

Les ligands polydents : effet chélate et effet macrocyclique *Applications*

par Richard-Emmanuel EASTES

Département d'Études cognitives - École normale supérieure (Paris)

Laboratoire de didactique et d'épistémologie des sciences (Genève)

richard-emmanuel.eastes@ens.fr

et Florence DAUMARIE-VEDRENNE

Département de chimie de l'université de Cergy-Pontoise (95)

florence.daumarie-vedrenne@chim.u-cergy.fr

RÉSUMÉ

L'article qui suit a pour objet la description des propriétés des ligands polydents les plus couramment employés en chimie de coordination. Après avoir rappelé quelques définitions et notions relatives à la chimie de coordination, nous développerons les notions d'« effet chélate » et d'« effet macrocyclique » en mettant en évidence leur origine entropique. Nous insisterons alors sur les propriétés d'une catégorie particulière de ligands polydents, les ligands à six électrons ou plus.

INTRODUCTION

La chimie de coordination se caractérise par des espèces (encore appelées complexes) constituées d'un (ou plusieurs) centre(s) métallique(s) (métaux de transition, alcalins, alcalino-terreux, Al, Sn, Pb... notés *M*) et d'un nombre variable de molécules appelées ligands¹ (notées *X* ou *L*) entourant ce(s) centre(s). Ce nombre varie généralement d'un à six. Les ligands sont fixés au métal par l'intermédiaire de « liaisons de coordination » appelées également parfois liaisons datives² ou de coordinence.

Ces liaisons de coordination entre métal et ligand sont des liaisons covalentes particulières, car les deux électrons de la liaison sont formellement apportés par le ligand. Les ligands sont donc toujours des bases de LEWIS et contiennent des types d'atomes pouvant se lier aux métaux (qui sont des acides de LEWIS, par excellence), tels que le carbone³, l'azote, le phosphore, l'oxygène, le soufre et les halogènes.

La géométrie finale du complexe (centre + ligands) varie selon notamment le nombre de ligands et leur répartition spatiale autour du centre métallique. Ainsi, les complexes à un centre et trois ligands présentent, par exemple, une géométrie triangle plane. Ceux qui comprennent un centre et quatre ligands s'organisent selon une géométrie tétraédrique ou plan carrée (cf. figure 1). Enfin, les complexes à un centre et six ligands forment un octaèdre (cf. figures 1a et 1b).

¹ La référence [1] propose à la page 271 un historique très intéressant du développement de la chimie de coordination depuis les travaux d'Alfred WERNER (1866-1919).

² Cette dénomination est fondée sur une modélisation simpliste.

³ Lorsqu'un composé de coordination présente une liaison métal-carbone, on parle plus particulièrement de « complexe organométallique ».

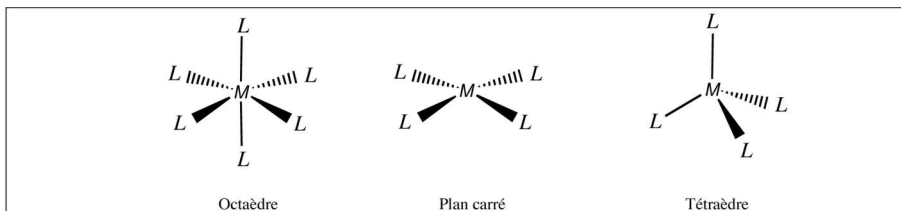


Figure 1a : Géométries de quelques complexes.

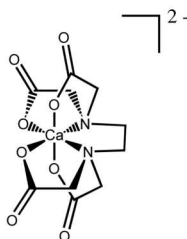


Figure 1b : Complexation de l'ion calcium Ca^{2+} par le ligand hexadente EthylèneDiamineTétraAcétate (EDTA).

La chimie de coordination est riche en exemples extrêmement variés de complexes de par le grand nombre des ligands utilisables (dont certains peuvent être chiraux) d'une part, d'autre part parce que les métaux susceptibles de se coordonner à des ligands existent sous plusieurs états d'oxydation et, enfin, grâce à l'étonnante diversité de stéréo-isomères que présentent souvent les composés de coordination.

1. PARTICULARITÉS DES LIGANDS POLYDENTES

Parmi les ligands utilisés en chimie de coordination, certains se lient aux centres métalliques par l'intermédiaire d'un seul atome ou site : ce sont les ligands dits *monodentes* : H_2O , CN^- , NH_3 , Cl^- , HO^- ... (cf. figure 2 et tableau 1). D'autres, en revanche, se lient aux métaux par l'intermédiaire de plusieurs atomes ou sites sur une même molécule : ils sont alors appelés *ligands polydents*^{4, 5} : l'exemple emblématique en est l'ion EDTA^{4-} , ligand hexadente (cf. figures 1b et 2, tableau 2).

Ces ligands polydents confèrent toujours aux complexes de coordination dans lesquels ils sont impliqués une stabilité plus forte que celle de ceux présentant des ligands monodents non reliés entre eux, mais pourtant analogues du point de vue des liaisons établies avec le centre métallique. Ce phénomène, d'origine essentiellement entropique, comme nous allons le montrer plus loin, est connu sous les dénominations d'effet « ché-

⁴ De nombreux exemples de ligands polydents figurent dans les références [1] page 238 et [2] page 382, ainsi que dans les figures 1b, 2, 3, 4 et 5.

