

MC 7 : Complexes des métaux de transition

Plan et transition

I- Étude d'une réaction de complexation

Cachau rédox p. 308 : E-pNH₃ de Ag (manip 118)

Phase de manip : **Tracé du diagramme**

Note : Attention aux calculs. On se concentre sur la complexation

Tr : Les complexes ainsi obtenu présentent des propriétés particulières

II- Propriétés des complexes des métaux de transition

A) La géométrie : un facteur influençant les propriétés optiques **

Fosset p. 186 : Synthèse du complexe tétraédrique (manip 308)

Phase de manip : **Préparation d'une solution et UV-VIS**

Note :

Tr : La valeur relative du camp de ligand par rapport à l'énergie d'appariement permet de déterminer si le complexe est à champ fort ou faible. On peut donc prévoir si le composé présente des propriétés magnétiques

B) Les propriétés magnétiques

Grüber p. 209 : Synthèse de Fe(acac)₃ (manip 252)

Phase de manip : **Filtration et essorage, mesure de la susceptibilité magnétique**

Note :

Tr : Les électrons contenus dans les orbitales d sont à l'origine du magnétisme mais également des propriétés d'oxydo-réduction des complexes

III- Propriétés oxydo-réductrices au service de la catalyse

Synthesis 2010 n°20 p. 3461 : Homocouplage oxydant (manip 484)

Phase de manip : **lancement + T_{fus} + CCM**

Discours

Introduction :

- ◆ **Complexe** = édifice polyatomique constitué d'une ou plusieurs entités en interaction
En général, cation métallique entouré de ligands
On les nomme aussi composés de coordination
- ◆ Formation des complexes régit par l'équilibre de complexation
- ◆ **Métaux de transitions** = élément chimique dont les atomes ou les ions à l'état oxydé stable possède une sous-couche d partiellement remplie
- ◆ **États d'oxydation** variés, de 0 à +7 (pour RuO_4^-)
- ◆ **Propriétés** des complexes **modulées par les ligands** et le DO du métal.
On pense par exemple aux propriétés optiques
- ◆

Manip 1 :

- Espèce considérées : Ag , Ag^+ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
- On trace les frontières des diagrammes E-pL
- **Pente** qui vaut $118\text{mV/pL} \Rightarrow n = 2$
- **Intersection des 2 droites** $\Rightarrow \log \beta_2$

Support : diagramme théorique, calculs

Manip 2 :

- $\text{Co(II)} : d^7$
- Complexe **octaédrique** : **transition interdite** de symétrie $\Rightarrow$ faible ϵ
- Complexe **tétraédrique** : **transition autorisée** de symétrie $\Rightarrow$ fort ϵ
Élargissement possible de la bande : **couplage vibronique**
- $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$

Support : Structure du bloc d pour octa et tétra

Manip 3 :

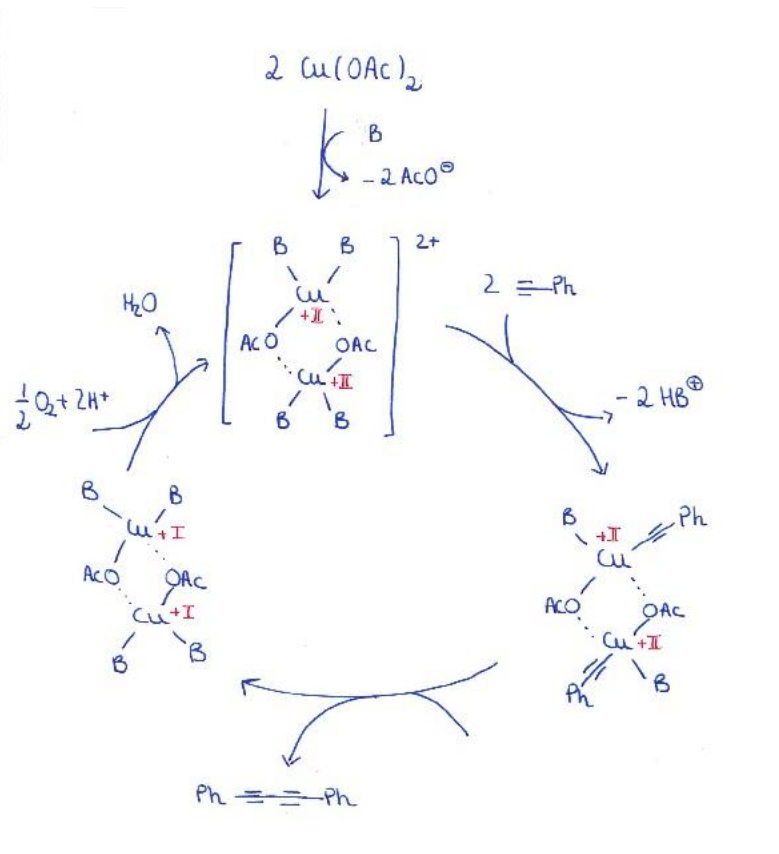
- **Ligand chélate** donc complexation favorable thermodynamiquement
- Précipitation car neutre
- $\text{Fe(III)} \Rightarrow d^5$

Support : Structure du ligand avec les 2 remplissages possibles, calcul pour le magnétisme

Manip 4 :

- $\text{pKa}(\text{phénylacétylène}) = 28,7$ et $\text{pKa}(\text{pyrrolydine}) = 11$
- Changement facile de DO $\Rightarrow$ utilisé comme catalyseur
- **Alternative** : catalyse avec $\text{Pd(0)}/\text{Cu(I)}$ mais plus coûteux
- **Conditions de réaction douces et métal peu coûteux**
- **Mécanisme inspiré de la réaction de Glaser**
- Nécessite une base organique car soluble dans le DCM
- Protocole initial : **3h** à temp ambiante $\Rightarrow$ **91% de rendement**

Support : Proposition de mécanisme



Conclusion : On a donc vu dans ce montage que les **propriétés** des complexes de métaux de transition étaient **variées**. Les propriétés optiques et magnétiques **dépendent de la géométrie et des ligands** portés par le métal. Elles peuvent être prédites à l'aide du **modèle du champ des ligands**. De plus, la **variété d'états d'oxydation** accessible permet l'utilisation de ces composés en tant que **catalyseur**.

Ouverture : les complexes des métaux de transition **présents dans le vivant**, notamment le fer qui a un rôle essentiel dans le corps humain