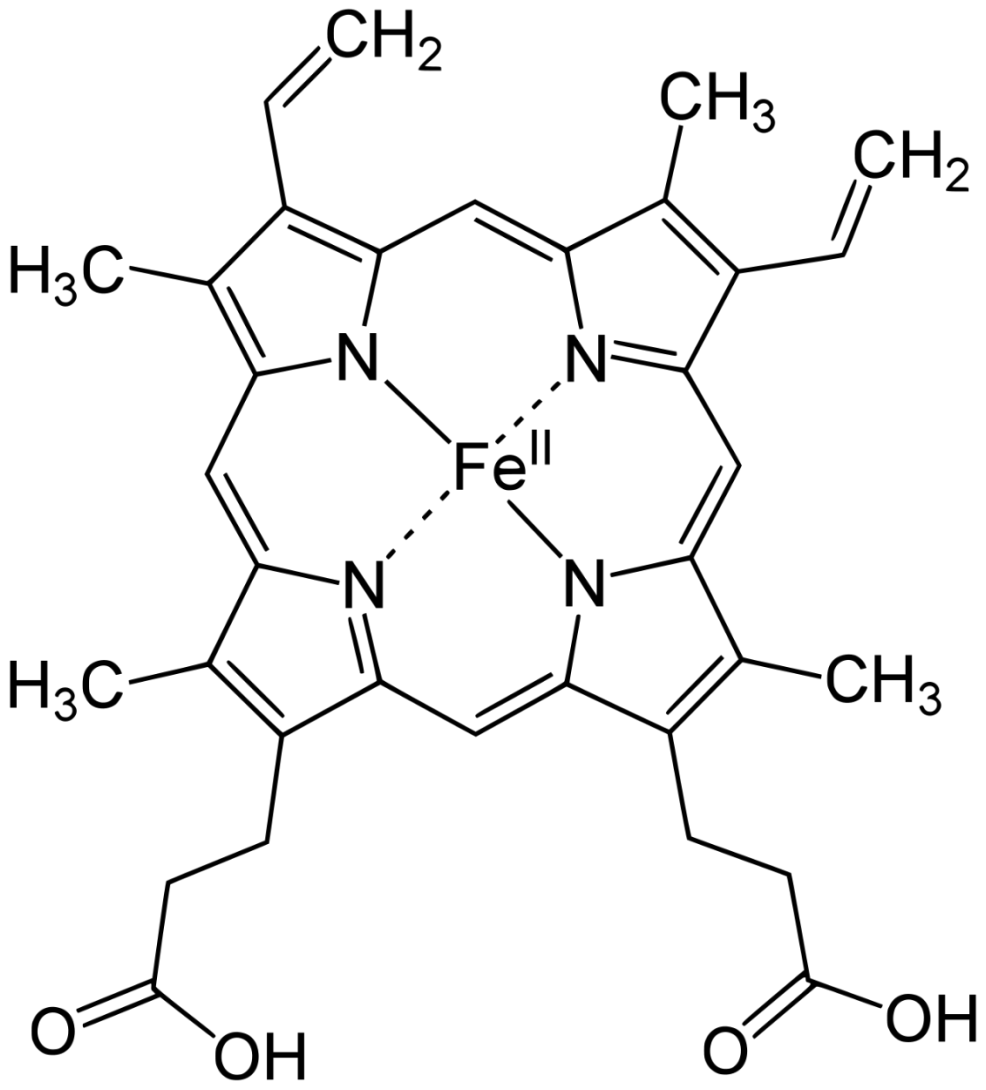
L1 PC second semestre

Réactions de Complexation en solution aqueuse

Acido-basicité selon Lewis

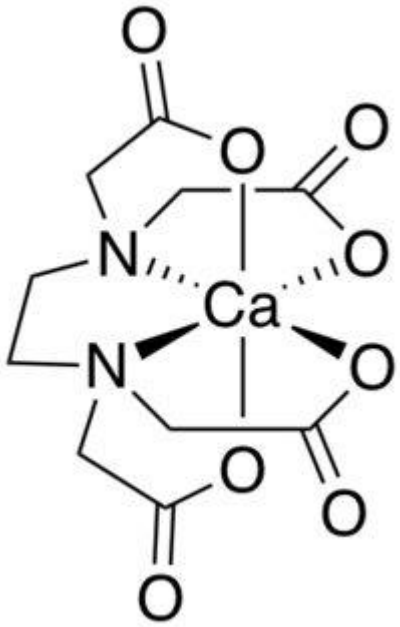
Introduction :Une première approche de la notion de complexe (*composé de coordination)*



Noyau hème de l'hémoglobine

1. *Le noyau hème présent dans l'hémoglobine est un complexe de l'ion Fe^{2+} par les doublets non liants des azotes du cycle.*

2. Autres applications industrielles et de la vie courante: catalyseurs, détergents et lessives, cosmétique, chimie agroalimentaire, etc.



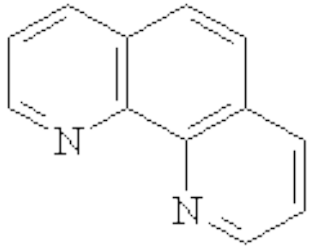
Complexe EDTA/ion Ca^{2+}

1) Mise en évidence des complexes

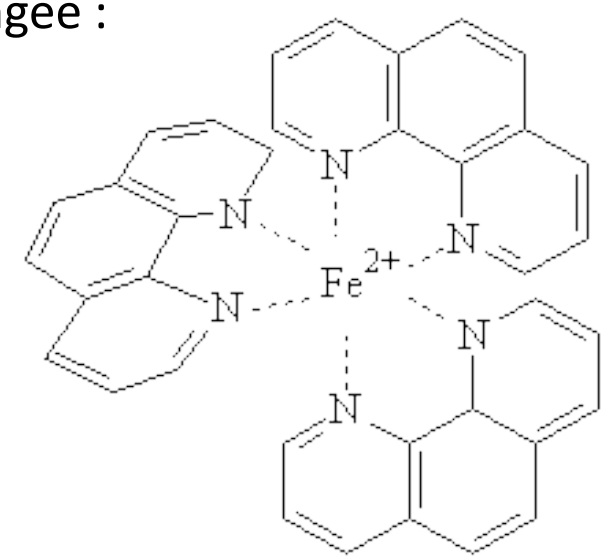
Une solution aqueuse d'ion Fe^{2+} possède une couleur vert pâle. Si on ajoute de l'orthophénanthroline, il se forme un complexe de couleur rouge-orangée :

