

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Quelques réactions fondamentales de la chimie de coordination

par Yves JEANNIN,

Université P.-et-M.-Curie
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

I. LA NOTION DE COMPOSE DE COORDINATION.

Un composé de coordination peut être défini comme un composé contenant un (ou plusieurs) atome dit central environné et lié à un nombre d'atomes en excès par rapport à la valence classique.

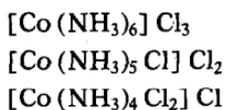
Par exemple, les valences classiques du fer sont deux et trois : le fer (II) et le fer (III). Cependant, en solution aqueuse, on sait maintenant que le fer soit (II) soit (III) est environné et lié à 6 molécules d'eau. Ce sont les ions complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Les valences classiques du platine sont (II) et (IV). Les chlorures de platine (II) et de platine (IV) dissous dans l'eau et mis en présence d'un excès d'ions chlorures donnent naissance aux espèces $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ et $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$.

Dans ces deux exemples, aussi bien le nombre de molécules d'eau liées au fer que le nombre d'ions chlorure liés au platine est supérieur aux valences classiques de l'atome métallique, fer ou platine.

On peut relever des exemples très anciens de composés de coordination ; le sel de Zeise $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ a été préparé et décrit dès 1820 sans que l'on ait cependant pu lui donner une structure à cette époque. Elle n'a d'ailleurs été établie définitivement qu'en 1950. C'est à WERNER que revient le mérite d'avoir posé les fondements de cette chimie particulière. Notamment, il reconnut le premier que l'on pouvait obtenir un dérivé du cobalt de formule $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ par cristallisation d'une solution obtenue par traitement de cobalt (II) par une solution ammoniacale en présence d'air.

Si $\text{CoCl}_3, 6 \text{NH}_3$ est chauffé, on peut obtenir $\text{CoCl}_3, 5 \text{NH}_3$ puis $\text{CoCl}_3, 4 \text{NH}_3$. Ces composés de couleurs respectives jaune, pourpre et verte furent appelés à l'époque lutéocobaltique, purpuréocobaltique et praséocobaltique. Si l'on redissout ces trois sels dans l'eau et si les solutions sont traitées par Ag^+ , la première laisse précipiter 3AgCl pour 1 Co, la seconde 2AgCl pour 1 Co et la troisième 1AgCl pour 1 Co. Il semble manquer des ions chlorure par rapport à ce qu'indique l'analyse élémentaire.

WERNER fut le premier à réaliser que ce fait expérimental correspondait à l'existence de six espèces environnant le cobalt de façon permanente et que parmi les six espèces pouvaient se trouver les ions chlorure liés si solidement que l'argent ne pouvait les en arracher. Les formules s'écrivaient alors dans les 3 cas :



Seul, le chlorure en dehors de la sphère de coordination, est identifiable à l'argent.

Etant donné que Ag^+ n'arrache plus le Cl^- interne, il faut imaginer une liaison dont l'énergie est de l'ordre de grandeur d'une liaison de covalence ou d'une liaison ionique. Les deux types de liaison covalent et ionique reviennent à considérer un doublet d'électrons soit équitablement partagé, soit totalement localisé sur l'un des deux atomes. Dans la liaison de coordinance, c'est également un doublet de liaison qui unit le métal au ligand. Mais à la différence de la covalence, le doublet est issu du seul atome lié au métal. C'est la raison pour laquelle on schématise parfois cette liaison par une flèche. C'est ainsi que l'oxygène de la molécule d'eau dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ met en commun avec le fer un doublet issu du seul atome d'oxygène (fig. 1). Il s'agit de l'un des deux doublets restant sur cet atome et non utilisé pour former les liaisons hydrogène-oxygène.

Ainsi la dissolution de Fe^{2+} dans l'eau conduisant à $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ n'est pas propre au solvant H_2O . Des phénomènes analogues sont observables avec d'autres solvants pour peu que la molécule dispose d'un doublet disponible pour assurer la liaison.

$[\text{Fe}(\text{CH}_3 \text{SOCH}_3)_6]^{2+}$ doublet issu de l'oxygène du solvant diméthylsulfoxyde $\text{CH}_3 \text{SOCH}_3$,

$[\text{Fe}(\text{CH}_3 \text{CN})_6]^{2+}$ doublet issu de l'azote du solvant acétonitrile $\text{CH}_3 \text{CN}$,

$[\text{Fe}(\text{CH}_3 \text{NC})_6]^{2+}$ doublet issu du carbone du solvant isocyanure de méthyle $\text{CH}_3 \text{NC}$.

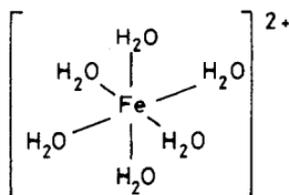


Fig. 1. — Géométrie octaédrique de l'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Dans la molécule H_2 , la liaison de covalence résulte de la mise en commun d'un doublet à raison d'un électron issu de chaque atome d'hydrogène. Il n'y a donc pas lieu de faire de différence radicale entre la liaison de coordinance et la liaison de covalence. En fait, il y a dans les deux cas mise en commun d'un doublet.

Il faut cependant remarquer que si le doublet de liaison est issu d'un seul atome, il en résulte pour ce dernier un certain déplacement électronique du ligand vers le métal. C'est pourquoi on appelle encore cette liaison de coordinance, la liaison semi-polaire.

II. LA LIAISON DANS LES COMPLEXES.

La première approche consiste donc à imaginer que le ligand s'est lié par l'un de ses atomes par covalence.

Essayons d'approfondir cette question en cherchant les orbitales impliquées et en examinant les conséquences de ce don d'électron sur les orbitales du métal.

