



RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.7 : VASM 5-6

Date : 18/09/2020

Plage horaire : 8h25-10h25

Enseignant : FORFAR Isabelle

N°ISBN : 978-2-37366-079-1

Ronéistes

TALON Emilie – emilie.talon64@gmail.com

ROUX Jean – rouxj6@gmail.com

Quelques métaux de transition

Plan du cours :

I – Le manganèse

II – La triade ferromagnétique (fer, cobalt, nickel)

A – Le fer

1 – Généralités

2 – Le fer ferreux

3 – Le fer ferrique

4 – Autres molécules

5 – Le fer en thérapeutique : oligoélément essentiel

B – Le cobalt

1 – Les dérivés du Co(+II)

2 – Les dérivés du Co(+III)

III – Colonne 10 : le platine

IV – Colonne 11 : le cuivre

V – Colonne 12

A – Généralités

B – Le zinc

La prof a mis sur formatoile un document avec toutes les informations concernant les différents TP à venir. A partir du Jeudi 24 septembre, sera mis à disposition sur formatoile, un test de pré-évaluation comportant des questions sur l'oxydo-réduction, la cinétique d'un point de vue générale puisque c'est un TP de cinétique et sur le TP. La note sera incluse dans la note de TP. Pour le réaliser il y aura un temps limité et un seul essai.

Pb de connexion → prévenir. Le test doit être fait avant le TP. S'il n'a pas été fait, on ne vient pas en TP.

Même chose pour le second TP : synthèse de complexe de métaux de transition.

On va revoir des notions vu en début de semaine qui s'applique à des métaux un peu particulier. On va commencer par le début de la 4^{ème} période et plus précisément le magnésium puis fer, cobalt, cuivre, platine et zinc.

I. Le Manganèse

Le Mn est dans la colonne 7. Il est $3d^5 4s^2$. C'est un métal de transition qui fait beaucoup de degré d'oxydation, il est capable de changer de degré d'oxydation très facilement, il a toute une variété de degré d'oxydation, il est capable de vider totalement ces deux couches électroniques externes. Il peut donc avoir des degrés d'oxydation allant de +2 à +7.

On traite en même temps dans cette partie le chrome (Cr) et le vanadium (V).

Dans cette quatrième période on dit que l'on va avoir deux **triades** car ils ont certaines propriétés un peu similaires.

La propriété commune au Mn, Cr et V est qu'ils forment des oxo-anions :

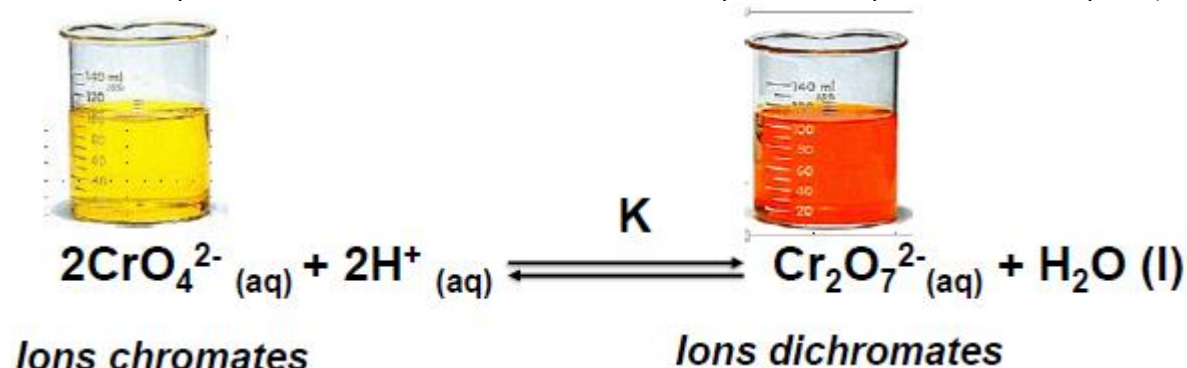
- VO_4^{3-} : ion vanadate
- CrO_4^{2-} : ion chromate
- MnO_4^- : ion permanganate

Ils ont 4 atomes d'oxygène qui viennent se lier à eux. Ils ont une structure tétraédrique on parle d'ion tétraédrique. Ce sont des bons oxydants. Le plus oxydant étant le permanganate.

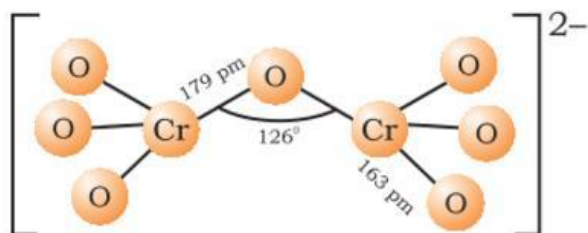
Le vanadium est un additif de certains compléments alimentaires pour se faire les muscles. Ce qui est important sont les dérivés du chrome +6, c'est un peu comme le manganèse, il va faire plein de degrés d'oxydation. On va trouver de manière récurrente le Cr +3 et +6.

Le Cr+6 peut être trouvé sous la forme de chromate ou de dichromate avec la particularité que les ions chromates sont stables en solution neutre ou basique et les dichromates en solution acide. En fonction du pH auquel on se trouve, ils changent de couleur : jaune pour les chromates, orangé pour les dichromates.. C'est donc une bonne façon de suivre leur apparition.

À cette équilibre s'associe une constante d'équilibre dépendante du pH (H^+).



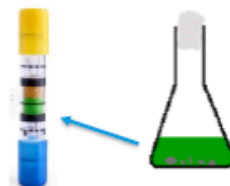
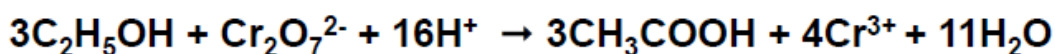
$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$$



/!\ Le Cr6 sous la forme de dichromate est une entité très **toxique**. Lors de l'absorption, elle se lie à certaines substances ce qui a des effets assez délétères.

Ce qui est gênant se sont souvent ses enchaînements (cf schéma) qui pose problème. Le chromate est moins toxique que le dichromate. Certaines entreprises l'utilisent → apparition de maladie.

Quand on dose l'alcool dans un alcootest on le fait avec le dichromate. L'alcool réagit avec le dichromate qui est orange → formation d'une couleur verte : réduction du chrome +6 en +3. Le chrome n'est pas vert naturellement, c'est la formation du complexe qui est vert, le complexe est coloré.



