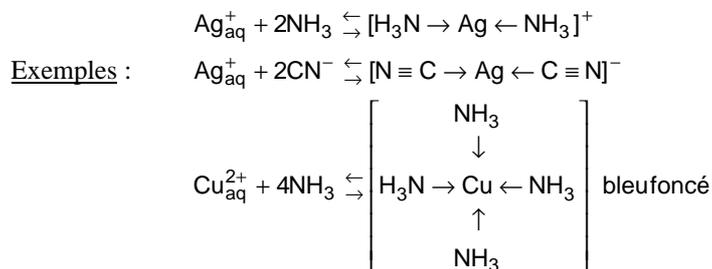


Les composés de coordination

I - Définition

Un composé de coordination résulte de l'association d'un cation métallique et d'anions (ou molécules) en nombre supérieur à celui fixé par la valence normale du cation.



- le cation est l'*atome central*,
- les molécules ou ions sont les *coordinats* (ou *ligands*),
- le nombre de liaisons formées par l'atome central est le *nombre de coordination*,
- l'ion complexe est en général coloré (cas des cations de transition 3d).

Composé	ion complexe	Charge	Composé type
$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	+2	CaCl_2
$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_3]^+$	+1	KCl
$[\text{Pt}^{\text{II}} \text{Cl}_2 (\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Pt}^{\text{II}} \text{Cl}_2 (\text{NH}_3)_2]$	0	
$\text{K}[\text{Pt}^{\text{II}} \text{Cl}_3 (\text{NH}_3)]$	$[\text{Pt}^{\text{II}} \text{Cl}_3 (\text{NH}_3)]^-$	-1	KNO_3
$\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$	$[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	-2	K_2SO_4

En solution aqueuse, la plupart des ions existent sous forme de complexes:

- $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ rose
- $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (ou AlO_2^-) dans $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ incolores
- les complexes se forment facilement pour les éléments 3d (surtout de ^{24}Cr à ^{30}Zn) et existent aussi pour les éléments post-transition comme Al, Ga, In - Sn, Pb - Bi..

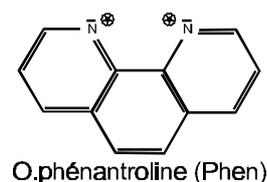
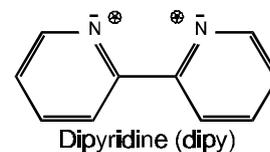
Les études fondamentales sur la chimie de coordination sont dues à A. WERNER et S.M. JORGENSEN .

II - Coordinats - Nomenclature.

1. Monodentate.

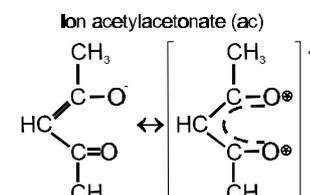
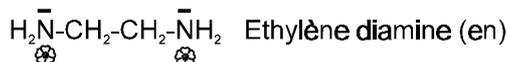
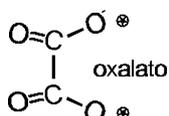
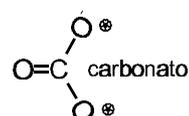
Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central :

F^-	Cl^-	Br^-	I^-	H^-	CN^-	O^{2-}	O_2^{2-}
<i>fluoro</i>	<i>chloro</i>	<i>bromo</i>	<i>iodo</i>	<i>hydrido</i>	<i>cyano</i>	<i>oxo</i>	<i>peroxo</i>
OH^-	NH_2^-	NH^-	NO_2^-	ONO^-	NH_3	CO	NO
<i>hydroxo</i>	<i>amido</i>	<i>imido</i>	<i>nitro</i>	<i>nitrito</i>	<i>ammino</i>	<i>carbonyl</i>	<i>nitrosyl</i>



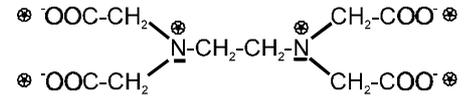
2. Bidentate, polydentate.