Fe^{2+} + 3

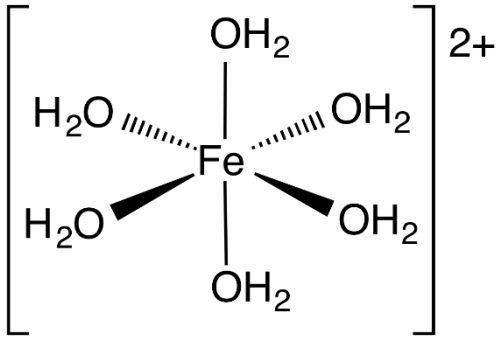
Vert pâle



Incolore



Orange



Remarque : la solution d'ions Fe^{2+} est légèrement colorée car les ions Fe^{2+} sont également complexés par des molécules d'eau !

2) Définitions.

*Un complexe (IUPAC recommande le terme **composé de coordination**) est un édifice **polyatomique** constitué d 'un atome ou d 'un **cation métallique central** auquel sont liés par coordination des molécules neutres ou des anions appelés **complexants, ligands** ou **coordinats** .*

- L 'atome ou l 'ion central doit pouvoir accepter des doublets d 'électrons ; c 'est souvent un élément de transition :

  Cu^{2+}, Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co, Co^{2+}, Ni, Ni^{2+},.... les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} peuvent aussi donner des complexes .

- Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins **un doublet d 'électrons libres**

- La coordination (*ou formation d'une liaison dative*) est une réaction acide-base de Lewis:

➢ l'atome ou l'ion métallique central, qui accepte les doublets est un acide de Lewis
(*il possède des lacunes électroniques*)

➢ Les ligands qui donnent les doublets, sont des bases de Lewis
(*il(s) possède(nt) un ou des doublet(s) libre(s) disponible(s*)

- Il ne faut pas confondre paire d'ion et complexe : la liaison entre le métal et le ligand est au moins partiellement covalente

Acide de Lewis :

Toute entité possédant une case quantique vide sera appelée acide de Lewis

Exemples : H^+, K^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}, $AlCl_3$

Les acides de Lewis seront **avides d'électrons** (pour compléter leur couche de valence) on dira que ce sont des **électrophiles**.

Bases de Lewis :

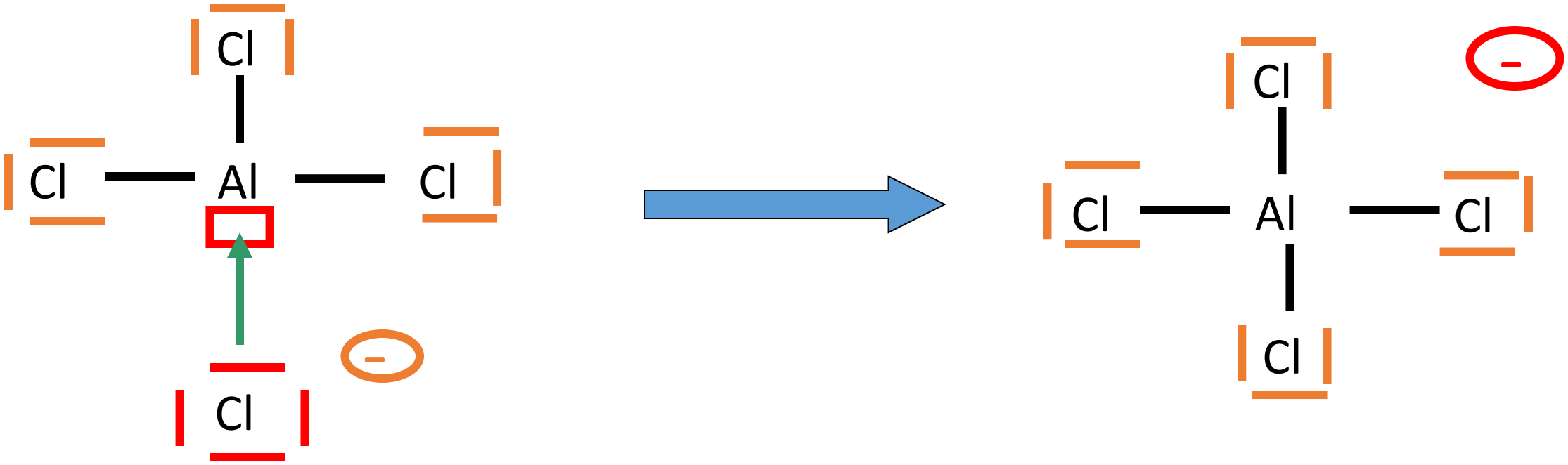
Toute molécule possédant un doublet libre sera appelée base de Lewis

Exemples : OH^-, F^-, Cl^- H_2O, ROH,NH_3, SO_4^{2-}, CO

Les bases de Lewis seront au contraire des **nucléophiles** en raison de leur **affinité** pour les **charges positives** (noyaux).

Les bases de Lewis feront facilement des liaisons de coordination avec les acides de Lewis.

Ce type de réactions expliquera non seulement les réactions acido-basiques classiques **mais aussi la formation des complexes**.



- Le complexe aqua

- Lorsque l'on écrit Cu^{2+} ou $Cu^{2+}_{(aq)}$ il s'agit en fait du complexe formé par l'ion Cu2+ et 6 ligands molécules d'eau = $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$
- Donc ce que l'on appelle réaction de complexation en solution aqueuse est donc en fait une réaction de substitution de ligand ou d'échange de ligand

- $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 2\ Cl^- = [CuCl2(H_2O)_4] + 2\ H_2O$

- Le plus souvent on n'indique pas les molécules d'eau mais il faut pourtant se souvenir qu'elle sont bel et bien présentes pour 2 raisons :
  - Lorsque l'on a compris ça les propriétés de complexations sont logiquement totalement différentes d'un solvant à l'autre
  - Le départ d'une molécule d'eau est le plus souvent l'étape limitante de de la réaction et détermine la vitesse de complexation

2) Terminologie

•La formule du complexe est écrite entre crochets.