Le don du doublet nécessite une orbitale vide au niveau du métal. Considérons le cas particulier de l'octaèdre pour simplifier en raisonnant sur un cas concret, par ailleurs très fréquent. Un schéma classique d'hybridation d'orbitales conduisant à une symétrie octaédrique, ou bien encore une discussion fondée sur la théorie des groupes conduit à envisager la participation de l'orbitale s , des trois orbitales p et des deux orbitales d_{z^2} et $d_{x^2 - y^2}$. On peut s'en apercevoir d'une façon plus intuitive en

constatant que ces six orbitales pointent dans les six directions positives et négatives des trois axes du trièdre trirectangle c'est-à-dire dans les six directions des six sommets d'un octaèdre entourant l'origine où se trouve le métal lié à 6 ligands (fig. 2). Ainsi se constitueront les six liaisons σ par recouvrement entre les orbitales occupées des six ligands et les six orbitales vides du métal, qui utilisent une orbitale s , trois orbitales p et les deux orbitales d (d_{z^2} et $d_{x^2 - y^2}$).

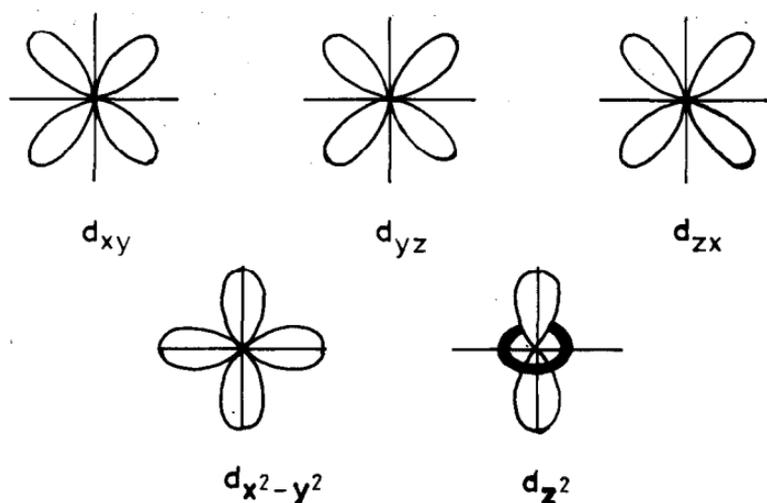


Fig. 2. — Représentation de la partie angulaire des cinq orbitales d .

Les trois orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ne sont pas prises en compte car elles ne présentent pas de probabilité de présence notable sur ces axes (fig. 2). En effet, pour ces trois orbitales, le maximum de la partie angulaire de ψ se situe sur la bissectrice des axes pris deux à deux.

Une fois ce recouvrement σ réalisé, on peut remarquer que des recouvrements en dehors de l'axe des noyaux métal-atome donneur du ligand sont possibles grâce à ces orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} pour peu que le ligand ait une orbitale compatible (fig. 3).

Si l'on considère par exemple un ligand Cl^- , un doublet a servi à la liaison σ , il en reste trois. Une orbitale p a son axe de symétrie perpendiculaire à la liaison σ . Si elle se dispose en outre de telle sorte que cet axe soit dans le plan xOy , il est clair qu'un recouvrement $d_{xy}-p$ est possible à la manière d'une liaison π par exemple dans la mesure où l'orbitale d_{xy} est vide. Le ligand Cl^- est ainsi qualifié de donneur π .

Le mouvement d'électrons formant une liaison π peut aussi bien se faire en sens inverse. C'est en particulier le cas de l'ion CN^- . Le doublet du carbone construit la liaison σ . Cependant, il y a dans cet ion des orbitales π^* antiliantes (fig. 3) vides. Il est clair que leurs propriétés de symétrie autorisent un recouvrement entre une orbitale du type d_{xy} et cette orbitale antiliante, des électrons venant cette fois du métal et comblant l'orbitale vide du ligand. Une double liaison s'est alors constituée. On comprend ainsi pourquoi la distance métal-carbone est si courte

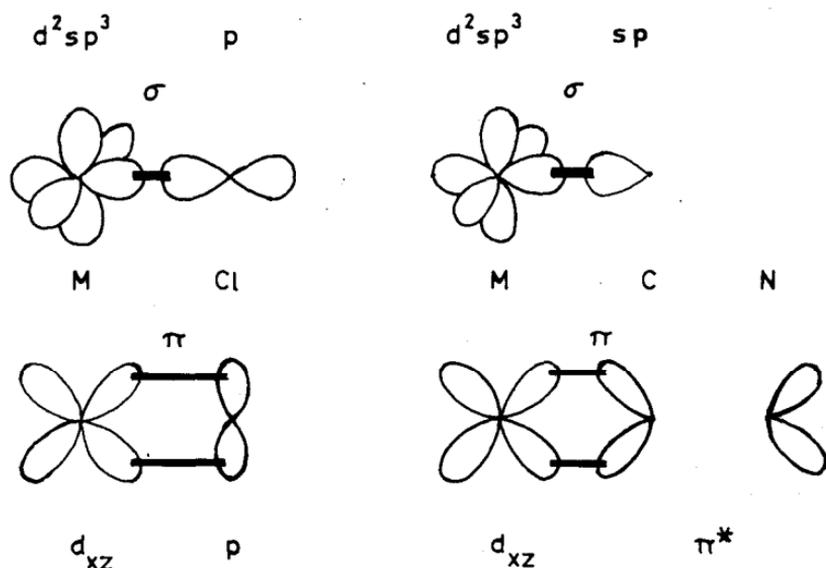


Fig. 3. — Formation de liaisons σ et π dans les complexes.

par rapport à d'autres distances métal-ligand d'atomes pourtant voisins.

Fe-C $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	1,89 Å
Fe-C $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	1,82 Å
Fe-C $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$	1,87 Å
Co-C $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]^+$	1,87 Å
Fe-N $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$	2,16 Å
Fe-N $[\text{Fe}(\text{edta})\text{OF}(\text{edta})]^{2+}$	2,20 Å

C'est ce qu'on appelle une liaison de coordination en retour. Dans ces conditions, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (dites e_g) sont utilisées par des liaisons σ , et les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} (dites t_{2g}) sont utilisables pour des liaisons π .