Le coordiat se fixe à l'atome central par 2 positions (ou plus si polydentate) :



L'ion éthylène diamine tétracétique (Y^{4-}) est hexadendate mais il peut jouer le rôle de ligand penta (HY^{3-}), tétradendate (H_2Y^{2-}).

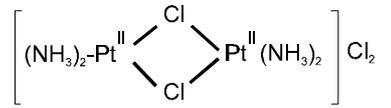
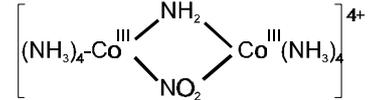
Les complexes formés avec des ligands polydendates sont appelés des chélates.



Ethylène diamine tétracétique (EDTA)

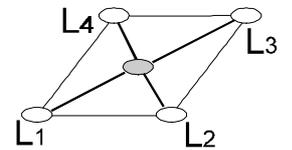
3. Nomenclature:

- anion:** *[nom des ligands] [nom du métal] + suffixe "ate" nombre d'oxydation*
 - $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ion hexacyanoferrate III $K_3[Fe(CN)_6]$ hexacyanoferrate III de potassium
 - $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ion hexacyanoferrate II $K_2[NiF_6]$ hexafluoronickélate IV de potassium
- cation ou neutre** *[nom des ligands] [nom du métal] nombre d'oxydation*
 - $[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$ ion pentaamminechloro platine IV
 - $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ chlorure de tetraaquadichloro chrome III
- Lorsqu'il existe un pont entre les cations, on précise le coordat qui constitue le pont en le faisant précéder de la lettre μ .
 - \diamond cation tétra ammine cobalt III μ -amido μ -nitro tétra ammine cobalt III
 - \diamond chlorure de di μ -chlorodi [ammine platine II]



III - Nombre de coordination.

- Les nombres de coordination les plus courants sont 2, 4 et 6. Les coordinations 3,5,7, 8 et 9 existent.
- Peu de métaux possèdent le même nombre de coordination dans tous les complexes: c'est le cas de Co^{3+} où $n=6$: dans $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
- Le nombre de coordination varie avec la nature du coordat, en particulier avec sa taille (n diminue si la taille augmente).

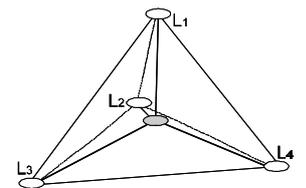


Nombre de coordination = 2

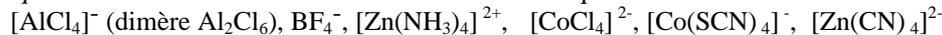
Complexe linéaire: $L1-M-L2$ comme $[Ag(CN)_2]^-$ aussi Cu^I, Au^I

Nombre de coordination = 4 2 possibilités

Plan carré : Les ions d^8 (Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ , Ir^+) sont très favorables à ce type de coordinence.



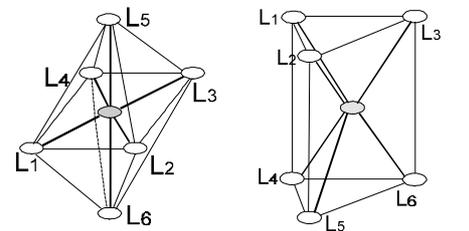
Tétraédrique : Se rencontre surtout avec les éléments autres que les éléments de transition :



Nombre de coordination = 6 C'est le plus répandu

Octaédrique : Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Al^{3+}

Prismatique : très rare



Autres nombres de coordination

3 : trigonale, très rare

5 : bipyramide trigonale ou pyramide à base carrée : $Ni(CN)_5^-$

7 : dans l'état solide bipyramide à base pentagonale ZrF_7^{2-}
 prisme trigonal cappé NbF_7^{2-}

8 : dans l'état solide cube, anti-prisme, dodécaèdre

9 : dans l'état solide prisme trigonal tricappé LaF_9^{6-}

