

LC9 : Stratégie de synthèse de complexes de métaux de transition

Lucie Marpoux - Naia Corbineau

Element imposé

Labilité

Introduction pédagogique

Niveau L2

Prérequis :

- Complexe (définition et utilisation)
- Stéréochimie des complexes
- Types de ligand (denticité, hapticité)
- Théorie du champ cristalin/ des ligands
- Formalisme de Green (ligand X et L)
- Règle des 18 électrons
- Thermodynamique (fonction d'état, critère d'évolution d'un système)

Difficultés :

- Nouvelles notions
- Comprendre les facteurs qui influencent les étapes élémentaires
- Mobilisations de plusieurs aspects de la chimie

Biblio :

-
-
-
-

Activités liées

- TP : couplage de Suzuki

Objectif 1) identifier les différentes étapes élémentaires du couplage de Suzuki 2) Comprendre les facteurs qui influencent la substitution de ligand

blabla péda : TP découverte, évaluation diagnostique

Introduction

Ce qui s'est passé pendant la séance de TP **Projection : Bilan du couplage de Suzuki** A première vue effrayant mais on va décortiquer petit à petit. Sépare en 2 grandes étapes : Oxydation/reduction et échange de ligand On commence par échange de ligand

1 Echange de ligand

Un ligand est remplacé par un autre ligand Le nombre de liaison métal ligand ne varie pas NEV, DO ne varie pas

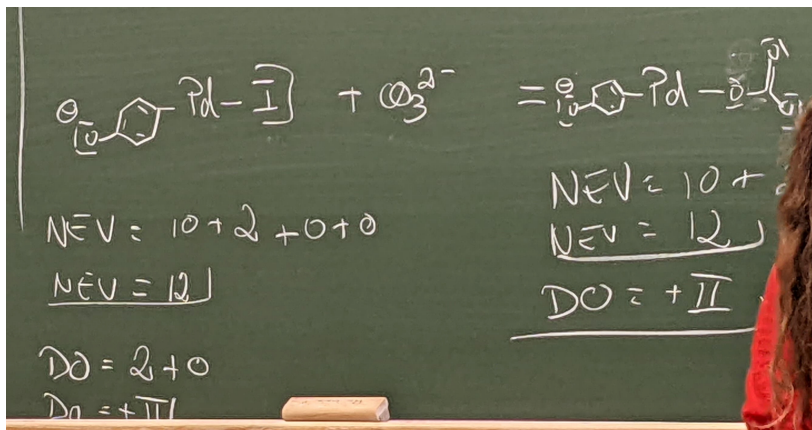


FIGURE 1

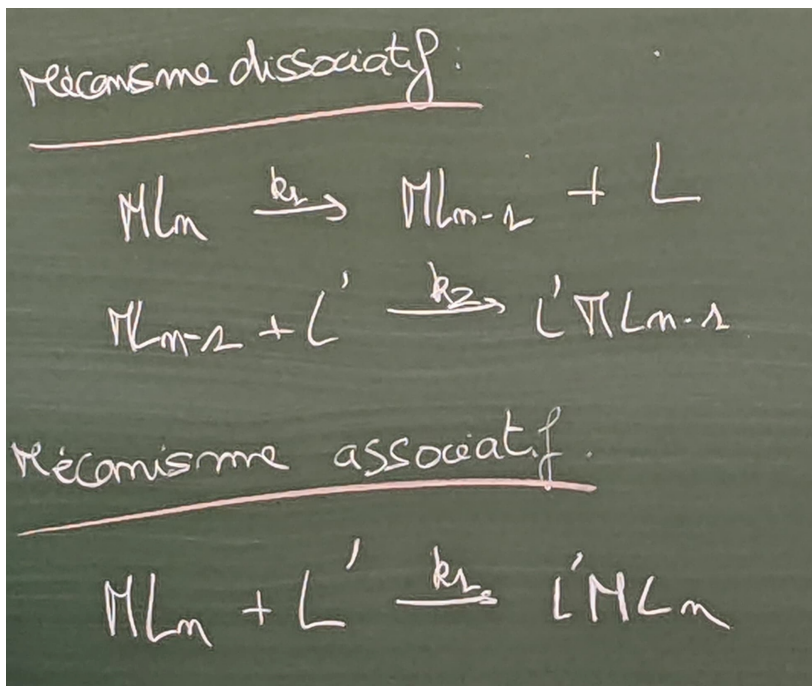
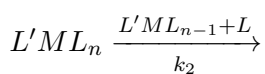