De leur utilisation découle l'apparition de niveaux anti-liants e_g^* et t_{2g}^* qui se peupleront alors avec les électrons de l'ion métallique. Les orbitales e_g et t_{2g} ne jouent pas un rôle symétrique dans l'ion complexe. Les niveaux e_g^* et t_{2g}^* ne seront donc plus confondus dans l'échelle des énergies de l'ion complexe. En fait, les choses sont encore plus complexes ! Ce qui vient d'être dit n'est valable que dans le cas d'ions d^1 , d^4 , d^6 et d^9 . Dans les cas d^2 , d^3 , d^7 et d^8 , les répulsions électroniques des électrons d provoquent la formation d'un plus grand nombre de

niveaux (quatre au lieu de deux). Les électrons *d* de l'ion métallique peuplent ces niveaux conformément aux règles habituelles (principe de Pauli et règle de Hund) dans l'état fondamental. L'absorption de lumière projette un électron d'entre eux sur un niveau supérieur conduisant à un état excité. On peut ainsi expliquer le nombre de bandes, la couleur des ions complexes ainsi que les changements de couleur lorsque la substitution des ligands intervient (vide infra).

Il n'est pas possible d'entrer plus avant dans les détails compte tenu du cadre de cet article.

Dans cette discussion, le cas particulier de l'octaèdre a été choisi parce qu'il est très fréquent. En fait, ce n'est pas la seule géométrie connue pour un composé de coordination. La liste suivante décrit les géométries connues de complexes avec un exemple de formule connue.

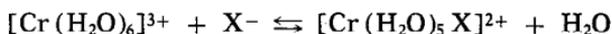
Géométrie	Exemple
ligne	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
triangle	$[\text{Cr}(\text{N}((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2)]$
carré	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
tétraèdre	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
bipyramide triangulaire	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
pyramide à base carrée	$[\text{InCl}_5]^{2-}$
prisme à base triangulaire	$[\text{Mo}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$
sept voisins	$[\text{NbF}_7]^{2-}$
antiprisme d'Archimède	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
neuf voisins	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

III. REACTIONS DE SUBSTITUTION.

Dans la mesure où la liaison métal-oxygène de l'eau est assurée par un doublet de l'oxygène, il est possible d'imaginer que d'autres espèces peuvent se lier au métal pourvu que l'on mette en présence du complexe des molécules ou des ions eux aussi susceptibles de céder un doublet.

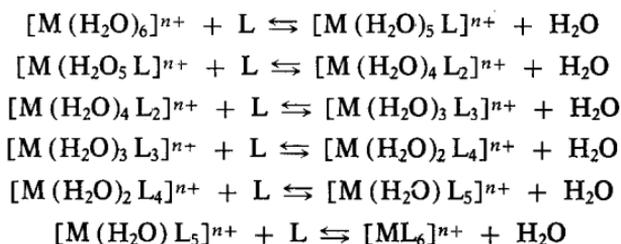
C'est le cas de l'ammoniac, l'azote possédant un doublet, des halogénures qui en ont 4, des ions nitrites ou cyanures, de l'oxyde de carbone dont l'atome de carbone possède un doublet.

Si la liaison entre un nouveau ligand et le métal s'avère plus forte que celle entre l'eau et le métal, on peut s'attendre à ce que le complexe $[M(H_2O)_n]^{m+}$ réagisse sur ce ligand et que ce dernier remplace une molécule d'eau :



où X^- représente un ion halogénure.

En réalité, le remplacement des molécules d'eau se fait progressivement par l'intermédiaire d'équilibres successifs.



Pour chacune de ces réactions existe une constante d'équilibre que l'on peut mesurer. Par exemple, dans le cas des systèmes $[Co(H_2O)_6]^{2+} + NH_3$

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

les constantes sont :

	Fe	Co
$\log k_1$	1	7,3
$\log k_2$	0,3	6,7
$\log k_3$	0,3	6,1
$\log k_4$	-0,3	5,4
$\log k_5$	-1,3	5,0
$\log k_6$	-2,1	4,4

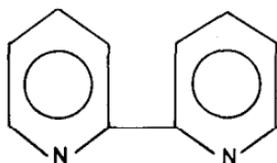
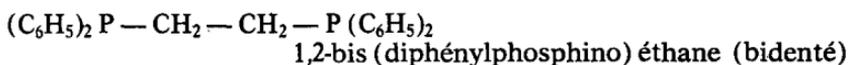
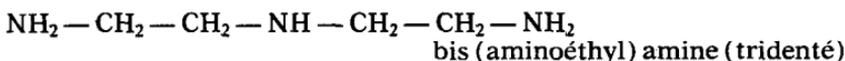
Il est évidemment possible de réaliser des substitutions plus variées impliquant trois sortes de ligands. Le tableau ci-après rassemble tous les complexes connus du chrome avec l'eau, l'ammoniac et le chlore, en appelant l'eau e , a l'ammoniac et c le chlore :

e_6	$e_5 a$	$e_4 a_2$	$e_3 a_3$	$e_2 a_4$	—	a_6
$e_5 c$	$e_4 a c$	$e_3 a_2 c$	$e_2 a_3 c$	—	$c a_5$	
$e_4 c_2$	$e_3 a c_2$	$e_2 a_2 c_2$	—	$c_2 a_4$		
$e_3 c_3$	$e_2 a c_3$	—	$c_3 a_3$			
$e_2 c_4$	—	$c_4 a_2$				
—	$c_5 a$					
c_6						

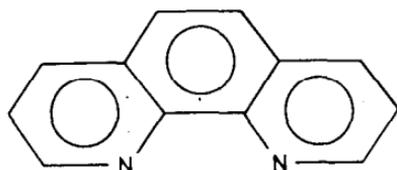
Si une molécule possède deux atomes porteurs de doublets libres, on pourra s'attendre à ce qu'elle se fixe au métal en remplaçant deux molécules d'eau à condition que les facteurs stériques soient favorables. Ainsi, la réaction se fera si les deux molécules d'eau remplacées sont en position *cis*, c'est-à-dire placées sur deux sommets adjacents de l'octaèdre. De cette sorte, si le ligand construit avec le métal un cycle, la situation la plus favorable sera le cycle à 5 atomes. Le cycle à 6 atomes est également courant. En particulier, le 1,2-diaminoéthane :



symbolisé *en* dans le texte construit un cycle à 5 atomes. On peut imaginer toutes sortes de ligands bidentés et même polydentés. Citons quelques-uns des plus courants :



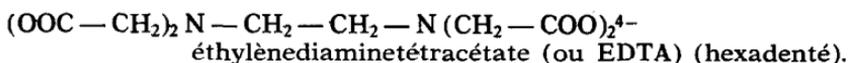
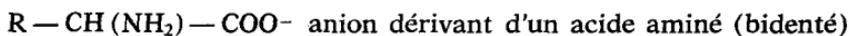
dipyridine (bidenté)



o-phénanthroline (bidenté)



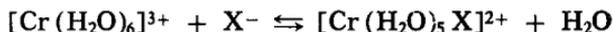
Dans tous ces exemples, les atomes donneurs sont de même nature ; ils peuvent être de nature chimique différente.



