

# Chapitre I : Généralités sur les composés de coordination

## I-Introduction :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie quotidienne. Ils constituent *90% de la classification périodique* des éléments. Leur particularité réside dans leurs orbitales atomiques d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : optique, magnétisme, couleur, conductivité ... Les éléments de transition et leurs composés présentent eux aussi des propriétés catalytiques ; ils interviennent notamment dans les réactions enzymatiques : comme le cobalt ; qui est présent dans la vitamine B12.

## II- Définitions générales :

### II-1- Généralités sur les éléments de transition et leurs propriétés

a- *Définition* : On appelle **élément de transition**, l'élément dont l'état atomique possède une couche d (**métaux de transition**) ou f (**lanthanides, actinides**) partiellement remplie. Exemple :

*Série 1* : Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

*Série 2* : Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

*Série 3* : Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

### b- Propriétés générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie avec ses divers secteurs, la construction et la vie quotidienne :

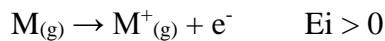
- ✓ Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques : le *meilleur est l'Argent*
- ✓ Ils peuvent former des alliages entre eux
- ✓ Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre
- ✓ Ils forment de nombreux complexes
- ✓ Ces complexes sont souvent colorés et paramagnétiques

### c- Exception électronique

Les orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) ont des énergies proches. On observe alors une particularité dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitale s peuvent passer dans l'orbitale d, si cette dernière serait stabilisée. Les orbitales 3d agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur. **Cas du Chrome** : Cr (Z=24) [Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup> et le **Cas du Cuivre** : Cu (Z=29) [Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup>

### II-2- Périodicité des propriétés atomiques

a- *Energie d'ionisation* : Il s'agit de la première ionisation. C'est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron et former un ion à l'état gazeux.



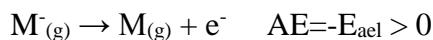
$E_i$  augmente de gauche à droite au cours d'une même période ; ceci correspond à une augmentation continue de la charge du noyau et à une augmentation en parallèle de  $Z_{\text{eff}}^*$ .  $E_i$  augmente toujours du bas vers le haut d'une même colonne. Et dans un groupe quelconque  $E_i$  diminue quand  $Z$  augmente.

### b- Affinité électronique

L'énergie d'attachement électronique ou énergie de fixation d'un électron correspond à l'énergie de formation de l'anion  $M^-$  par fixation d'un électron sur un atome neutre gazeux.



L'affinité électronique  $AE$  est l'énergie mise en jeu par la réaction inverse :



Cette grandeur est difficile à mesurer et s'obtient par le calcul (soit à partir du modèle de Slater, soit par la thermodynamique).  $AE$  augmente le long d'une période et diminue le long d'une colonne.

### c- Electronégativité

L'électronégativité  $\chi$  est une grandeur relative qui détermine l'aptitude d'un atome B à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A. Elle est évaluée par différentes échelles et **l'échelle de Pauling** est la plus utilisée par les chimistes.

En effet, Pauling a observé que l'énergie nécessaire pour dissocier une molécule A-B est en général plus grande que celle nécessaire pour dissocier A-A ou B-B. Il a donc relié la différence d'électronégativité entre les atomes A et B à cette différence d'énergie par la relation :  $|\chi P(A) - \chi P(B)| = 0,102 D_{AB} - D_{AA}D_{BB}$  ; avec  $D_{AB}$  l'énergie de dissociation de la molécule AB en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  ; Pauling a posé pour l'hydrogène :  $\chi_H = 2,20$ .

De façon générale :  $\chi(M)$  augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite sur une même période et de bas en haut le long d'une colonne.

**Remarque :** Toutes ces grandeurs énergétiques peuvent être évaluées aisément en utilisant le modèle de Slater, qui généralement donne des résultats comparables à ceux de l'expérience ; néanmoins, il ne faut surtout pas perdre de vue que ce n'est qu'un modèle, avec *toutes les limites* que cela comporte.

Comme exemple : Pour le carbone, le calcul de l'énergie de la première ionisation donne 11.46 eV (valeur théorique), alors que la valeur expérimentale est de 11.3 eV. Ces valeurs sont donc comparables, et le pourcentage d'erreur est de 1.4% seulement.