FIGURE 2



2 Facteurs influençant l'échange de ligand

2.1 Aspect cinétique

Effet trans : labilisation des ligands en trans du ligand L (exemple cisplatine)

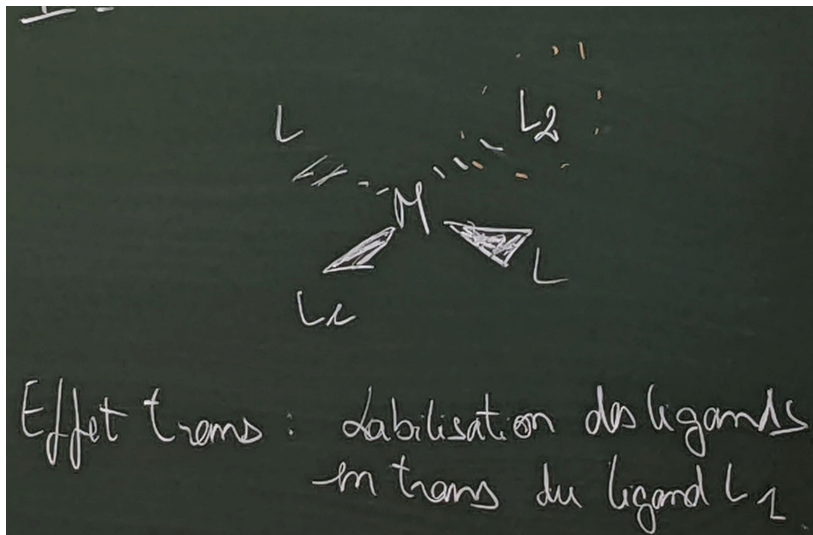


FIGURE 3

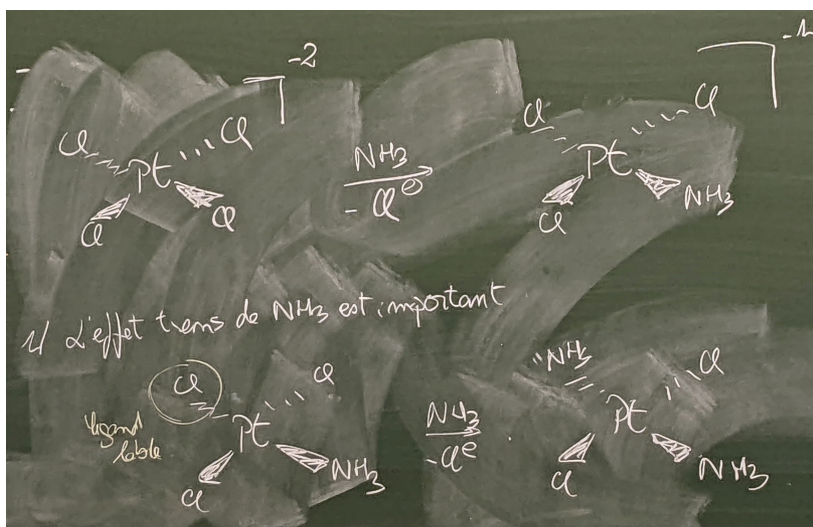


FIGURE 4

Effet trans : effet cinétique

2.2 Aspect thermodynamique

Projection exemple cours de Martin avec $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 1 : 7 Molécules = 7 molécules $\Delta rS_1 = 0$ 2 : 4 Molécules = 7 molécules $\Delta rS_2 > 0$