La substitution correspond au remplacement d'une liaison métal-atome donneur du ligand 1 par une liaison métal-atome donneur du ligand 2. On peut donc penser que la réaction correspondra à l'établissement d'une liaison plus forte, à la formation

d'un complexe plus stable, à une réaction sous contrôle enthalpique. Le point de vue est parfaitement justifié dans de très nombreux cas, mais il ne faut pas négliger pour autant des effets entropiques qui, dans certains cas, jouent un rôle considérable.

Considérons par exemple la réaction :

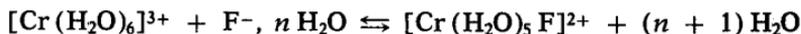


où X^- est un halogène. Les données thermodynamiques relatives à cette réaction sont rassemblées dans le tableau suivant :

	$\log_e K$	ΔH°	ΔS°	
F ⁻	4,4	2,6	30	ΔH en Kcal. mol ⁻¹
Cl ⁻	0,7	6,1	17,2	ΔS° en cal. deg ¹ . mol ⁻¹
Br ⁻	-2,6	5,1	4,9	

Les énergies de liaison ne devraient pas varier de façon formidable lorsque Cl^- remplace H_2O . En d'autres termes, la variation d'enthalpie libre observée est sans commune mesure avec la variation d'enthalpie attendue.

L'explication peut être retrouvée dans un effet entropique. L'ion F^- est beaucoup plus solvaté que ne l'est l'ion Cl^- ou l'ion Br^- . Le plus grand nombre de molécules d'eau relâché par l'ion fluorure est à la base du contrôle entropique de cet équilibre.



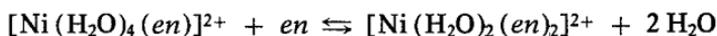
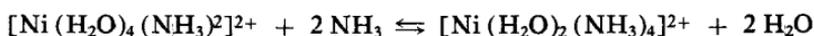
Il y a deux particules dans le premier membre, $n + 2$ dans le second membre, le désordre a beaucoup augmenté.

Ceci n'est pas le seul exemple de réactions sous contrôle entropique en chimie de coordination.

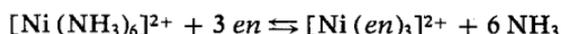
Considérons le cas des ligands azotés : ammoniac, 1,2-diaminoéthane (symbolisé par *en*). Les constantes d'équilibre successives des différents complexes obtenus en remplaçant les molécules d'eau sont données ci-après :

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5,00
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$	7,53
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,87
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$	13,86
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,61
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	18,28

Dans ce cas, il est tout à fait évident que les variations d'enthalpie seront les mêmes ; une liaison Ni—NH₃ est peu différente de Ni—NH₂R sur le plan énergétique. Cependant, si l'on regarde les réactions de près,



on s'aperçoit que, dans la première, le nombre de particules est le même des deux côtés, alors que, dans la seconde, la substitution de l'eau se traduit par une augmentation du nombre de molécules dans le second nombre. Il y aura également un effet entropique, comme le montrent les valeurs suivantes :



$$\Delta H = -12,1 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$T \Delta S = 55,1 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

L'effet sera évidemment encore plus grand si le ligand est tridentate, tétradentate ou même hexadentate ; c'est la raison pour laquelle l'ion éthylènediaminetétracétate donne des complexes si stables. Il en donne même avec des ions réputés peu complexables comme le calcium. Rappelons en effet que l'on peut doser de cette manière le calcium contenu dans le sang.

Ce n'est pas parce qu'un ion $[\text{ML}_6]^{n+}$ existe en solution, quelle que soit sa stabilité, qu'il ne peut échanger les ligands L avec ceux existant en excès dans la solution. La vitesse à laquelle cet échange a lieu n'a d'ailleurs rien à voir avec la stabilité du complexe. Il s'agit en effet d'un phénomène cinétique, conditionné pour l'essentiel par la nature de l'état intermédiaire et par la barrière de potentiel qu'il faut franchir. Ceci est également vrai si L est simplement le solvant.

On peut donner les exemples suivants où la substitution est suivie à l'aide de carbone radioactif.



le temps de demi-réaction est 30 secondes alors que la constante de stabilité du complexe est $\log \beta = 30$.



$$t_{1/2} = 24 \text{ jours}$$

$$\log \beta \gg 30$$

Le cas du chrome(III) est intéressant car les réactions de substitution du chrome sont toutes lentes. La raison en est que la levée de dégénérescence des niveaux *d* du chrome est telle que le niveau inférieur est occupé par les trois électrons du

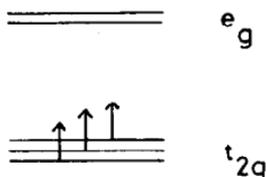
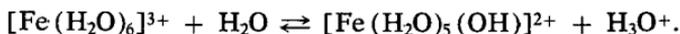


Fig. 4. — Répartition des électrons 3 *d* du chrome (3 +) sur le niveau t_{2g} .

chrome (fig. 4). Toute distorsion de cette symétrie entraîne une modification importante des niveaux d'énergie occupés par ces électrons par levée de dégénérescence supplémentaire et donc une dépense d'énergie notable, c'est-à-dire une barrière d'énergie d'activation importante à franchir. Il en résulte que la réaction de substitution est très lente. En dissolvant par exemple $[\text{Cr}(\text{H}_2^{16}\text{O})_6]^{3+}$ dans H_2^{18}O , réaction dont $t_{1/2}$ est de 12 heures, on pourra compter littéralement les molécules d'eau s'échangeant par spectrométrie de masse et prouver par cette méthode qu'il y a bien 6 molécules d'eau dans l'ion complexe.

