : « dans une solution saturée de MpXq , ajoutons L ligand de M »



(1) $K_s = 10^{-11.3}$



(2) $\beta_2 = 10^{7.2}$

Bilan :

(3) $K_3 = \dots\dots\dots = 10^{\dots\dots\dots} > K_s$

La consommation de Ag^+ par (2), déplace l'éq (1) dans le sens direct : dissolution du précipité.

De manière générale : toute réaction (comme la complexation) qui consomme un des ions issus du précipité considéré déplace l'équilibre de dissolution dans le sens de la dissolution.

V. Utilisation des complexes en catalyse

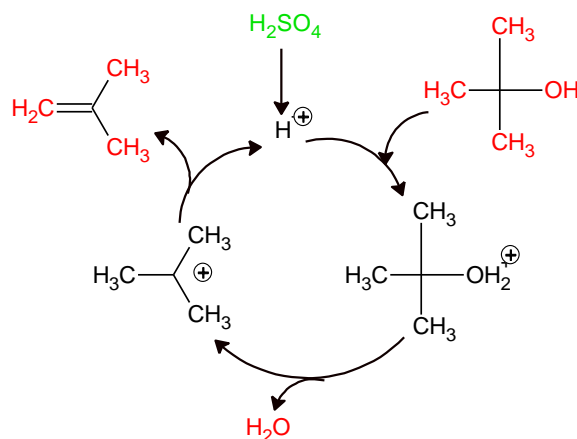
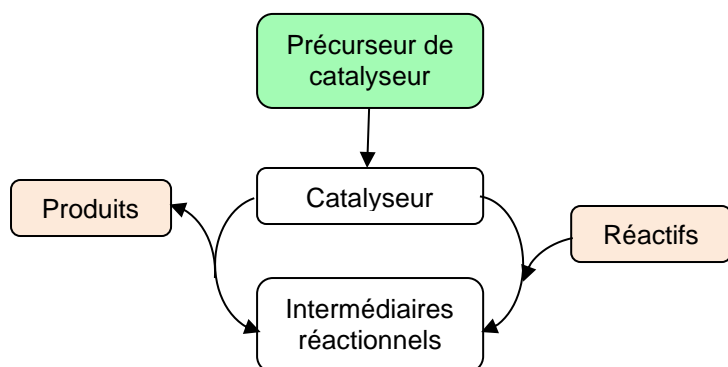
A. Description des cycles catalytiques :

Un **cycle catalytique** rend compte des modifications subies par le catalyseur au cours de la réaction (le système est cyclique car le catalyseur est régénéré).

Il peut être nécessaire d'introduire dans le milieu réactionnel un **précurseur** qui permet de préparer in situ le catalyseur.

☛ Contrairement au catalyseur, le précurseur n'est pas régénéré en fin de réaction.

Le bilan de réaction : entrées du cycle : réactifs \rightarrow sorties du cycle : produit.



B. Les différents processus élémentaires

---Calculer chaque no(M)---

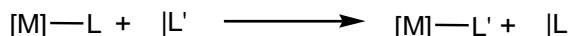
1. Complexation et dissociation



- Pas de changement de no du métal

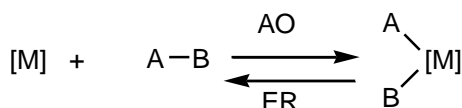
Rmq : complexation est aussi appelée l'association

2. Echange (substitution) de ligands



- Pas de changement de no du métal

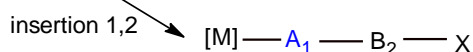
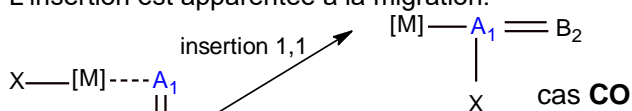
3. Addition oxydante et élimination réductrice



- L'addition est bien oxydante : no \nearrow de + II unités

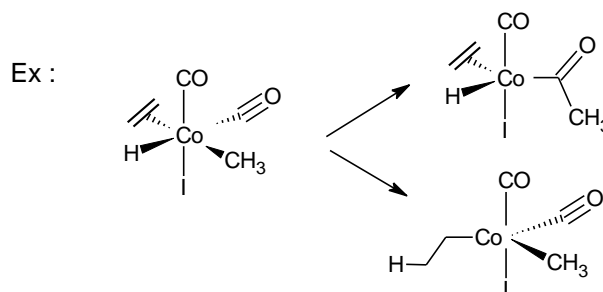
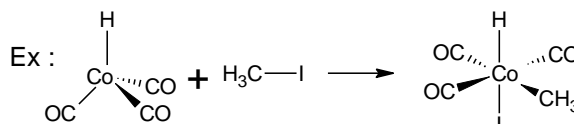
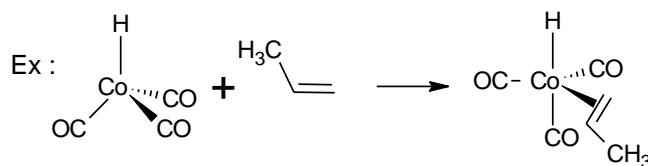
4. Insertion et élimination NON réductrice

