

Chapitre II : STABILITE ET REACTIVITE DES COMPLEXES

I- Introduction

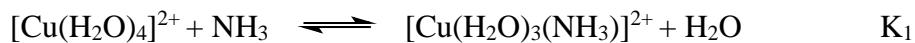
Les notions de stabilité et de réactivité des complexes ne seront pas détaillées comme en chimie minérale, mais traitées brièvement de point de vue théorique avec des notions de bases des orbitales atomiques (ou moléculaires).

II- Formation et stabilité d'un complexe

II-1- Constante de formation (ou de complexation)

La formation d'un complexe en solution correspond au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par un ou plusieurs coordinats, et pour définir la stabilité d'un complexe du point de vue thermodynamique on introduit les **constantes de complexation successives et globales**.

Exemple : Dans la solution aqueuse de cuivre, la formation successive des complexes (substitution d'un ligand par l'autre) peut être décrite par les équations :



Les constantes des équilibres de complexation K_i ($i = 1$ à 4) sont les **constantes successives**. Elles donnent une information sur la **stabilité thermodynamique** du complexe formé.

$$\text{Exemple : } K_1 = [\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)\}^{2+}] / [\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}\}] [\text{NH}_3]$$

Les valeurs $\log K_i$ pour les réactions écrites ci-dessus sont :

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{NH}_3$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
	3,99	3,34	2,73	1,97

En général les valeurs des constantes successives K_i diminuent régulièrement, ce qui signifie que la réaction de substitution suivante est toujours plus difficile que la réaction de substitution précédente.

Pour la réaction totale on a une **constante globale** de stabilité β_4



$$\beta_4 = [\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}] / [\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2+}] \quad [\text{NH}_3]^4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 ; \quad \text{généralement } \beta_n = \prod_i K_i$$

Les complexes stables du point de vue thermodynamique présente une valeur β_n grande ; par contre les complexes peu stables présentent une valeur β_n petite.

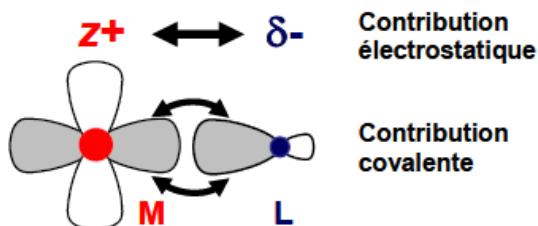
II-2- Stabilité des complexes

Plusieurs facteurs influent sur la stabilité d'un complexe donné ; on cite ceux qui sont liés à la nature de l'ion métallique central (sa densité de charge et structure électronique) et ceux qui sont liés à la nature des coordinats.

II-2-1- L'ion métallique

a- Densité électronique

Et pour se rendre compte, un modèle théorique basé sur les interactions entre orbitales atomiques a été établi.



La liaison de coordination possède deux contributions complémentaires à savoir ; une **contribution électrostatique et une autre covalente**.

✓ **Contribution électrostatique** résultant de l'attraction entre la charge positive du cation et la charge (fraction de charge) négative portée par les atomes donneurs des ligands, et la magnitude de cette interaction dépendra de la taille du cation, (donnée par son rayon ionique r_i), ainsi que de sa charge z . La densité de charge est alors définie par le rapport z^2/r_i et c'est ce paramètre qui sera décisif.

✓ **Contribution covalente** associée au recouvrement entre les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires (ou atomiques) des ligands.

b- La structure électronique des ions métalliques joue aussi un rôle déterminant. Pour les métaux bivalents, la série d'Irving et Williams est la plus connue : Elle s'interprète classiquement à l'aide de la théorie du champ des coordinats, que nous développerons plus loin et a été vérifiée rigoureusement.

Il faut considérer simultanément la relation entre la nature des atomes donneurs et celle de l'ion métallique accepteur. C'est ainsi que les distinctions entre cations ont été discutées par Ahrlund et al. (1958) et Schwarzenbach (1961) : ils ont proposé une *classification empirique* des ions métalliques en trois groupes (ou classes).

Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands.

- ✓ *classe a* : englobe les cations à configuration électronique externe de gaz nobles: Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ... Ces ions possèdent une faible polarisabilité, une forte électropositivité, un faible rayon ionique, une charge positive élevée et forment des liaisons de type ionique. On aura donc l'ordre d'affinité suivant avec les principaux groupes donneurs :

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &> > \mathbf{Cl} > \mathbf{Br} > \mathbf{I}, \\ \mathbf{O} &> > \mathbf{S}, \\ \mathbf{N} &> > \mathbf{P};\end{aligned}$$

- ✓ *classe b* : caractérise les cations à configuration électronique externe à dix-huit électrons: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ... Les caractéristiques sont opposées à celles des ions de classe a, conduisant à des liaisons essentiellement covalentes, donc à des ordres d'affinité inversés.
- ✓ *classe c* : de caractère intermédiaire entre les précédentes, cette classe comprend notamment les ions des métaux de transition... Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Ce type de notion a été développé par Pearson (1963) dans la théorie des acides (ions métalliques) durs et mous et des bases (coordinats) dures et molles, connue sous le nom de la théorie H.S.A.B. (*hard and soft acid base theory*). La classification correspondante présente de grandes analogies avec la précédente, la classe a représentant les acides durs et la classe b les acides mous. La règle fondamentale stipule que les acides durs préfèrent les bases dures et que les acides mous préfèrent les bases molles. C'est ainsi que les complexes fluorés de l'aluminium seront stables (F^- base dure et Al^{3+} acide dur) alors que les complexes fluorés du mercure seront peu stables (Hg^{2+} acide mou).

II-2-2- Les coordinats

a- Nature des atomes donneurs

Dans la théorie H.S.A.B., les coordinats sont aussi classés en bases dures et molles. Une base dure aura d'une façon générale une faible polarisabilité, une grande électronégativité, une charge

négative, une petite dimension et formera des liaisons ioniques. Par exemple, H_2O et OH^- . Les bases molles ont des caractéristiques inverses : comme R_2S , RSH et I^- .

b- Effets chélate

En règle générale, la stabilité des complexes est fortement accrue par chélation. Cet effet est le plus important pour les coordinences 5 et 6, puis devient faible sinon négligeable pour les coordinences élevées.

c- Dimension et nombre de cycles

De façon générale, plus le nombre de cycles formés est élevé, plus la stabilité est importante. Par exemple : la stabilité croît lorsque l'on passe de NH_3 (0 cycle) à l'éthylènediamine (1 cycle), à la diéthylènetriamine (2 cycles).

d- Propriétés acido-basiques du coordnat

Les ions métalliques sont considérés comme des acides de Lewis, donc des accepteurs d'électrons. Il y a donc une similitude entre la complexation de l'ion métallique par un coordnat et la neutralisation d'une base par les acides. En outre, la plupart des coordinats sont des bases conjuguées d'acides, et on peut penser que, d'une façon générale, plus le pK de la base est élevé, plus la stabilité du complexe métallique est grande. Cette corrélation est souvent vérifiée, mais avec de nombreuses exceptions.

e- Résonances

La résonance augmente toujours la stabilité des complexes ; pour qu'elles aient lieu, il faut que ceux-ci aient une structure plane ou s'écartant peu de la planéité ; l'augmentation du domaine offert aux électrons délocalisés accroît encore la stabilité ; c'est le cas des porphyrines.

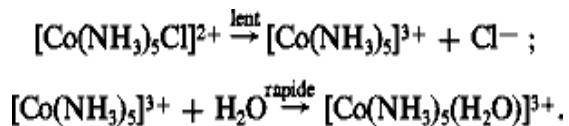
III- Réactivité des complexes :

La réactivité des complexes est liée à beaucoup de facteurs, et l'occupation des différentes orbitales atomiques d , semblent jouer un rôle très important (théorie du champ cristallin). Et de point de vue cinétique, la réactivité est étroitement liée à la vitesse des réactions et de ce fait les complexes peuvent être : inertes (présentant des réactions suffisamment lentes) ou labiles (réactions rapides). On se limitera ici à deux types de réactions importantes des complexes, en l'occurrence la substitution et l'oxydo-réduction.