IV. PROPRIETES ACIDES DES IONS COMPLEXES CONTENANT DE L'EAU.

On vient de voir qu'un ion métallique issu d'un sel anhydre s'entoure de six molécules d'eau lorsqu'on le met en solution dans l'eau (Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). C'est en effet, cette espèce qui possède un ensemble de propriétés chimiques dans l'eau et non l'ion nu. De la même manière qu'une molécule d'eau libre peut céder son proton, il est possible qu'une des molécules d'eau liée au métal perde son proton, le complexe est donc un acide.



Cet équilibre a une constante qui conduit au pK_a de l'acide considéré :

$$\text{K}_a = 10^{-3,05} \text{ pour l'exemple précédent.}$$

C'est pour cette raison que les solutions aqueuses obtenues par dissolution de sels ferriques ou de sels d'aluminium ont un pH acide.

Chaque molécule d'eau engagée dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ contient un atome d'oxygène tricoordonné : deux hydrogènes, un métal. L'ion OH^- qui reste lié au fer dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ n'a plus que deux voisins. Il peut retrouver un troisième voisin si d'un ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, une molécule d'eau part et le doublet manquant est remplacé par un doublet issu de l'oxygène de l'ion OH^- de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. L'ion OH^- se trouve ainsi en un pont entre

deux atomes de fer. A condition de strictement contrôler le pH, on peut ainsi obtenir des complexes polynucléaires. La variété d'espèces connues est considérable. Elle fait intervenir soit la nature du métal, soit la nature des ligands liés au métal, soit le nombre de ponts OH.

Toutes les espèces suivantes ont été décrites par diffraction par rayons X à partir d'un composé cristallisé obtenu par évaporation de la solution qui le contient. Le fer (III) peut ainsi donner une espèce dinucléaire :

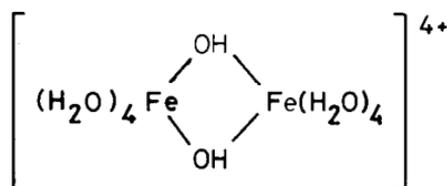


Fig. 5. — Complexe binucléaire du fer à double pont OH.

Le platine (II) donne de la même façon :

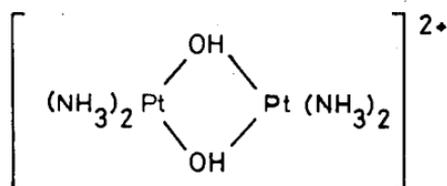


Fig. 6. — Complexe binucléaire du platine à double pont OH.

Des espèces binucléaires à triple pont OH sont également connues, par exemple :

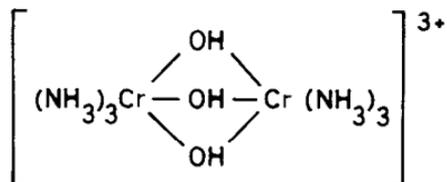


Fig. 7. — Complexe binucléaire du chrome à triple pont OH.

Des espèces trinucléaires où un atome d'oxygène lie les trois atomes métalliques ont aussi été mises en évidence. Citons pour terminer un complexe tétranucléaire :

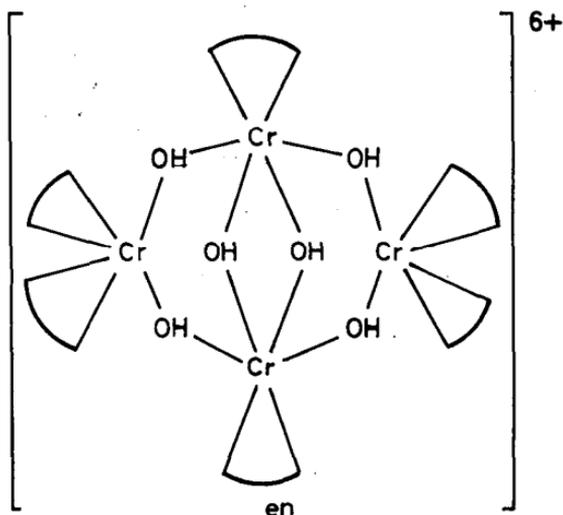


Fig. 8. — Complexe tétranucléaire du chrome comportant 6 ponts OH.

Si le pH n'est pas maîtrisé exactement et si l'on alcalinise la solution sans précaution particulière, le processus de pontage par OH peut se développer de façon anarchique et construire des chaînes réticulées qui conduisent au précipité colloïdal.

Par exemple, le fer ferrique alcalinisé donne la réaction :



de formule moyenne $\text{Fe}(\text{OH})_3, 3 \text{H}_2\text{O}$.

On peut s'interroger sur l'origine de cette acidité de l'ion $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$. Le phénomène peut être expliqué en remarquant que H_2O lié à M^{n+} cède beaucoup plus volontiers son proton qu'une molécule H_2O libre. Pourquoi l'eau est-elle devenue ainsi plus acide ? Dans la formation du complexe, l'oxygène engage un doublet de telle sorte que cet atome s'est appauvri en électrons. Il comble ce déficit en attirant à lui un doublet de liaison O-H ; la liaison OH devient plus ionique, H^+ est plus mobile, l'acidité est accrue.

L'ion M^{n+} capte le doublet d'une molécule d'eau de la même manière que H^+ lorsqu'il donne H_3O^+ ; par comparaison il serait possible de dire que M^{n+} libre a un caractère acide. Ces ions sont si acides qu'ils ne peuvent pas exister en solution : ils s'entourent de molécules d'eau. C'est ce que montre l'expérience. Si le degré d'oxydation est très élevé, l'attraction des doublets

sera très forte ; la molécule d'eau s'en trouvera fortement poussée à l'ionisation. Ainsi Ti^{4+} hydraté ne peut exister qu'en milieu extrêmement acide donc à forte concentration en H^+ sinon $Ti(OH)_4$ précipite. De même que Mn^{7+} n'existe pas dans l'eau ; il est si acide et si avide en électrons que l'ion hydraté n'existe pas non plus. L'attraction sur les doublets est si forte que toutes les liaisons OH sont détruites et l'on obtient MnO_4^- .