Par un calcul analogue pour l'azote, on trouve que  $E_{\text{première ionisation}}=12.94 \text{ eV}$ , alors que l'expérience donne 14.5 eV. Le pourcentage d'erreur dans ce cas est de l'ordre de 11%.

**Application :** Donner la configuration électronique de l'argent ( $Z = 47$ ) et de l'ion  $\text{Ag}^+$ . Justifier l'irrégularité à la règle de remplissage. Puis calculer l'énergie de première ionisation de l'argent.

**Rappels :** SLATER a proposé un modèle pour calculer théoriquement l'énergie des atomes ou des ions polyélectroniques, il a défini l'énergie d'un électron  $i$  ( $E_i$ ) pour un atome polyélectronique exprimée en eV par l'équation (1) :

$$E_i = \frac{-13.6(Z^*)^2}{n^{*2}} \quad (1)$$

13.6 désigne l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène (en eV).

$n^*$  désigne le nombre quantique principal effectif de l'électron considéré, avec  $n^* \leq n$ .

$Z^*$  désigne la charge efficace du noyau de l'atome polyélectronique ressentie par l'électron étudié, étant donné que les électrons des couches internes "masquent" une partie du noyau atomique aux électrons périphériques ; tel que :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (2)$$

$\sigma$  est la constante d'écran, qui est égale à la somme des effets d'écran produits par tous les électrons situés entre le noyau et la couche périphérique, elle est évaluée selon la sous couche et dont toutes les contributions sont portées dans le tableau suivant :

groupe de l'e- étudié	contribution des autres électrons					
	n-2	niveau n-1	autres électrons du niveau n			niveaux sup
		1s	s p	d	f	
1s			0,3			
s et p	1	0,85		0,35	0	0
d	1	1		1	0,35	
f	1	1		1	1	0,35
	n	1	2	3	4	5
	n*	1	2	3	3,7	4
						4,2

**La configuration électronique de l'argent** s'écrit :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$

Mais compte tenue de l'irrégularité, l'orbitale 4 d saturée stabilise l'atome la configuration réelle est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$

Pour l'ion, la configuration s'écrit :  $\text{Ag}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$

- Pour justifier l'irrégularité à la règle de remplissage, il faut calculer l'énergie orbitalaire des orbitales de valences 5s et 4d.

- ✓ Pour l'orbitale 5s :  $\sigma_{5s} = 0,35 + 17 \cdot 0,85 + 28 \cdot 1 = 42,80$   
 $Z^* = 47 - 42,8 = 4,2$  et  $n^* = 4$  et donc  $E_{5s} = -13,6(4,2/4)^2 = -15$  eV
- ✓ Pour l'orbitale 4d :  $\sigma_{4d} = 0,35 \cdot 8 + 36 \cdot 1 = 38,8$   
 $Z^* = 47 - 38,8 = 8,2$  et  $n^* = 3,7$  d'où  $E_{4d} = -13,6(8,2/3,7)^2 = -66,8$  eV

L'énergie des électrons 4d étant plus basse, donc avoir le maximum d'électrons dans cette orbitale stabilise l'atome.

- Calculer l'énergie de première ionisation de l'argent.

Le processus de l'ionisation peut s'écrire  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1e^-$ .

Il en découle que :  $E_{\text{première ionisation}} = E(\text{Ag}^+) - E(\text{Ag})$ , mais compte tenu des deux configurations l'unique différence est bien l'électron de l'orbitale 5s, donc l'énergie sera déduite directement.

- ✓ Énergie orbitalaire de l'électron 5s :  $\sigma_{5s} = 18 \cdot 0,85 + 28 \cdot 1 = 43,3$   
 $Z^* = 47 - 43,3 = 3,7$  et  $n^* = 4$  et donc  $E_{5s} = -13,6(3,7/4)^2 = -11,64$  eV

D'où l'énergie de première ionisation 11,64 eV, l'électron 5s étant le seul électron de l'orbitale.

