

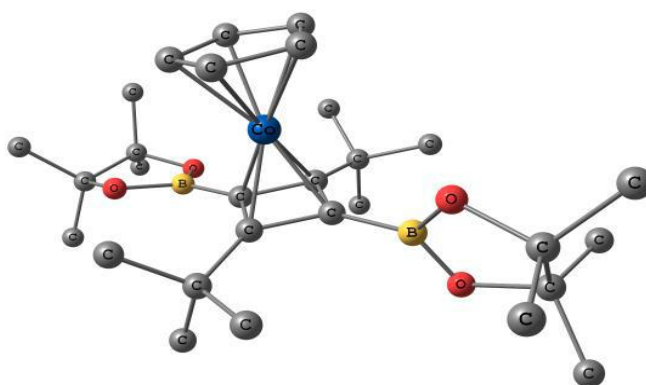


Chapitre I : Généralités sur les complexes

I. Introduction

Les complexes de coordination sont des entités chimiques polyatomiques constituées d'un atome ou d'un ion métallique central entouré d'un certain nombre d'espèces chimiques appelées ligands. Ces ligands peuvent être des ions ou des molécules neutres capables de se lier au centre métallique par le biais d'atomes donneurs d'électrons, formant ainsi des liaisons de coordination. L'ensemble métal–ligands forme une structure organisée dont la géométrie et les propriétés dépendent de la nature du métal, du nombre de ligands et du type d'interactions mises en jeu.

Ces composés occupent une place essentielle dans de nombreux domaines scientifiques. Dans les systèmes biologiques, par exemple, les complexes métalliques interviennent dans des processus vitaux. Un cas emblématique est celui de l'hémoglobine, une protéine contenant un ion fer(II) coordonné au sein d'un groupement porphyrinique, ce qui lui permet d'assurer le transport de l'oxygène dans le sang. D'autres métalloenzymes reposent également sur des centres métalliques complexés qui jouent un rôle clé dans les mécanismes catalytiques du métabolisme.



II. Définitions

Un complexe, ou composé de coordination, est une entité chimique polyatomique constituée d'un atome ou d'un ion métallique central, généralement chargé positivement, auquel sont associés plusieurs espèces chimiques appelées ligands. Ces ligands peuvent être des anions ou des molécules neutres possédant au moins un doublet d'électrons libre capable d'être partagé avec le centre métallique. L'interaction entre le métal et les ligands se fait par l'intermédiaire de liaisons de coordination, résultant du don d'un doublet électronique du ligand vers l'orbitale vacante du métal. L'ensemble formé constitue une structure stable appelée complexe, dont la géométrie et les propriétés dépendent notamment de la nature du métal, du nombre de ligands et de leur mode de coordination.

1. L'élément central

L'élément central constitue le cœur du composé de coordination. Il s'agit généralement d'un atome métallique ou d'un cation métallique autour duquel viennent se fixer les ligands par des liaisons de coordination. Dans la majorité des cas, cet élément appartient à la série des métaux de transition, tels que Fer (Fe^{2+} , Fe^{3+}), Cuivre (Cu^{2+}), Nickel (Ni^{2+}) ou Cobalt (Co^{2+}). Ces éléments sont particulièrement aptes à former des complexes en raison de la présence d'orbitales d partiellement remplies, capables d'interagir avec les ligands.

Cependant, les complexes de coordination ne sont pas exclusivement formés par les métaux de transition. Certains métaux des groupes principaux, notamment les métaux alcalins et alcalino-terreux, peuvent également jouer le rôle d'élément central. On peut citer par exemple Sodium (Na^+), Potassium (K^+), Magnésium (Mg^{2+}) ou Calcium (Ca^{2+}). Néanmoins, leur aptitude à former des complexes est généralement plus limitée que celle des métaux de transition.

Sur le plan électronique, le centre métallique présente souvent des orbitales vacantes ou partiellement occupées, ce qui lui permet d'accepter des doublets d'électrons provenant des ligands. Pour cette raison, l'élément central est considéré comme un acide de Lewis, c'est-à-dire une espèce chimique capable d'accepter un ou plusieurs doublets électroniques. Les ligands, quant à eux, jouent le rôle de bases de Lewis, en fournissant ces doublets pour établir la liaison de coordination avec le métal.

Ainsi, la formation d'un complexe repose sur une interaction de type acide-base de Lewis entre le centre métallique et les ligands, interaction qui détermine en grande partie la stabilité, la géométrie et les propriétés chimiques du composé de coordination.