Effet chélate définition

Projection ether couronne, et même mais décroché

M + ethercouronne = M dans ether couronne

M + autre = M dans autre

2. $\Delta rH_2 = \Delta rH_{orga} + \Delta rH_{asso}$

1. $\Delta rH_1 = \Delta rH_{asso}$

3 Conclusion

Prochaine séance : Addition oxydante et elimination reductrice

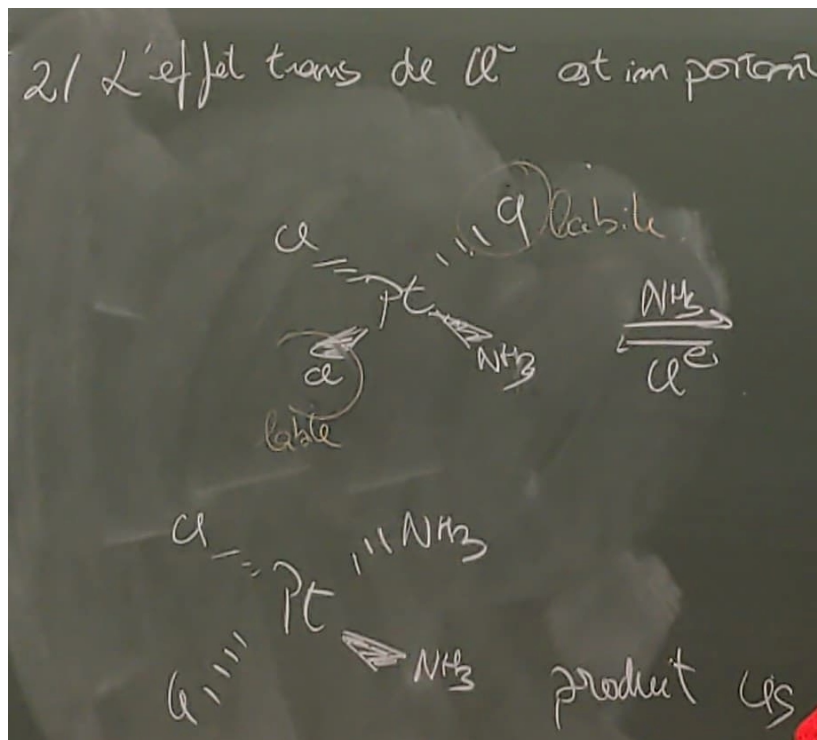


FIGURE 5

4 Question

- Nom courant du complexe de platine utilisé et utilité? cisplatine cytotoxique (labilité des ligands utilisé pour se lier à l'ADN car Cl partent facilement)
- Effet trans uniquement en plan carré, est ce que ça l'est tout le temps? Non, parfois aussi octaédrique mais plus simple avec plan carré en première approche
- Contrainte matériel pour couplage de Suzuki? Reflux ok, essorage sur Buchner/fritté ok
- Comment expliquer l'effet trans à des élèves? Rationnalisation?
- Pourquoi baser sur le couplage de Suzuki? Faisable en TP, intéressant et on peut l'exploiter à fond
- Ils ont déjà vu ce qu'est un couplage de Suzuki et les couplages en général ou pas? En début de la séance de TP on fait un petit point sur le couplage de Suzuki
- Sur cet exemple, synthèse du complexe n'est pas la fin en soit, exemple qui illustre le II à faire en TP avec les élèves? Dans le Gruber
- Pourquoi il y a un échange de ligand dans le couplage de Suzuki?
- Qu'est ce qui fait qu'on a un mécanisme associatif ou dissociatif? Comment savoir si on a l'un ou l'autre? En étudiant la cinétique
- Mécanisme associatif ou dissociatif? Selon le nombre d'électrons, l'encombrement, la géométrie, le solvant
- Effet cis existe? Oui
- Labilité d'un ligand définition? En chimie et en biochimie, la labilité est la capacité d'un nucléofuge (ou groupe partant) à pouvoir se détacher plus ou moins facilement d'une molécule.
- Contraire de labile? Inerte
- Que pour le ligand L1 mais autres ligands ont un effet? Oui
- Commenter la série effet trans et justifier l'ordre? Sur quels critères se basent cette série? Effet orbitalaire si très sigma donneur plus d'électron en face donc ça arrive (influence trans : recouvrement orbitalaire entraîne la labilité)
- Qu'est ce que la série spectro?
- Les ligands doivent avoir un bon recouvrement avec le metal pour faire effet trans?
- Dessiner le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$?
- Stéréochimie?
- Lien complexe delta et lambda? Enantiomères
- Pourquoi l'effet macrocyle a pas d'effet entropique?

— Comment ils ont découvert les ether couronnes ? Autoassemblage autour du cation sur PEG (permet de détecter les cations)

5 Retour

Problème Suzuki sert pas à faire des complexes donc ne pas prendre cet exemple. Utiliser les complexes de Cobalt du Gruber ; Baser plus sur la formation d'un complexe : complexe stable thermo puis comment faire un complexe cinétique (montrer diagramme energetique)

ATTENTION bien dire que c'est des hypothèses (sur l'effet trans)

Labilité cinétique (pas thermo)

FIGURE 6