⁵ La notion de ligand *polydente* ne doit pas être confondue avec celle de ligand *ambidente*. Les ligands ambidentes ne peuvent se fixer à un centre métallique que par un seul site à la fois ; cependant, ce site peut être localisé sur différents atomes, comme dans l'ion thiocyanate SCN^- . La référence [3] aux pages 342 et 368 développe ce point plus en détail.

late » et d'effet « macrocyclique », selon que les ligands polydentes considérés sont respectivement acycliques (ouverts) ou cycliques⁶.

Ces effets sont particulièrement exacerbés dans les complexes formés par les ligands possédant trois sites de liaison avec le centre métallique, c'est-à-dire par les ligands à six électrons ou plus (cf. tableau 2). Aussi concluons-nous l'article par la description des propriétés de cette classe particulière de ligands.

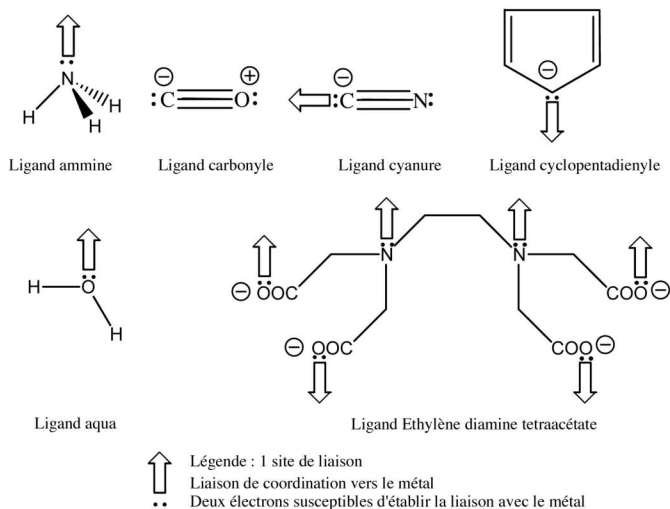


Figure 2 : Ligands monodents (un site de liaison) ou polydents (plusieurs sites de liaison).

2. DÉCOMPTE DES ÉLECTRONS DANS LES COMPOSÉS DE COORDINATION

En chimie organique, les électrons impliqués dans les transformations moléculaires sont les électrons de valence des atomes et leur nombre ne dépasse pas huit pour les éléments des deux premières périodes, conformément à la règle dite « de l'octet ».

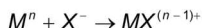
De même, en chimie de coordination, les électrons responsables des propriétés chimiques et spectroscopiques des complexes sont ceux qui peuplent les niveaux ns et $(n-1)d$ (voire éventuellement np) de l'atome métallique entouré de ses ligands, où n est le nombre quantique principal maximal correspondant à un niveau occupé. Ces électrons sont bien entendu apportés par le centre métallique lui-même, mais aussi par les ligands. Leur nombre varie entre quatorze et dix-huit pour les complexes stables, selon la structure géométrique formée par les ligands autour du centre métallique. Pour les complexes de structure octaédrique, par exemple, le nombre usuel d'électrons est dix-huit. Et comme il s'agit de la structure la plus répandue, la « règle des dix-huit électrons » en chimie de coordination constitue l'analogue de la « règle de l'octet » en chimie organique. D'où l'importance de savoir dénombrer les électrons de valence du métal et ceux qui sont apportés par les différents ligands.

⁶ Les ligands cycliques auxquels il est fait référence ici sont ceux dont le site de coordination est placé à l'intérieur du cycle, généralement dans son plan moyen.

Il existe plusieurs conventions différentes pour dénombrer les électrons apportés par un ligand⁷. Ces conventions donnent cependant des résultats identiques quant à la détermination du nombre d'électrons qui peuplent les niveaux de valence du centre métallique dans le complexe de coordination. L'intérêt de la convention dite « covalente » utilisée ici est qu'elle ne surestime pas la nature ionique de la liaison de coordination et, par suite, ne nécessite pas la connaissance de l'état d'oxydation du métal.

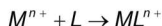
La convention « covalente » est la suivante :

- ♦ Si avant l'interaction, le ligand porte une charge négative sur l'atome destiné à établir la liaison, il compense une charge positive entière lorsqu'il est lié au métal (M) : on le nomme *ligand X*.



Tout se passe comme si l'ion $M^{(n-1)+}$ interagissait avec le ligand X^+ ; le ligand a apporté formellement au métal **un** électron.

- ♦ À l'inverse, si avant l'interaction, le ligand est non chargé et apporte à l'ion métallique ses deux électrons, il est nommé *ligand L*.



En fonction de ses sites d'attache, chaque ligand de type L ou X apporte d'un (pour les plus petits ligands monodentes) à quinze électrons (pour les plus gros ligands polydentes).

3. QUELQUES ÉLÉMENTS DE NOMENCLATURE

Les tableaux 1 et 2 indiquent la nomenclature L / X de quelques ligands respectivement monodentes et polydentes courants, ainsi que le nombre d'électrons qu'ils peuvent apporter au métal qu'ils complexent, dans le cadre de la « convention covalente ». Lorsque des liaisons multiples sont établies, la dénomination L ou X est agrémentée d'un indice qui signale le nombre de liaisons mises en jeu (ex. X_2 = liaison double entre X et M).