I- La plupart des éléments sont des métaux

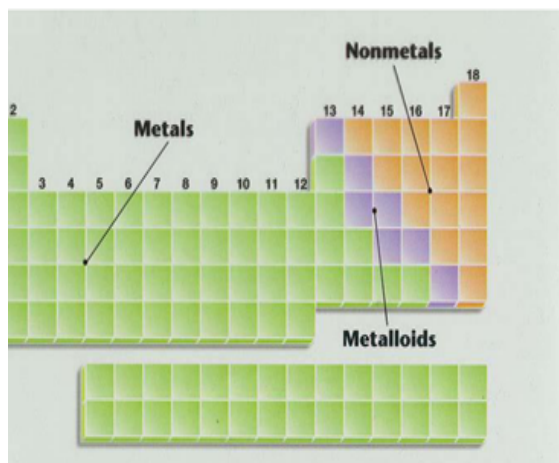
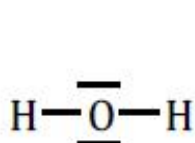


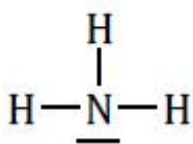
Tableau périodique standard des éléments chimiques, colorés par groupe : 1 (jaune), 2 (bleu), 3-10 (gris), 11-12 (bleu foncé), 13-18 (orange), 19-20 (jaune), 21-32 (rouge), 33-36 (violet), 37-38 (jaune), 39-40 (bleu foncé), 41-48 (gris), 49-50 (bleu foncé), 51-52 (jaune), 53-54 (bleu foncé), 55-56 (jaune), 57-71 (rouge), 72-79 (gris), 80-81 (bleu foncé), 82-86 (jaune), 87-88 (jaune), 89-103 (rouge).

2. Les ligands

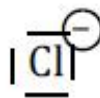
Les ligands sont des espèces chimiques qui se lient au centre métallique dans un composé de coordination. Ils peuvent être constitués d'ions ou de molécules neutres capables de donner un ou plusieurs doublets d'électrons au métal afin de former une liaison de coordination. Dans ce type de liaison, le doublet électronique est fourni entièrement par le ligand et accepté par l'élément central.



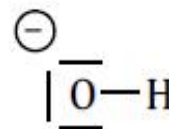
eau



ammoniac



ion chlorure



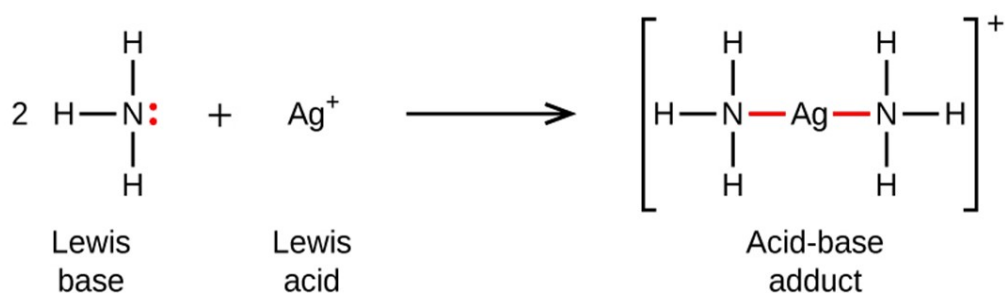
ion hydroxyde

Sur le plan électronique, les ligands possèdent au moins un doublet d'électrons non liant, généralement localisé sur un atome électronégatif tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou les halogènes. Cet atome peut être formellement chargé négativement ou présenter une densité