•Le complexe peut être <u>neutre</u> (ex. **$[Cr(CO)_6]$, $[CuCl_2]$**), <u>cationique</u> (ex. $[\mathbf{Co(NH_3)_6}]^{2+}$) ou <u>anionique</u> (ex. $[Ca(EDTA)^{2-}]$, $[\mathbf{AlF_6}]^{3-}$).

•Les complexes cationiques et anioniques à l'état solide possèdent un contre-ion; la formule du complexe comprend d'abord le cation, puis l'anion:

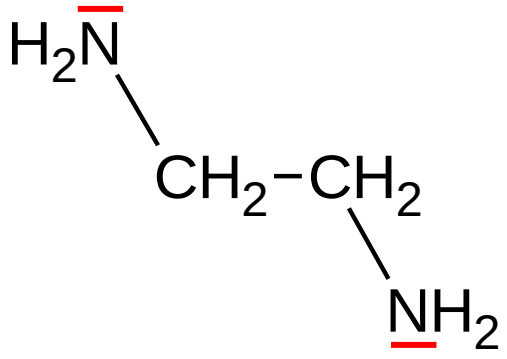
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ ou $Na_3[AlF_6]$
Bien sur, les contre ion seront dissociés de l'ensemble une fois le complexe mis en solution aqueuse

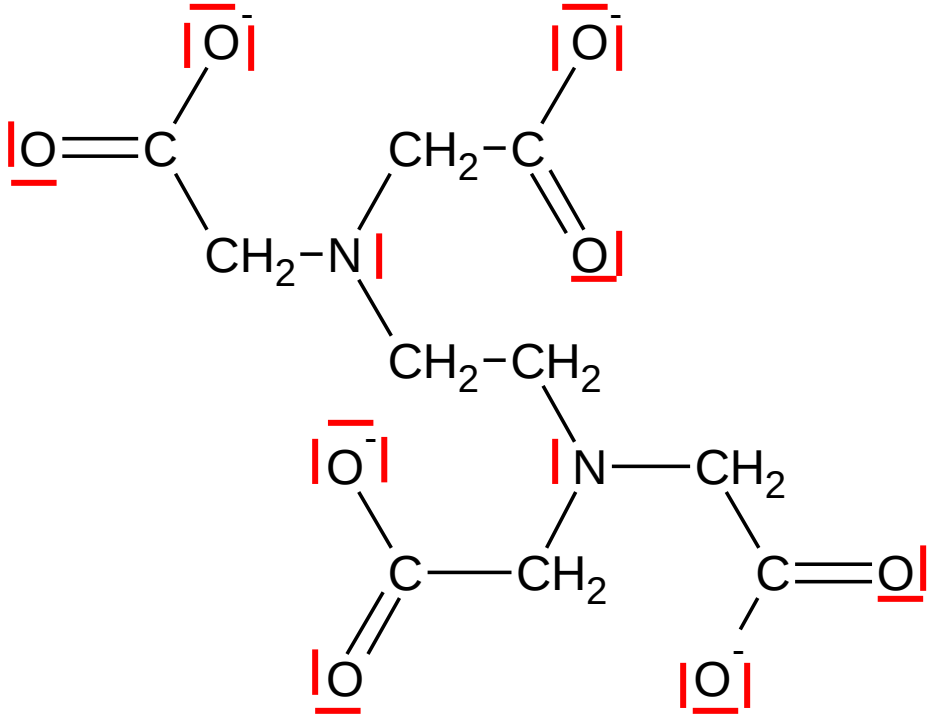
• Les ligands liés à l 'atome central par une seule liaison sont des ligands **monodentates** :
H_2O, NH_3, CN^-, $RCOO^-$...;

• Les ligands liés à l 'atome central par plusieurs liaisons sont des ligands **polydentates**
EDTA, Oxalate, Aminoacides..

• Le nombre de liaisons simples formées par l 'atome ou l 'ion central avec les ligands est appelé **indice de coordination** .

- **EXEMPLES**





- Remarquons qu'en toute rigueur, l'éthylènediamine devrait être appelée diamino1,2 éthane
- Il est usuellement noté en

ion éthylènediaminetétraacétate (E.D.T.A) :
ligand hexadentate .
Il est usuellement noté Y^{4-}

Nomenclature des complexes

- Les noms des **ligands neutres** les plus courants sont:
- **NH_3**: ammine
- **H_2O**: aqua
- **CO**: carbonyl
- **NO**: nitrosyl

- Les noms des ligands anioniques se terminent par « **o** ». Exemples:
- **OH^-**: hydroxo. F^-: fluoro.

- Le nom du complexe est constitué dans l'ordre:

  - des noms des ligands **dans l'ordre alphabétique**, précédé si nécessaire, du préfixe multiplicateur (mono, di, tri, tétra, etc.), sans trait d'union, ***sauf si deux voyelles sont côte à côte.***
  - Les préfixes bis, tris, tétrakis, etc. servent à ne pas répéter un préfixe s'il a été déjà donné dans le nom d'un ligand, ou précèdent les ligands possédants plusieurs atomes donneurs (polydentate). Ce qui vient après les suffixes bis, tris etc. est mis entre parenthèses.

3) Nomenclature des complexes

- du nom de l'élément auquel appartient l'atome central suivi de son nombre d'oxydation en chiffres romains et entre parenthèses;

- quand le complexe est neutre ou cationique, l'élément garde son nom

Ex: **$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$** est l'ion: hexa-aquachrome (III)

Nous verrons par la suite que ce n'est pas la charge du complexe qui figure à la fin du nom mais le nombre d'oxydation de l'atome central

- quand le complexe est anionique, le nom de l'élément prend la terminaison –**ate**;

$[CuCl_3]^-$ = trichlorocuprate (II)

3) Nomenclature des complexes

exemple 1 : $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ **tri -amminetri nitro cobalt (III)**

nombre de ligands

ligands

élément central

nombre d 'oxydation de l 'élément central

exemple 2 : $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$: ion **tétra-aquadichlorochrome (III)**

exemple 3 : $[Fe(CN)_6]^{4-}$: ion **hexacyanoferrate(II)**

terminaison ate indiquant que l 'ion complexe est un anion

Quelques remarques :

- $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ est appellee l'ion **hexa-**aquacuivre(II) car le cuivre est au degré d'oxydation 2.
- Le cuivre est au degré d'oxydation 2 car le cation cuivre avant complexation était Cu^{2+}, et pas nécessairement parce que la charge du complexe vaut 2. Il faut ainsi identifier la charge éventuelle des ligands pour retrouver le degré d'oxydation de l'atome central.

