

LC9 : Stratégie de synthèse de complexes de métaux de transition

Leçon par Naia

Element imposé : Labilité

Niveau : L2 car bagage en complexes.

Prérequis :

- Complexes (définition et utilisation)
- Stéréochimie de complexes
- Types de ligands (denticité, haptacité)
- Théorie du champ cristallin / des ligands
- Formalisme de Green (ligand X et L) dans le cours précédent, équations pour n_e , n_v
- Règle des 18 électrons
- Thermodynamique : fonction d'état (U, G et H), critère d'évolution d'un système avec l'affinité.
- cinétique : k

Difficultés :

- Comprendre les facteurs qui influent les étapes élémentaires
- Mobilisation de plusieurs aspects de la chimie

Evaluation diagnostique pour aborder la leçon sereinement

Séquence pédagogique avant : champ cristallin, niveau élec des orbitales d, remplissages. Après : utilisation en synthèse.

- TP : Etude des propriétés optiques de quelques complexes de cobalt
- TD : synthèse de complexes (Miessler p513 ex16, ex17)

Objectifs : Proposer une stratégie de synthèse pour des complexes métalliques
Comprendre les facteurs qui influencent la substitution du ligand.

Biblio Miessler, Huheey, Gruber, cours MV, leçon Margaux Roux,

Exemple fil rouge possible aussi : $\text{Co}(\text{Gly})_3$, Co III très inerte mais CoII très labile (voir leçon de Naia)

Contents

1 Echange de ligands	2
1.1 Mécanisme	2
2 Facteurs influençant l'échange de ligand	2
2.1 Aspect cinétique	2
2.2 Aspect thermodynamique	2
2.2.1 Effet chélate	2
2.2.2 Effet macrocycle	3
2.3 Optimisation de la synthèse	3

Introduction

On essaye de synthétiser un complexe de platine : le dichlorooxalatoplatinate (II) (artero p 93) à partir d'une forme commerciale : PtCl_4 ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$. Essayons de rationaliser cette stratégie de synthèse.

On voit que le type de réactions auxquelles on s'intéresse sont des **échanges de ligands**. Quels sont ses caractéristiques ?

1 Echange de ligands

Principe : un ligand est remplacé par un autre.

Le nombre de liaisons métal-ligand ne varie pas.

Le nev du complexe et le DO ne varient pas.

Si on prend l'échange THT (tetrahydrothiophene) / PPh_3 , tous les deux ligands L,

1.1 Mécanisme

On a deux représentations possibles limites : le mécanisme dissociatif ou associatif. (Shriver p469)

Le mécanisme associatif : $\text{X} - \text{M} + \text{Y} \longrightarrow \text{X} - \text{M} - \text{Y} \longrightarrow \text{X} + \text{M} - \text{Y}$ Ordre 1 par rapport au complexe et au ligand, la vitesse de réaction dépend alors du groupement rentrant et du groupement sortant. Analogue addition élimination.

Le mécanisme dissociatif : $\text{X} - \text{M} + \text{Y} \longrightarrow \text{X} + \text{M} + \text{Y} \longrightarrow \text{X} + \text{M} - \text{Y}$ Analogue à une SN_1 , cinétique d'ordre 1 par rapport au complexe. Représentatif des échanges de ligands dans les complexes octa encombrés.

2 Facteurs influençant l'échange de ligand

2.1 Aspect cinétique

Labilité : Capacité qu'ont les ligands à s'échanger. Prenons un complexe plan-carré : on a un effet cinétique qui nous donne la labilité du ligand en trans du ligand qu'on étudie.

On prend la première étape, pourquoi obtient-on deux complexes différents selon le réactif de départ ? C'est bien un effet cinétique puisque les deux produits sont obtenus en passant par des effets trans : on n'aboutit pas au produit le plus stable, on a les deux.

Chemin réactionnel : Huheey p 546, Shriver p469, pour tous les mécanismes on passe par un complexe activé, l'effet trans correspond à une stabilisation du complexe activé *Shriver* p474

On introduit la série de l'effet trans obtenue expérimentalement.