V. LES ECHANGES D'ELECTRONS.

1) Potentiels et complexation.

Il est maintenant classique de faire remarquer la variation du potentiel normal d'électrode d'un couple métallique M^{m+}/M^{n+} en fonction de sa complexation.

En réalité, dans l'eau, l'ion métallique est complexé par les molécules d'eau, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. On a vu que les orbitales d se regroupent en deux familles, t_{2g} plus basse dans l'échelle des énergies, et e_g plus haute dans l'échelle des énergies. La distribution des électrons sur ces orbitales permet d'interpréter certains traits des couples oxydo-réducteurs.

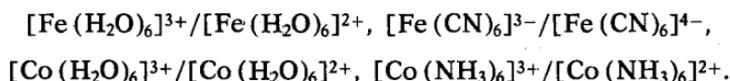
On sait que Cr^{2+} est très réducteur, $E(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0,4$ V. L'écart énergétique entre les niveaux e_g et t_{2g} est faible, si bien que les électrons Cr^{2+} se répartissent suivant $t_{2g}^3 e_g^1$.

La situation d'un électron haut en énergie et seul sur une orbitale e_g dispose cet électron au départ : l'espèce est réductrice.

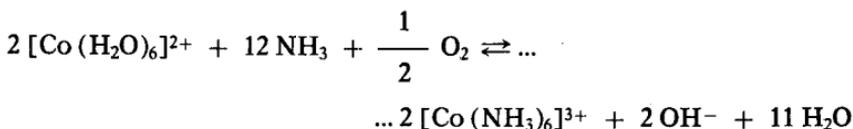
Si l'eau est substituée par l'ammoniac ou l'éthylènediamine, l'écart énergétique $t_{2g} - e_g$ se creuse et le pouvoir réducteur augmente car l'aptitude au départ de cet électron croît.

Complexe	écart $t_{2g} - e_g$ en unités arbitraires	$E^\circ (Cr^{III}/Cr^{II})$
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	17,4	-0,41 V
$[Cr(Cl)_6]^{2+}$	14,4	-0,2 V
$[Cr(en)_3]^{2+}$	21,9	-1,1 V

Un raisonnement analogue peut être développé pour les couples.



On sait en particulier que l'action de l'ammoniac sur une solution de Co^{2+} conduit à un précipité qui se redissout dans un excès : cependant, l'espèce redissoute correspond à du cobalt (III). La réaction totale est :



$\text{Co}(\text{II})$ est stable si le ligand est l'eau, $\text{Co}(\text{III})$ est stable si le ligand est l'ammoniac. $\text{Co}(\text{II})$ a 7 électrons d avec un grand écart énergétique $t_{2g} - e_g$ si le ligand est NH_3 de telle sorte que la distribution électronique est $t_{2g}^6 e_g^1$. Cette distribution est $t_{2g}^6 e_g^0$ pour $\text{Co}(\text{III})$. Un électron perché seul sur le niveau e_g loin au-dessus de t_{2g} rempli ne cherche qu'à quitter le cobalt pour donner un système t_{2g}^6 analogue à une sous-couche remplie qui présente un état de stabilité maximum relatif. C'est pourquoi le cobalt (II) est si réducteur en milieu ammoniacal alors qu'il est stable avec le ligand eau pour lequel l'écart $t_{2g} - e_g$ beaucoup plus faible conduit à $t_{2g}^5 e_g^2$.

2) Le transfert électronique.

La famille de réactions qui implique un transfert d'électrons est immense.

Ce type très général de réactions est évoqué auprès des élèves dès leur début en chimie. Cependant il est un point jamais abordé car il est complexe et pas toujours bien connu ; il concerne la façon suivant laquelle le transfert d'électrons peut se faire. L'expérience montre qu'il intervient soit directement soit par le truchement d'un transfert simultané d'un atome ou d'un groupe d'atomes.

a) Simple transfert électronique. Si l'on considère par exemple $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{2+}$, dipy signifiant dipyrindine, supposé sous la seule forme de l'isomère optique Δ , sa mise en solution ne s'accompagne d'aucune isomérisation. Il en est de même si l'on considère $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{3+}$ que l'on prendra sous la forme pure Δ , il n'y a pas de racémisation (*). Si maintenant l'on mélange ces deux solutions, on constate une rapide racémisation (fig. 9).

La constante de vitesse est supérieure à $5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Il est simple de voir que l'isomère Δ de charge $2+$ est devenu $3+$ par oxydoréduction ; comme au départ on avait mis Δ de charge $3+$, la racémisation s'est faite.

(*) Sur la notation Δ et Λ pour les isomères stériques, voir l'appendice en fin d'article.

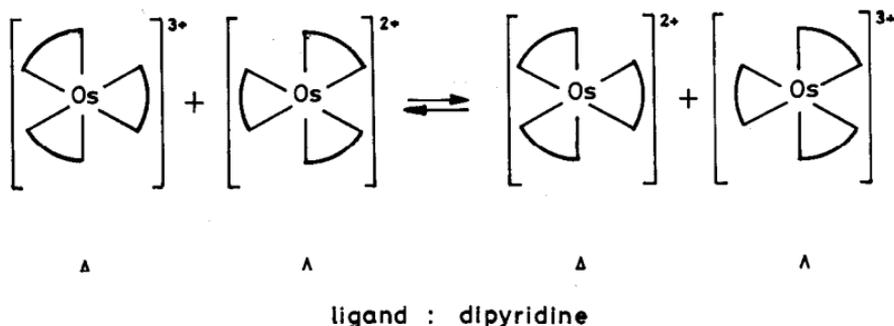
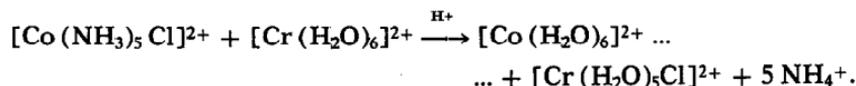
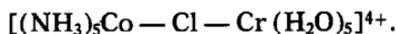


Fig. 9. — Isomérisation de $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{n+}$ et oxydoréduction.