#### d- Grandeur géométriques

**a. Rayon atomique :** Le rayon atomique est souvent associé au rayon de l'orbitale atomique la plus externe, soit :  $\rho = (n_{\text{ext}}^* Z^*)^{1/2} a_0$ ,  $\rho$  est le rayon de l'O.A. de valence,  $n_{\text{ext}}^*$  est le nombre quantique effectif de l'O.A. externe et  $Z^*$  étant la charge effective ressentie par l'électron le plus externe et  $a_0$  est le rayon de Bohr.  $\Rightarrow$  le rayon de l'O.A. de valence diminue de gauche à droite et du bas vers le haut.

Par exemple pour l'argent (paragraphe précédent), le rayon de l'orbitale de valence sera calculé : avec  $n^* = 4$  et  $Z^* = 3,7$  et  $a_0 = 52,9$  pm d'où  $\rho = 228,7$  pm.

**b. Rayon ionique :** Le rayon ionique se définit à partir du solide ionique lorsque celui-ci existe. On mesure la distance  $d$  entre anions et cations en contact et on a :  $d = r^+ + r^-$ .  $r^+ < r_a \rightarrow r^+$  diminue quand la charge de l'ion augmente.  $r^- > r_a \rightarrow r^-$  augmente quand la charge de l'ion augmente. .

**e- Pouvoir polarisant :** c'est quand un ion crée autour de lui un champ électrique.

**a. Pouvoir polarisant :** Il est lié au champ électrostatique créé par la propre charge de l'ion à sa périphérie. Il est d'autant plus élevé que le champ est intense donc que l'ion est petit et fortement chargé. Ainsi les cations ont un pouvoir polarisant fortement élevé.

**β. Polarisabilité :** C'est l'aptitude à la déformation de charge sous l'influence d'un champ électrique extérieur (par exemple celui créé par un ion voisin). Les anions sont plus polarisables que les cations.

#### f- Propriétés chimiques

##### ✓ Caractère rédox

- Plus l'électronégativité  $\chi$  est grande plus le caractère oxydant est important.
- Plus l'électronégativité  $\chi$  est grande plus le caractère réducteur est fort.

On a donc un caractère réducteur très fort à gauche du tableau et un caractère oxydant très marqué pour les éléments des colonnes 16 et 17.

✓ **Caractères acido-basiques des oxydes de degré supérieur :** Les éléments situés à gauche du tableau périodique forment des oxydes à caractère basique très marqué, alors que ceux de droite conduisent à des acides forts ; au centre on obtient souvent des oxydes amphotères.

*g- Domaine d'application des complexes :* Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans la vie quotidienne notamment :

- ✓ En imageries médicales (**IRM**) : ils sont utilisés comme agents de contraste grâce à leurs propriétés magnétiques. Exemple les complexes de Gadolinium.
- ✓ Dans la science (**RMN**), ils constituent de bons accélérateurs de particules.
- ✓ En chimie anti-tumorale comme le complexe plan carré cisdiamic, dicchlroplatine (II).
- ✓ Dans l'analyse qualitative et quantitative, notamment pour la caractérisation des ions par dosage complexométrique.
- ✓ Dans la purification de l'eau par élimination des ions métalliques comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ... et surtout les métaux lourds (Cd, Hg ...) en utilisant comme ligand complexant l'EDTA.
- ✓ Dans l'industrielle, en particulier dans la catalyse homogène ou hétérogène car ils offrent les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions de réactions plus douces et moins onéreuses.
- ✓ Comme pigments de coloration,
- ✓ Dans les mécanismes vitaux notamment les métalloprotéines (fer, cuivre, calcium,...) comme l'hémoglobine qui est un complexe de fer II, qui transporte  $\text{O}_2$  dans le sang.

### III. Ligands et complexes

#### III-1- Définitions

Tous les éléments de transition peuvent former facilement des **composés de coordination** ou des **complexes**. Un complexe contient un ou plusieurs **atomes centraux M** qui sont coordonnés (liés)

par les ligands L (atomes, molécules ou ions), dont le nombre ou **coordinence** (nombre de liaisons métal-ligand M-L), peut être variable et conditionne la géométrie de ces espèces.