De plus, si plusieurs atomes d'un ligand sont susceptibles de se lier à un centre métallique, tous ne sont pas obligatoirement impliqués dans la coordination et certains restent libres. On spécifie le nombre d'atomes du ligand engagés dans des liaisons à l'aide de la nomenclature « η^n », où n est le nombre d'atomes du ligand fixés au métal ($n=6$ au maximum). On indique donc, pour un ligand polydente, le nombre et la nature L ou X des sites ainsi que le nombre d'atomes liés au métal M (η^n).

L'exemple du ligand éthylène diamine ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$) est parlant : s'il se lie une fois par un atome d'azote au métal M, sa nomenclature sera $L(\eta^1)$ car le site $-NH_2$ est neutre (donc L) et qu'un seul atome d'azote est fixé au métal. S'il se lie par ses deux atomes d'azote au métal, il sera classé $L_2(\eta^2)$, car le ligand possède deux sites de type L et deux atomes d'azote liés.

Un autre exemple est l'ion cyclopentadiényle. S'il est lié à son maximum au métal M, sa nomenclature affichera $XL_2(\eta^5)$, car il est lié par cinq atomes de carbone et il possède deux sites de type L (neutres) et un site de type X (chargé). La figure 3 regroupe quelques exemples de ligands assortis des nomenclatures correspondantes.

⁷ Pour plus de détails sur les deux conventions, voir la référence [1] page 418.

Ligand	Nomenclature	Nombre d'électrons
-H, -Cl, -OH, -CH ₃ , -CN	X (η^1)	1
-CO, -NH ₃ , -PR ₃ , -OH ₂	L (η^1)	2
H ₂ C=CH ₂ et autres alcènes	L (η^2)	2
=CRR' (carbène)	L (η^1)	2
=O, =S	X ₂ (η^1)	2

Tableau 1 : Ligands monodentes.

Ligand	Nomenclature	Nombre d'électrons
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ (<i>en</i>)	L (η^1), L ₂ (η^2)	2 ou 4
Cyclooctadiène (COD) et autres diènes	L (η^2), L ₂ (η^4)	2 ou 4
C ₃ H ₅ ⁻ (anion allyle)	X (η^1), L (η^2), LX (η^3)	1, 2 ou 3
C ₅ H ₅ ⁻ (anion cyclopentadiényle)	X (η^1), L (η^2), LX (η^3), L ₂ (η^4), L ₂ X (η^5)	1, 2, 3, 4 ou 5
C ₆ H ₆ et analogues substitués	L (η^2), L ₂ (η^4), L ₃ (η^6)	2, 4 ou 6
(-O ₂ CCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ (EDTA ⁸)	L ₂ X ₄ (η^6) au maximum	1 à 8

Tableau 2 : Ligands polydentes⁹.

Remarque : Dans le cas des assemblages polynucléaires, lorsqu'un ligand relie plusieurs centres métalliques, on emploie la nomenclature « μ_n », où n est le nombre d'atomes métalliques fixés au ligand¹⁰.

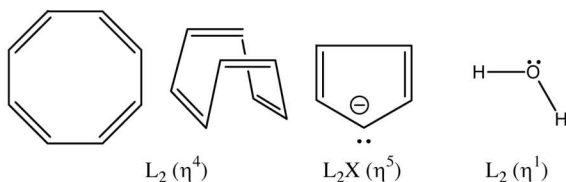


Figure 3 : Quelques exemples de ligands et leur nomenclature.

4. L'EFFET CHÉLATE¹¹ ET L'EFFET MACROCYCLIQUE¹²

Comme nous l'avons signalé en introduction, la principale caractéristique des ligands polydents réside dans le fait que les complexes de coordination qu'ils forment montrent toujours une stabilité thermodynamique plus forte que ceux qui possèdent des ligands

⁸ Acide éthylènediaminetétraacétique.

⁹ Voir également la note 4.

¹⁰ Plus de détails en matière de nomenclature en chimie de coordination peuvent être trouvés dans la référence [1] page 340.

¹¹ Deux très bonnes références à ce sujet sont [4] page 27 et [6]. Voir aussi [2] page 388 et [3] page 264.

¹² Deux très bonnes références à ce sujet sont [4] page 29 et [6].

monodentes non reliés entre eux, mais présentant des liaisons analogues avec le centre métallique. C'est l'effet « chélate »¹³.

L'exemple des complexes du cadmium (cf. tableau 3 entrée *a*) est particulièrement démonstratif. En effet, le complexe diéthylènediamine cadmium II ($[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$) qui comporte deux ligands bidentes éthylènediamine notés *en* (cf. figure 3) possède une constante thermodynamique de stabilité dix mille fois plus importante que celle du complexe tétraméthananine cadmium II ($[\text{Cd}(\text{NH}_2-\text{CH}_3)_4]^{2+}$), pourtant presque analogue du point de vue des liaisons établies avec le métal, mais comportant quatre ligands monodentes éthanamine (cf. figure 4).

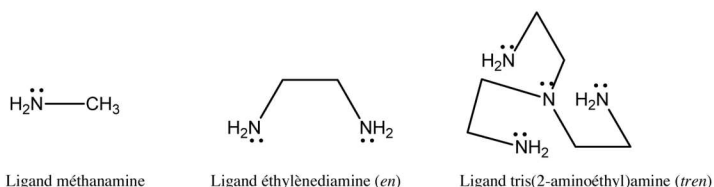


Figure 4 : Effet chélate vu au travers de l'exemple des ligands méthananine, *en* et *tren*.

