3 – CHIMIE DOUCE ET REACTIVITE DES COMPLEXES INORGANIQUES

I – Morphologie des gels de silice

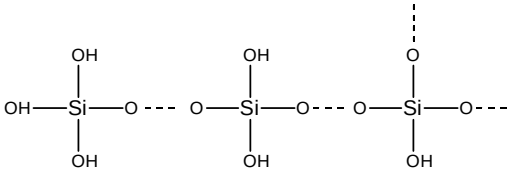
Dans la plupart de ses composés oxygénés, le silicium possède la coordinence 4. L'unité de base est le tétraèdre, qui peut se lier par des sommets mais non par des arêtes. Les solutions de silicates sont obtenues par dissolution du métasilicate constitué de chaînes infinies de tétraèdres SiO_4. La rupture des chaînes dans l'eau est quasi-immédiate et la dissolution est rapide.

Les différentes formes siliciques monomères à considérer en solution sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

hydrolyse	Espèce	pKa
h=6	$[SiO_2(OH)_2]^{2-}$	
h=5	$[SiO(OH)_3]^-$	13
h=4	$[Si(OH)_4]^0$	9.9
h=3	$[Si(OH)_3(H_2O)]^+$	2

Par convention, le taux d'hydrolyse h est compté à partir de la forme aquo choisie comme référence.

1. Quelle est l'espèce de référence ?
2. A pH 13, la condensation conduit au pyrosilicate : $[Si_2O_4(OH)_3]^{3-}$. Représenter cette espèce.
   Ecrire l'équation de condensation des deux espèces. De quelle réaction s'agit-il ?
   En utilisant le modèle des charges partielles, montrer qu'à ce pH la condensation se limite au dimère.
3. Entre pH 3 et 9, la forme non chargée prédomine en solution diluée. La condensation conduit à des gels de silice. On peut écrire la structure globale du polymère en considérant une chaîne plus ou moins ramifiée comportant 3 types de sites :



A **B** **C**

Les **pointillés** correspondent au reste de la chaîne, c'est-à-dire un ligand appelé X d'électronégativité moyenne égale à celle du matériau $\chi(X)= \chi(SiO(OH)_2)$.

3.1 Formulez les 3 sites en fonction de Si, O, H et X.

3.2 Calculer $\chi(X)$.

3.3 Compléter alors le tableau :

site	formule	χ	δ(Si)	δ(OH)
monomère				
A				
B				
C				

4. La morphologie des gels formés dépend fortement du pH. A pH<3, la catalyse est acide. On forme des oligomères peu ramifiés, qui s'agrègent lentement en formant des amas polymériques. A pH>3, les masses molaires croissent très vite. Les chaînes, fortement ramifiées, forment un réseau tridimensionnel et on obtient des particules sphériques de plusieurs dizaines de nm.

   4.1 Quelle est l'espèce précurseur du gel ? Pourquoi ?

   4.2 Pourquoi la catalyse dépend-elle du pH ?

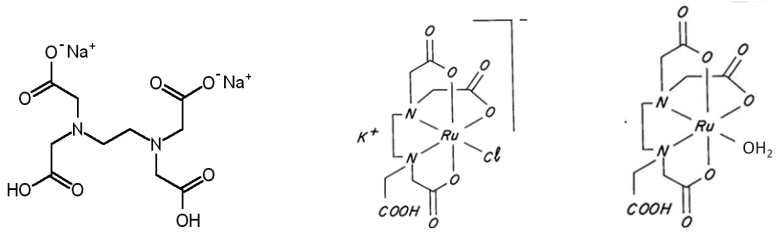
   4.3 En milieu alcalin, c'est l'attaque nucléophile qui est catalysée, alors qu'en milieu acide, c'est la protonation des silanols qui est catalysée. En vous aidant du tableau précédent, expliquer la différence de morphologie obtenue.