Encore un exemple :

- Supposons un complexe formé de quatre anions chlorure complexant le cation central Cu^{2+} pour donner $[CuCl_4]^{2-}$.

- Alors nous avons quatre (tetra) chlorures dont le nom est changé en chloro, autour du cuivre dans un complexe de charge négative (le cuivre devient alors “cuprate”).

- Le cuivre est à l’état d’oxydation +2 (alors que la charge du complexe est -2!). On est donc en presence de l’ion complexe **tetrachlorocuprate(II)**.

Exemple

Dans des solutions très basiques (pH>12), l'aluminium peut donner un complexe comportant à la fois deux ligands neutres (des molécules d'eau) et quatre ligands chargés négativement (ion OH^-) :

$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$: ion **di-aquatetrahydroxoaluminate** (III)

Cet exemple montre que la formation de complexe pourra être influencée par la valeur du pH du milieu dans lequel se trouve le cation métallique central : ceci sera abordé en détails en deuxième année !

Exercice ; nommer les complexes suivants .

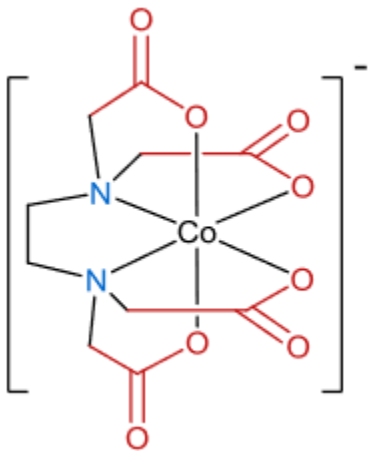
Quand le ligand est polydentate, le préfixe indiquant le nombre de ligand devient bis ;
tri devient tris
tétra devient tétrakis
penta devient pentakis

$[Fe(CO)_5]$;	pentacarbonylfer
$[Ag(NH_3)_2]^+$;	ion di-amminеargent (I)
$[CoCl_4]^{2-}$;	ion tétrachlorocobaltate (II)
$[CoCl_2(en)_2]^+$;	ion dichloro**bis(**éthylènediammine)cobalt (III)
$[HgI]^+$;	ion mono-iodomercure (II)
$[Zn(OH)]^+$;	ion monohydroxozinc (II)
$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$;	ion penta-aquamonohydroxofer (III)
$[Cu(Cl)_4]^{2-}$;	ion tétrachlorocuprate (II)
$[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$;	ion penta-amminemonochloroplatine (IV)
$[Co(CN)(CO)_2(NO)]^-$;	ion dicarbonylmonocyanomononitrosylcobaltate (0)
$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$;	chlorure de tétra-aquadichlorochrome (III)

- Les limites de la nomenclature

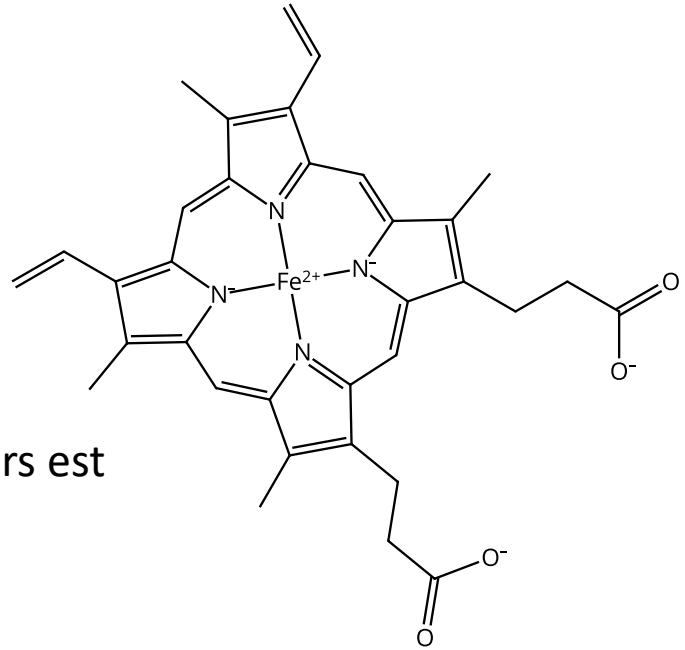
- Les bases de nomenclature donnée ici sont les plus importantes, elle constituent un strict minimum et doivent être maîtrisée

  - D'autres raffinements interviennent pour des structures plus compliquées.
  - Lorsque le nom officiel devient très élaboré le chimiste préfère souvent le nom usuel ou la formule chimique pour s'exprimer :



- A pour nom très officiel :

[2,2′,2″,2‴-(ethane-1,2-diyldinitrilo-κ2N)tetra-acetato-κ4O]cobaltate(III)



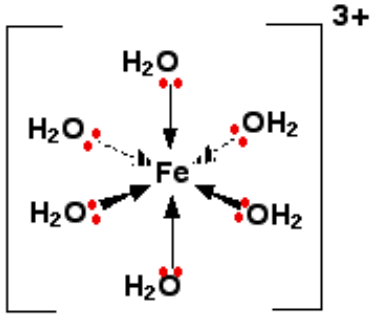
Le nom indiqué par CAS pour l'heme, premier exemple cité en début de cours est Ferrate(2-), [7,12-diethenyl-3,8,13,17-tetramethyl-21H, 23H-porphine-2,18-dipropanoato(4-)-κN^{21},κN^{22},κN^{23},κN^{24}]-, (SP-4-2)-