	Complexe 1	Complexe 2	Constante de stabilité		log (β_2/β_1)
			log β_1 ¹⁴	log β_2 ¹⁵	
<i>a</i>	$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	6,52	10,6	4,08
<i>b</i>	$[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{Ni tren}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ¹⁶	12,9	14,8	1,88
<i>c</i>	$[\text{Zn tetren}]^{2+}$	$[\text{Zn tetrenc}]^{2+}$ ¹⁷	11,3	15,3	4,09

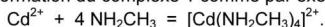
Tableau 3 : Comparaison des constantes de stabilité de complexes formés par divers métaux avec des ligands analogues successivement monodentes, polydents ouverts et polydents cycliques en solution aqueuse.

Sur l'exemple des complexes du nickel du tableau 3 (entrée *b*), on voit que si, en outre, plusieurs ligands polydents sont reliés (deux ligands *en* reliés entre eux seraient équivalents à un ligand *tren* (cf. figure 3)), la stabilité du complexe résultant est encore accrue. Notons tout de même, au vu des entrées *a* et *b* du tableau 3, que cette stabilisation ne s'accroît pas de façon proportionnelle au nombre de ligands reliés entre eux.

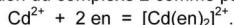
De plus, si la connexion de plusieurs ligands est effectuée de telle sorte qu'elle conduise à un seul ligand polydente cyclique (ou macrocycle), un effet encore plus fort apparaît (tableau 3, entrée *c*). Comme dans le premier cas (entrée *a*), le simple fait de fermer le

¹³ Le phénomène de *chélation* consiste en la formation d'un ou plusieurs cycles qui contiennent l'atome métallique. Ce terme provient du Grec *chélè*, qui signifie « pince ».

¹⁴ β_1 : constante de la réaction de formation du complexe 1 comme par exemple :



¹⁵ β_2 : constante de la réaction de formation du complexe 2 comme par exemple :



¹⁶ *tren* représente le ligand tétradente tris(2-aminoéthyl)amine $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3$.

¹⁷ *tetren* et *tetrenc* sont des noms non officiels utilisés pour des raisons de simplicité.

ligand *tetren*¹⁷ (cf. figure 5) par un chaînon (–CH₂–CH₂–) pour obtenir un macrocycle *te-trenc* multiplié à nouveau la constante de stabilité du complexe correspondant par dix mille. On parle alors d'effet « macrocyclique ».

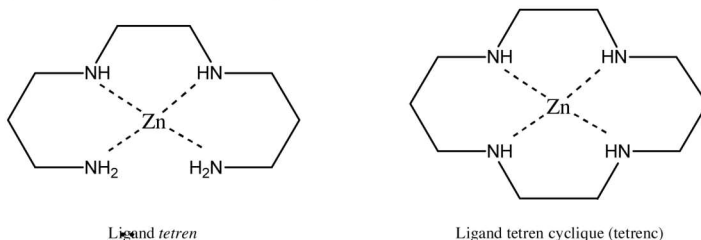


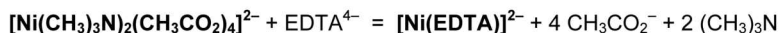
Figure 5 : Ligands polydentes *tétren* et *tetrenc*.

5. ORIGINE ENTROPIQUE DES EFFETS CHELATES SUR L'EXEMPLE DES COMPLEXES DU NICKEL

La stabilisation que procure la connexion des sites de coordination ne peut avoir d'origine enthalpique : les liaisons formées par les deux atomes d'azote du ligand bidenté éthylènediamine (*en*) avec l'ion cadmium (II) dans l'entrée *a* ne sont pas plus fortes que celles qu'établit le même métal avec deux molécules monodentes de méthylamine, dont la structure électronique est analogue à celle du ligand bidenté (*en*).

De même, les différents sites basiques d'un ligand tel que l'ion éthylènediaminetetraacétate (EDTA⁴⁻) sont très analogues à ceux des molécules de triméthylamine ((CH₃)₃N) ou des ions carboxylate (CH₃CO₂⁻). Pourtant, parmi ces ligands, seul l'EDTA⁴⁻ est capable de former des complexes stables avec des ions très peu aptes à la coordination comme Ca²⁺ (cf. figure 1b). Dans ce dernier cas, la liaison calcium-ligand est de faible énergie. En effet, le calcium n'étant pas un métal de transition, le complexe n'est pas stabilisé par le champ cristallin. Le calcium présentant un rayon atomique important (197 pm), l'interaction électrostatique entre le métal et le ligand reste alors faible, puisqu'inversement proportionnelle à la distance entre le métal et le ligand.

Nous allons montrer que l'origine de cette stabilité est essentiellement entropique. Comparons, en effet, la transformation hypothétique du complexe [Ni(CH₃)₃N]₂(CH₃CO₂)₄]²⁻ (noté complexe **1**) en [Ni(EDTA)]²⁻ (noté complexe **2**) selon l'équation de réaction qui suit :



Les liaisons établies et leurs nombres étant presque identiques dans les deux complexes (**1** et **2**), l'enthalpie standard de réaction est quasi nulle : $\Delta_r H^\circ \approx 0$. On négligera ici les faibles différences de solvation, les répulsions stériques entre les groupes méthyle dans le complexe **1** et la création éventuelle de faibles tensions de cycle dans le complexe **2**. On notera en outre que ces deux derniers phénomènes (répulsions et tensions de cycle) ont des effets opposés sur la valeur finale de l'enthalpie standard de réaction¹⁸.