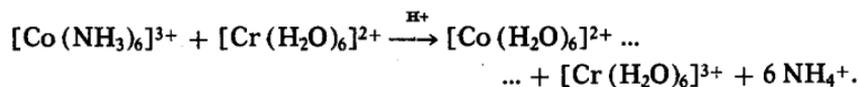
b) La deuxième façon de voir les choses implique un transfert simultané d'atomes ou de groupe d'atomes. Dans ce cas, nous allons voir que le transfert se fait au travers d'un pont unissant les deux centres d'une espèce binucléaire intermédiaire. Considérons en effet la réaction d'oxydo-réduction suivante entre ions complexes :



On remarque qu'à l'issue de la réaction, l'ion chlorure primitivement fixé sur le cobalt est passé dans la sphère de coordination du chrome. Dans ces conditions, notre connaissance de la substitution, en particulier de H_2O par Cl^- conduit à admettre l'existence de l'ion intermédiaire.

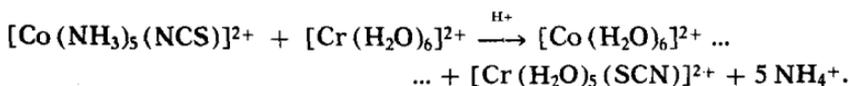


Le pont Cl est connu dans d'autres espèces stables isolées : il n'est donc pas invraisemblable d'en supposer l'existence. On peut apporter un argument complémentaire en remarquant que la constante de vitesse est égale à $6 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ alors que celle de la réaction très similaire :



Sur le plan des potentiels, donc de la thermodynamique, les deux réactions sont très semblables ; sur le plan cinétique, elles sont radicalement différentes, suggérant très clairement le rôle du ligand chlorure. Sans lui, on se retrouve dans le cas précédemment étudié, c'est-à-dire dans le cas de l'échange du seul électron.

De nombreuses autres preuves peuvent être trouvées. Citons en particulier la réaction très semblable :



On peut en effet montrer que NCS est lié au cobalt par l'azote alors qu'il est lié au chrome par le soufre. C'est un nouvel argument en faveur du pont intermédiaire :



par lequel l'électron s'échange.

Il apparaît donc que l'existence d'un tel pont favorise grandement le passage de l'électron lors de la réaction d'oxydo-réduction.

La combinaison astucieuse des réactions de transfert électrons, des réactions de substitution, des données sur la stabilité des complexes, permet de synthétiser des composés de coordination originaux ou même de séparer un isomère optique avec un rendement voisin de 100 %.

3) Les complexes à valences mixtes.

Maintenant que le transfert d'électron est un peu mieux compris, on peut aborder une nouvelle classe de complexes, les complexes à valences mixtes. Il s'agit d'entités polynucléaires où tous les atomes métalliques sont de la même espèce chimique mais où le degré d'oxydation n'est pas le même. Alors, de deux choses l'une : ou l'électron reste bloqué sur l'un des atomes métalliques, ou l'électron saute en permanence de l'un à l'autre avec une énergie d'activation plus ou moins grande. Cette énergie peut être apportée soit sous forme thermique, soit sous forme optique. On voit donc que l'existence du pont ne suffit pas, encore faut-il qu'il soit, « ouvert à la circulation de l'électron ». Ces études très à l'ordre du jour ont une motivation : en augmentant petit à petit le nombre d'atomes métalliques, on pourrait modéliser l'étude du saut d'électrons dans les oxydes semi-conducteurs.

Revenons au composé à valences mixtes. Le vanadium (IV) donne avec l'hydroxy-8-quinoléine (abrégié ox) un complexe $[\text{VO}(\text{ox})_2]$ de symétrie pyramide à base carrée avec l'oxygène en position apicale placé en direction Oz. L'électron se trouve dans une orbitale d_{xy} admettant le plan xOy comme élément de symétrie. Le vanadium (V) donne avec le même ligand un complexe $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^-$, où les deux directions $V = 0$ sont à 90° . Ces deux complexes mis en présence forment une espèce binucléaire où les deux atomes de vanadium sont liés par un atome d'oxy-

gène (fig. 10). Il en résulte que les deux groupes $V = O$ sont orthogonaux de telle sorte que les orbitales d_{xy} des deux vanadium ne peuvent se recouvrir : l'électron ne s'échange pas. Si, par contre, on considère les complexes de V(IV) et V(V) avec

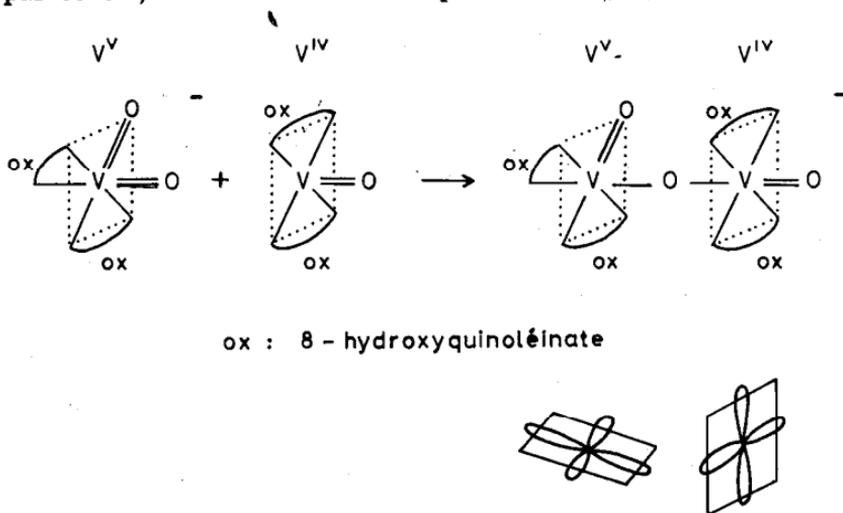


Fig. 10. — Complexe dinucléaire du vanadium comportant un V^{IV} et un V^V; les deux plans d_{xy} de chacun des vanadiums susceptibles d'accueillir l'électron sont orthogonaux, ce qui interdit le recouvrement des orbitales; pas de saut électronique.