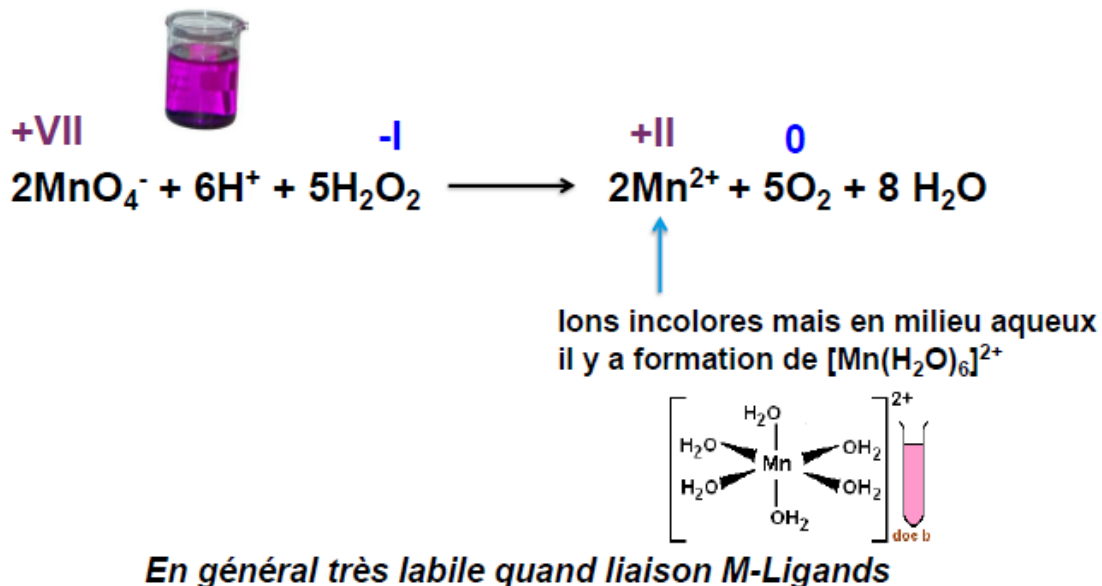
En réalité $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Au cours de réaction de dosage de l'alcool on fait cette réaction d'oxydo-réduction. On suit la réaction par colorimétrie.

Le permanganate est le plus intéressant des dérivés du manganèse. On le retrouve dans pleins de réactions. C'est un **oxydant puissant**. Comme il est à son état d'oxydation maximale, il ne peut que se réduire.

Réaction en présence de permanganate et de peroxyde d'hydrogène. On a une réduction du permanganate en ion en Mn^{2+} et une oxydation du peroxyde en dioxygène (dégagement d'oxygène). Au bilan, on a une dismutation du peroxyde d'hydrogène qui s'est dissout.

L'ion Mn^{2+} est **incolore**. Il rencontre des molécules d'eau et va donc former un complexe qui va être de couleur rose.

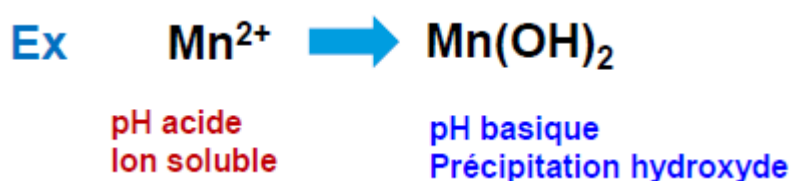


Le peroxyde d'hydrogène a un domaine de stabilité en milieu acide. Le permanganate est actif en milieu acide d'où l'action possible : concomitance des domaines. Ne pas mettre dans une réaction d'oxydoréduction des H^+ et des OH^- au hasard, ça a une signification.

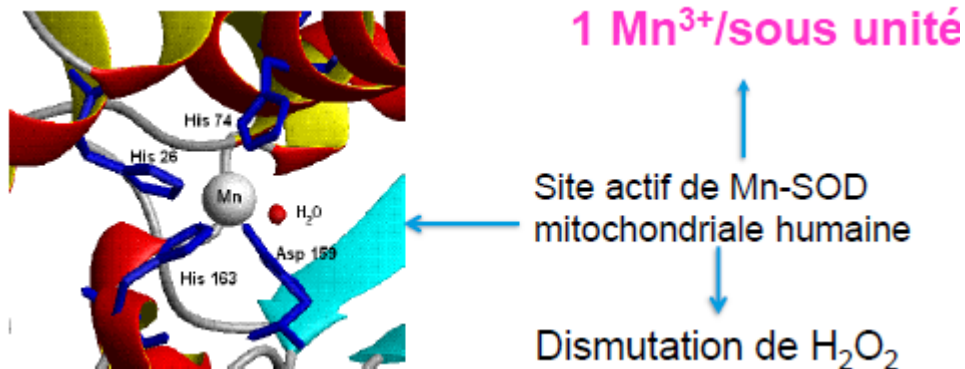
Remarque :

1. Le Dakin est une solution antiseptique de couleur rose. Cette couleur vient du permanganate utilisé comme **agent stabilisateur** de l'hypochlorite de sodium qui se déstabilise rapidement. Un flacon opaque est utilisé pour éviter cette déstabilisation.
2. On travaille ensuite pour vérifier la salubrité des eaux : test de l'indice permanganate. On fait réagir du permanganate avec de l'eau naturelle et on attend pour voir le taux de déchets organiques qui précipite. En fonction du taux, on valide l'utilisation ou non de cette eau naturelle.
3. On utilise également le permanganate pour désinfecter certaines eaux (éviter les maladies). On en met en quantité très diluée. Il faut que ce soit maîtrisé !

Pour un état d'oxydation donné, on a des composés particuliers en fonction du pH pour les ions permanganates. C'est à dire qu'à pH acide l'ion est soluble et à pH basique on aura souvent des substances qui vont précipiter sous forme d'hydroxydes.



Le manganèse est un oligoélément (besoin en faible quantité), une variation en faible quantité induit des maladies. On le retrouve dans certains sites actifs tel que celui des cofacteurs enzymatiques. Cf exemple.



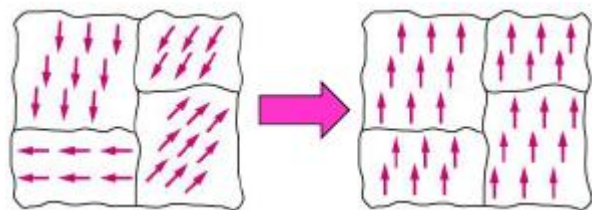
II. La triade ferromagnétique (fer, cobalt, nickel)

On ne va pas parlé du nickel dans ce cours car c'est une substance que l'on retrouve peu en biochimie cependant, elle est très importante dans notre milieu (fermeture éclair des pantalons, pièces de monnaie). Certaines personnes y sont allergiques.

Ces trois éléments sont classés en triades car ils ont des propriétés de magnétisme particulières. On appelle cela des **propriétés ferromagnétiques** intrinsèques à l'élément. Cela signifie qu'en l'absence de champ magnétique extérieur, ils vont avoir une aimantation permanente.

Dans une entité ferromagnétique, même en l'absence de champ magnétique, on a une orientation des moments magnétiques des différents atomes qui s'organisent dans le même sens.

Rien à voir avec para et diamagnétique !!



A. Le Fer

1. Généralités

Le fer est $3d^6 4s^2$ et il a 2 degré d'oxydation classique Fe^{2+} et Fe^{3+} (5 électrons dans ses orbitales d).

Dans son état naturel, comme beaucoup d'élément, on va le trouver sous forme d'oxyde. Le fer s'oxyde facilement (rouille).

