

# LC9 : Chimie moléculaire (chimie organique, chimie inorganique moléculaire, relations structure - propriétés)

## Introduction

**Problématique** Pourquoi une telle variété de conditions expérimentales en chimie orga (température, temps de réaction, solvant, quantités) => principes thermodynamique et cinétique (c'est la chimie physique qui nous sauve). Sans calcul mais à l'aide de diagramme d'énergie

## Titres possibles :

- Carbocations
- Complexe des métaux de transition (EI : géométrie des complexes)
- Construction du squelette carboné (EI : réactivité en alpha des dérivés d'acide)
- Relation structure/propriétés en chimie organique
- Chimie organique (EI : activation de fonctions)
- Chimie inorganique moléculaire (EI : Stratégies de synthèse de complexes de métaux de transition)

## bibliographie :

- Chimie organique : un approche orbitalaire, Volatron : base de la compréhension de la chimie orga = le formalisme de Lewis. Description plus précise avec la chimie quantique
- Mécanisme réactionnel, Brückner : chimie radicalaire (désoxygénation de Barton McCombie)
- Rabasso, Chimie organique, celui des hétéroéléments : chapitre de chimie radicalaire, stratégie de synthèse
- Classics in total synthesis, Nicolaou : introduction à la chimie organique
- Radical Chemistry, The fundamentals, John Perkins
- Organic stereochemistry , Robison, Oxford Chemistry Primers
- Warren, The disconnection Approach
- Atwood, Supramolecular chemistry
- Aspects de la chimie des composés macrocycliques, Lehn : synthèse de macrocycles (porphyrines, éther couronnes) : rôle de support des cations métalliques dans la synthèse d'éthercouronnes : étude cinétique (p. 113) et interprétation : proximité statistique des terminaisons (effet de surconcentration locale), et diminution de l'entropie conformationnelle => état de transition moins coûteux en énergie

**Logiciels :**

- huckel
- 

**Programme :**

- 1.

**Notions :**

- leçon d'orga : structure et propriétés du substrat, équation de réaction, mécanisme, facteurs cinétiques et thermodynamiques
- radicaux : expérience originelle de mise en évidence par Paneth en 1929 dans des vapeurs de  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  pyrrolisé. identification de radicaux stables (triphénylméthyl), en phase vapeur, liquide et solide
  1. def = "une entité moléculaire possédant un électron célibataire". Mais les alcalins n'en sont pas considérés, et les halogènes si
  2. intermédiaires réactionnels de certaines réactions. Mécanismes en chaîne = réaction auto-entretenu, qui se répète => peu d'initiateurs est nécessaire. Initiation (Initiateur de radicaux, photochimique ou thermique), propagation, terminaison. Formalisme des demi-flèches
  3. rupture homolytique ou hétérolytique (elle est beaucoup moins favorable en phase gaz que la première, mais pas en phase aq). Radicaux neutres pour la plupart => solvant indép. L'eau très peu sensible aux radicaux (au contraire des réactions ioniques). Il faut en revanche éviter  $\bullet\text{O}-\text{O}\bullet$  oxygène biradical (c'est l'autooxydation). SOMO. Oxydation et réduction (même de certains composés aromatiques, comme l'anthracène)
  4. Chimie radicalaire en synthèse orga ex : Substitution radicalaire, effet Kharash (explication de la régiosélectivité anti-Markov par int radical le plus stable), chloration du méthane. Problème souvent : la sélectivité.
  5. chimie radical pour la polymérisation en chaîne ou séquence fermée : le polystyrène
  6. exmple en TP : réaction de Sandmeyer (Gruber), isomérisation photochimique, polymérisation radicalaire du styrène
  7. : méthodes expérimentales de détection : styrène, piège à radicaux (diphényl picryl hydrazyl DPPH, cristaux violets) radicaux paramagnétiques => résonance électronique de spin (ou RPE) analogie à la RMN
- raisonner plutôt par aménagement fonctionnel / création du squelette carboné que par fonction chimiques : cela a la vertu de permettre la rétrosynthèse
  - 1.
  - 2.
- structure et propriétés d'une classe de réactif (alcène, alcool, carbonyl,...)
- stabilité (qté d'énergie dans la molécule, peut être évaluée par l'hydrogénation des alcènes = réaction exothermique) et réactivité : mécanisme (formalisme des flèches courbes, équilibre, vitesse, contrôle cinétique/thermo, sélectivité : interprétation ou prévision (facteurs stériques, électrostatiques et orbitales)
  1. exemple de blocage cinétique : isomérisation cis/trans des alcènes

- nomenclature des réactions :  $S_N$ ,  $A_N$  : du point de vue du substrat
- activation de fonctions
  1. exemples :  $S_EAr$  : exaltation de l'électrophilie avec un acide de Lewis, catalyse acide des carbonyles (interprétation orbitale), activation situ ou ex situ des dérivés d'acides
- réaction d'addition-élimination sur les dérivés d'acide : exemple de la synthèse des protéines
- stéréochimie : l'homomère d'une même molécule et son racémique n'ont pas les mêmes propriétés (RR et SS n'interagissent pas comme RS => diagramme binaire à composé défini, simple fuseau ou eutectique simple) Pour résoudre un racémate, on doit utiliser une interaction diastéréomérique.
- complexe de métaux de transition
  1. synthèse : équilibres de complexation (équilibres chimiques d'échanges de cations, mol ou ligands), diagramme de prédominance, application au titrage complexométrique (dosage de cation par l'EDTA), denticité du ligand, décompte électronique
  2. utilité en tant que catalyseur : catalyseur de Wilkinson (obtenue par un précatalyseur), couplage de Heck
  3. propriétés clés : le paramagnétisme (lié à sous couche-d incomplète) et la couleur (Cu(II) bleu, Fe(II)CN jaune, Ni(II)H<sub>2</sub>O vert puis Ni(NH<sub>3</sub>) bleu)
  4. application biologique : compétition O<sub>2</sub> / CO sur l'hémoglobine du sang ; chimie bioinorganique : rôle des complexes métalliques dans le vivant : transport du dioxygène (métalloprotéine), catalyse (métalloenzymes) : eg cytochrome P450 oxygénase = un hème lié à une protéine par une cystéine => application en synthèse avec une TPP , photosynthèse (DUNOD, PC, p.586)

### Expériences, quotidiens

1. dosage complexométrique des cations (Zn ou Ca, Mg par l'EDTA (forme commerciale dissodique, forme  $Y_4^-$  ligand : réalisé en milieu tamponnée à pH=10 pour une RT plus quantitative (influence de l'acidité sur la complexation) , indicateur coloré NET (PCSI p. 838, Maréchal) ou suivi spectrophotométrique (Ni ou Cu par EDTA : suivi de mL en mL dans le spectro ) (Maréchal)
2. détermination de la stoechiométrie et de la stabilité d'un complexe ferthiocyanate (important pour un dosage) par la méthode de Job
3. synthèse d'un tétraphénylporphyrine à partir de pyrrole et benzaldéhyde

### Ouverture :

—

### Plan détaillé : Stratégies de synthèse de complexes de métaux de transition

#### I. Le métal

- 1 Constante de formation (Dunod)
- 2 (Coordination, fonction de la taille et richesse du métal (Atkins))
- 3 Degré d'oxydation : exemple de préparation du cat. Pd(0) pour les couplages

#### II. Les ligands

- (a) l'effet chélate : application au dosage de cations par l'EDTA

(b) l'effet trans : application à la synthèse sélective du cis-platine

(c) complexe octaédrique chiraux : dédoublement du complexe de Ni(o phen)<sub>3</sub>

**Questions :**

—