¹⁸ On peut présumer que la solvation des produits sera plus forte que celle des réactifs, ce qui devrait conduire à une valeur légèrement négative de $\Delta_r H^\circ$. En effet, l'ion [Ni(EDTA)]²⁻ est plus petit que l'ion [Ni(CH₃)₃N]₂(CH₃CO₂)₄]²⁻. À charge égale, il est donc mieux solvato. En outre, les quatre ions acétate CH₃CO₂⁻ sont séparés en solution et portent chacun leur propre sphère de solvation ; globalement, ils

De plus, dans la mesure où **deux** réactifs réagissent pour former **sept** produits, l'entropie standard de réaction est positive et de grande amplitude : $\Delta_r S^\circ > 0$. On négligera aussi ici la diminution d'entropie due à la géométrie figée du ligand EDTA^{4-} autour de l'ion métallique (Ni^{2+}) dans le complexe **2**, ainsi que celle susceptible de provenir de la différence de solvatation entre les produits et les réactifs¹⁹).

Par suite, l'enthalpie libre standard de réaction est nécessairement négative :

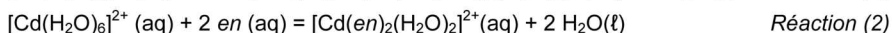
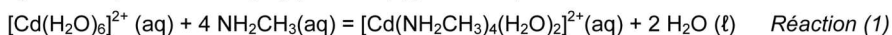
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0.$$

La constante de réaction K° est en faveur du complexe **2** qui est dit plus stable que le complexe **1**.

6. GÉNÉRALISATIONS : ORIGINE ENTROPIQUE DES EFFETS CHÉLATES ET MACROCYLIQUES

Dans la mesure où ce raisonnement simple peut être appliqué à tous les ligands polydents, il rend bien compte de la forte stabilité des assemblages que ces derniers peuvent former avec les ions métalliques. En effet, on démontrerait exactement de la même façon qu'**une** molécule d'éthylènediamine (*en*) est meilleur complexant que **deux** molécules de méthanimine, ou encore qu'**un seul** cycloocta-1,4-diène (*COD*) forme des complexes plus stables avec des métaux que ne le font les deux éthylènes correspondants.

Les données thermodynamiques de la littérature confirment d'ailleurs cette démonstration. Revenons en effet sur l'exemple de l'entrée *a* du tableau 3. Les valeurs des enthalpies et entropies standard des réactions de complexation de l'ion cadmium (II) hexahydraté par respectivement quatre ligands méthanimine (NH_2CH_3) (*réaction (1)*) et deux ligands éthylènediamine (*en*) (*réaction (2)*) sont indiquées dans le tableau 4 :



Réaction	Constante de stabilité $\log \beta$	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$-T \cdot \Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
(1)	6,52	- 37,2	- 67,3	20,1	- 57,3
(2)	10,6	- 60,7	+ 14,1 ²⁰	- 4,20	- 56,5

Tableau 4 : Données thermodynamiques relatives à la complexation de l'ion cadmium (II), à 298 K.

structurent donc mieux le solvant que l'ion EDTA^{4-} , pour lequel les quatre sphères de solvatation des quatre ions acétate s'interpénètrent.

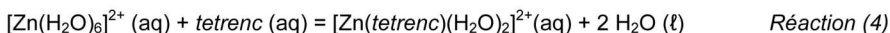
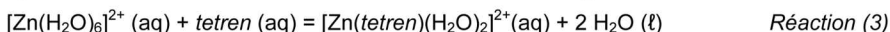
¹⁹ Les effets de solvatation évoqués dans la note précédente permettent en effet de s'attendre à une petite diminution de la valeur de $\Delta_r S^\circ$ par rapport à celle que prévoit le raisonnement initial, suite à la meilleure structuration du solvant autour des produits qu'autour des réactifs.

²⁰ Contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre, cette valeur est bien positive. En effet, $\Delta_r S^\circ$ est la somme de deux termes : le premier est négatif et correspond à la fixation des ligands sur le centre métallique ; le second est positif et correspond à la libération en solution de quatre des six molécules d'eau qui solvataient initialement le cation. Dans la mesure où les deux groupes amino du ligand *en* sont attachés l'un à l'autre, le premier terme est beaucoup plus faible dans ce cas que dans celui de la complexation par les molécules de méthanimine. Il ne compense alors plus le terme positif.

Les valeurs des enthalpies standard de réaction étant quasiment égales, l'origine de la stabilité plus forte du complexe polydenté est bien d'origine entropique. L'effet entropique surpasse l'effet enthalpique dans la plupart des cas²¹.

Le tableau 3 montre également que plus le nombre de sites de coordination sur un même ligand est grand, plus la stabilité des complexes qu'il forme est accrue. Le phénomène est évidemment de même nature que pour l'exemple de l'entrée a.