On le trouve sous forme d'**hématite** Fe_2O_3 de couleur rouge. Pierre utilisée par les hommes préhistoriques pour décorer les grottes.

La **magnétite** Fe_3O_4 (autre oxyde du fer assez classique) : aiguille des boussoles → orientation par rapport au nord. C'est un **oxyde mixte**. Cela signifie que si l'on décompose la magnétite elle est composée de deux oxyde : un oxyde avec Fe^{2+} et l'autre avec Fe^{3+} .

C'est un élément très important au niveau de la croûte terrestre tout comme son rôle biologique qui est essentiel : Fe^{2+} et complexation de hémoglobine.

Fer pur : couleur argent en absence d'air. Si en présence d'air humide : rouille (réaction assez rapide). On appelle ça la **corrosion du fer**.

2. Le fer ferreux Fe^{2+}

Fe^{2+} a 6 électrons sur ses orbitales d.

Sa particularité est son oxydation facile pour donner Fe^{3+} . On peut retrouver +4, +6 mais rarement, ce ne sont pas les plus stables. Fe^{4+} est temporaire en milieu biologique.

En fonction du milieu dans lequel on le trouve on aura :

- En acide, une oxydation lente
- En basique, une oxydation en Fe^{3+} puis précipité rapidement en $Fe(OH)_3$ (couleur rouille).

Quand on a une substance qui tend à se précipiter, l'équilibre se déplace vers la substance qui précipite → accélération de l'oxydation.

Les complexes Fe^{2+} sont stables si les ligands sont **azotés** car il est moins facilement attaqué par des entités qui vont l'oxyder. Si ligands oxygénés (eau) → oxydation rapide.

Le Fe^{2+} est lié à 5 ligands azotés dans l'hémoglobine : bien protégé.

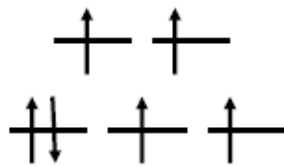
Au niveau de l'organisation des électrons, le complexe du $Fe(II)$ va être soit un complexe à haut spin soit de bas spin en fonction de la nature du ligand. Si ligand est un agent faible, on a une petite différence énergétique entre t_{2g} et e_g . Si on a un ligand à champ fort, on a une grande différence énergétique entre t_{2g} et e_g . Donc, on aura pas la même organisation des électrons.

Lorsque l'on a 6 électrons sur l'orbitale d on peut avoir des complexes diamagnétiques ou paramagnétiques. Généralement, quand il peut, il évolue vers un complexe diamagnétique pour plus d'équilibre, stabilité. L'ESCL (énergie de stabilisation du champ de ligand) est plus faible pour les diamagnétiques donc plus stable.

De plus, les orbitales eg sont vacantes ce qui fait que le complexe sera **inerte** et donc beaucoup plus stable car les échanges de ligands seront beaucoup plus difficiles.

Les complexes importants ont dans leur structure de base l'hème. On retrouve l'hémoglobine ou la myoglobine ou les cytochromes. On aura une porphyrine dans le plan carré et en position apicale (vert) si liaison avec histidine : hémoglobine; si liaison avec un soufre : cytochrome. On a également un autre résidu externe (en rouge) qui peut être un site vacant.

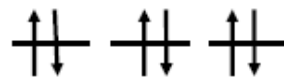
Si Ligands champ faible



$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad \text{ESCL} = -0,4\Delta_0$$

Remarque : Structures hémoprotéiques

Si Ligands champ fort



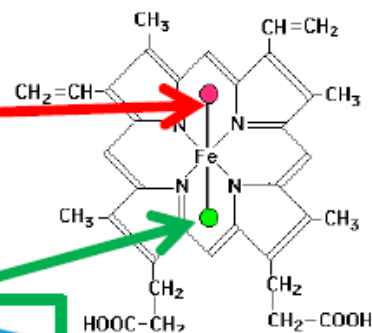
**+ stable
diamagnétique**

$$t_{2g}^6 e_g^0 \quad \text{ESCL} = -2,4\Delta_0$$

Structure de base : hème

Résidu externe

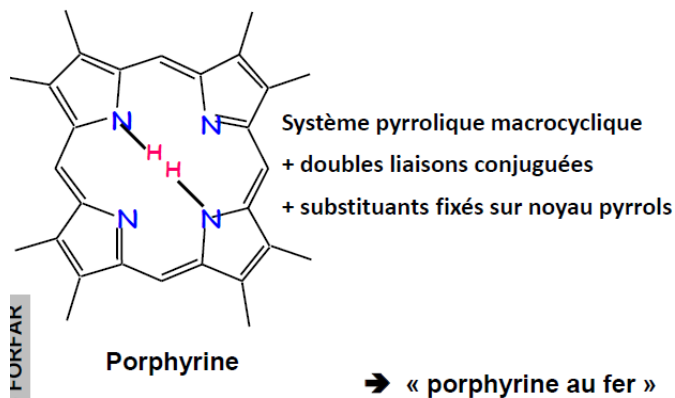
Résidu AA de la protéine : liaison avec N (histidine), S (fonction thiol SH..) → détermine la nature de l'activité de l'hème



Protection Fe(+II)

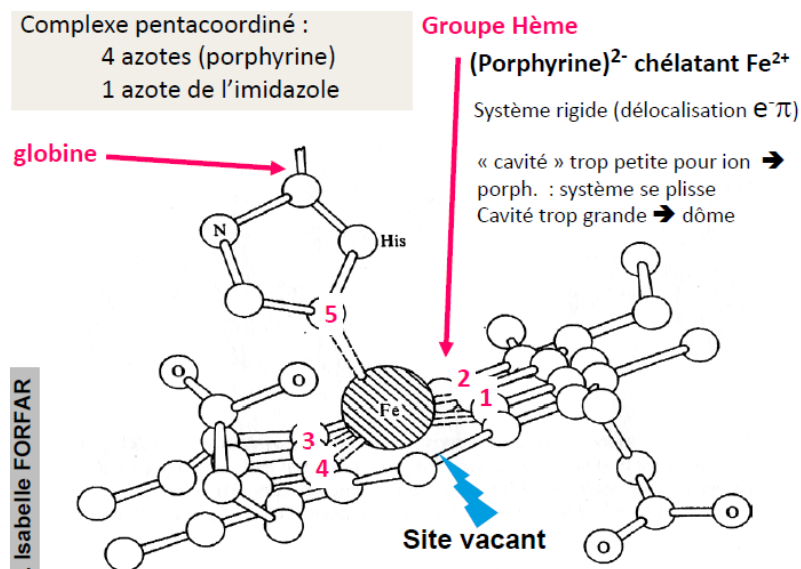
- 1 – Transporteur d'O₂ : sang des mammifères : hémoglobine**
4 hèmes
- 2 – Stockage de O₂ (muscles) : myoglobine - 1 hème**
- 3 – Transporteur d'e- (plantes, animaux) : cytochromes**

Initialement, la première structure de base est la porphyrine. Si les 2 hydrogènes de la porphyrine disparaissent on aura une porphyrine 2- avec un site particulier pour accueillir le fer. En fonction du fer qui vient se placer sa rentre plus ou moins bien → adaptation.