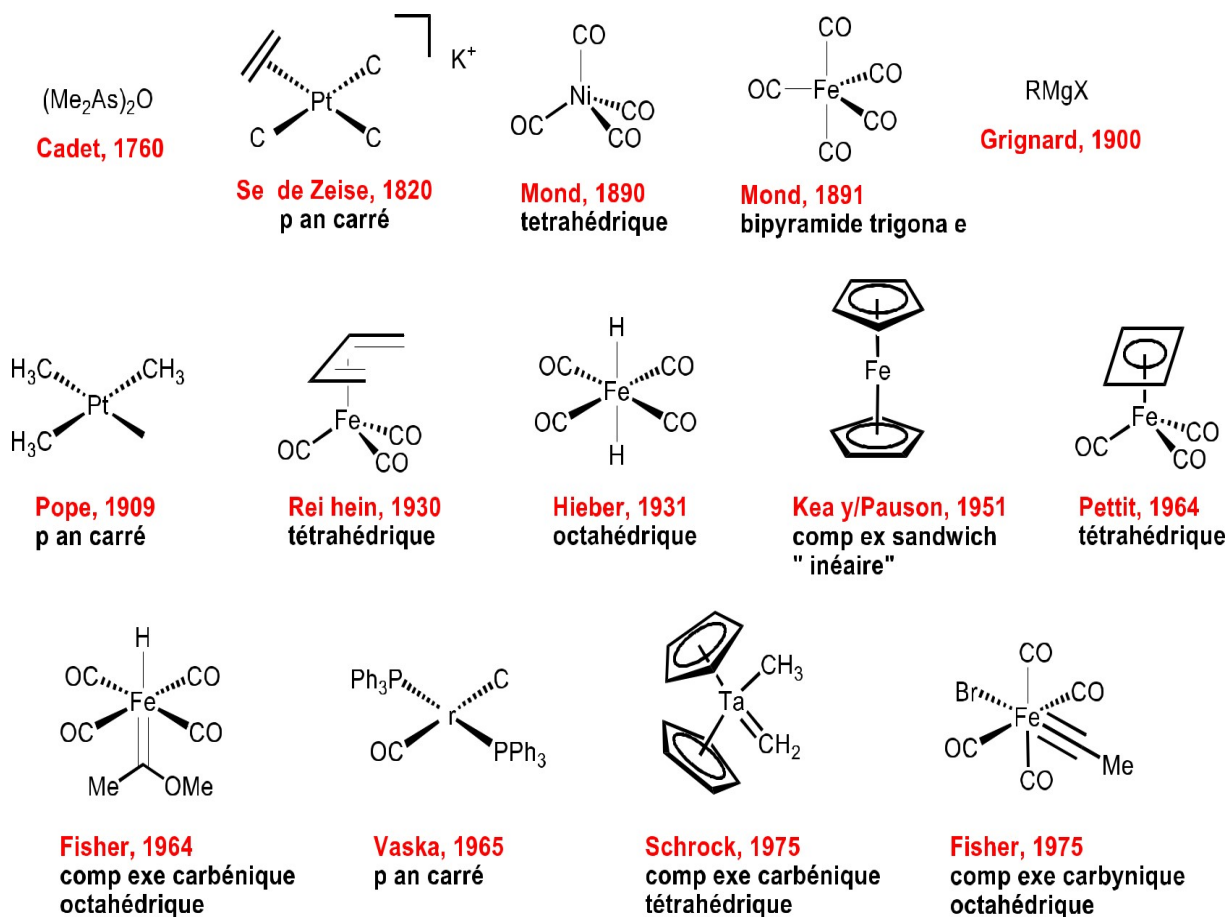
électronique suffisante pour interagir avec le métal. Grâce à cette capacité de donation électronique, les ligands sont considérés comme des bases de Lewis, c'est-à-dire des espèces capables de céder un doublet d'électrons à un accepteur.

Les ligands peuvent être anioniques ou neutres. Les ligands anioniques comprennent par exemple l'ion chlorure issu de Chlorine (Cl^-) ou l'ion hydroxyde contenant Oxygène (OH^-). Parmi les ligands neutres les plus courants, on trouve des molécules comme l'eau, l'ammoniac ou le monoxyde de carbone, capables de coordonner un métal grâce aux doublets électroniques portés par leurs atomes donneurs.

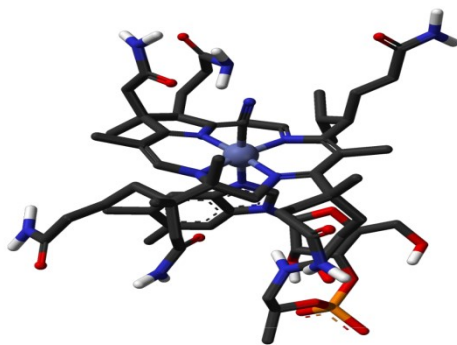
Selon le nombre d'atomes capables de se lier au métal, les ligands peuvent être classés en ligands monodentates, lorsqu'un seul atome donneur intervient dans la coordination, ou polydentates, lorsqu'ils possèdent plusieurs sites donneurs susceptibles de se fixer simultanément au centre métallique. Cette propriété influence fortement la stabilité et la géométrie des complexes formés.