L'insertion est apparentée à la migration.



cas Alcène

- Insertion 1,1 est fréquente avec le ligand carbonyle CO.
- Insertion 1,2 est pour les ligands type alcène.
- Pas de changement de no du métal



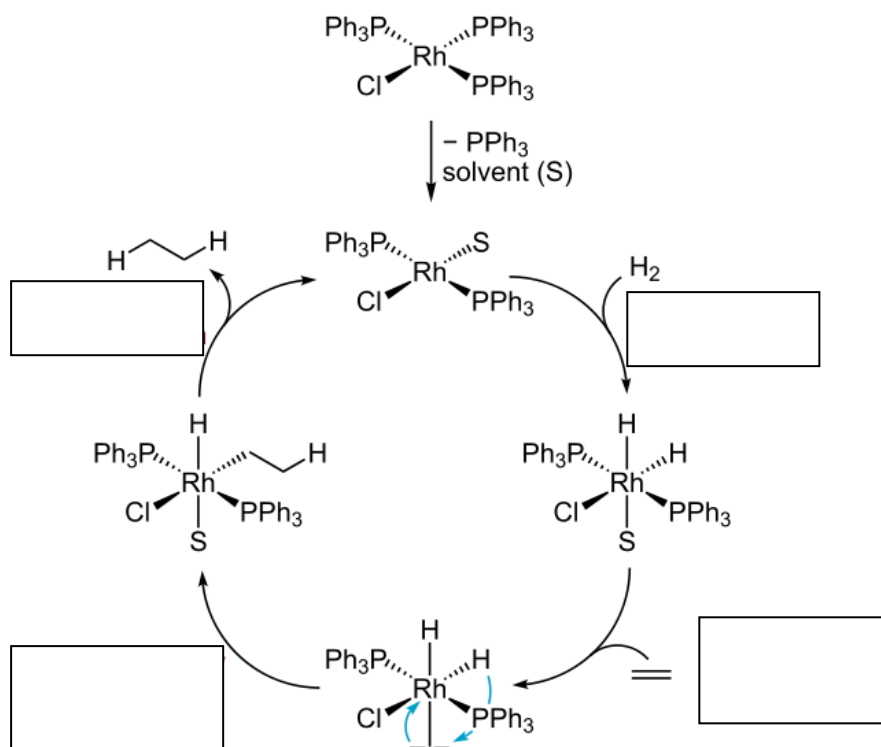
Rmq : les insertions sont facilitées car comme vu précédemment les liaisons π CO et CC sont activées lors de la complexation notamment grâce à la rétro-donation.

La réaction inverse de l'insertion est l'**élimination NON réductrice** aussi nommée β -élimination dans le cas du processus inverse de l'insertion en position 1,2.

5. Attaque sur un ligand coordonné

Réaction sur le ligand sans faire intervenir de liaisons métal/ligand.

C. Application 1 : hydrogénation en catalyse homogène



----Identifier : le précurseur de catalyseur (s'il y en a un), le catalyseur, les différents processus élémentaires, les no(M) et le bilan ----

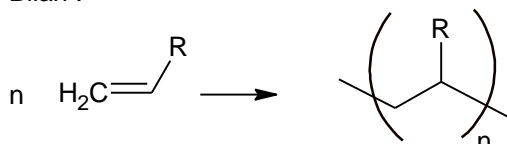
Précuseur de catalyseur :

Catalyseur :

Bilan :

