**I-Généralités sur les éléments de transition :**

* **Un élément de transition** est un élément qui possède une sous-couche *d* ou *f* incomplète ;

 Sur la base de cette définition, le scandium et le zinc ne sont pas des métaux de transition, même s'ils font partie du bloc d.

* **Un “complexe**” est un assemblage polyatomique formé d'un atome ou d'un ion central (généralement métallique) autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination ; ces derniers sont appelés ligands.
* **Les liaisons de coordination** sont des liaisons covalentes moins solides :

◊ L’atome ou ion central est généralement un métal, peu électronégatif.

◊ la liaison est obtenue par apport d'un doublet d'électrons dans un orbital vide, et non par partage d'un doublet apporté symétriquement

**II. Nomenclature des complexes :**

a) Dans un sel, l’anion est toujours nommé avant le cation (sauf en anglais)

b) Le nom des ligands est donné dans l’ordre alphabétique :

 -le nom des anions coordinés prend la terminaison “o” : chloro, cyano, oxalato...

 - le nom des ligands neutres reste inchangé

 - certaines molécules ont des noms particuliers lorsqu’ils sont ligands dans un complexe : H2O-aquo, NH3-ammine **(tableau 1-1)**



c- Le nombre de ligands présents est indiqué par un préfixe, di, tri, tetra, etc. Cependant si le nom du ligand comporte déjà un préfixe, on utilisera les préfixes bis, tris, tetrakis, etc...

- dichloro pour deux ligands Cl-

- biséthylènediamine pour deux ligands éthylènediamine

d- Après les ligands, on nomme le métal et son degré d’oxydation (en chiffres romains). Si le complexe est anionique, le métal portera la terminaison “ate” (platinate, cobaltate, osmiate...)

e - Lorsque plusieurs isomères sont possibles, la configuration devra être indiquée, *en italique*, avant le nom

****

tetrakistriphenylphosphinepalladium(0)

[Pd(P(C6H5)3)4]

****

trans-bisbipyridinedichlorocuivre(II)

[Cu(bpy)2Cl2]

 **III-Types de complexes :**

La classification des complexes se base sur le nombre d’ions (ou d’atomes) centraux qu’ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d’un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires)**.** Si l’entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire)**.**

**IV - Types de Ligands :**

**1 Les ligands de type X :**

. Les ligands anioniques sont considérés comme des espèces radicalaires, et n’apportent donc qu’un seul électron au métal.

**2 Les ligands de type L :**

-Ils sont donneurs de 2 électrons.

-Leur dissociation du complexe avec les électrons de la liaison conduit à des molécules neutres Ex : les amines (NR3), les phosphines (PR3), l’eau, le monoxyde de carbone.

***\*Cas des ligands pontants*** :

Dans les complexes bimétalliques, certains ligands peuvent être « en pont », c’est-àdire liés simultanément aux deux centres métalliques. On utilise alors la nomenclature μ pour les désigner. Si l’on considère un atome de chlore en pont (M2(μ-Cl),





***\*Ligands LlXx : ou ligants multidentes***

D’une façon plus générale, les ligands peuvent s’écrire sous la forme Ll Xx lorsqu’ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal, L paires d’électrons et X électrons célibataires.





**V- Règle des dix-huit électrons :**

De manière analogue à la règle de l’octet pour les éléments du bloc p, les éléments de transition vont chercher à s’entourer d’un nombre d’électrons égal au gaz rare qui les suit. On obtient ainsi la règle des **18 électrons**. Cette règle souffre de nombreuses exceptions... Par exemple, les complexes de géométrie “plan carré” préfèrent être entourés de **16 électrons**.

**1-Nombre total d’électrons :**

Le nombre total d’électrons de valence d’un complexe se calcule de la manière suivante :

****

**m** : nombre d’électrons de valence du métal (nb d’e- placés dans les orbitales (n+1)s et nd)

**l** : nombre de ligands L

**x** : nombre de ligands X

**q** : charge globale du complexe

**2- Nombre d’oxydation :**

Le nombre d’oxydation (no) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe :

Ou Le degré d’oxydation, c’est le nombre de liaisons covalentes sans compter les datives



**VI- la liaison chimique dans les complexes**

La liaison métal-ligand possède trois composantes éventuelles :

• **une liaison covalente** σ **forte** (mise en commun de deux électrons, c’est le minimum vital)

• **une liaison** π **du ligand vers le métal** (il faut que le ligand possède des doublets inutilisés),

• **Une liaison** π **du métal vers le ligand** (rétroliaison, il faut que le ligand ait de la place dans ses OM)

***Liaisons covalentes*** σ **:** 2 points de vue

* Soit le métal et le ligand engagent chacun un électron dans la liaison (liaison purement covalente)

*Ex : M*-*Cl, M*-*CH3, M*-*H …*

* Soit le métal se contente de recevoir deux électrons du ligand (liaison dative)

*Ex : M PR3, M* *(alcène), M* *(CO), M* *( carbène) …*

Dans les deux cas, il s’agit d’un recouvrement axial d’orbitales, donc d’une liaison σ.