Enfin, nous avons vu que la création d'un ligand polydenté cyclique accentuait démesurément l'effet *chélate* et que l'on parlait alors d'effet *macrocyclique*. Cet effet est dû à la fois aux effets entropiques évoqués ci-dessus et à des effets enthalpiques qui proviennent de la tension de cycle que procure l'enroulement du ligand non cyclique autour du centre métallique lors de la chélation. Dans le cas du ligand cyclique en effet, cette tension de cycle existe déjà avant la chélation et n'intervient donc pas dans la valeur de l'enthalpie standard de complexation. Le tableau 5, relatif à l'entrée c du tableau 3, indique les grandeurs thermodynamiques relatives à la complexation de l'ion zinc (II) hexahydraté par les ligands *tetren* et *tetrenc* et met ainsi en évidence les deux types de contributions :



Réaction	Constante de stabilité log β	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	- T. $\Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
(3)	11,3	- 64,2	66,5 ²²	- 19,8	- 44,4
(4)	15,3	- 87,5	85,8 ²²	- 25,6	- 61,9

Tableau 5 : Données thermodynamiques relatives à la complexation de l'ion zinc (II), à 298 K.

Les complexes de coordination mettant en jeu des ligands polydents sont souvent extrêmement stables. En solution aqueuse, malgré le fort « effet de concentration » des molécules d'eau, cela ne tend pas à provoquer l'hydratation des complexes polydents. Seuls quelques ligands monodents très forts tels que CN⁻, CO et PPh₃ peuvent entrer en compétition avec des ligands polydents et les remplacer auprès du centre métallique.

7. EFFET TEMPLATE²²

Un phénomène mettant en œuvre les mêmes principes que l'effet chélate est l'effet « template » en synthèse organique. Son origine est également d'ordre entropique. Il consiste à utiliser un centre métallique pour rassembler des molécules dans un très faible volume, à savoir sa sphère de coordination, afin de pouvoir ensuite les relier les unes aux autres en s'affranchissant de la forte diminution d'entropie qui accompagnerait cette réaction si elle était réalisée à partir des molécules libres en solution (cf. figure 6). Cette diminution d'entropie doit bien entendu être compensée à un moment ou un autre ; cela se produit lors de l'étape de coordination, lors de laquelle la stabilisation enthalpique de l'ensemble des espèces (métal + ligands) compense la déstabilisation entropique provoquée par leur rassemblement.

²¹ Pour d'avantage de détails à ce sujet, voir la référence [5].

²² Voir par exemple la référence [3] page 240.

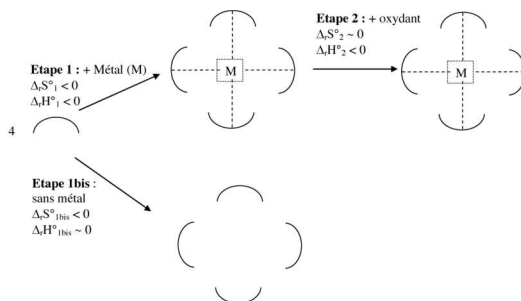


Figure 6 : Cycle thermodynamique de l'effet template.

Dans une dernière étape, il faut imaginer une méthode permettant d'expulser l'ion métallique du centre de la molécule cyclique ou polycyclique formée, afin de pouvoir la récupérer. Ceci peut être réalisé par la mise en œuvre d'une réaction quantitative, capable de provoquer l'extraction de l'ion métallique hors du ligand macrocyclique synthétisé par déplacement de l'équilibre de complexation correspondant²³.

Un début d'exemple de ce type de synthèse est donné figure 7 qui utilise le nickel (II) pour réaliser la synthèse d'une molécule comportant plusieurs cycles. Il suffit ensuite d'expulser le nickel (II) sous forme, par exemple, de dihydroxyde de nickel (II).

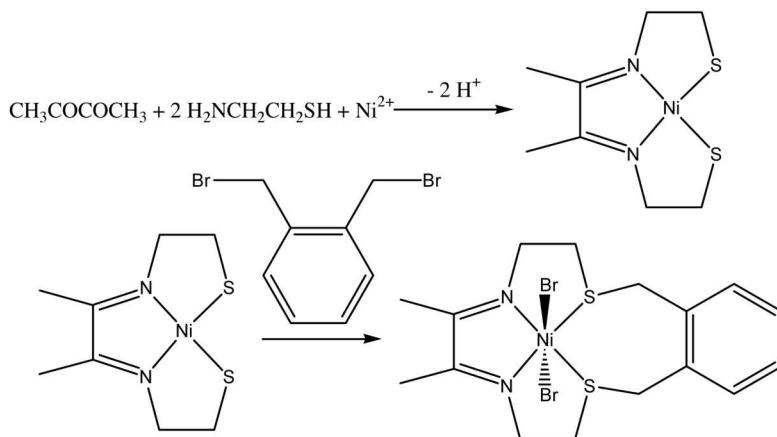


Figure 7 : Exemple de synthèse à partir du nickel (II) (Référence [3]).

8. CAS PARTICULIER DES LIGANDS À SIX ÉLECTRONS ET PLUS

Parmi les ligands pouvant se lier aux métaux par l'intermédiaire de plusieurs sites, ceux dont le nombre de sites de liaison est supérieur ou égal à trois présentent un intérêt

²³ Dans le cas de l'ion cuivre (II), par exemple, la précipitation de l'hydroxyde peut constituer une méthode efficace.

particulier, grâce à un effet chélate particulièrement fort. Ces ligands disposent de six électrons ou plus sur l'ensemble de leurs sites de coordination et la plupart d'entre eux peuvent chélater entièrement le métal avec une seule molécule. Le métal est alors en quelque sorte « habillé », ce qui transforme radicalement ses propriétés physico-chimiques. Il en existe trois catégories : les ligands dits ouverts (non cycliques), les macrocycliques non conjugués et les macrocycles conjugués.

