

Chimie Analytique I: Chapitre 9

Introduction à la chimie de coordination

9.1 Définitions

Préambule. Dans le précédent chapitre, nous avons traité de la réactivité d'acides de **Brönsted (les protons)** envers des bases de **Brönsted**. L'hydrogène peut être considéré comme un métal qui ne possède qu'une seule orbitale (1s).

On peut étendre cette théorie à d'autres métaux qui possèdent des orbitales s, p et d. Plutôt que de la théorie de Brönsted-Lowry, on parle alors de la théorie des **acides-bases de Lewis**.

Définition. Un **composé de coordination** (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands.

Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxidé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement).

9.2 Théorie de Lewis

Définitions. Un acide de Lewis est un accepteur de paire d'électrons.

Une base de Lewis est un donneur de paire d'électrons.

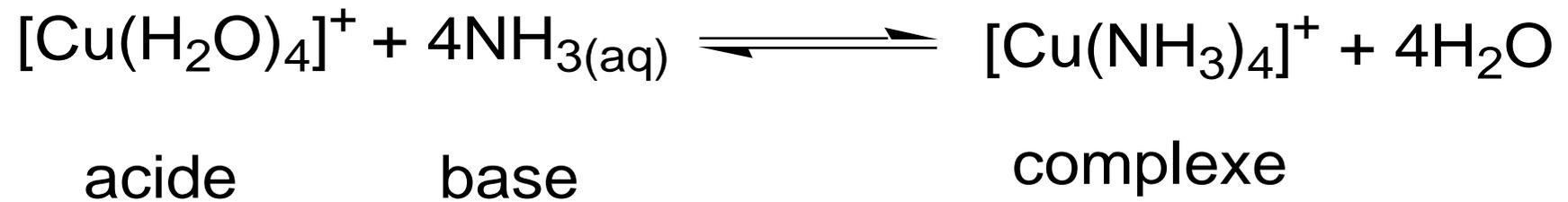
Un acide de Lewis réagit avec une base de Lewis pour former une liaison covalente ou dative.



Théorie de Brönsted-Lowry



Théorie de Lewis



9.3 Similarités et différences

La théorie de Lewis permet de décrire la formation de complexes comme des réactions acide-base. **Plutôt qu'un proton, c'est un ion métallique qui est transféré.**

Il existe cependant certaines différences entre les transferts de protons et les formations de complexes qu'il convient de noter: i) structure (thermo-dynamique) et ii) réactivité (cinétique).

9.3 Similarités et différences (cntd)

i) Le proton ne possédant qu'une seule orbitale 1s ne peut se lier qu'à une seule paire d'électrons (on ne tient pas compte des ponts hydrogènes). Un métal qui possède plusieurs orbitales atomiques (s, p, d) peut former des composés de coordination avec 2-9 (ou plus) ligands autour de l'atome central.

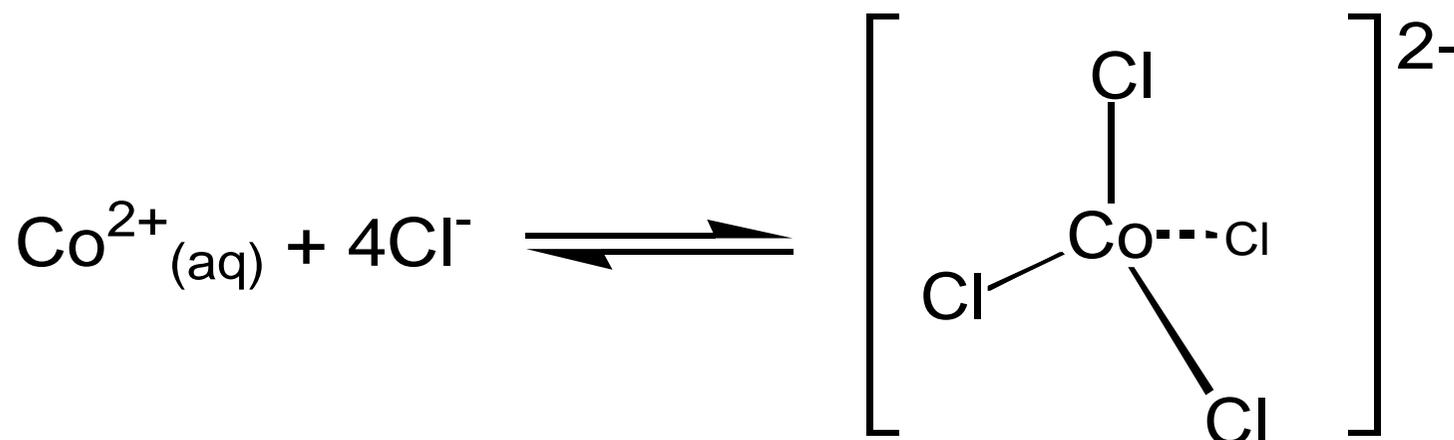
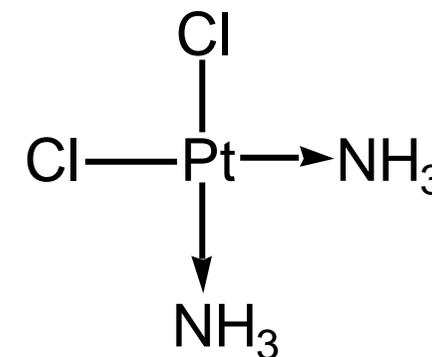
ii) Un transfert de proton est le plus souvent très rapide. En solution aqueuse, ces réactions sont limitées par diffusion (c-à-d que la réaction se produit aussi vite que les collisions se produisent en solution, soit env. 10^9 collisions/sec). Suivant la nature du métal et des ligands, les réactions de formation de complexes peuvent être soit très rapides, soit très lentes.

9.4 Ligands: considérations générales

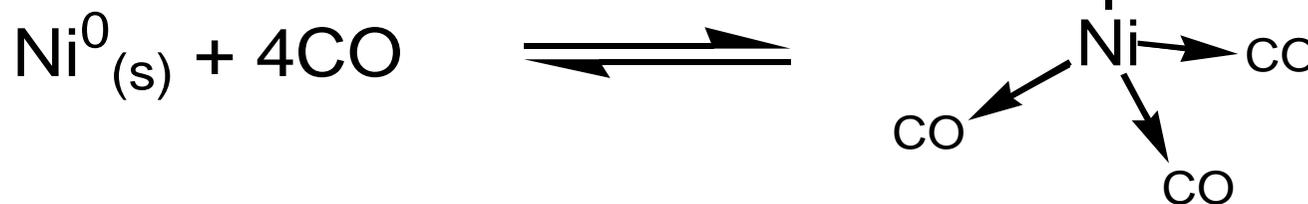
Les ligands. Un ligand peut être un ion ou une molécule. Le ligand est caractérisé par l'atome qui se coordonne (l'atome donneur) au métal ainsi que par les substituants qu'il porte. Il faut noter qu'un ligand peut être neutre et néanmoins former des liaisons très stables avec un acide de Lewis.

Atomes donneurs: H C N O F
 Si P S Cl
 As Se Br
 I

Pour différencier une liaison **ionique** ou **covalente** (métal chargé positivement et ligand chargé négativement) d'une **liaison dative** (métal chargé ou neutre et ligand neutre) on utilisera deux symboles distincts.



liaison covalente



liaison dative

9.5 Ligands: propriétés

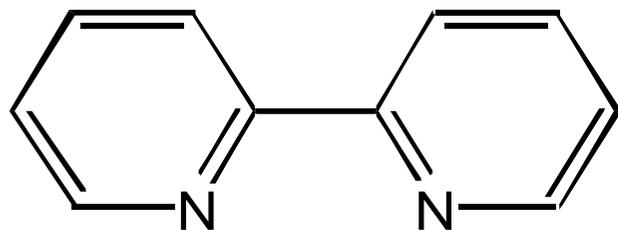
Un ligand peut posséder plusieurs atomes donneurs. De tels ligands qu'on appelle **chélates** sont d'un grand intérêt dans le cadre de la chimie analytique puisqu'ils forment des composés particulièrement stables avec les acides de Lewis. On parle de ligands pluridentés ou chélatants.

Ligands monodentés: H_2O , NH_3 , X^- , pyridine etc.

Ligands pluridentés: les ligands pluridentés forment des **chélates** lorsqu'ils se coordonnent avec un métal. Les atomes donneurs d'un ligand chélatant peuvent soit être identiques soit différents.

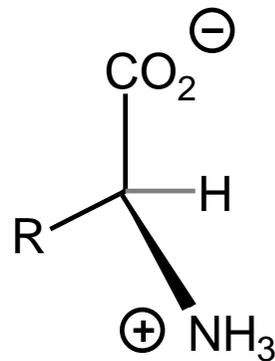


en
éthylènediamine

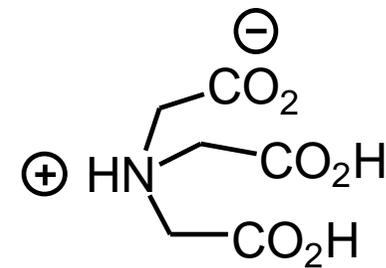


bpy
bipyridine

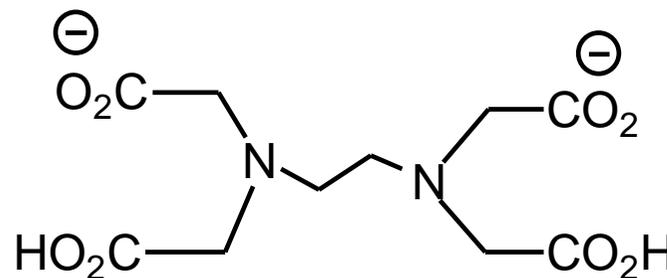
Amines



(S)-aminoacide
(naturel)