La forme géométrique des complexes

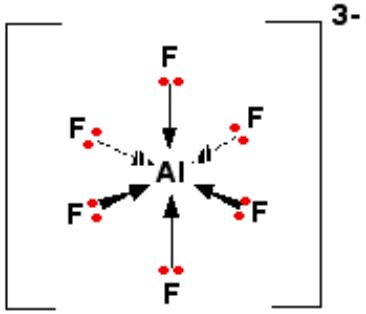
- La coordination dicte le plus souvent la géométrie de l’edifice formé
- Nous allons simplement considérer les complexes formés de ligands simples qui ne forment chacun qu'une seule liaison avec l'ion central (monodentates).
- Octahédrique – coordination # = 6
- Linéaire – coordination # = 2
- Tétrahédrique – coordination # = 4
- Plan carré – coordination # = 4

Ions complexes de coordination 6

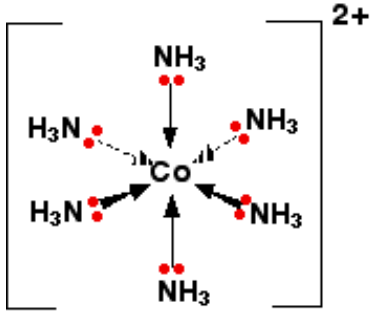
- L'ion central peut former six liaisons au maximum avec six ligands.
- La théorie VSEPR fournit alors une géométrie **octahédrique**.
- 4 ligands sont dans le plan équatorial, 2 dans les positions apicales (au-dessus et au-dessous du plan)



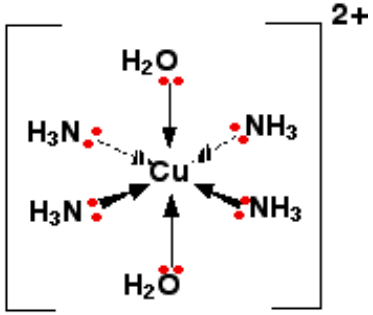
[$Fe(H_2O)_6$]$^{3+}$



[AlF_6]$^{3-}$



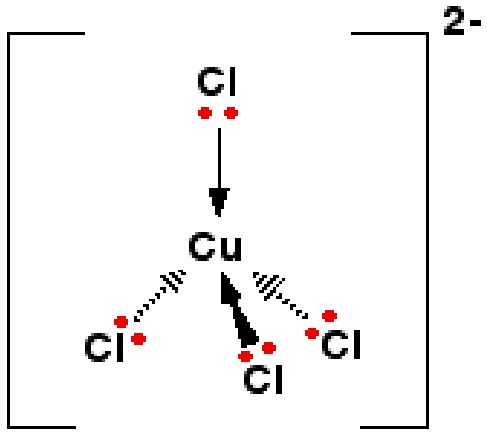
[$Co(NH_3)_6$]$^{2+}$



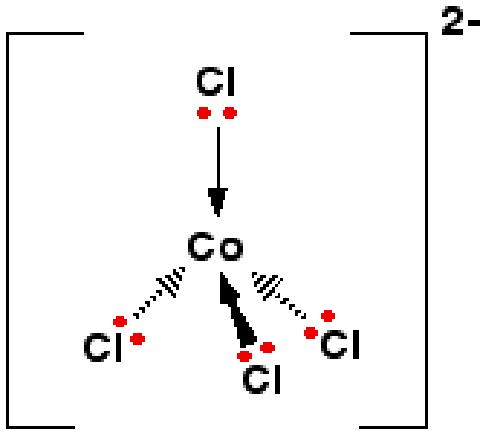
[$Cu(NH_3)_4(H_2O)_2$]$^{2+}$

Ions complexes de coordination 4

- Il y a pour ces complexes qui impliquent quatre liaisons au maximum avec quatre ligands, deux possibilités de forme géométrique:
- ***la forme tétrahérique :***
- Ex: $[CuCl_4]^{2-}$ et $[CoCl_4]^{2-}$.
- Les ions Cu^{2+} et Co^{2+} ont 4 chlorures dans leur sphère de coordination et non six, car la taille des ions chlorures est trop importante pour autoriser 6 liaisons.



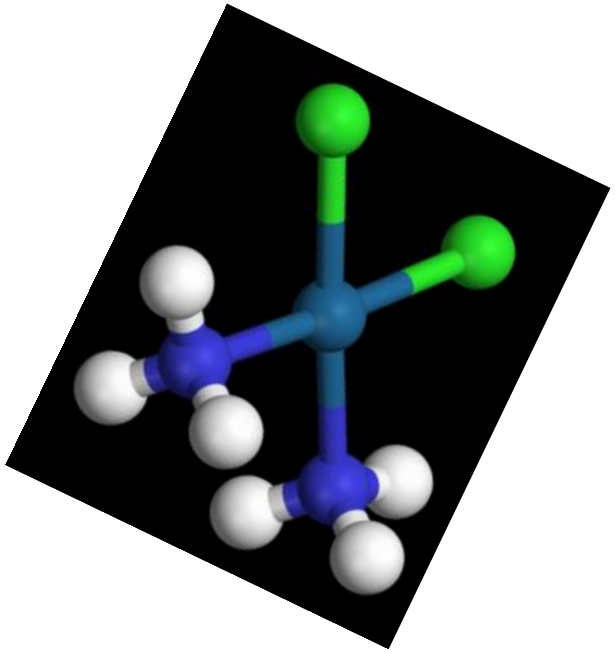
$[CuCl_4]^{2-}$

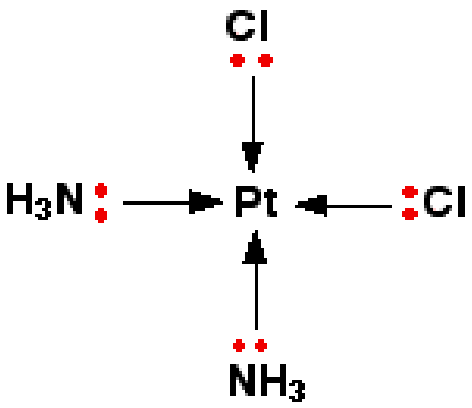


$[CoCl_4]^{2-}$

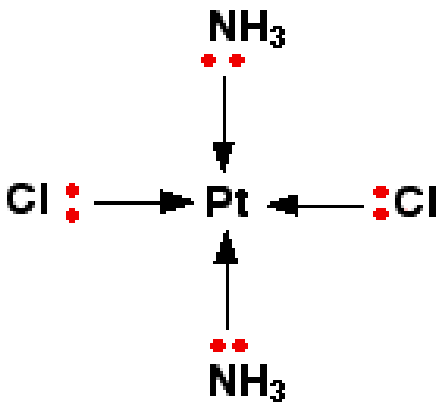
complexes de coordination 4

- ***Seconde géométrie possible : la géométrie "plan carré".***
- Cette géométrie est plus rare que la précédente.
- On ne peut pas la prédire facilement en première année.
- Un exemple célèbre car cet ion complexe est une molécule active contre certains types de cancer : le ***cisplatine***.