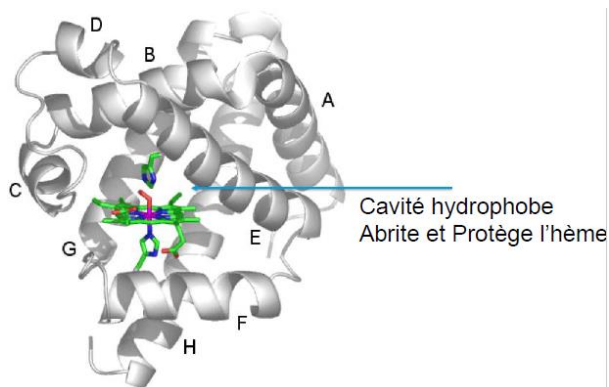


Dans le plan nous avons toujours l'hème (plan carré) et en position apicale l'azote (n°5). Le fer n'est pas vraiment dans le plan (un peu en dehors).

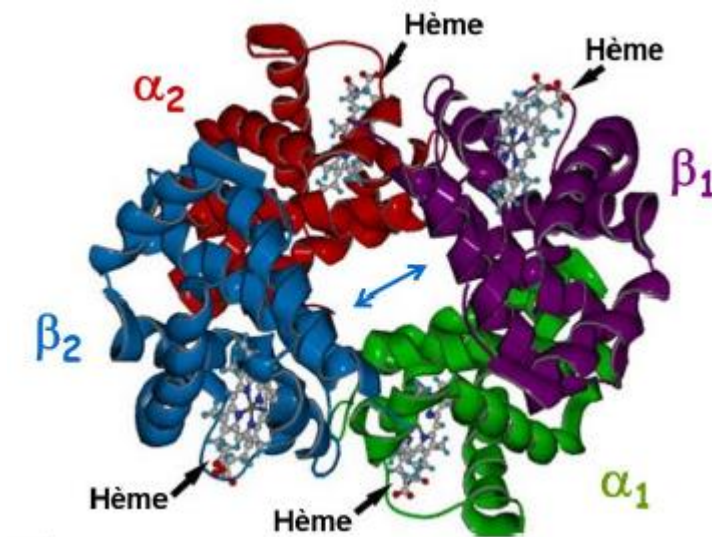
L'hémoglobine ou myoglobine est, dans certains cas, avec 5 ou 6 ligands si l'oxygène a été capté. Elle change de configuration électronique et en fonction de la configuration électronique qu'elle va avoir (5 ou 6 ligands) l'ion ferreux n'aura pas le même rayon ionique. De temps en temps, la cavité susceptible d'accueillir l'ion Fe^{2+} n'est pas assez grande. Naturellement, il adoptera une configuration qui sera plus stable pour lui.



Dans la myoglobine, on a en position plan la porphyrine, en dessous l'histidine et au dessus, *en rouge* le dioxygène. Ici, la myoglobine est complexée avec les 6 ligands. On a une cavité capable d'accueillir cette molécule.



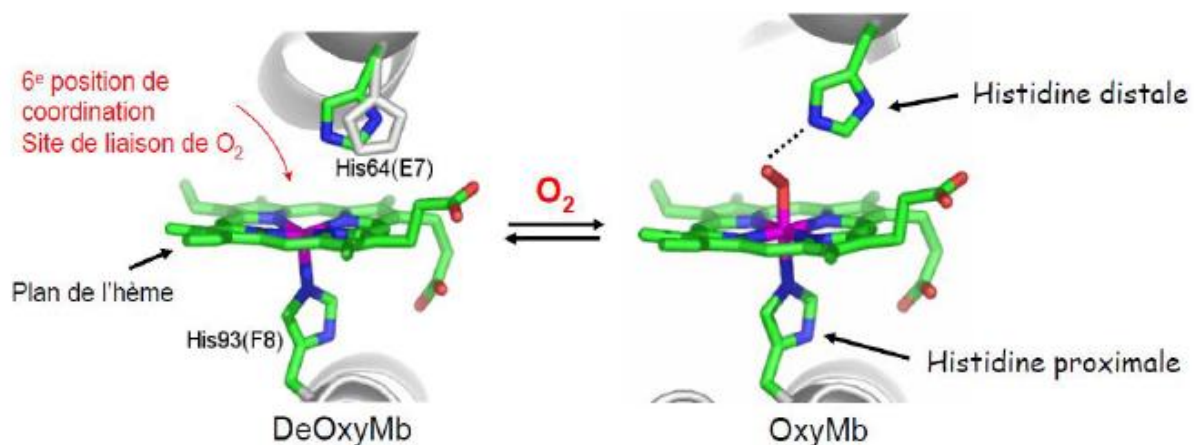
Pour l'hémoglobine on a la même chose avec 4 monomères, et le 4^{ème} ligand qui est l'O₂.



Fe²⁺ n'aime pas être lié à des **ligands oxygénés** car cela **engendre son oxydation** cependant, dans ce cas, Fe²⁺ est très protégé : il est lié à 5 ligands azotés dans ce complexe et en plus, il y a des chaînes d'acides aminés qui viennent le protéger pour qu'il ne soit pas oxydé quand il est lié à O₂.

D'autres part, les distances sont suffisamment grandes pour qu'il n'y ait pas d'oxydation. Dans ce cas là on ne parle pas d'oxydation dans l'hémoglobine mais d'**oxygénation**. Lorsqu'il y a **fixation d'O₂**, il y a **uniquement fixation** et pas de phénomène d'oxydation en plus.

Dans le complexe désoxy-myoglobine, on a 5 ligands tandis que dans le complexe oxy-myoglobine on en a 6.



Le complexe à 5 ligands est un complexe à haut spin. Celui à 6 ligands est à bas spin. Le complexe va changer de conformation, il évolue vers un état de stabilité dans chaque cas.

Dans le cas du complexe à 5 ligand, il garde une conformation octaédrique (même s'il lui manque un ligand) par contre, le fer ne va pas rester dans le plan de la porphyrine, permettant d'aider à la stabilisation.

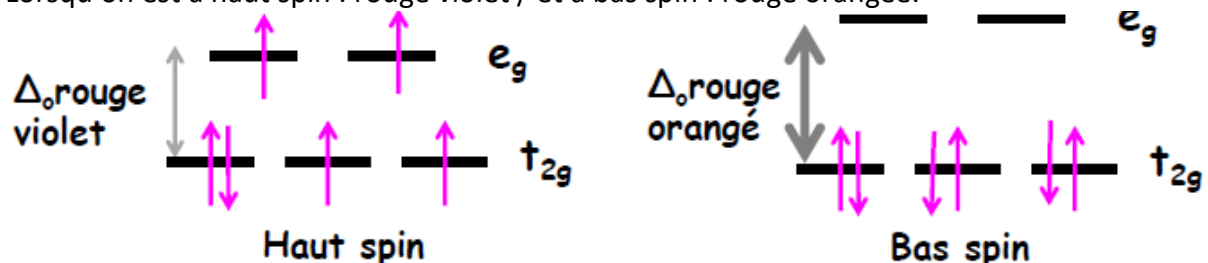
Question posée par un étudiant sur la conformation octaédrique du complexe à 5 ligands. Réponse de la prof : on a 5 ligands mais on fait une approximation. La structure ne change pas réellement il se comporte comme un complexe octaédrique même si on lui a enlevé un électron.