***Les liaisons*** *π* ***du ligand vers le métal*** s’établissent entre les doublets libres du ligand vers les orbitales d inoccupées du métal. Il s’agit d’un recouvrement latéral d’orbitales, donc d’une liaison π.

***Les rétroliaisons***, plus faibles, sont issues de la donation d’électrons du métal vers les orbitales antiliantes du ligand. Il s’agit d’un recouvrement latéral d’orbitales, donc d’une liaison π

**VII-Structures des complexes de coordination : (Isomérie, Géométrie) :**

**1- Géométrie :**

Les géométries octaédrique, plan carré, tétraédrique, pyramide base carrée et bipyramide trigonale sont les plus courantes pour les complexes.

**2-Isomérie :**

* ***Isomérie cis-trans*** : On parle d’isomérie cis lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents et de trans s’ils sont sur des sommets opposés.



* ***Isomérie fac-mer*** : En géométrie octaédrique, on parle d’isomère fac si les ligands sont sur une même face de l’octaèdre et de mer s’ils sont sur le même méridien.



## VIII- Propriétés des complexes :Les deux propriétés les plus importantes que possèdent les complexes de coordination sont la couleur et le magnétisme.

**1-Couleur :**La plupart des ions de métaux de transition ont dans l’eau des couleurs caractéristiques qui ont été souvent attribuées au type de métal. Ainsi, Cu2+ est incolore dans H2SO4 concentré, bleu marine dans l’eau et bleu plus clair dans l’ammoniac liquide. Cette différence de coloration s’explique par les différents complexes qui se forment (Cu(H2O)62+ dans l’eau, …..)et donc par l’influence des ligands sur le métal central.
**2-Magnétisme :**La présence de métaux de transitions dans les complexes et donc de niveaux "d" insaturés génère des propriétés magnétiques intéressantes pour les complexes de métaux de transitions. Un composé est paramagnétique s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champ magnétique. -
Un composé est diamagnétique si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique. On note qu’un complexe diamagnétique est toujours incolore et un complexe paramagnétique est toujours coloré.

**VIII-Application des complexes** :

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde.

Dans la nature, il y a aussi des complexes métalliques qui interviennent dans les métalloprotéines (fer dans l'hémoglobine, magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine, …etc.). Ces complexes sont un des objets d'étude de la chimie bioinorganique.
· Vu que les complexes métalliques ont la possibilité d’échanger des ligands et la capacité de certains métaux à s’insérer dans des liaisons covalentes (en particulier les liaisons multiples) de façon réversible rend les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse chimique.

Plusieurs procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation des oléfines, de synthèses d'acides, d'aldéhydes et d'alcools… etc. On donne l’exemple de la réaction de l’hydrogénation catalytique des alcènes et autres molécules insaturées (hydrogénation de Wilkinson).
Les complexes en [chimie des solutions](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chimie_des_solutions) ont des utilités multiples :

* solubiliser un métal contenu dans un [minerai](https://fr.wikipedia.org/wiki/Minerai_%28roche%29) (exemple : l'[or](https://fr.wikipedia.org/wiki/Or) solubilisé comme un complexe cyanuré) ;
* caractériser la présence d'une [espèce chimique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Esp%C3%A8ce_chimique) par formation d'un complexe coloré.

Les complexes métalliques ont une plusieurs applications en médecine :

* Des complexes de [platine](https://fr.wikipedia.org/wiki/Platine) sont utilisés dans le traitement de certains cancers ([cisplatine](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cisplatine), [carboplatine](https://fr.wikipedia.org/wiki/Carboplatine), [oxaliplatine](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxaliplatine), etc.).
* La capacité complexante de l'[EDTA](https://fr.wikipedia.org/wiki/EDTA) est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le [plomb](https://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb) en particulier.
* Des complexes de [gadolinium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Gadolinium) sont utilisés comme [agents de contraste](https://fr.wikipedia.org/wiki/Agent_de_contraste) en [imagerie par résonance magnétique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Imagerie_par_r%C3%A9sonance_magn%C3%A9tique) (IRM).