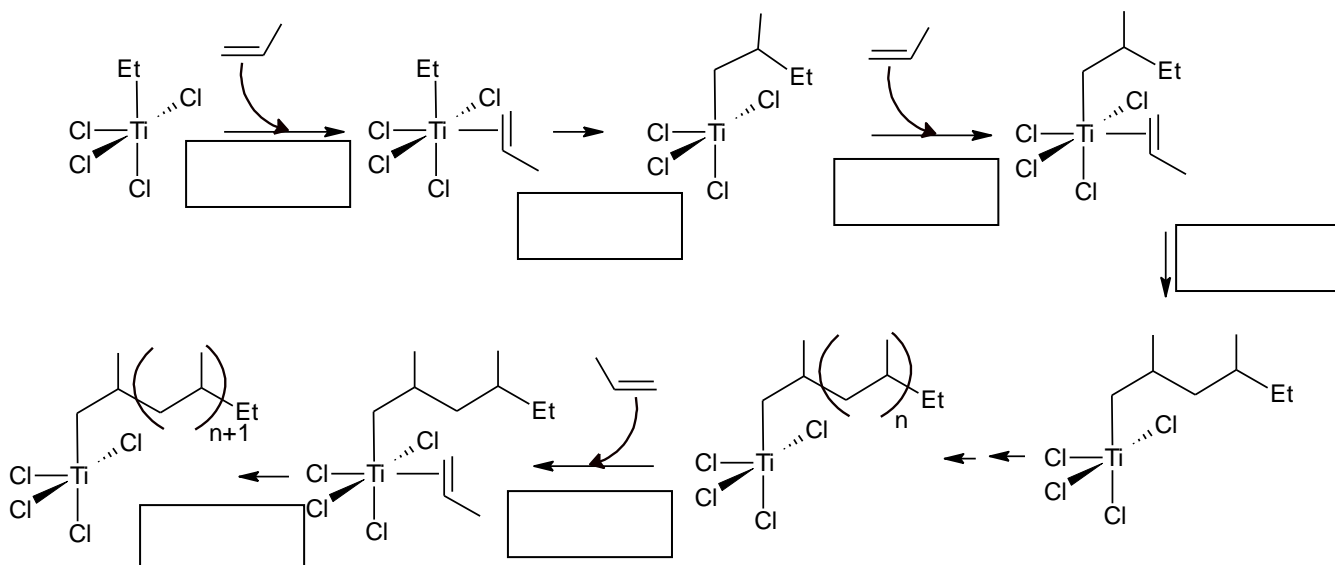
D. Polymérisation catalysée des alcènes : procédé Ziegler-Natta (Prix Nobel 1963)

Bilan :



Mécanisme : Les précurseurs du catalyseur sont TiCl_4 et Al(Et)_3

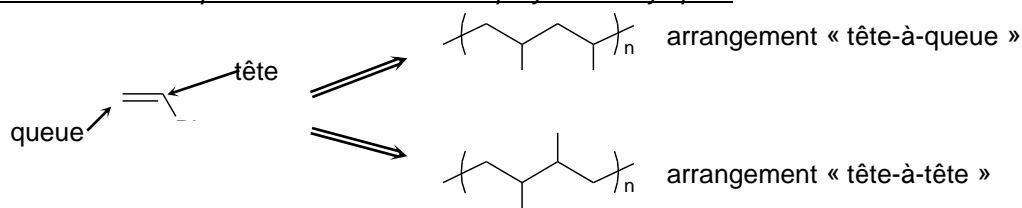
-----Identifier les différents processus élémentaires-----



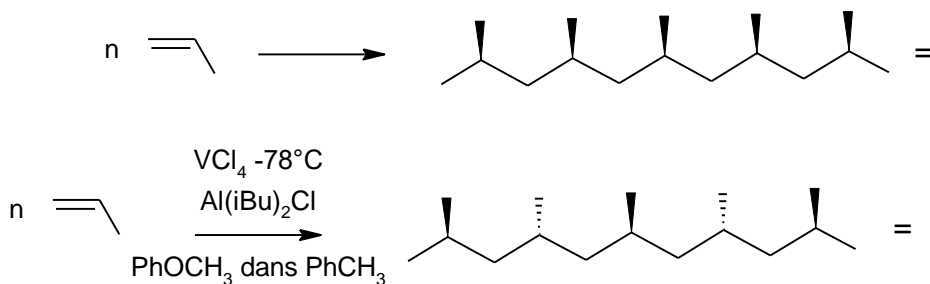
Régiosélectivité :

Lorsque l'on a un monomère disymétrique, on peut imaginer 2 types de polymères, isomère de position :

Enchaînement tête-à-queue ou tête-à-tête d'un polymère vinylique :



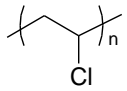
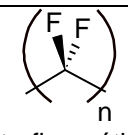
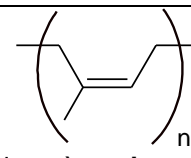

Stéréosélectivité : permet d'obtenir des **polymères linéaires stéréoréguliers** (en jouant sur les catalyseurs) :



♫ : La synthèse classique est de type radicalaire, non contrôlée. On a alors une croissance anarchique qui forme un polymère ramifié NON stéréorégulier soit **atactique**.

Application :

Compléter le tableau :

| | | | | |
|--------------------|---|---|--|---|
| Structure polymère |  | |  |  |
| | Poly(chlorure de vinyle) (PVC) | Polystyrène (PS) | Poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) | Polyisoprène cis-tactique (caoutchouc naturel) |
| Structure monomère | |  | | |

VI. Chimie verte (pour la culture)

La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne, en effet elle permet en général de

- réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental,
- diminuer les efforts de séparation puisqu'elle augmente la sélectivité des réactions,
- diminuer la quantité de réactifs utilisés.