Il sort du plan carré de la porphyrine, change de configuration électronique et à ce moment-là on a plus (+) d'orbitales atomiques occupées : on a du t_{2g} et du e_g . Comme il y a plus (+) d'orbitales atomiques d'occupées, le rayon ionique augmente et c'est pour cette raison qu'il sort du plan, ce qui permet de la stabiliser.

Quand il y a fixation du 6^{ème} ligand (O_2), le complexe passe en bas spin. On a à ce moment là un complexe **diamagnétique** qui correspond à son **état de plus grande stabilité** ce qui le rend inerte pendant un certains temps → protection contre l'oxydation.

→ Plusieurs éléments se cumulent et permettent la protection du fer.

Lorsqu'on est à haut spin : rouge violet / et à bas spin : rouge orangée.



Remarques :

- * Le changement de couleur permet le dosage
- * Le changement de rayon ionique entre le haut et le bas spin est une variation de 28%.
- * A haut spin, Fe^{2+} est très volumineux.
- * La **liaison hème-oxygène n'est pas spécifique**.
-
- **Spécifique** : il n'est capable d'accueillir qu'un type de ligand, ici que l'oxygène. *PAR CŒUR !!!*
- **Liaison spécifique** : capable d'accueillir qu'un **type de ligand** dans ce cas là, ça va accueillir le O_2 s'il est en plus grande quantité, mais il peut accueillir d'autres entités. Si on a du NO à proximité il peut se lier à NO et s'il y a CO (monoxyde de carbone) il se lie à CO. Il peut aussi se lier avec CN^- (cyanure). Dans certains cas les liaisons formées sont très fortes et donc difficiles à rompre, voir pas possible (cf. intoxication au monoxyde de carbone (CO)). L'énergie de liaison de $\text{Fe}_2\text{-CO}$ est 30 fois supérieure à celle de $\text{Fe}_2\text{-O}_2$.

Comment peut-on expliquer que la liaison métal-CO est forte ?

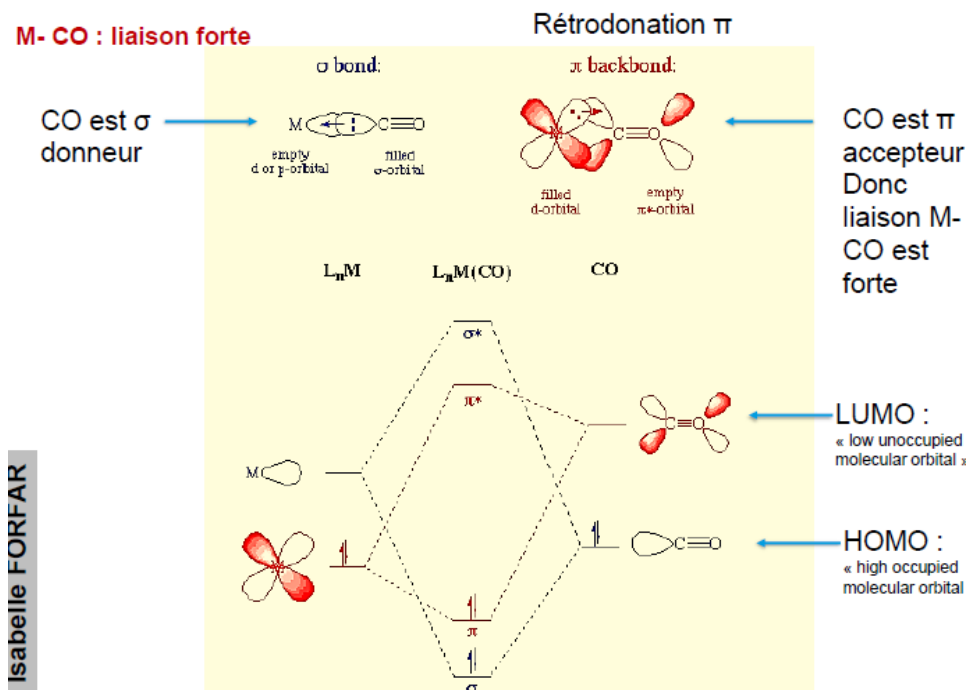
Le CO se lie par l'atome de carbone. On a CO (Carbone triple liaison O) avec un doublet liant sur le C et un autre sur l'O. Par son doublet liant, le C va faire une liaison σ sigma (donneur) vers l'orbital vide du métal. C'est la liaison classique acide-base de Lewis. Le CO a une liaison triple, donc on a des liaisons π (pi).

Dans un diagramme d'orbitales moléculaires ce qui est important ce sont les **orbitales frontières**, c'est à dire l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. On les nomme respectivement **HOMO** et **LUMO**.

HOMO est une orbitale σ sigma pour le CO. Elle comporte deux électrons et de part l'organisation dans le diagramme, elle est plus proche du C que de l'O c'est pour ça que le doublet est porté par le C.

La plus basse des orbitales moléculaires inoccupée est une orbitale π^* (π^*). Elle est vacante et va être susceptible de se lier à une orbitale d du métal dans laquelle on a des électrons. Ceci n'est pas classique. En général, les électrons du métal ne viennent pas jouer de rôle dans les liaisons, mais dans ce cas là ils viennent faire une autre liaison avec l'orbitale vacante du CO.

On a donc une première liaison C-métal et une deuxième liaison métal-C. Du fait de l'existence de ces deux liaisons, avec lors de la seconde liaison une rétro-donation π π^* , explique qu'elles soient difficiles à rompre.



Ce qui est apportant sur un diagramme sont les orbitales frontières/limites : la plus basse inoccupée et la plus haute occupée. En fonction de leur nature, de leur énergie on peut deviner les réactions qui peuvent se faire avec une autre entité.

3. Le fer ferrique $\text{Fe}(3+)$... $3d^5$ (un électron de moins que le fer ferreux)

Les sels ferriques sont obtenus par oxydation du fer ferreux (Ps : à savoir que ferreux c'est le fer +2 et le ferrique le +3)

Les complexes du $\text{Fe}(3+)$ sont stables avec des ligands oxygénées, ils s'oxydent mais très difficilement et ne seront pas stables (comme le fer(4+) qui est transitoire). Le Degrés d'oxydation du fer(3+) existe à des pH physiologique, dans des milieux aérobies et existe dans pleins de sels inorganiques. De plus ces sels qui existent sous la forme cristalline (anhydre ou hydraté) en formant différent complexes permettent d'avoir une large gamme de couleur.