II. Complexes polyaminocarboxylates de ruthénium comme agents thérapeutiques

Les complexes de ruthénium avec des ligands polyaminocarboxylates (pac) ont des propriétés indiquant qu'ils pourraient convenir dans des applications biologiques. En effet, ils peuvent se lier à des biomolécules par substitution, comme l'ADN ou la cystéine, et présentent une gamme étendue de degrés d'oxydation. Leur activité biologique est connue et variable : activité anti-tumorale, inhibition de protéases hydrosulfurées, destructeur de NO (responsable de chute de pression sanguine et de nécrose des organes).
On s'intéresse ici au complexe [Ru(Hedta)(H_2O)].

1. Synthèse et caractérisation de [Ru(Hedta)(H_2O)]

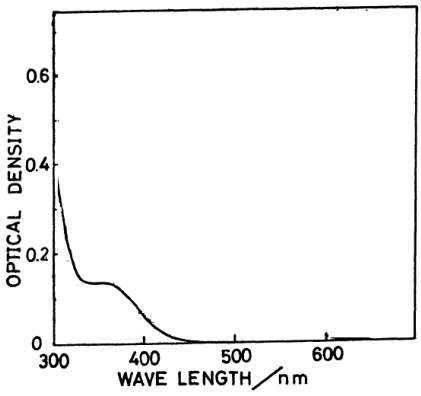
[$RuCl_5(H_2O)]K_2$ (1mmol) est mis en réaction avec $H_2etdaNa_2$ (1mmol). Le mélange est porté au reflux pendant deux heures avant d'être concentrée. Une addition d'éthanol refroidi conduit à un précipité que l'on filtre. L'analyse élémentaire du précipité indique que l'on a [Ru(Hedta)(Cl)]K représenté sur la figure ci-dessous. Mis en solution dans l'eau, ce produit s'hydrolyse rapidement en [Ru(Hedta)(H_2O)].
Hedta indique que le ligand *edta* conserve une seule fonction carboxylique sous sa forme acide.



$H_2edtaNa_2$ **[Ru(Hedta)(Cl)]K** **[Ru(Hedta)(H_2O)]**

On réalise les analyses suivantes sur [Ru(Hedta)(H_2O)] :

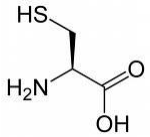
- ✓ à 25°C, on détermine deux valeurs de pK_a : 2.4 et 7.6.
- ✓ le spectre IR réalisé en masse (pastille de KBr) montre notamment deux bandes intenses à 1720 et 1650 cm^{-1}.
- ✓ le spectre UV-visible est réalisé à pH 5.5 sur une solution aqueuse 2 10^{-4} M :



a. Attribuer les bandes IR en le justifiant.
b. Indiquer le degré d'oxydation du ruthénium, sa configuration électronique et son état de spin.
c. A l'aide du spectre UV-visible, indiquer le type de transition mis en jeu et conclure sur la couleur de [Ru(Hedta)(H_2O)].
d. Expliquer pourquoi la réaction de substitution de [$RuCl_5(H_2O)]K_2$ par $H_2edtaNa_2$ se fait facilement. Justifier que la fonction acide carboxylique ne soit pas dans la sphère de coordination du ruthénium. Pensez-vous qu'il soit alors facile de substituer Hedta dans le complexe [Ru(Hedta)(H_2O)] ? Où aura lieu la substitution ?
e. Indiquer la formule du complexe à pH1, pH5.5, pH9 et attribuer les pK_a aux fonctions concernées du complexe.

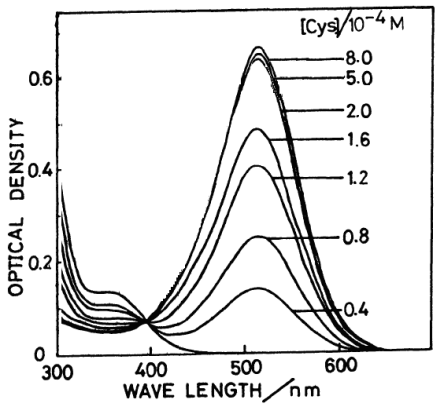
2. Substitution de [Ru(Hedta)(H_2O)] par la cystéine. Etude cinétique.