Ainsi, les ligands jouent un rôle fondamental dans la chimie de coordination, car ils déterminent en grande partie la structure, la réactivité et les propriétés physico-chimiques des complexes métalliques.



Pourquoi s'y intéresser ?



1) En médecine

Les composés de coordination occupent aujourd'hui une place importante dans le domaine médical, notamment dans le traitement de certaines maladies, le diagnostic médical et la détoxification de l'organisme. Les propriétés spécifiques des complexes métalliques,

telles que leur géométrie, leur réactivité chimique et leur capacité à interagir avec des biomolécules, expliquent leur large utilisation en thérapeutique et en imagerie médicale.

• Complexes de platine en chimiothérapie

Certains complexes du platine sont largement utilisés dans le traitement de nombreux cancers. Le plus connu est le cisplatine, auquel s'ajoutent d'autres dérivés tels que carboplatine et oxaliplatine. Ces médicaments anticancéreux agissent principalement en se liant à l'ADN des cellules tumorales. Le complexe de platine forme des liaisons avec les bases azotées de l'ADN, ce qui perturbe la réplication et la transcription de l'ADN. Cette interaction empêche la division cellulaire et entraîne la mort des cellules cancéreuses. Ces complexes sont notamment utilisés dans le traitement des cancers du testicule, de l'ovaire, du poumon et du côlon.

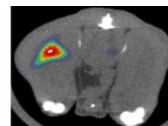
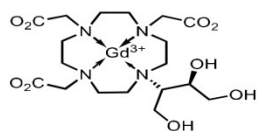
• Chélation des métaux toxiques par l'EDTA

Les propriétés complexantes de certains ligands sont exploitées en médecine pour éliminer les métaux toxiques présents dans l'organisme. L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est un ligand polydentate capable de former des complexes très stables avec de nombreux ions métalliques. En cas d'intoxication par des métaux lourds, notamment le plomb, l'EDTA se lie fortement à ces ions métalliques pour former des complexes solubles qui peuvent ensuite être éliminés par les voies urinaires. Cette technique, appelée thérapie par chélation, permet de réduire la concentration des métaux toxiques dans le corps et de limiter leurs effets nocifs.

• Complexes de gadolinium en imagerie médicale

Certains complexes métalliques sont utilisés comme agents de contraste en imagerie médicale, notamment en imagerie par résonance magnétique (IRM). Les complexes du gadolinium (Gd^{3+}) sont particulièrement efficaces pour améliorer la qualité des images obtenues. Le gadolinium possède des propriétés paramagnétiques qui modifient les temps de relaxation des protons de l'eau dans les tissus biologiques, ce qui augmente le contraste des images. Comme l'ion gadolinium libre est toxique, il est administré sous forme de complexes très stables avec des ligands polyaminocarboxylates afin d'assurer sa sécurité et sa bonne élimination par l'organisme.

Ainsi, grâce à leurs propriétés structurales et chimiques particulières, les complexes métalliques jouent un rôle essentiel dans la médecine moderne, tant pour le traitement des maladies que pour le diagnostic médical.



2) En chimie des solutions

En chimie des solutions, la formation de complexes joue un rôle essentiel dans de nombreux procédés chimiques et analytiques. La capacité des ions métalliques à se coordonner avec différents ligands permet de modifier leurs propriétés physico-chimiques, telles que la solubilité, la stabilité ou encore la couleur des solutions. Ces propriétés sont exploitées dans plusieurs domaines, notamment l'extraction des métaux, l'analyse chimique et la purification des substances.

• Solubilisation des métaux dans les procédés d'extraction

La formation de complexes est souvent utilisée pour solubiliser certains métaux présents dans les minerais afin de faciliter leur extraction. Un exemple classique est celui de l'or, qui peut être dissous dans des solutions contenant des ions cyanure pour former un complexe très stable, généralement représenté par l'ion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Ce procédé, appelé cyanuration, permet de transformer l'or métallique, initialement insoluble, en un complexe soluble dans l'eau. Cette transformation facilite la séparation et la récupération de l'or à partir du minerai.