$\text{Pt}(\text{Cl})_4^{2-}$ Si on ajoute un ligand ammine, on n'a pas de position préférentielle pour le ligand NH_3 .

On compare alors l'effet trans de l'ammine et du chlorure : si le NH_3 a un effet trans plus important, on obtient le complexe $\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2$ trans.

Si c'est le chlorure, on a le complexe cis.

L'effet trans est un effet cinétique : on peut obtenir En regardant dans la série de l'effet trans, on voit qu'on obtient le complexe cis. (Huheey p544)

Explication de la série par π donneur ou accepteur

2.2 Aspect thermodynamique

On calcule la constante d'équilibre de formation de PdCl_2 (Kettle p 75)

On a plusieurs effets qui peuvent entrer en jeu dans le calcul de la constante.

2.2.1 Effet chélate

Comment obtient-on l'oxalate de manière préférentielle par rapport à l'eau ? Ce sont des liaisons de même nature qui sont mises en jeu.

Comparons l'échange de ligands de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ à $\text{Ni}(\text{en})_3$ et $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3$. on observe que $K_{en} \gg K_{\text{NH}_3}$ (Huheey p522, Kettle p86)

Si on regarde le nombre de liaisons, on a les mêmes qui sont rompues et établies : ce n'est donc pas dû à l'enthalpie.

Si on regarde le nombre de molécules, on passe de 7 à 7 avec NH_3 mais on passe de 4 à 7 avec en.
On a donc une augmentation de l'entropie avec en donc une diminution de l'enthalpie libre.
Il s'agit de l'effet chélate.

2.2.2 Effet macrocycle

Cours MV

2.3 Optimisation de la synthèse

Déplacement d'équilibre : on voit que dans l'étape où on substitue NH_3 par OH^- , on précipite AgCl , c'est alors le moteur de la réaction.

Conclusion

Utilisation des complexes en chimie organique.

Questions

- Nom et propriété du complexe de platine ? cis-platine, cytotoxique anticancéreux car les ligands sont labiles donc se lie à l'ADN.
- Effet trans uniquement en plan carré ? : question didactique On peut avoir aussi l'effet trans en octaédrique mais pour une première approche, on fait un exemple simple.
- Suzuki à la fac avec 200 élèves ? on a besoin de reflux, palladium : très cher donc on le prend sur charbon et on le récupère.
- Origine de l'effet trans ? Approche orbitale.
- Question générale : pourquoi le placer sur le couplage de Suzuki ? Le but était de voir toutes les étapes d'un cycle et donc d'avoir un fil rouge.
- Est-ce que les cycles catalytiques sont en prérequis ? Ici on présente les cycles catalytiques pendant le cours, on fera les insertions après.
- Place du couplage dans la leçon ? Exemple, mais aussi on fait un point avant pour introduire la notion de couplage.
- Synthèse du complexe dans l'exemple ? La synthèse du complexe n'est pas le but, c'est la couplage. Exemple où on peut mettre en jeu le II ?
- Pourquoi le carbonate se greffe sur le palladium ?
- Pourquoi mécanisme associatif plutôt que dissociatif, Comment savoir si on a l'un ou l'autre ? Etude cinétique pour avoir les ordres partiels. On peut rationaliser par le ν et le nombre de coordination
- Est-ce qu'un effet ci existe ?
- Définition de labilité ? Associé à sa mobilité, aptitude à se détacher du métal, opposé à
- Commenter la série de l'effet trans ?
- Stéréochimie, énantiomérisation du $\text{Ni}(\text{en})_3$?
- nom du dernier effet ? Macrocycle Pourquoi pas d'effe entropique ? Si mais pas prépondérant

Retours

- Faire un exemple du grub dans la synthèse de complexe de cobalt : échange de ligands, Co II à Co III.
- Partie un peu plus thermo avec des diagrammes énergétiques : comment faire influencer la cinétique et la thermo : stabilité des produits v.s. Faire des réactifs moins stables ou des états de transitions plus bas. Lire le Hueey, kettle (chimie inorganique)
- Expliquer par sigma donner / pi-accepteur. Influence trans
- Echange de ligand : deux autres exemples