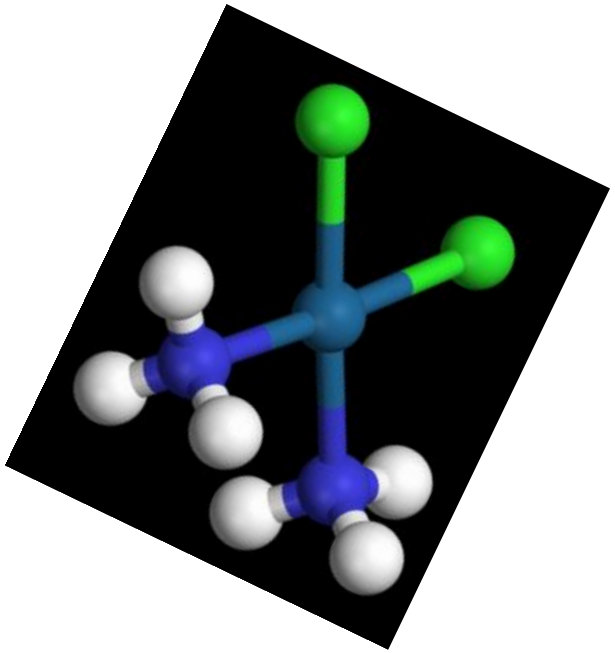


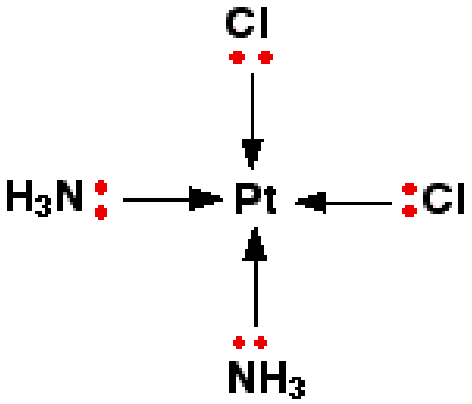
the "**cis**" form



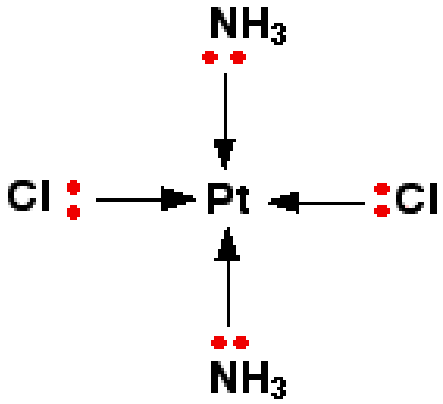
the "**trans**" form

L'échange des positions entre ligands est suffisament lent pour que l'on considère qu'il existe des isomères possibles pour ce complexe.





the "**cis**" form



the "**trans**" form

L'échange des positions entre ligands est suffisament lent pour que l'on considère qu'il existe des isomères possibles pour ce complexe.

Equilibres de complexation

- **En chimie des solution nous n'allons traiter que des exemples avec un seul type de ligand et un seul ion métallique.**
- **Nous appellerons stoechiométrie du ligand le nombre de ligands pas ion métallique, ainsi un complexe 2/1 veut dire que 2 ligands sont associés à 1 ion métallique**
- Soit la réaction bilan de complexation suivante (formation du complexe 1:n):

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

➢ La constante de formation ou **constante de stabilité.** Elle est généralement notée β_n où n est le nombre de ligands.

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

C'est la seule expression qui soit reconnue par l'IUPAC

➢ Il est souvent pratique de distinguer différentes étapes de formation du complexe de stoechiométrie 1:2. par analogie avec les polyacides, on écrit traditionnellement les équilibres de dissociation et leur constantes associées Kd_n(constante de dissociation du complexe de stœchiométrie 1:n).

$$K_{DCn} = \frac{[ML_{n-1}].[L]}{[ML_n]}$$

➢ Remarquons que la constante de dissociation Kdn

Prenons un exemple !

Etudes des complexe argent(I) /ammoniqaue : il existe $[Ag(NH_3)]^+$ et $[Ag(NH_3)_2]^+$,
Les équilibres de formation s'écrivent:

$$Ag^+ + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad \beta_2 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+].[NH_3]^2}$$

$$Ag^+ + NH_3 = [Ag(NH_3)]^+ \qquad \beta_1 = \frac{[[Ag(NH_3)]^+]}{[Ag^+].[NH_3]}$$

Ses équilibres de dissociation s'écrivent :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = [Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \qquad K_{DC2} = \frac{[[Ag(NH_3)]^+] \times [NH_3]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

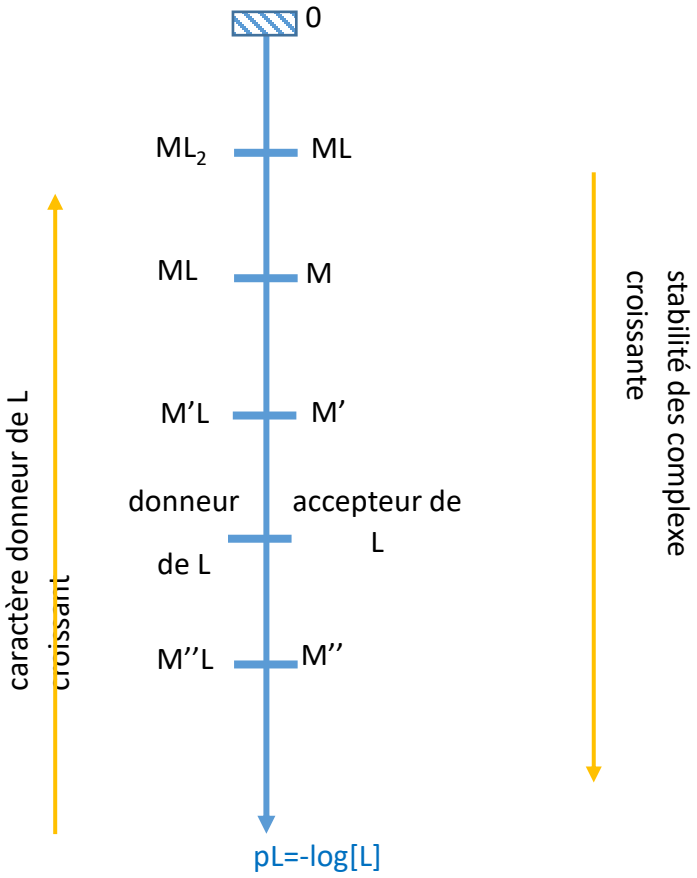
$$[Ag(NH_3)]^+ = Ag^+ + NH_3 \qquad K_{DC1} = \frac{[Ag^+] \times [NH_3]}{[[Ag(NH_3)]^+]}$$