Le complexe contenant un seul atome central est dit **mononucléaire**, par ex.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ou  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . Les espèces contenant deux ou plusieurs atomes centraux sont **di-, tri- ou polynucléaires** ; dans ce cas il y a deux possibilités:

- (a) Les atomes centraux M sont liés par les ligands de pont ( $\mu\text{-L}$ ), par exemple dans l'acétate de cuivre(II), deux atomes du cuivre sont liés par 4 groupes acétato.
- (b) Les atomes centraux forment des liaisons directes métal-métal et on parle de la formation d'agrégats ou "cluster" en anglais, par ex.  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

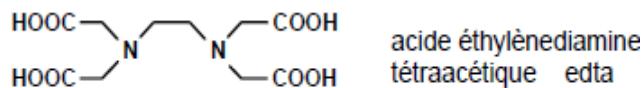
La manière dont les ligands peuvent se cordonner est appelée **denticité**. On connaît des ligands monodentate, bidentate, tridentate, etc... Les ligands **monodentates** se coordonnent par une seule liaison métal-ligand. Par exemple la molécule d'ammoniac (le ligand ammine), la molécule d'eau (le ligand aqua), ou les espèces chargées comme  $\text{Cl}^-$  (le ligand chloro),  $\text{CN}^-$  (le ligand cyano).

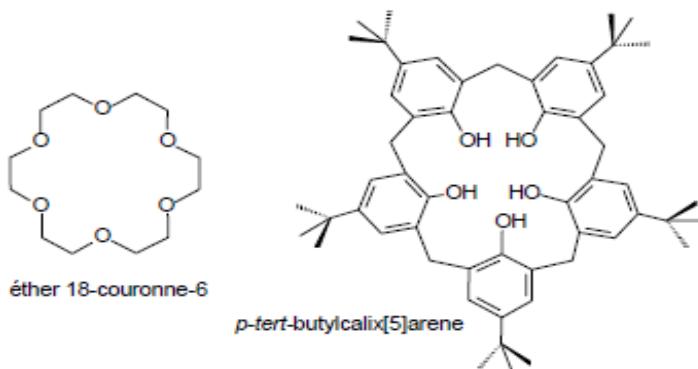
Les ligands **bidentates** forment deux liaisons M-L avec le même atome central ou avec deux atomes centraux différents. Dans le premier cas il s'agit d'un ligand bidentate chélatant, par exemple : 1,2-diaminoethane ou éthylènediamine  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N}$  (en).

**Effet chélate** : C'est quand un ligand multidentate (plusieurs atomes donneurs) établit toutes ses liaisons avec un même ion central, ce dernier est alors enserré dans une structure cyclique comme il le serait par une pince (chelatos = pince). Lorsque l'élément forme avec la molécule chélatrice des cycles de 5 ou 6 liaisons, le complexe est généralement très stable.

**Remarque** : La chélation est un phénomène naturel. C'est le cas de l'ion de cobalt dans la vitamine B12, ou encore magnésium dans la chlorophylle ou fer dans l'hémoglobine.

Enfin, un autre types de ligands sont connus à savoir les ligands **polydentés** (comme le cas de l'EDTA) et **macrocycliques**.





### III-2- Nomenclature des complexes

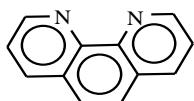
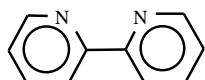
La nomenclature est importante dans la Chimie de Coordination en raison de l'existence des isomères. En 1970, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a élaboré les règles suivantes :

1. Pour nommer le complexe entier, le nom de l'anion est donné en premier et celui du cation en second.
2. Dans l'ion complexe, le nom du ligand (ou des ligands) précède celui de l'atome métallique central.
3. Le nom du ligand se termine généralement par 'o' si le ligand est négatif, et si plus d'un ligand est présent dans le complexe, les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre.
4. Un préfixe grec (mono, di, tri, tétra, penta, hexa, etc.) indique le nombre de chacun des ligands,
5. Un chiffre Romain ou un zéro entre parenthèses est utilisé pour indiquer le nombre d'oxydation de l'atome métallique central.
6. Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal se termine par 'ate'.