III-1- Réaction de substitutions

Ces réactions sont des substitutions nucléophiles que l'étude cinétique permet de classer en deux groupes :

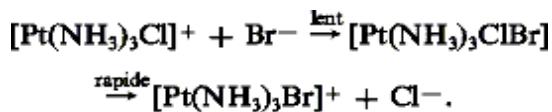
✓ Les réactions S¹ du premier ordre à mécanisme dissociatif : en effet, l'étude des réactions de substitutions du complexe octaédrique de l'ion Co³⁺, a montré que l'étape importante est celle qui implique la rupture de la liaison entre Co³⁺ et le groupe sortant. Le groupe entrant n'est pas impliqué dans cette étape initiale. La seconde étape, très rapide, est l'introduction du substituant.



Une caractéristique d'un tel processus est l'influence nulle du groupe entrant sur la vitesse de la réaction. Celle-ci dépend seulement de la concentration du complexe du métal.

✓ Les réactions S² du deuxième ordre (ou bimoléculaires) à mécanisme associatif.

Par exemple dans les complexes carrés plans, il est possible d'envisager un mécanisme comprenant d'abord le rattachement du groupe entrant avec formation d'un état de transition pentacoordiné comme les complexes du platine :

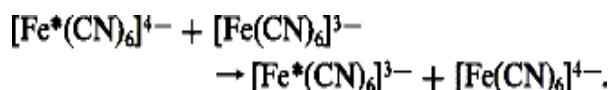


III-2- Réactions d'oxydo-réductions

Ces réactions peuvent être vues comme des réactions de transfert d'entités entre donneurs et accepteurs. Il existe deux types de transfert d'électrons :

- ✓ Le transfert électronique d'un complexe à un autre fait, qui passe par une étape transitoire, qui est la formation d'un complexe activé ponté.
- ✓ Le transfert atomique ou mécanisme à sphère interne. Dans un tel cas, non seulement des électrons, mais aussi des atomes ou des groupes d'atomes sont transférés.

Remarque : Dans d'autres réactions rapides, il y a un transfert direct entre les deux complexes, il est issu d'une collision mais sans substitution. Exemple :



III-3- La réactivité de point de vue théorique

La théorie du champ cristallin a pu expliquer les différences de réactivité selon le métal par un simple calcul de l'énergie d'activation entre le complexe initial (i) et l'intermédiaire (int) ; et selon

les valeurs obtenues soit l'un et l'autre est stabilisés par le champ cristallin. Lorsque l'intermédiaire est moins stabilisé que ne l'est l'état initial, le complexe est donc peu réactif. La différence $\text{ESCC(int)} - \text{ESCC(i)}$ est appelée énergie d'activation due au champ cristallin (EACC).

Quelques exemples sont reportés sur le tableau suivant :

n	ESCC(i) en unité Δ_0		ESCC(int) en unité Δ_0		EACC en unité Δ_0	
	haut-spin	bas-spin	haut-spin	bas-spin	haut-spin	bas-spin
0, 5, 10	0	0	0	0	0	0
1, 6	- 0,400		- 0,457		- 0,057	
2, 7	- 0,800		- 0,914		- 0,114	
3, 8	- 1,200		- 1,000		+ 0,200	
4, 9	- 0,600		- 0,914		- 0,314	
4		- 1,600		- 1,457		+ 0,143
5		- 2,000		- 1,914		+ 0,086
6		- 2,400		- 2,000		+ 0,400
7		- 1,800		- 1,914		- 0,114

Il en découle ainsi que la réactivité décroît en fonction du spin dans l'ordre :

d5 (bas-spin) > d4 (bas-spin) > d8, d3 > d6 (bas-spin)

L'expérience a montré que les complexes de chrome (III), de cobalt (III) et de platine (IV) sont particulièrement inertes.