

Ligands et complexes

Définition

Les cations métalliques et les métaux nus n'existent pas naturellement à l'état d'entité chimique isolée. Ils s'entourent d'un environnement d'ions ou de molécules, appelés ligands (coordinats ou chélates) formant ainsi des complexes ; ainsi se trouve mis en jeu le phénomène de coordination métal-ligand.

Ligands et complexes

Classement des ligands

Celui préconisé par M.L.H. Green a le mérite de regrouper par famille les complexes "ML_nX_xZ_z" d'un métal donné et par là même de prédire leur réactivité et leur probabilité d'existence.

M désigne le métal dans son état fondamental ; Z, X et L sont des ligands respectivement donneurs de zéro électron (acide de Lewis), un électron et une paire d'électrons. Les valeurs de n, x et z représentent donc bien les nombres de ligands L, X et Z. Tout complexe chargé est ramené à une forme neutre en convenant que sa charge est portée par les ligands. Ainsi :



Le tableau 1 présente le classement de quelques coordinats donneurs de zéro, un, deux... électrons.

Classement des complexes

Un complexe étant considéré comme la combinaison d'un métal (et non d'un cation) et de ligands, il est indispensable d'en définir les nombres caractéristiques :

■ Nombre d'électrons de valence : $NE = m + 2n + x$ (m nombre d'électrons des couches d et s du métal dans son état fondamental) ; NE ne dépasse généralement pas 18.

■ Nombre de valence ou d'oxydation formel $NV = x$. C'est le nombre de liaisons dans lesquelles le métal donne un électron.

■ Nombre de ligands $NL = n + x + z$. C'est le nombre de liaison métal-ligand.

Exemple :

Rh (PPh ₃) ₃ H ₂ Cl Type ML ₃ X ₃	Rh, m = 9 ; x = 3 (2H, 1Cl) ; n = 3 (PPh ₃)
	NE = m + 2n + x = 18
	NV = x = 3
	NL = n + x + z = 3 + 3 = 6

Caractères des ligands

Ils peuvent être :

■ σ donneurs seulement : 1 seule paire électronique libre sans orbitales vacantes de basse énergie (ex : NR₃, H⁻, R⁻...).

■ σ et π donneurs : plusieurs paires libres (ex : F⁻, O⁼, N⁼, OH⁻, OH₂, NH₂⁻...).

■ σ donneurs et π accepteurs :

– soit par paires libres et orbitales d ou π^* de basse énergie (ex : R₃P, R₃As, Py, CO, CN⁻...);

– soit grâce à leurs orbitales moléculaires π et π^* (ex : alcènes, alcynes, cyclopentadiène, benzène).

■ ou avec un caractère π accepteur dominant (ex : CF₂ = CF₂...).

Z (0e)	H ⁺ , BF ₃ , AlCl ₃
X (1e)	-H, -CR ₃ , -NR ₂ , -OH, -OR, -F, -Cl, -CN ...
X ₂ (2e)	=CR ₂ , =NR, =O...
L (2e)	CO, OH ₂ , OR ₂ , SR ₂ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , RCH = CHR', PR ₃ , NR ₃ ...
X ₃ (3e)	≡ C - R, ≡ N
LX (3e)	-NO, π allyle, acétylacétonate
L ₂ (4e)	2,2' bipyridyle  (diphosphine) norbornadiène, cyclooctadiène
L ₂ X (5e)	π -cyclopentadiényle
L ₃ (6e)	arène, triphosphine, triamine ...

TABLEAU 1 : classement de quelques coordinats.

Propriétés

La capacité des ligands à moduler les propriétés des complexes s'exerce de multiples façons. Certaines de ces possibilités se sont souvent dégagées de l'étude des complexes monométalliques.