**Remarque :** Les crochets '[' et ']' sont utilisés pour encadrer un ion complexe ou une espèce neutre coordinée Quelques exemples sont donnés ci-dessous :

H <sub>2</sub> O	aqua	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	ion tétraaquacuivre(II)
NH <sub>3</sub>	ammine	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	ion hexaamminenickel(II)
CN <sup>-</sup>	cyano	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	ion tétracyanonickelate(II)
Cl <sup>-</sup>	chloro	[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	ion tétrachloroferrate(III)
Br <sup>-</sup>	bromo	[AlBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	ion tétrabromoaluminate(III)
OH <sup>-</sup>	hydroxo	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	ion tétrahydroxoaluminate(III)
O <sup>2-</sup>	oxo	[ReCl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	ion trichlorotrioxorhéname(VII)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitro	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	ion pentaamminenitrocobalt(III)

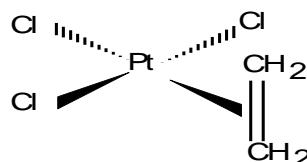
CO	carbonyl	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	tétracarbonylnickel(0)
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	acétato	[Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	tétra- $\mu$ -acétatodiaquacuivre(II)
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonato	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	cation tetraamminecarbonatocobalt(III)
NO	nitrosyl	[Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup>	anion pentacyanonitrosylferrate(II)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulphato	[Cu(en)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	diaquaéthylènediaminesulphatocuivre(II)

1,10-phénanthroline (phen) [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ion tris(phénantroline)fer(III)[Ni(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ion tris(bipyridine)nickel(II)

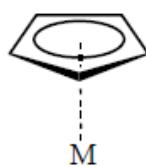
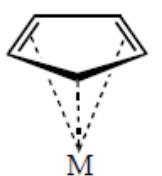
Une autre catégorie de composés de coordination est appelée **complexes  $\pi$** , car ils contiennent des ligands présentant un caractère  $\sigma$ -donneur et  $\pi$  accepteur, cela signifie que ces ligands utilisent des orbitales moléculaires liantes comme donneur d'électrons pour former une liaison ligand  $\rightarrow$  métal de **type  $\sigma$** , et des orbitales moléculaires vacantes (non-liantes ou antiliantes) pour former une liaison métal  $\rightarrow$  ligand de **type  $\pi$** . Un exemple typique est le sel de Zeise, qui se forme pendant la réaction de substitution de l'anion tétrachloroplatinate(II) par l'éthylène :



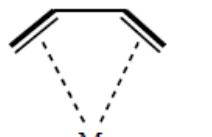
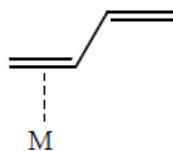
Le symbole  $\eta^2$  (= dihapto) précise le nombre d'atomes de carbone liés au métal par le système  $\pi$ .



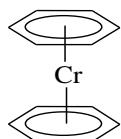
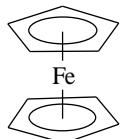
Soit par exemple le ligand cyclopentadiényle, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (encore noté Cp), il se coordonne au métal par les cinq électrons  $\pi$  de telle sorte que les cinq atomes de carbone sont sensiblement à égale distance du centre métallique (coordination  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ). Deux représentations graphiques sont alors possibles selon que l'on donne une description localisée ou délocalisée du système  $\pi$  du ligand

 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  ou  $\eta^5\text{-L}_2\text{X}$

La diversité du mode de coordination se retrouve pour les polyènes conjugués. Ainsi, le butadiène peut se comporter comme un ligand L<sub>2</sub> si les électrons des deux liaisons  $\pi$  sont impliqués ( $\eta^4$ -butadiène) ou comme un ligand L avec une seule liaison  $\pi$  en interaction ( $\eta^2$ -butadiène).

 $(\eta^4, L_2)$  $(\eta^2, L)$ 

Le deuxième groupe important de complexes  $\pi$  est représenté par les métallocènes ou complexes de type "sandwich". Dans ce cas les ligands sont des molécules ou anions cycliques avec un caractère aromatique :

benzène ( $C_6H_6$ ).... bis( $\eta^6$ -benzène)chrome       $\eta^6$  = hexahaptoanion cyclopentadiényle ( $C_5H_5^-$ )....  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$        $\eta^5$  = pentahapto

### III-3- Géométrie de coordination et coordinence

La grande variété des complexes existants est due à la variabilité du nombre de liaisons métal-ligands formées, ou **coordinence**. La coordinence est variable et conditionne la géométrie des espèces formées. Les études structurales ont montré que la coordinence peut aller de 2 à 12. La situation se complique lorsqu'une coordinence donnée présente des géométries différentes.