Les ligands « ouverts », c'est-à-dire non cycliques, se coordonnent à tous les types d'ions métalliques. On y trouve dans l'ordre croissant d'importance les glymes (polyéthers de l'éthanediol (éthylène glycol)) et l'ion EDTA (ion éthylenediaminétraacétate) qui possède de multiples applications en chimie analytique²⁴.

Les macrocycles non conjugués (ou « coronands », dont font partie les éthers couronnes), les macrobicycles et macrotricycles (molécules cages ou cryptands²⁵), les « sphérands » et autres « sépulchrates »²⁶ forment des assemblages avec les alcalins et les alcalino-terreux et sont très sensibles à la taille de ces ions. En effet, les cavités qu'ils génèrent ont des dimensions bien déterminées à l'intérieur desquelles les interactions sont essentiellement d'ordre électrostatique (ion-dipôle). Dans le cas des complexes formés avec les métaux de transition, la taille de l'ion est moins cruciale, et les stabilités généralement plus élevées, car les interactions se font alors par l'intermédiaire de « liaisons de coordination ».

Parmi ces macrocycles non conjugués, on trouve un grand nombre d'antibiotiques naturels. Isolés dans les années 1960 à partir de microorganismes (spores), leur mode d'action de ces antibiotiques est lié à leurs facultés de complexer les cations alcalins et alcalino-terreux et d'assurer leurs transports au travers des membranes cellulaires pour tant très hydrophobes²⁷. Ces antibiotiques regroupés sous l'appellation d'*ionophores* présentent différentes sous-classes : les macrotétrolides (nonactine, dinactine), les cyclodepsipeptides (valinomycine, enniatines), les ionophores acides carboxyliques (monensine, lasalocide), etc. À partir de ces observations, de nombreuses recherches furent initiées dans le domaine des ligands macrocycliques capables de complexer les cations alcalins et alcalino-terreux. Ces travaux sont résumés dans l'article de Bernard DIETRICH (Université Louis Pasteur - Strasbourg), référence [6].

Les exemples les plus classiques d'antibiotique sont ceux de la valinomycine (cf. figure 8) ou de la nonactine²⁸.

²⁴ Il existe encore d'autres types de ligands ouverts à six électrons et plus, tels que les composés aromatiques (benzène, mésitylène, anions cyclopentadiényle et indényle, anthracène, fluorène, etc.). Ils ont un intérêt certain, mais pas de propriétés chélatantes.

²⁵ Précisons que l'association cryptand / ions métalliques est appelée « cryptate ».

²⁶ Voir par exemple la référence [2] page 388, mais surtout la référence [6].

²⁷ C'est notamment le cas de la valinomycine, capable d'induire le transport d'ions K^+ à travers la membrane des mitochondries.

²⁸ Voir par exemple les références [2] page 927 ou [6].

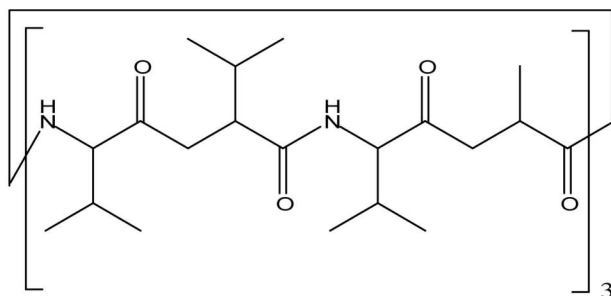
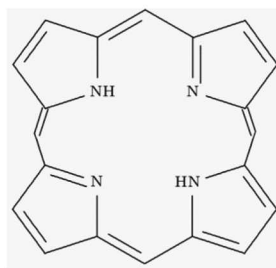
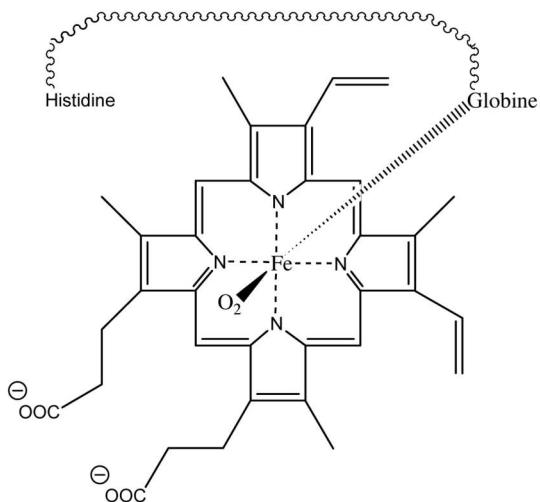


Figure 8 : La molécule de Valinomycine.

La dernière catégorie, celle des macrocycles conjugués, forme des complexes de coordination majoritairement avec les métaux de transition, mais pas exclusivement. Il s'agit des porphyrines et de macrocycles analogues (tels les phtalocyanines), que l'on trouve dans de nombreuses métalloprotéines (les hémoglobines des globules rouges du sang, les chlorophylles des cellules des végétaux verts). Ces porphyrines (*cf.* figure 9) sont des macrocycles hétérocycliques composés de quatre sous-unités pyrrole (contenant des atomes d'azote) joints sur les carbones « alpha » par quatre ponts méthine ($-\text{CH}=\text{}$). Le tout forme une macromolécule complètement aromatique et plane.



