

Fiche 1

Éléments de stratégie de synthèse de complexes

Ressources utilisées

- SHRIVER, Chimie inorganique
- KETTEL, Physico-chimie inorganique, (dont effet trans)
- HUHEEY, Chimie inorganique (dont effet trans)
- BUP 12/207 vol. 101 : effet chélate et macrocyle, effet template (voir aussi site de M. VÉROT pour données thermodynamiques)
- j. chem. edu. 1997, 74(3)325, exemples de synthèses en laboratoire...
- JEAN, pour les aspects orbitaux
- ALBRIGHT, pour les aspects orbitaux
- MATHEY et SEVEIN, pour les aspects orbitaux
- LEHN pour des exemples en chimie supramoléculaire (synthèse de sépulcrates...)

Introduction

Pédagogie Dans le cadre d'une leçon ou même d'un cours, ne pas hésiter à préciser qu'on peut restreindre l'étude de différentes façons :

- choix de ne traiter que les complexes plans carrés ;
- choix de ne s'intéresser qu'au métaux du bloc d.

Remarque Absolument éviter de découper une leçon sur la synthèse des complexes en « Aspects thermodynamiques » et « Aspects cinétiques ». La raison principale est la très grande difficulté à rationaliser et décorrélérer ces deux types d'aspects pour la synthèse des complexes.

Pédagogie Difficulté pour des élèves (et pour les enseignants) consiste en la difficile rationalisation de certains effets observés, qu'il faut parfois passer sous silence.

1.1 Notions essentielles

1.1.1 Réactivité – substitution de ligand

Position du problème

Substitution de ligand monodentate

Mécanismes associatif, concerté et dissociatif : décrits dans le SHRIVER, Physico-chimie inorganique, étudié aussi dans la fiche « LC5 Théorie de l'état de transition » S'intéresser aux décomptes électroniques, à la labilité des ligands, (liée) à la possibilité d'oxyder ou réduire le centre métallique...

Remarque Réactivité – autres réactions : plutôt du domaine de la chimie organométallique ?

1.1.2 Effets classiques

Remarque Le jury a tendance à dire que les candidat·es vont vers des choses trop compliquées. Il est possible de faire simple, concret, et toujours intéressant. On peut décrire un effet, parler de série (existe pour l'effet trans, comme pour la série spectrochimique) établie expérimentalement... sans aller vers la rationalisation.

Effet trans

Exemple Effet trans pour la synthèse du cis-Pt.

Décrit dans les trois sources principales...

Remarque On peut parler d'effet trans cinétique ou thermodynamique

Effet chélate pour les polydentate

Effet macrocycle, effet template

1.2 Mise en application

1.2.1 Les ligands phosphine

Effet stérique

Parler de l'angle de TOLMAN, qui mesure la gêne stérique d'un métal dans un complexe de transition, et permet usuellement de classer les ligands phosphines.

1.2.2 Une synthèse/rétrosynthèse

1.2.3 Parallèles avec la biochimie inorganique...

1.2.4 Quelles caractérisations ?

RMN du proton, par exemple pour le cis et trans platine : le platine a un spin 1 et on peut observer un couplage Pt-H si le complexe est diamagnétique. On peut aussi envisager la RMN hétéronucléaire, en particulier sur le phosphore...

Diffraction de rayons X sur monocristal.

Conclusion