La Coordinence 2 : implique une géométrie (quasi) linéaire. Elle est observée pour les atomes centraux avec la configuration électronique d<sup>10</sup>, c'est-à-dire Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). Exemples :

anion dicyanoargentate(I)	$[Ag(CN)_2]^-$	$[N\equiv C-Ag-C\equiv N]^-$
molécule diméthylmercure(II)	$Hg(CH_3)_2$	$H_3C-Hg-CH_3$
cation diamminecuivre(I)	$[Cu(NH_3)_2]^+$	$[H_3N-Cu-NH_3]^+$

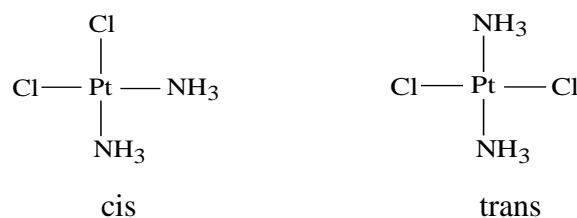
La coordinence 3 est très rare. Elle correspond à une géométrie triangulaire plane ou à une géométrie pyramidale. Elle se rencontre souvent avec les ligands volumineux. Exemples :

anion tricyanocuivrate(I)	$[Cu(CN)_3]^{2-}$	plan
anion trichlorostannate(II)	$[SnCl_3]^-$	pyramidal

La Coordinence 4 est très courante. Les complexes avec la coordinence 4 présentent deux arrangements possibles : tétraédrique ( $T_d$ ) ou carrée ( $D_{4h}$ ). La coordinence **tétraédrique** est avantageuse pour les atomes centraux sans orbitales d ou ayant une symétrie sphérique et la géométrie **carrée** est préférée par les ions avec une configuration électronique  $d^8$ . Exemples :

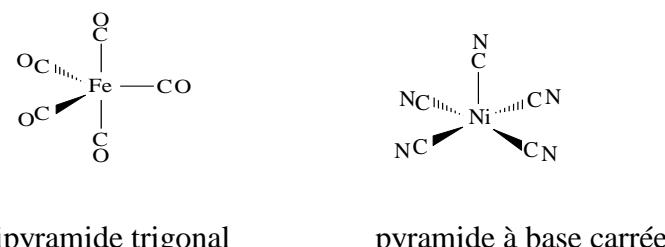
anion tétrachloroferrate(III)	$[FeCl_4]^-$	$d^5$	$(T_d)$
cation tétraaquabéryllium(II)	$[Be(H_2O)_4]^{2+}$	$s^2$	$(T_d)$
anion tetracyanonickelate(II)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$d^8$	$(D_{4h})$
molécule diamminedicholoroplatine(II)	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$d^8$	$(D_{4h})$

Le complexe  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  peut présenter deux géométries possibles, en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie **cis** les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie **trans** les mêmes ligands sont diamétralement opposées. Ces deux complexes représentent une **isomérie géométrique** pour les complexes carrés avec la formule brute **MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>**.



La Coordinence 5 présente deux géométries limites : **bipyramide trigonale** ( $D_{3h}$ ) (plus fréquente) ou **pyramide à base carrée** ( $C_{4v}$ ). Expérimentalement on trouve souvent un polyèdre déformé, avec une géométrie intermédiaire entre les deux extrêmes. Exemples :

anion pentachlorostannate(II)	$[SnCl_5]^{3-}$	$d^{10}$	$(D_{3h})$
molécule pentacarbonylfer(0)	$[Fe(CO)_5]$	$d^8$	$(D_{3h})$
anion penatacyanonickelate(II)	$[Ni(CN)_5]^{3-}$	$d^8$	$(C_{4v})$



La coordinence 6 est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique ( $O_h$ ), rarement à une géométrie trigonale prismatique. Exemples :