• Détection et identification d'espèces chimiques

La formation de complexes colorés constitue également un outil important en analyse chimique. Certains ions métalliques réagissent avec des ligands spécifiques pour former des complexes présentant des couleurs caractéristiques. Ces réactions sont largement utilisées

pour détecter ou identifier la présence d'ions métalliques en solution. Par exemple, l'ion fer(III) peut former avec certains ligands organiques des complexes intensément colorés, ce qui permet leur identification par des méthodes d'analyse qualitative ou quantitative, notamment en spectrophotométrie. La variation de couleur observée lors de la formation du complexe constitue ainsi un indicateur de la présence de l'espèce chimique recherchée.

• Purification des métaux par formation de complexes volatils

La chimie des complexes est également utilisée dans certains procédés de purification des métaux. Un exemple notable est le pentacarbonyle de fer, qui est un complexe organométallique liquide à température ambiante. Ce composé peut être obtenu par réaction du fer avec le monoxyde de carbone sous pression. Grâce à sa volatilité, il peut être séparé des impuretés par distillation. La décomposition thermique ultérieure du complexe permet alors de récupérer du fer métallique de très haute pureté. Ce type de procédé illustre l'importance des complexes dans les techniques de purification et de préparation de métaux de grande pureté.

Ainsi, la formation de complexes en solution constitue un outil fondamental en chimie, tant pour l'extraction et la purification des métaux que pour l'analyse et la caractérisation des espèces chimiques.

3) Complexes métalliques en catalyse

Les complexes métalliques jouent un rôle fondamental dans de nombreux processus catalytiques. Grâce aux propriétés particulières des métaux de transition et à la diversité des ligands pouvant s'y coordonner, ces composés possèdent une grande flexibilité structurale et électronique. La configuration des ligands autour du centre métallique, la possibilité d'échanger des ligands ainsi que la capacité de certains métaux à former et à rompre des liaisons de manière réversible rendent ces complexes particulièrement efficaces pour accélérer les réactions chimiques.

• Rôle de la structure du complexe dans l'activité catalytique

Dans un complexe métallique, l'organisation spatiale des ligands autour du métal influence fortement la réactivité chimique. Les ligands peuvent se dissocier ou être remplacés

par d'autres molécules présentes dans le milieu réactionnel, ce qui permet au substrat de se coordonner temporairement au centre métallique. Cette coordination facilite souvent l'activation de certaines liaisons chimiques. Par ailleurs, certains métaux de transition peuvent s'insérer de manière réversible dans des liaisons covalentes, comme les liaisons C–H, C–C ou C–X, ce qui permet la formation d'intermédiaires réactionnels indispensables au déroulement de nombreux cycles catalytiques.

• Diminution de l'énergie d'activation et sélectivité des réactions

La coordination d'un substrat à un centre métallique modifie sa distribution électronique et peut ainsi rendre certaines transformations chimiques plus faciles. Dans de nombreux cas, le métal agit comme un site actif qui stabilise les intermédiaires réactionnels. La formation de complexes intermédiaires au cours du mécanisme réactionnel permet de diminuer l'énergie d'activation nécessaire à la transformation chimique. En conséquence, la réaction peut se produire plus rapidement et dans des conditions plus douces. De plus, la nature du métal et celle des ligands peuvent influencer l'orientation de la réaction et favoriser la formation d'un produit particulier. Les complexes métalliques jouent donc un rôle essentiel dans le contrôle de la sélectivité des réactions catalytiques.

• Complexes métalliques dans les systèmes biologiques

La catalyse par les complexes métalliques ne se limite pas aux systèmes chimiques artificiels ; elle est également très répandue dans les systèmes biologiques. Dans la nature, de nombreux processus vitaux reposent sur des métalloprotéines, c'est-à-dire des protéines contenant un ion métallique coordonné à différents ligands présents dans la structure protéique. Par exemple, le fer présent dans l'hémoglobine permet le transport de l'oxygène dans le sang, tandis que le magnésium dans la chlorophylle joue un rôle essentiel dans la photosynthèse. De même, le cuivre présent dans l'hémocyanine intervient dans le transport de l'oxygène chez certains organismes marins. Ces systèmes naturels illustrent l'importance des complexes métalliques dans les mécanismes catalytiques et biologiques fondamentaux.

Ainsi, les complexes métalliques constituent des outils essentiels en catalyse, aussi bien dans l'industrie chimique que dans les processus biologiques, grâce à leur capacité à activer les molécules, à stabiliser les intermédiaires réactionnels et à orienter les réactions vers des produits spécifiques.