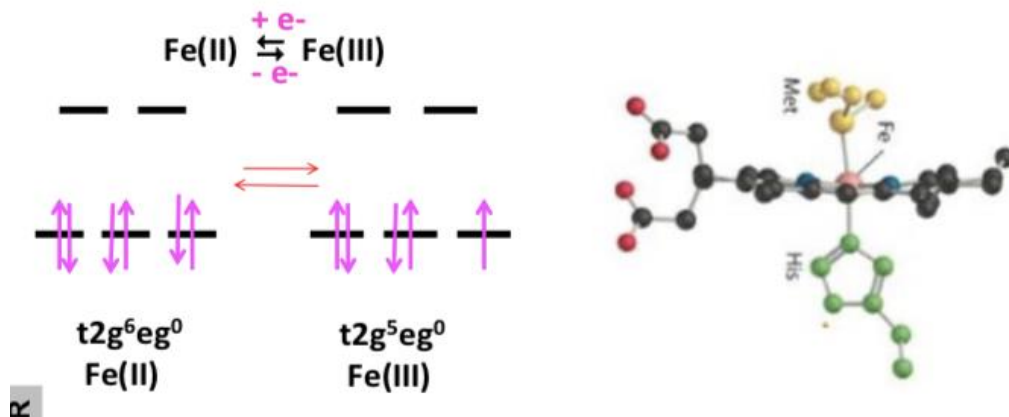
Le Fer en solution aqueuse plusieurs espèces sont présentes et comme pour le cobalt cela dépend du pH et du potentiel redox.

En milieu **acide** on trouvera surtout du **Fer(2+)** et **(3+)**, sous forme d'ions isolés en association avec des ligands. C'est le $\text{Fe}(3+)$ qui est très sensible au pH, il commence à précipiter à des pH assez faible (pH = 3,4 formation d'hydroxyde de fer).

À partir de **pH basique**, il y a des **hydroxydes**, il n'y a plus d'ions isolés. Les hydroxydes sont très peu solubles, on le voit avec leur K_s .

- Remarque 2

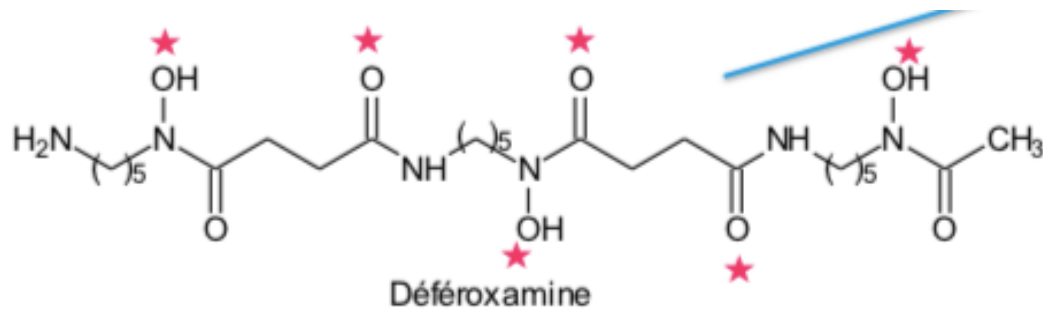
On retrouve le Fe(3+) dans les cytochromes permettant les transferts d'électrons. On passe du Fe(2+) à Fe(3+) **sans changer de configuration**, on reste à bas spin sans changer de rayon ionique car les transferts d'électrons sont très rapides (\neq de l'hémoglobine où on passe de bas spin à haut spin car le transfert d'oxygène est une réaction lente, ça coûte de l'énergie de changer de rayon ionique).



Le Fer (+2 ou +3) rentre dans la cavité (*en noir sur schéma de droite*) et va y rester. Dans les 2 cas on aura des complexes inertes. C'est la grande différence d'un point de vue chimique et électronique avec la myoglobine.

4. Autres molécules

Il y a des chélateurs du fer lorsqu'il y a des excédents dans certaines maladies (ex la Déféroxamine qui est une molécule où le fer(3+) peut s'y lier au niveau des atomes avec une étoile).

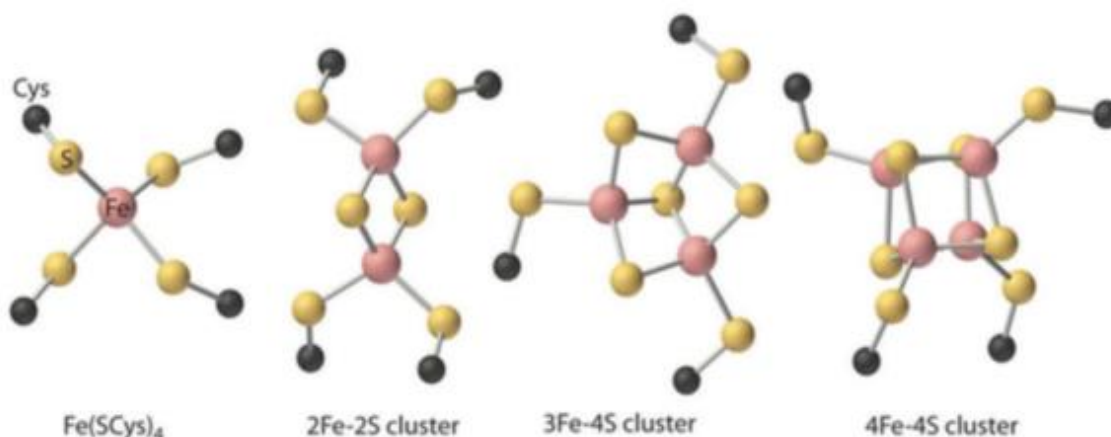


Les protéines FeS (Fer-Soufre)

Ce sont des protéines qui servent lors des **échanges électroniques**, un peu comme les cytochromes même si n'est pas le même fonctionnement.

On a plusieurs structures de base (cf. image) : 1 Fer et 4 Soufre, 2 Fer et 2 Soufre, ou 4 Fer et 4 Soufre. Il en existe plusieurs configurations et agencées différemment.

Dans la structure des molécules on peut remarquer que le fer est lié à 4 ligands, donc on n'a plus de géométrie octaédrique mais une géométrie tétraédrique. Ici, on passe d'un état champ faible à champ fort. A chaque fois on aura changement de degré d'oxydation mais pas ou peu de changement structuraux (car les transferts d'électrons sont rapides).



5. Le fer en thérapeutique : c'est un oligoélément essentiel

Il y a environ 4g de fer chez l'adulte avec une variation en fonction de l'âge et du sexe pour les besoins quotidiens.

Si on prend de la vitamine C il y a une augmentation de l'absorption du fer (chélation du fer par l'acide ascorbique) et une diminution si on prend du thé, du thénin, des tétracyclines. Cela conduit à la formation de chélates précipitants.

Lors de carences en fer on voit apparaître alors : des anémies, des asthénies, une diminution de la résistance aux infections. Cela peut être due à une hémorragie, des dons de sang trop rapprochés ou bien alors un régime non équilibré.