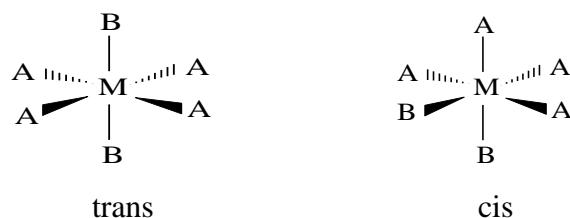
cation hexaaquafer(II)	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	d <sup>6</sup>	(O <sub>h</sub> )
cation hexaamminenickel(II)	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	d <sup>8</sup>	(O <sub>h</sub> )
anion hexacyanoferrate(III)	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	d <sup>5</sup>	(O <sub>h</sub> )

Les Coordinences 7 à 12 se trouvent le plus souvent parmi les éléments placés plus bas dans la classification périodique. C'est le cas des lanthanides et des actinides qui peuvent atteindre la coordinence 12. Exemples :

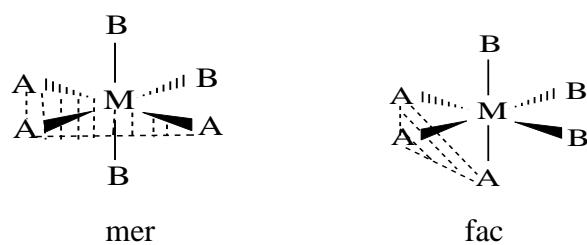
- 7 heptafluorure de rhénium(VII)      ReF<sub>7</sub>      bipyramide à base pentagonale  
 8 anion octacyanomolybdate(IV)      [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>      antiprisme à base carrée  
 12 anion hexanitratocérate(III)      [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>      , NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est un ligand chélate

### III-4- L'isomérisation dans les complexes

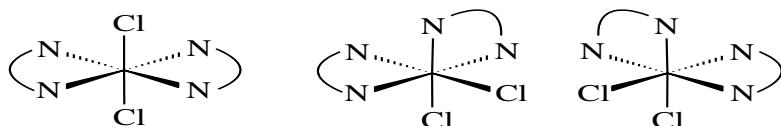
\* Les complexes de coordinence 6 ayant des ligands différents et de formules générale MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub> forment des **isomères géométriques (cis-trans)** :



Les isomères géométriques **facial (fac)** et **meridional (mer)** existent pour les complexes de type MA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>. Le terme **fac** signifie que les trois ligands A sont sur la même face de l'octaèdre, par contre dans l'isomère **mer** les trois ligands A occupent les sites correspondant à un plan méridional



\* Si on a des ligands chélatants A-A, les complexes de type M(A-A)<sub>2</sub>B<sub>2</sub> forment au total 3 isomères, un isomère trans inactif et deux isomères cis qui sont des **isomères optiques** (énanthiomères). Ces deux derniers tournent le plan de la lumière polarisée dans des sens opposés ; ils sont images l'un de l'autre. L'isomérie optique également pour les complexes de type M(A-A)<sub>3</sub>.



\* **L'isomérie de position** se rencontre plus particulièrement dans le cas des complexes hydratés solides. Les molécules d'eau dans un composé peuvent être dans la première sphère de coordination et former des liaisons métal-oxygène ; ou bien ces molécules d'eau ne sont pas directement liées au centre métallique ; dans ce cas-là, elles jouent le rôle de molécules d'eau de cristallisation, souvent liées par liaisons hydrogène.

**Exemple :** Le complexe  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  possède plusieurs isomères et chaque isomère présente une coloration différente car les groupes chromophores sont différents :

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$\text{CrO}_6$	bleu-gris
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_5\text{Cl}$	vert clair
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_4\text{Cl}_2$	vert foncé

\* Il y a des ligands ayant plusieurs atomes potentiellement donneurs (N, O, S, P, ...) et qui peuvent se coordonner de façons différentes. Dans ce cas-là on parle d'**isomérie de coordination**. Par exemple l'anion nitrite  $\text{NO}_2^-$  peut se coordonner par une liaison métal-oxygène (ligand nitrito) ou par une liaison métal-azote (ligand nitro).

\* **L'isomérie de polymérisation** peut se retrouver dans les complexes ayant la même formule brute mais avec des masses molaires différentes. Ce type d'isomérie a été observée dans les complexes du platine comme :  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  et  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ .