

LC08 : SYNTHÈSE INORGANIQUE

Prérequis

- spectrométrie, étoile des couleurs
- réaction A/B
- configuration spatiale des molécules

Idées directrices à faire passer

- on se limitera à la chimie des complexes
- si la synthèse est importante, une présentation générale (et pas trop difficile) des complexes doit être faite

Bibliographie

- [1] Chimie : molécules, matière, métamorphoses, Atkins, De Boeck
- [2] La chimie expérimentale : chimie générale, Le Maréchal, Dunod
- [3] Chimie PCSI, Grecias, Tec & Doc (attention bien prendre l'ancienne édition bleu et jaune)
- [4] 40 expériences de chimie générale et organique, Grüber, De Boeck

Introduction [1] : Une part importante de la chimie moderne se concentre sur l'étude des complexes (propriétés, structures, domaine d'utilisation). Ils jouent un grand rôle dans les processus biologiques, mais aussi dans de nombreux autres domaines. Ils ont la propriété d'être souvent très colorés et magnétiques.

I Les complexes des éléments du bloc d

1 Complexe A/B de Lewis

- rappeler la définition d'une réaction A/B de Lewis (et celle d'un acide et d'une base au sens de Lewis)
- définir la formation d'un complexe à partir d'une réaction A/B de Lewis un peu particulière puisque le centre métallique reçoit le doublet apporté exclusivement par les ligands
- donner un exemple de réaction de coordination

2 Les structures des complexes [1] et [2]

- définir la structure d'un complexe : centre métallique entouré de plusieurs molécules (les ligands)
- définir sphère de coordinence, coordination
- donner un exemple ionique et neutre
- l'eau forme de nombreux complexes avec les ions métalliques car c'est une base de Lewis
- suivre la manipulation du Maréchal 7.3.1 p99 -> l'idée est de montrer la possibilité d'une réaction de substitution si on ajoute un ligand dont la constante de complexation avec le métal présent est supérieure
 - Prendre une solution d'ions Cu^{2+} (sulfate de cuivre) $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
 - Ajouter de l'acide chlorhydrique : formation de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_4^{2-}$
 - réaction de substitution et formation de l'hexacyanoferrate (cf ref 2 ou 3)
 - Ajouter sous hotte de l'ammoniac : formation d'un précipité bleu ciel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ continuer d'ajouter de l'ammoniac. Le pH varie alors peu mais la concentration de ligand augmente, si bien qu'il y a formation d'un complexe bleu céleste $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4^{2-}$

3 Détermination du nombre de ligands [3] et [4]

- utiliser le Grecias pour la théorie. Utiliser un tableau périodique pour expliquer clairement
- l'une des caractéristiques des métaux de transition est de donner plusieurs ions par pertes successives d'électrons.
- Lors de la liaison entre l'ion métallique et le ligand, il y a mise en commun d'un doublet d'électrons mais **les deux électrons sont fournis par le ligand**. On obtient une liaison covalence de Lewis mais avec des charges formelles dues à la fourniture du doublet par le seul ligand.

- Le ligand porte ainsi une charge positive et la charge du cation métallique diminue d'une unité.
- On voit ici la différence avec la liaison covalente où chaque atome fournit un électron et donc reste neutre.
- **Règles des 18 électrons** : Traduit la propriété de toute structure monoatomique à tendre vers la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Par suite de leur liaison avec les ligands, les cations métalliques vont recevoir des électrons et donc tendre vers la structure électronique du gaz noble qui les suit.
 - Soit le cation M^{n+} contenant n électrons d
 - soit p le nombre de ligands liés
 - chaque ligand apportant deux électrons on doit avoir :

$$n + 2p = 18$$

- Prendre l'exemple du Fe(II)
- Compter le nombre d'électrons manquant sur la couche externe il en manque 12 donc possibilité d'accepter au maximum 6
- Prendre l'eau puis les ions cyanure, compter combien d'électrons ils peuvent fournir
- En déduire le nombre de molécules d'eau ou de cyanure qui sont liées à du Fe(II) dans une forme complexe
- manipulation : détermination de la stoechiométrie d'un complexe : s'inspirer de la manipulation 14 du Grüber (uniquement la partie stoechiométrie)
- on recherche la stoechiométrie du complexe Fe(III) avec SCN^-
- la méthode est compliquée. Pour simplifier, on fabrique 10 solutions de Fe(III) avec le même volume (10mL par exemple)
- on ajoute une quantité croissante de ligand (mais attention, faire des ajout très concentrés pour éviter les effets de dilution, il est alors important d'utiliser du matériel précis)
- passer les cuves au spectro (repérer le max d'absorption)
- remarquer que l'intensité maximale de cette absorption n'augmente plus après un certain volume ajouté. On a alors atteint la complexation maximale
- il est alors facile d'en déduire la stoechiométrie du complexe connaissant les concentrations ajoutées, en supposant la réaction toujours totale)

II Organisation spatiale des complexes

1 Géométrie des complexes [3]

- reprendre la manipulation précédente sur les complexes du cuivre
- détailler la géométrie octaédrique obtenue dans ce cas ci
- recopier le tableau du Gréças sur les différentes géométries possibles
- cette partie est illustrative, rester simple, donner des exemples
- on peut constater que les géométries trouvées sont celles que l'on connaît déjà pour les molécules en représentation spatiales

2 Nature du ligand [1] et [3]

- on a vu, là encore dans l'expérience précédente, que la nature du ligand changeait beaucoup les propriétés du complexe formé -> dans notre cas, le changement visible était la couleur
- introduire l'existence de ligands polydentates pouvant formés des complexes chélates (ligands accrochés en plusieurs points) si la géométrie le permet
- forme des complexes très stable
- l'EDTA est un complexe hexadentate (à dessiner pour repérer les sites donneurs) qui peut se lier par exemple à un seul centre Cu(II) par ses six sites donneurs de doublet -> c'est le complexe CuY^{2-}
- permet de soigner une intoxication au plomb par administration d'EDTA (Atkins)

III Stabilité des complexes et couleur [2]

1 Influence du ligand sur la couleur du complexe

Ne pas oublier de refaire un point sur le fait que la couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur observée et montrer un disque des couleurs.

Déplacement d'un ligands : le maréchal tome 1

- Préparer trois tubes à essais avec une solution de sulfate de Nickel
- Ajouter de l'ammoniac dans les deux derniers.
- Dans le troisième ajouter de la diméthylglyoxime
- Tube 1 : hexaaquanickel
- tube 2 : aminé complexe de cuivre
- complexe avec la diméthylglyoxime, très stable, d'infime quantité suffisent pour avoir le complexe. Le complexe est insoluble dans l'eau, c'est un précipité.

Le ligand NH_3 est plus fort que H_2O et la diméthylglyoxime aussi plus forte que les deux autres. Faire le lien avec les longueur d'onde d'absorption maximale à l'oeil nu avec une rosace des couleurs. Montrer que plus le ligand stabilise le complexe plus la longueur d'onde d'absorption est déplacée vers les courtes longueurs d'onde. On peut l'interpréter assez facilement : si les interactions sont très stabilisantes, l'abaissement d'énergie mis en jeu est important. Donc les transitions lumineuses possibles se font à haute énergie, donc à courte longueur d'onde.

2 Synthèse d'un pigment : le jaune de cobalt [4]

Se reporter au Grüber chapitre 6, "autour de quelques composés de l'élément azote".

Donner les grandes étapes de la synthèse (cf ref 2) : réaction de synthèse, séparation/purification, analyse spectro UV/visible

Manipulation :

- Utiliser plutôt un réfrigérant à eau que un à air (les dégagements de vapeur sont importants -> travailler sous hotte!)
- Faire la dissolution du chlorure de Cobalt éventuellement en chauffant un peu (60°C) et en remuant énergiquement.
- Refroidir dans un bain eau glace (NE PAS CHAUFFER au cours de la réaction ce n'est pas nécessaire, il y a déjà de l'ammoniac gazeux partout)
- A la fin récupérer un liquide jaunâtre avec un précipité jaune

Faire ces étapes de la manipulation en préparation

Pendant la présentation, faire le filtrage buchner en respectant et détaillant bien toutes les étapes, faire le lavage correctement, ne pas oublier d'ôter le vide avant de rincer.

Manipulation : suivre la manipulation 19 du Grüber

- Récupérer le solide obtenu
- Le sécher sur papier filtre ou buvard
- Peser et FAIRE UN CALCUL DE RENDEMENT
- Faire la caractérisation UV Visible, ATTENTION UTILISER UNE CUVE EN QUARTZ, ce n'est pas préciser dans le texte mais il y a un pic dans l'UV à avoir. Comparer au spectre du chlorure de cobalt (notre réactif initial). On constate de manière plus quantitative que la substitution de ligands à changer la couleur du complexe.

Q/R

1. Détailler la structure de l'hémoglobine et la fonction d'absorption de l'oxygène

2. Quel est le pH du sang et le couple qui en est responsable. très légèrement basique, régulé par $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

3. Expliquer brièvement la théorie du champ cristallin.

4. Expliquer que la formation de complexes chélates est plus favorable que le même complexe avec des ligands monodentates. Car ici, on casse autant de liaisons qu'on en forme donc il suffit de s'intéresser à l'entropie de réaction, qui est positive lorsque l'on passe d'un complexe avec ligands monodentates à un complexe chélate. Par conséquent, l'enthalpie libre de cette réaction est négative et la réaction est favorisée.