Une porphyrine



La porphyrine de l'hémoglobine

Figure 9 : Un exemple de ligands macrocycliques conjugués : la porphyrine.

Les porphyrines peuvent se combiner avec des métaux en les intégrant dans leurs cavités centrales. On connaît des porphyrines contenant un atome de manganèse, de fer (hémoglobine), de cobalt, de nickel, de cuivre (hémocyanine), de zinc, de magnésium (chlorophylle)... et de nombreux autres métaux sont insérables. Les complexes obtenus

ont des propriétés électroniques très particulières. Ils deviennent le siège de transitions électroniques liées à des transferts de charge intramoléculaires (d'où leurs couleurs vives : rouge pour l'hémoglobine et Fe^{2+}) ou intermoléculaires comme dans les chlorophylles et Mg^{2+} , les systèmes à cytochromes), ou les protéines du cuivre telles que l'azurine (bleue), la plastocyanine et la stellacyanine²⁹ (vertes), ce qui leur permet de catalyser de très nombreuses réactions d'oxydoréduction.

Le métal central n'étant lié que par quatre atomes seulement, il peut se coordonner à d'autres ligands en dehors du plan (le dioxygène, par exemple) et ainsi remplir diverses fonctions biologiques comme par exemple le transport³⁰ et le stockage du dioxygène (hémoglobine et myoglobine chez les mammifères, hémocyanine (Cu) chez les arthropodes et les mollusques)³¹.

CONCLUSION

Ainsi, parmi l'immense diversité de ligands disponibles pour le chimiste de coordination³², les ligands polydentes et plus particulièrement les ligands à six électrons et plus, jouent un rôle particulier de par leur extraordinaire aptitude à se coordonner à tous les types d'ions métalliques. Les propriétés chélatantes des uns et les particularités électroniques des autres en font des outils très employés et des objets d'étude inépuisables.

La nature en fait grand usage, comme cela a été évoqué plus haut avec les antibiotiques ionophores naturels et les porphyrines. Leurs applications artificielles sont aussi bien d'ordre analytique (titrage de la dureté d'une eau minérale par l'ion EDTA, par exemple), que synthétique (la chimie « biomimétique » emploie de plus en plus de ligands macrocycliques pour la synthèse organique fine), ou médical (la vectorisation de principes actifs par les « complexes-cages » est en plein essor).

Il est peu étonnant, dans ces conditions, qu'un prix Nobel de chimie leur ait été consacré en 1987. Il fut attribué, en effet, aux chimistes C.J. PEDERSEN, D.J. CRAM et J.-M. LEHN, respectivement pour la découverte des éthers couronnes, l'étude des interactions molécule / hôte et les applications des cryptates.

L'article suivant propose une application du phénomène de complexation d'un ion métallique alcalin, l'ion potassium, par l'éther couronne le plus courant : le 18-O-6.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MIESSLER G.L. et TARR D.A. *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall International Editions, 1991.
- [2] DOUGLAS B., McDANIEL D. et ALEXANDER, J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. New York : Wiley, 1994.

²⁹ Voir la référence [4] page 46.

³⁰ La référence [4] page 35 fait mention d'un exemple de chimie biomimétique et décrit un analogue synthétique de métalloenzyme capable d'assurer le transport du dioxygène grâce à un ligand polydente lié à deux ions cuivre (I).

³¹ Les références [1] page 535, [2] page 888 et [3] page 782 proposent des chapitres traitant de chimie bioinorganique. Ces développements font référence à un très grand nombre de ligands polydentes naturels, ainsi qu'à leurs propriétés physico-chimiques.

³² Voir notamment la référence [8].

- [3] SHRIVER D.F., ATKINS P.W. et LANGFORD, C.H. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1994.
- [4] COTTON F.A., WILKINSON G., MURILLO C.A. et BOCHMANN M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th edition, Wiley, 1999.
- [5] FAUSTO DA SILVA J.J.R. *J. Chem. Educ.*, **60**, 390, 1983.
- [6] DIETRICH B. *J. Chem. Educ.*, **62**, 954, 1985.
- [7] VOGEL P. *Chimie organique Méthodes et modèles*. 1^{ère} édition. De Boeck Université, 1997.
- [8] JEANNIN Y. « Quelques réactions fondamentales de la chimie de coordination ». *Bull. Un. Phys.*, mai 1983, vol. 77, n° 654, p. 945-965.



Richard-Emmanuel EASTES

Département d'Études cognitives - École normale supérieure
45, rue d'Ulm - 75005 Paris - FRANCE

Laboratoire de didactique et épistémologie des sciences
Université de Genève - 40, bd du Pont d'Arve - CH-1211 Genève - SUISSE

E-mail : richard-emmanuel.eastes@ens.fr

Page personnelle : <http://cognition.ens.fr/~reeastes/>



Florence DAUMARIE-VEDRENNE

Directrice adjointe du département chimie
Chargée de mission au Service Commun des relations entreprises et de la professionnalisation

Université de Cergy Pontoise - Département chimie
5, mail Gay Lussac - Neuville-sur-Oise - 95031 Cergy-Pontoise Cedex

E-mail : Florence.Daumarie-Vedrenne@chim.u-cergy.fr