Les ligands contrôlent :

■ les états d'oxydation et l'on connaît bien les distinctions introduites dans ce domaine entre ligands σ donateurs, π accepteurs, ligands durs et mous que l'on peut utiliser pour stabiliser tel ou tel état de valence du cation ;

■ les coordinances : dans de nombreux cas, la notion d'effet stérique s'impose, soit qu'elle corresponde à une répulsion entre les atomes donateurs (cas de l'encombrement stérique), soit à une contrainte susceptible de les rapprocher (ligands contraignants). Elle trouve une certaine forme de paramétrage sous la forme du cône de Tolman ;

■ la présence ou la formation de sites de coordination libres (effet trans...). L'encombrement stérique d'un coordinaat revient à préserver la présence d'un site actif ;

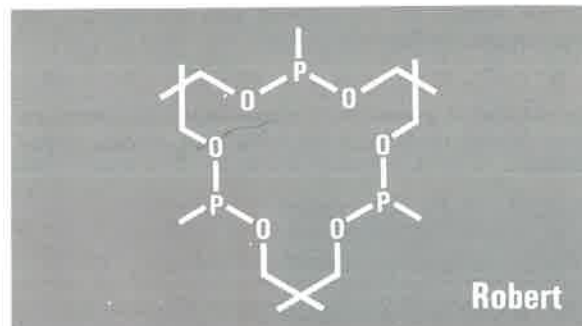
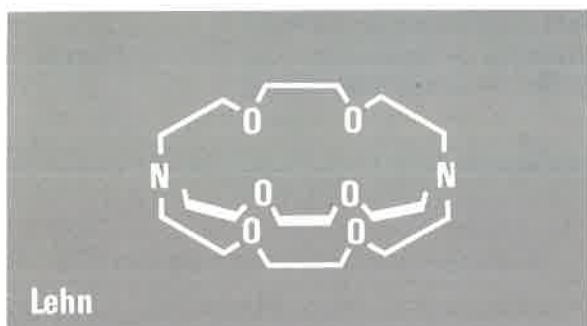
■ les propriétés électrophiles ou nucléophiles des sites actifs : la nature d'un ligand peut faire varier la répartition électronique de l'ensemble d'un complexe et, par conséquent, la réactivité des autres ligands qui lui sont associés. Ces effets déterminent l'activité et la sélectivité de certains catalyseurs (une prochaine fiche Ligands et Catalyse traitera ce sujet en détail) ;

■ la stéréochimie des complexes :

Ni(PPh₃)₂ Br₂ cis (tétraèdre) ; Ni[P(C₂H₅)₃]₂ Br₂ (plan carré) ;

■ l'énantiosélectivité de nombreuses réactions.

Enfin, signalons que les ligands peuvent complexer les ions sous forme d'édifices très stables (ex : édifices de Lehn et de Robert : cf figure).



Les alcalins ont longtemps semblé rebelles à ces associations jusqu'à ce que l'on découvre les capacités complexantes de substances naturelles telles que la valinomycine et la nonactine qui furent dès lors le modèle des éthers-couronnes puis des coordinats macrocycliques. Le ligand devient alors une cage, une cavité (le cryptant). les cryptants peuvent, préparés avec des cavités

cationiques, inclure des anions, ou sous forme de cavité cylindriques, complexer des molécules linéaires. On accède ainsi à la notion de chimie supramoléculaire qui englobe bien d'autres associations récepteur-substrat (formant par exemple des micelles, des couches, des membranes...) en une vaste généralisation de la notion de ligand.

Pour en savoir plus

[1] Chimie moléculaire des éléments de transition, École d'été du CNRS, Solignac, 1975.

[2] G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade, Organometallics compounds, Vol. 2, Methuen and C^o, 1968.

[3] C.A. Tolman, W.C. Seidel, L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 93, 53.

[4] Asymmetric synthesis, vol. 5, (J.B. Morrison, ed.), Academic Press, 1985.

[5] J.M. Lehn, *L'Actualité Chimique*, juin-juillet 1985, 33.