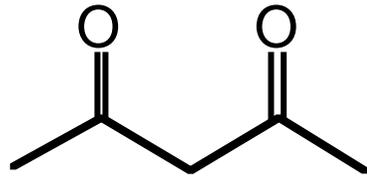


NTA
nitrilotriacétate
(synthétique)



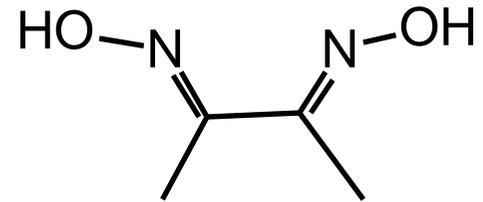
EDTA
éthylènediaminetétraacétate

Acides aminés



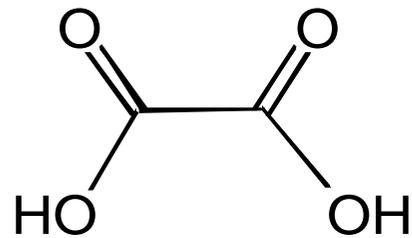
acacH
acétylacétone

-Dicétones



dmgH
diméthylglyoxime

dioximes



oxH₂
acide oxalique

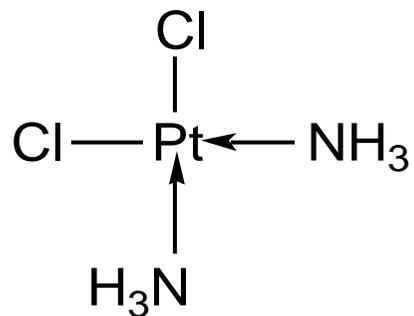
Diacides

9.6 Isomérisation

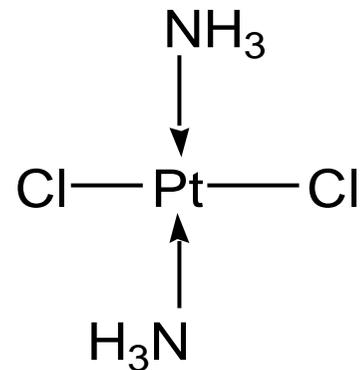
9.6.1 Isomérisation géométrique

Lorsque deux ligands différents coordonnent à un métal, il convient de décrire de manière non ambiguë la relation spatiale de ces deux ligands différents. En particulier, la géométrie tétragonale planaire et octaédrique sont intéressantes en chimie de coordination.

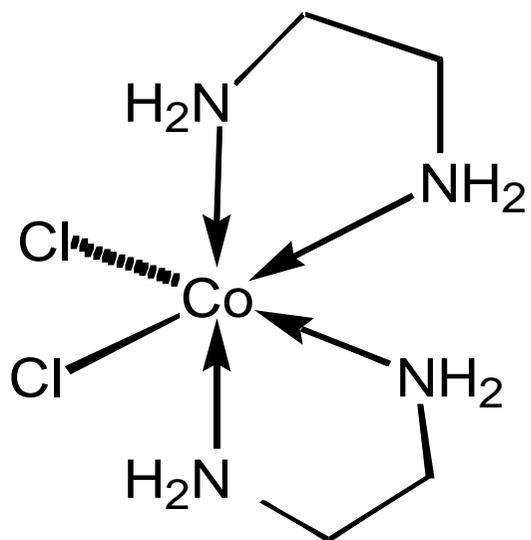
Avec une géométrie tétraédrique, le problème ne se pose pas pour des composés du type $[MA_2B_2]$.



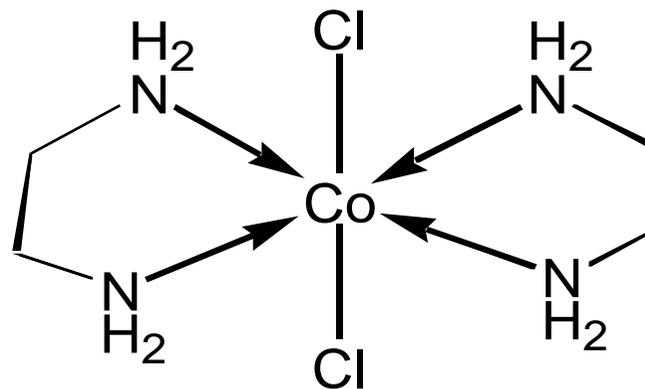
cis-[PtCl₂(NH₃)₂]



trans-[PtCl₂(NH₃)₂]



cis-[CoCl₂(en)₂]
rouge



trans-[CoCl₂(en)₂]
vert

9.6.2 Isomérisation optique

Lorsqu'un composé de coordination est octaédrique, la présence de deux ligands chélatants en position **cis** suffit pour créer un objet chiral. Pour décrire la chiralité, on utilise les descripteurs Δ et Λ pour assigner la configuration absolue du métal.

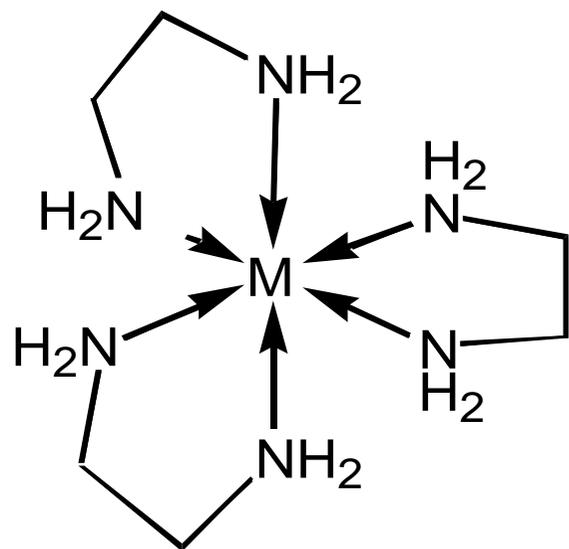
On parle d'un objet **chiral** lorsque celui-ci n'est pas superposable (ni par translation ni par rotation) à son image dans un miroir.

Pasteur (1846)

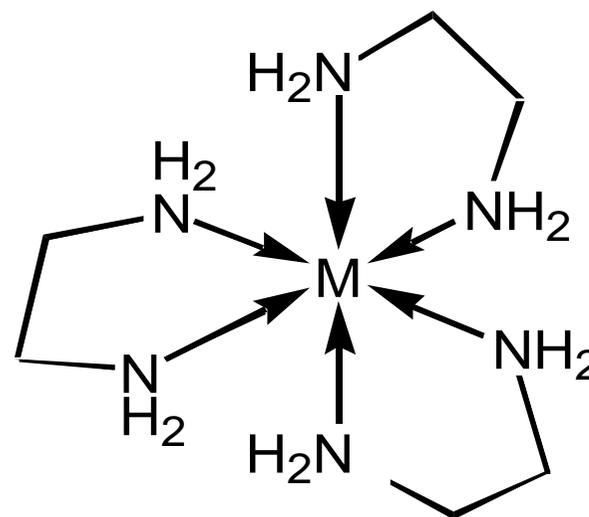
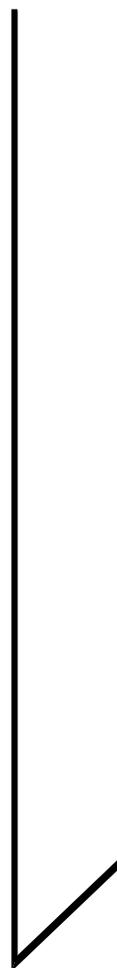
Kéculé (1858)

LeBel et van't Hoff (1874)

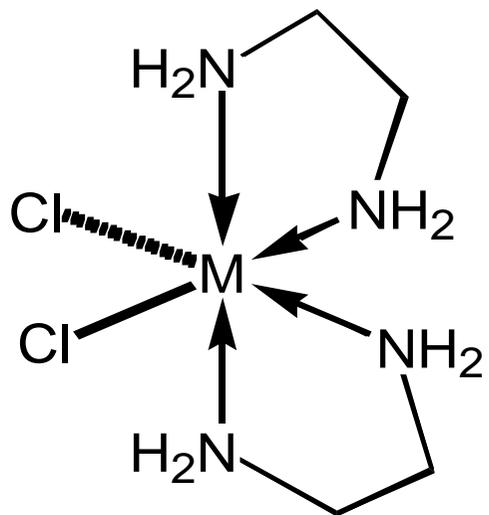
Werner (1900)



-[M(en)₃]



-[M(en)₃]



cis- $-\text{[MCl}_2(\text{en})_2\text{]}$