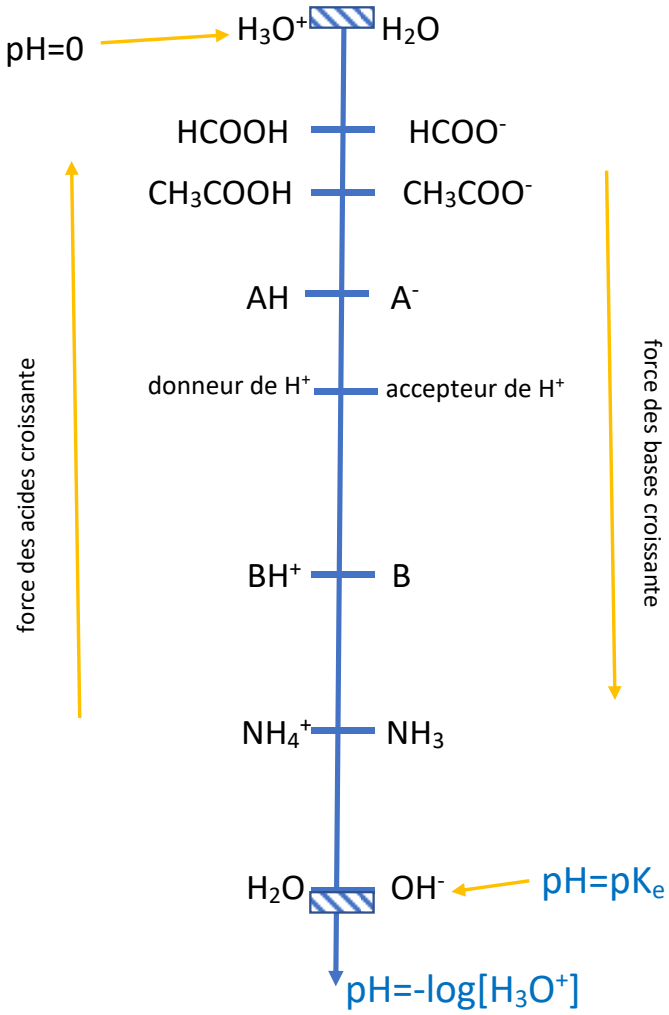
- Relations entre les constantes $\beta_2 = \frac{1}{K_{DC1}K_{DC2}}$ ou encore $\log \beta_2 = pK_{DC1} + pK_{DC2}$
- $\log \beta_1 = pKd_1$ donc $\log \beta_2 - \log \beta_1 = pK_{DC2}$
- On généralise ce résultat en $\beta_n = \prod_i \frac{1}{KDCi}$ et $\log \beta_n - \log \beta_{n-1} = pK_{DCn}$

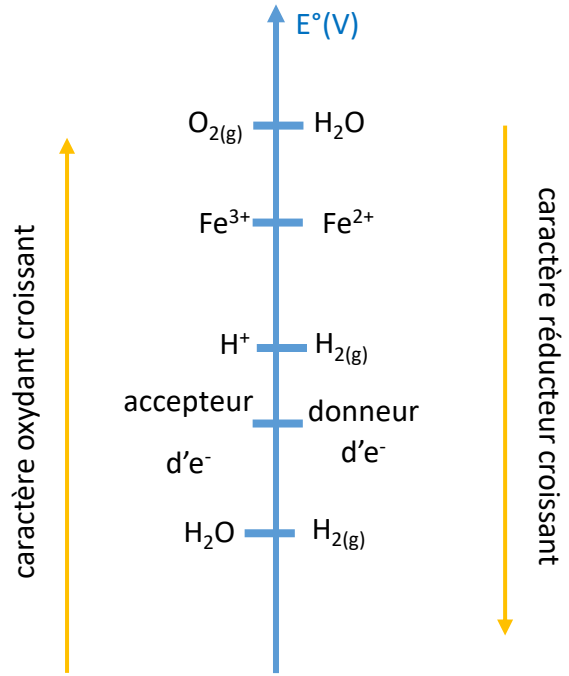
Analogie avec le cas des couples acide-base vus au premier semestre :

Soit l'équilibre de dissociation de l'ion complexe $[CaY]^{2-}$; $[CaY]^{2-} = Ca^{2+} + Y^{4-}$

Couple acide base	Couple donneur accepteur de ligand
AH = **A^-** + H^+	**$[CaY]^{2-}$** = **Ca^{2+}** + Y^{4-}
AH ; donneur de proton **H^+**	**$[CaY]^{2-}$;** donneur de ligand **Y^{4-}**
A^- ; accepteur de proton **H^+**	**Ca^{2+} ;** accepteur de ligand **Y^{4-}**
particule échangée ; **H^+**	particule échangée ; **Y^{4-}**
K_a^0 ; constante d'acidité	**Kd ;** constante de dissociation
$pH = - \log([H_3O^+])$	$pY = - \log([Y^{4-}])$


0
ML_2
ML
ML
M
M'L
M'
donneur de L
accepteur de L
M''L
M''
pL=-log[L]
caractère donneur de L croissant
stabilité des complexe croissante


pH=0
H_3O^+
H_2O
HCOOH
$HCOO^-$
CH_3COOH
CH_3COO^-
AH
A^-
donneur de H^+
accepteur de H^+
BH^+
B
NH_4^+
NH_3
H_2O
OH^-
$pH=pK_e$
$pH=-log[H_3O^+]$
force des acides croissante
force des bases croissante


E°(V)
$O_{2(g)}$
H_2O
Fe^{3+}
Fe^{2+}
H^+
$H_{2(g)}$
accepteur d'e-
donneur d'e-
H_2O
$H_{2(g)}$
caractère oxydant croissant
caractère réducteur croissant

Analogie entre un polyacide susceptible de libérer plusieurs protons et un « polydonneur » de ligands.