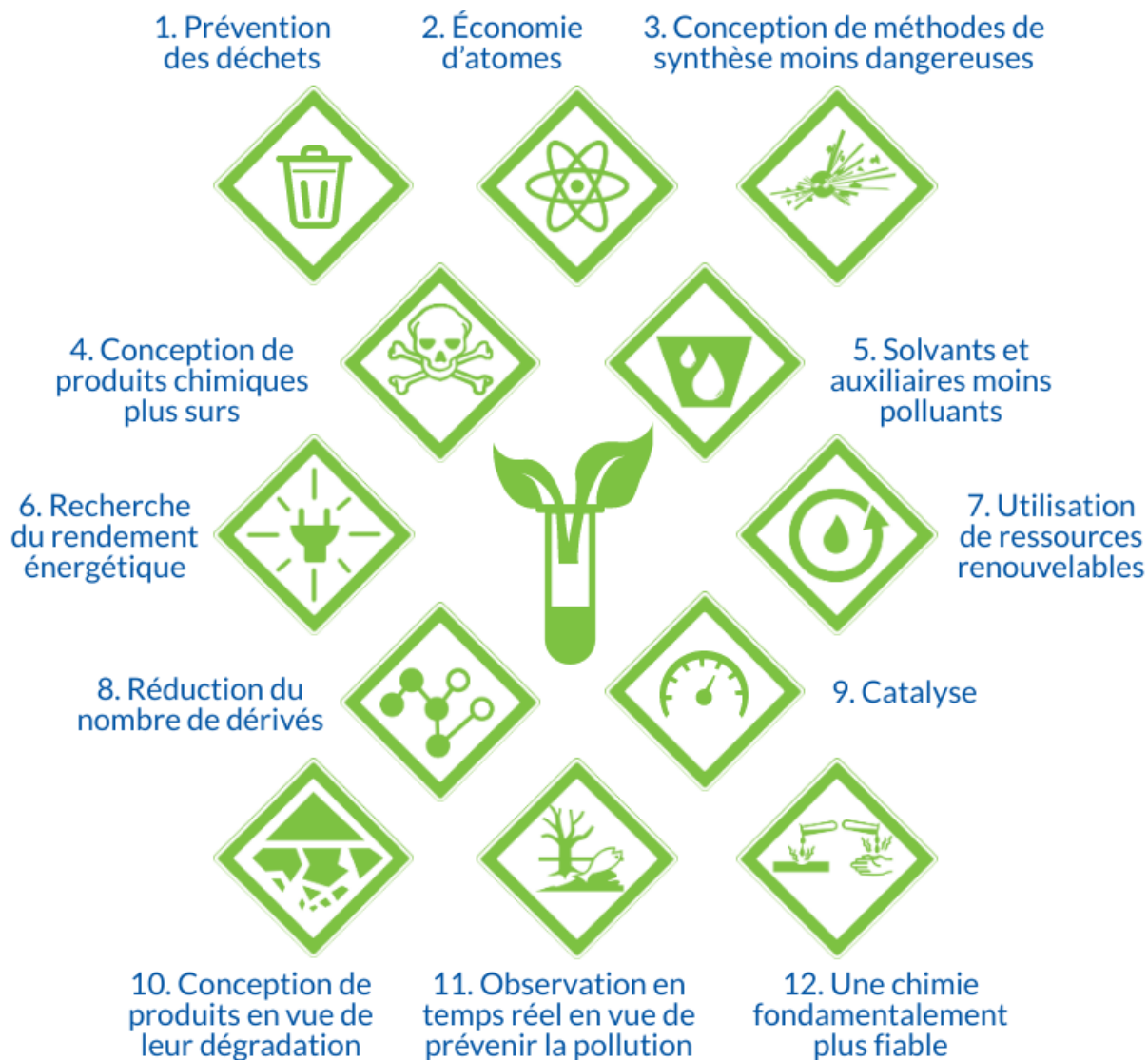
1 facteur quantitatif :

- Economie d'atome = $\frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} \times 100 = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_j M(\text{réactif } j)} \times 100 \%$

<https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/introduction-a-la-chimie-verte>

LA CHIMIE VERTE

Les douze principes



Au programme officiel :

- Reconnaître le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.
- Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ -donneur.
- Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc d sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
- Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système siège d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales.
- Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
- Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constante de formation de différents complexes.
- Effet chélate : Interpréter l'effet d'un ligand polydenté
- Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence.
- Identifier les interactions orbitales principales entre une entité du bloc d et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène.
- Interpréter la modification de réactivité d'un alcène, du monoxyde de carbone et du dihydrogène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.
- Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique.
- Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique (étapes d'association et de dissociation, d'addition oxydante et d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination.)
- Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés.
- Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis.
- Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné.
- Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.