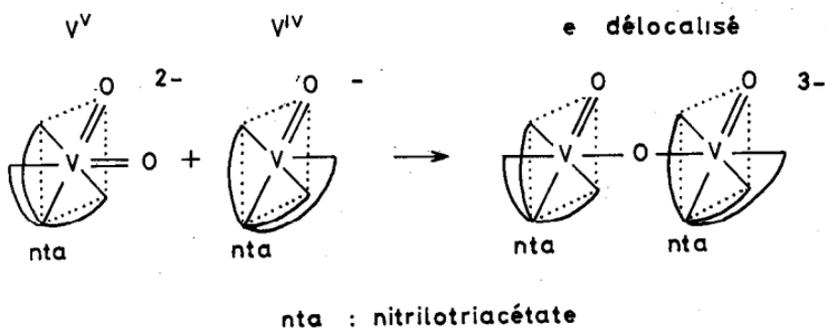
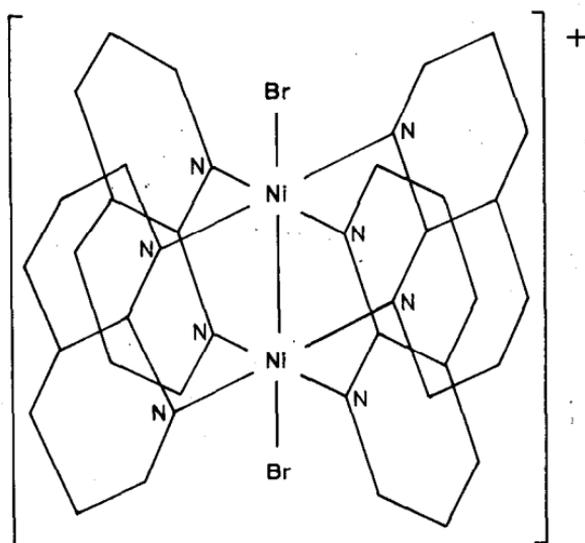


Fig. 11. — Complexe dinucléaire du vanadium comportant un V^{IV} et un V^V; la géométrie du ligand tétradentate conduit à une coplanarité des plans d_{xy} favorisant le recouvrement des orbitales et donc le saut électronique permanent.

l'ion nitrilotriacétate $[N(CH_2COO)_3]^{3-}$ dont la géométrie et la disposition particulière des quatre atomes donneurs impose les structures représentées sur la fig. 11, il est clair que les deux plans correspondant à d_{xy} pour les deux atomes de vanadium peuvent coïncider, autorisant ainsi le transfert permanent de l'électron entre les deux atomes de vanadium du complexe dinucléaire.

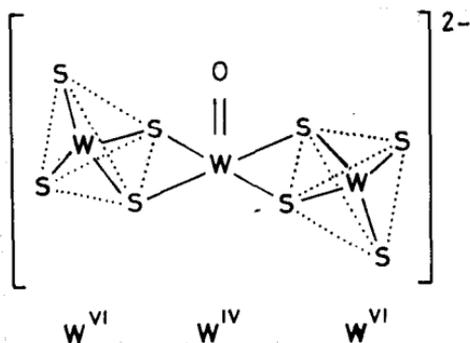
De nombreux autres exemples de complexes à valences mixtes sont connus, comme par exemple :



ligand : naphthyridine

électron délocalisé $Ni^I Ni^{II}$.

Fig. 12. — Structure de $[NiBr_2(naph)_4]^+$: il contient un Ni^I et un Ni^{II} échangeant un électron en permanence.



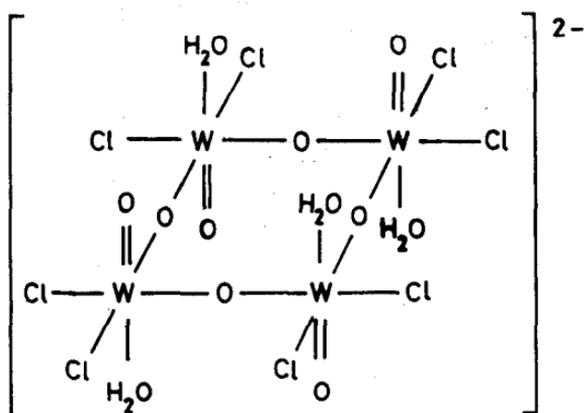
W^{VI}

W^{IV}

W^{VI}

électrons localisés $W^{VI} W^{IV} W^{VI}$.

Fig. 13. — Complexe trinucéaire du tungstène comportant un W^{IV} et deux W^{VI} ; il n'y a pas d'échange électronique.



électrons délocalisés et en interaction ; ils forment une paire :
 $2 W^{VI} 2 W^V$.

Fig. 14. — Complexe tétranucléaire du tungstène comportant deux W^V et deux W^{VI} : les deux électrons vont d'un tungstène à l'autre en permanence tout en ayant leurs spins couplés car le complexe est diamagnétique.

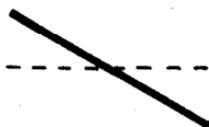
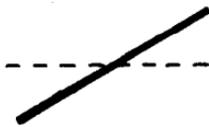
CONCLUSION.

Il est difficile, en quelques pages, de donner un aperçu précis et complet sur la chimie de coordination. Des centaines de chercheurs y ont consacré et y consacrent leur vie, des livres nombreux ont été écrits sur le sujet. Mon propos fut de jeter les grandes bases de cette chimie passionnante qui trouve des prolongements considérables en chimie dite bio-inorganique (l'hémoglobine, la vitamine B 12) ou par ses applications en catalyse (chimie des métaux carbonylés dont il n'a pas été question).

APPENDICE

La convention Δ - Λ n'a rien à voir avec le signe de l'activité optique. Elle désigne uniquement une géométrie de configuration. La même configuration fait tourner le plan de polarisation dans le sens positif pour certains complexes et dans le sens négatif pour d'autres.

La convention est la suivante. Schématisons par un trait l'arête de l'octaèdre sous-tendue par un ligand bidentate. On peut, dans un système tris (bidentate), choisir deux telles arêtes qui forment deux droites ne se coupant pas. Suivant le sens de l'hélice qui permet de passer de l'une à l'autre, la configuration du complexe est dénommée Δ ou Λ :

 Δ  Λ

On peut aisément vérifier que ceci est valable quel que soit le couple d'arêtes choisi pour une configuration déterminée.