H_3PO_4	$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$
$H_3PO_4 + H_2O = H_2PO_4^- + H_3O^+$ $K_{a1}^0 = \frac{[H_2PO_4^-]\times[H_3O^+]}{[H_3PO_4]}$	$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + S_2O_3^{2-}$ $Kd_3 = \frac{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]\times[S_2O_3^{2-}]}{[[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}]}$
$H_2PO_4^- + H_2O = HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $K_{a2}^0 = \frac{[HPO_4^{2-}]\times[H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = [Ag(S_2O_3)]^- + S_2O_3^{2-}$ $Kd_2 = \frac{[[Ag(S_2O_3)]^-]\times[S_2O_3^{2-}]}{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]}$
$HPO_4^{2-} + H_2O = PO_4^{3-} + H_3O^+$ $K_{A3}^0 = \frac{[PO_4^{3-}]\times[H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}$	$[Ag(S_2O_3)]^- = Ag^+ + S_2O_3^{2-}$ $Kd_1 = \frac{[Ag^+]]\times[S_2O_3^{2-}]}{[[Ag(S_2O_3)]^-]}$

Diagramme de prédominance .

Soit le couple $[CaY^{2-}]/Ca^{2+}$; $[CaY]^{2-} = Ca^{2+} + Y^{4-}$ $K_d = \frac{[Ca^{2+}]\times[Y^{4-}]}{[[CaY]^{2-}]}$

d'où $\log(K_d) = \log([Y^{4-}]) + \log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right)$

soit $-\log(K_d) = -\log([Y^{4-}]) - \log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right)$

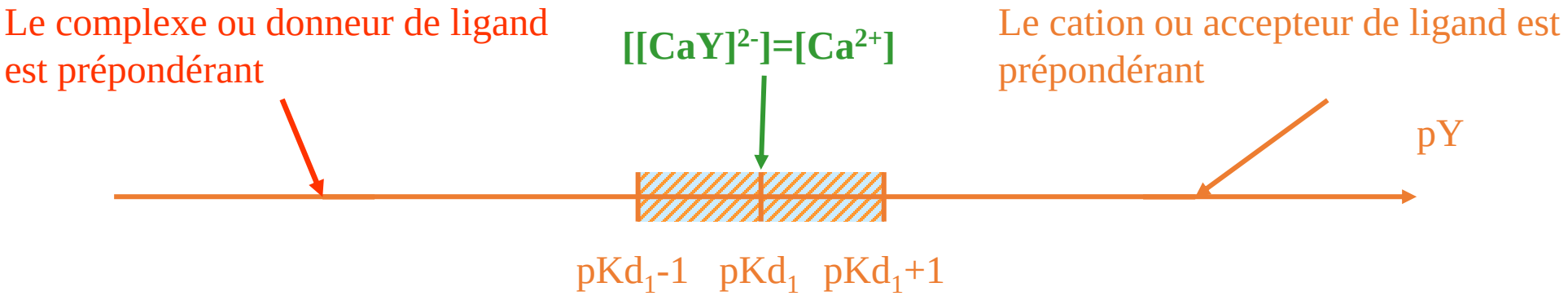
d'où $pY = pK_d + \log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right)$ avec $pY = -\log([Y^{4-}])$

d'où $pY = pK_d + \log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right)$ avec $pY = -\log([Y^{4-}])$

si $[Ca^{2+}] = [[CaY]^{2-}]$ $\log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right) = 0$ et $pY = pKd_1$

si $[Ca^{2+}] > [[CaY]^{2-}]$ $\log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right) > 0$ et $pY > pKd_1$

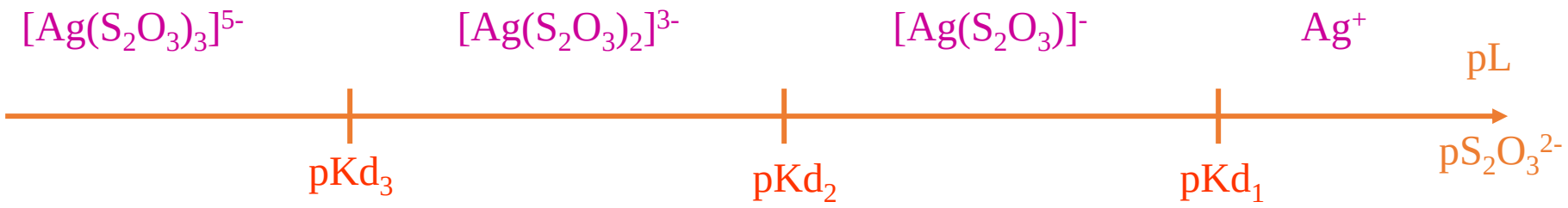
si $[Ca^{2+}] < [[CaY]^{2-}]$ $\log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{[[CaY]^{2-}]}\right) < 0$ et $pY < pKd_1$



Analogie avec diagramme acide base

Application ; représenter le diagramme de prédominance des espèces suivantes , Ag^+, $[Ag(S_2O_3)]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ et $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ en fonction de $pS_2O_3^{2-} = - \log ([S_2O_3^{2-}])$.

Méthode ;



Quand **pL augmente** (on parcourt l 'axe de la gauche vers la droite) la concentration en ligand L, **[L] , diminue** et on va des formes les plus complexées vers le cation métallique libre .

Complexes et pH

Les ligands sont des bases de Lewis mais aussi des bases de Brönsted. Le proton et le métal se concurrencent pour se lier au ligand:

En augmentant la concentration de protons H^+ dans la solution, l'équilibre est déplacée vers la droite. La stabilité des complexes est diminuée en solution acide.

La dépendance de la complexation vis-àvis du pH est vue en fin de 2ème année.