Lors d'une surcharge en fer, on voit alors apparaître une hémochromatose (accumulation de fer(3+) d'environ 10g cela est due à l'alcool, une cirrhose, un cancer ou alors des hémopathies comme une leucémie aiguë)

B. Le cobalt (Z=27) ...3d⁷ 4s²

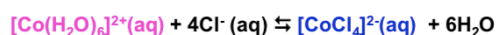
Il appartient à la 4^{ème} période et à la colonne 9. C'est un métal dur qui est ferromagnétique. C'est un élément inerte chimiquement et qui forme une chimie très colorée d'une couleur bleue (très présent dans les peintures par exemple).

Il forme deux ions en Cobalt (2+) de configuration ...3d⁷ et (3+) de configuration ...3d⁶.

Les sels de Cobalt Co(2+)

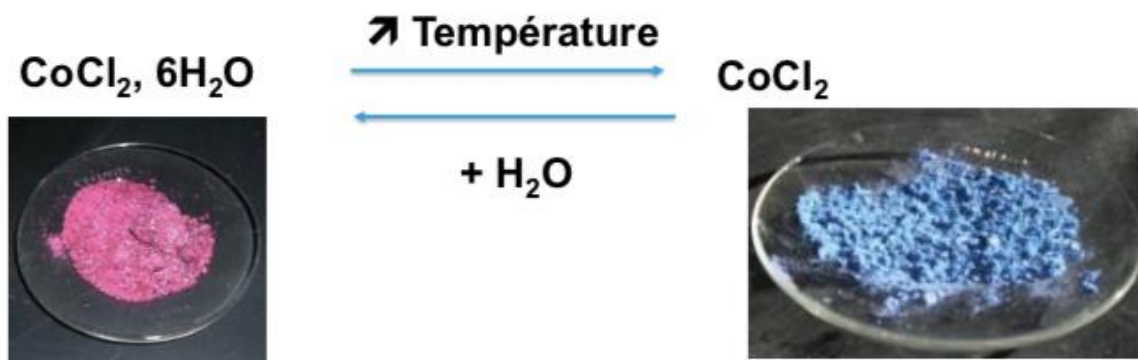
Le Cobalt change très rapidement de couleur suivant le pH de la solution, dans l'eau il a une couleur rosé et en présence d'HCl il change de couleur pour une couleur bleue foncée.

Traitement par HCl concentré : solution bleue foncée



Changement de couleur caractéristique des Co(+II)

On s'en servait en tant qu'indicateur d'humidité en laboratoire mais pas que, on intègre le cobalt dans du silicagel (billes que l'on peut chauffer, utilisées dans certains appareillages).



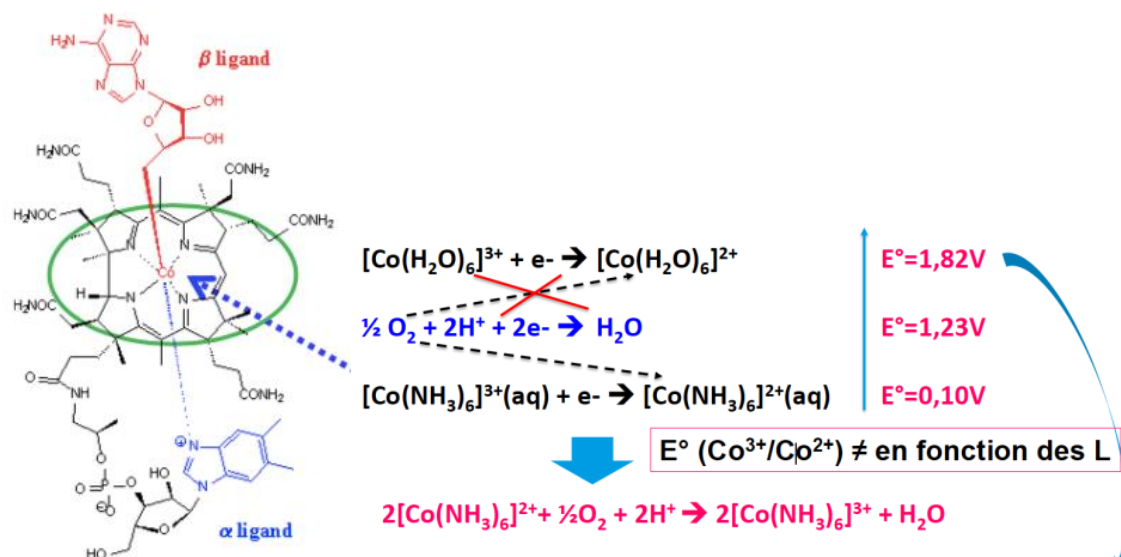
Dérivé du cobalt (3+)

Ces complexes octaédriques sont les plus stables car ils ont une configuration $t_{2g}^6 e_g^0$, ils sont cinétiquement inertes et diamagnétiques.

En fonction du ligand auquel les ions cobalt sont liés, ils pourront être stabilisés ou non par rapport à l'oxydation.

Le couple cobalt (3+)/(2+) n'existe que parce qu'il y a des ligands mais ils n'existent pas tout seuls.

Rappel « On regarde les potentiels, on fait la règle du gamma: oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort »



On remarque que lorsque le cobalt est lié avec l'eau son potentiel $E^\circ = 1,82\text{V}$ alors que lorsque celui-ci est

lié avec le NH_3 , E° vaut $0,10\text{V}$ ce qui signifie que le potentiel du couple cobalt (3+)/(2+) est différent en fonction du ligand.

Remarque :

On retrouve le cobalt dans la vitamine B12 au niveau d'un noyau de corrine (/!\ ≠ porphyrine qui a une rigidité du plan plus importante car beaucoup de délocalisation de double liaison)

Dans cette molécule, il y a une liaison du cobalt avec un carbone et c'est rare dans les molécules biologiques (complexe organométallique) ce sont des liaisons très stables et difficiles à faire naturellement.

C'est une molécule très stable : le $\text{Co}(3+)$ est diamagnétique à bas spin.

III. Colonne 10 : Le platine

C'est un atome de la colonne 10. Il a une configuration électronique particulière (pas à savoir). Il peut s'oxyder de $\text{Pt}(2+)$ jusqu'à $\text{Pt}(4+)$.

Le $\text{Pt}(2+)$ forme des complexes de coordination 4 : complexe en plan carré.

Le platine est non toxique lorsqu'il est métallique mais peut le devenir en réaction avec certains ligands. Par exemple le cis platine : $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2$, il est utilisé en tant qu'agent intercalant dans les thérapies contre certains cancers. Le problème c'est que l'on peut aussi lors de la formation du cis platine former (par des réactions de substitution) du transplatine qui n'a aucune activité.

La vitesse de substitution dans un complexe plan carré dépend surtout de la nature du ligand en trans par rapport au groupe partant.

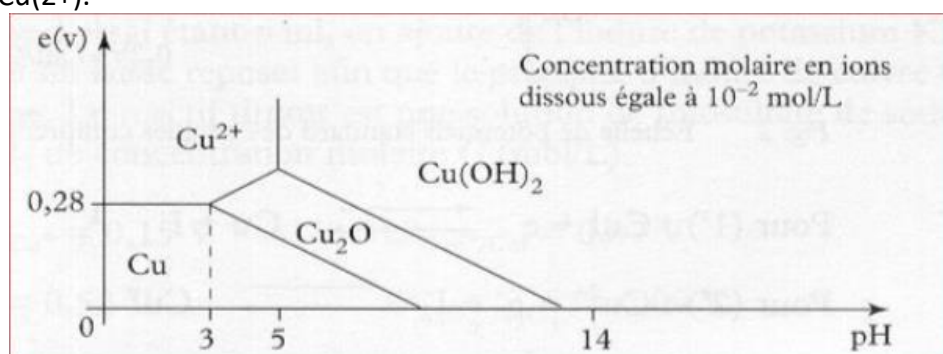
C'est la position des deux Cl en position Cis qui fait que la molécule peut s'intercaler dans l'ADN.

IV. Colonne 11 : Le cuivre ...3d10 4s1

C'est un oligoélément de la colonne 11. Il est capable de former deux types d'ions qui sont le Cu^+ et $\text{Cu}(2+)$. Cela lui permet d'être classé avec les métaux de transition.

C'est le $\text{Cu}(2+)$ qui est le plus stable.

Le cuivre va être stable jusqu'à un pH 3. Le $\text{Cu}(2+)$ quant à lui est stable jusqu'à pH 5. On voit aussi que le $\text{Cu}(+)$ n'existe pas en milieu acide, dès qu'il se «forme», il se dismute aussitôt en Cu et en $\text{Cu}(2+)$.

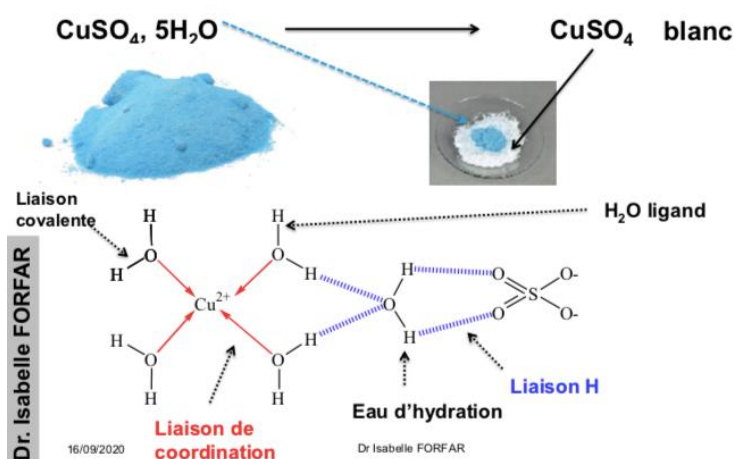


En milieu basique, il y a la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(+)$ qui existe en milieu basique mais sous la forme d'un oxyde. Ces diagrammes permettent d'observer la stabilité des espèces en fonction du pH.

Remarque :

Le sulfate de cuivre est une molécule qui existe dans son état le plus stable en pentahydrate (de couleur bleue) et s'il est blanc c'est qu'il est déshydraté.

Le sulfate de cuivre à l'état hydraté, forme grâce au $\text{Cu}(2+)$, 4 liaisons de coordinations avec 4 molécules d'eau et en plus il y a une 5ème molécule d'eau venant faire des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau du complexe ce qui rend le sulfate de cuivre hydraté très stable. Il faut donc beaucoup chauffer pour rendre le sulfate du cuivre blanc (état déshydraté)



Il existe des Maladies métaboliques (maladies orphelines) du Cu (complexe Cu-histidine) : maladie de Menkes → il y a un déficit en cuivre car les enzymes cupro dépendantes sont déficientes. Il faut injecter du cuivre chez les patients atteints en association avec de l'histidine qui possède 3 sites de liaisons pour le $\text{Cu}(2+)$, celui-ci étant de configuration 3d9 il est donc labile et facilement dissociable.

Il y a aussi la Maladie de Wilson qui est une accumulation de cuivre et il faut administrer des ligands (Ex : D- penicillamine se lie au cuivre de façon assez spécifique 3 fois et la triéthylènetétraine (TETA) un peu moins spécifique qui peut lier le cuivre 4 fois)

V. Colonne 12

Dans cette colonne , il y a le Zinc, dans la 4ème période (rappel ce n'est pas un MT), en dessous il y a le Cadnium et encore en dessous le Mercure qui sont tous les deux toxiques.

A. Généralités sur la colonne 12 et ses éléments

Il y aura qu'un seul type de degré d'oxydation pour les éléments de cette colonne, ils ne seront pas aptes à faire des réactions d'oxydo-réductions. Ils ont des comportements différents par rapport aux métaux de transition. Mais ils peuvent former des complexes.

B. Zinc

C'est un élément très étudié pour ses propriétés chimiques et biochimiques avec un seul état d'oxydation : $Zn(2+)$ il forme des composés divalents.

Il faut le placer à $750^{\circ}C$ pour avoir un oxyde donc c'est un élément assez stable. ZnO est un oxyde normal amphotère :

- Normal car l'Oxygène à un DO de -2
- Amphotère car en milieu acide il réagit pour former des ions $Zn(2+)$ en se complexant avec les molécules d'eau et en milieu basique il forme des ions complexes tétraédriques.

ZnO est un composé thermochromique (change de couleur avec la température) et réfléchissant (composé des crèmes solaires par exemple)

Les sels Zn^{2+}

Généralement solubles dans l'eau avec formation de complexe octaédrique diamagnétique incolore (comme tous les complexes d10). Il est incolore car il n'y a pas de places vacantes pour les électrons, toutes les orbitales atomiques sont remplies.

Les sels du zinc existent sous la forme d'hydrates : $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, il faut prendre en compte l'eau dans la masse molaire lors des calculs. Ils forment facilement des complexes avec :

- les ions cyanures $[Zn(CN)_4]^{2-}$
- Les amines $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Remarque : indice de coordination (4 ou 6) favorisé non pas par la répartition des e-d (10) mais par la qualité du contre ion.

Remarques :

Le $Zn(2+)$ a un rôle essentiel dans les différentes biomolécules

$Zn(2+)$ est un acide de Lewis très fort donc lorsqu'il est lié, la liaison établie est difficile à rompre et donc il sera difficile à absorber pour l'organisme.

C'est un excellent partenaire biologique :

- pas de géométrie préférentielle : passage de l'état octaédrique à tétraédrique facilement.

- catalyseur (enzyme) efficace : échange « turn over » de ses ligands rapidement
- Modifie sa réactivité en modifiant sa géométrie
- Pas d'activité redox

Rôle structural des ions zinc dans les protéines : les doigts de zincs

Zn dans l'organisme

C'est un Oligo élément indispensable

- c'est 0,003% de la masse soit environ 2g (65% dans les muscles, 20% dans les os)

Il faut un Apport de 12 à 15 mg : huîtres, noix, céréales complètes

Une carence peut provoquer des problèmes au niveau de la fonction immunitaire, de l'odorat et au niveau de la fertilité masculine.

Un excès peut provoquer des troubles d'élocution et des problèmes d'absorption d'autres éléments comme le cuivre.