On réalise des mélanges de solutions aqueuses non tamponnées (pH 5.5) de [Ru(Hedta)(H_2O)] et de cystéine. La solution de [Ru(Hedta)(H_2O)] utilisée est toujours à 2 10^{-4} M, la concentration des solutions de cystéine varie de 0.4 10^{-4} à 8 10^{-4} M. Le pH des mélanges obtenus est inférieur à 2.



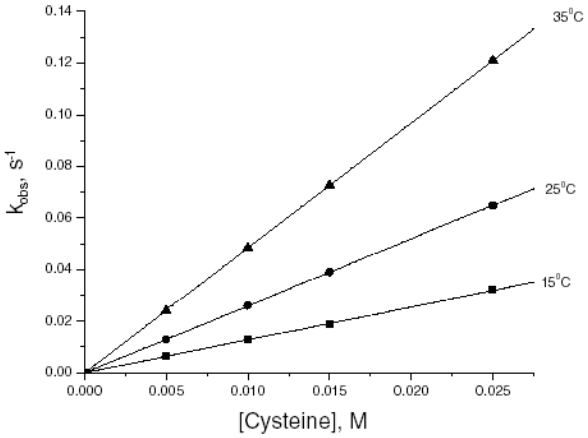
pK_a (COOH) = 1,7
pK_a(SH) = 8,3
pK_a (NH_3^+) = 10,8
cystéine

On enregistre les spectres UV-visibles de ces différents mélanges à 25°C.



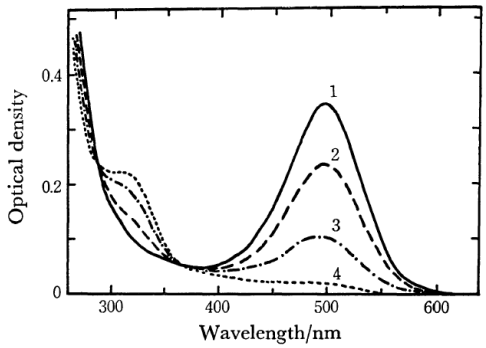
a. En tenant compte des données expérimentales, donner les formes prédominantes du complexe et de la cystéine. Ecrire alors l'équation de la réaction.
b. Expliquer pourquoi on réalise ces solutions de concentration variable en cystéine.
c. Indiquer le type de transition mis en jeu et conclure sur la couleur du produit obtenu par réaction de [Ru(Hedta)(H_2O)] et de la cystéine.

On cherche à déterminer le mécanisme de la réaction de substitution. Pour cela on mesure les vitesses de réaction en fonction de la concentration en cystéine et à différentes températures ([Ru(Hedta)(H_2O)] : 5 10^{-4} M, pH 5.5). Les constantes de vitesse obtenues sont reportées sur la figure suivante :



d. Donner les mécanismes de substitution possibles pour les complexes octaédriques et écrire les équations de vitesses correspondantes.
e. En vous servant des données expérimentales et en le justifiant, conclure sur le type de mécanisme mis en jeu dans la réaction. Déterminer les constantes de vitesse aux trois températures et l'énergie d'activation de la réaction.

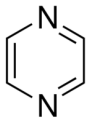
On note que les complexes issus des mélanges [Ru(Hedta)(H_2O)] / cystéine sont sensibles au pH. On a enregistré les spectres UV-visible d'un mélange 0.1 mM/0.1 mM à différents pH : 5.5 (1), 8.0 (2), 9.0 (3), 10.0 (4).



f. Décrire l'influence du pH sur les spectres. Ecrire l'équation chimique correspondante.

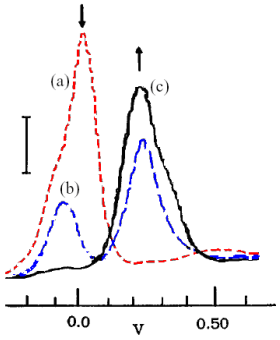
3. Substitution de [Ru(Hedta)(H_2O)] par la pyrazine

On réalise un mélange de solutions aqueuses non tamponnées (pH 5.5) de [Ru(Hedta)(H_2O)] et de pyrazine. On obtient alors un composé jaune pâle de formule [Ru(Hedta)(pyr)].



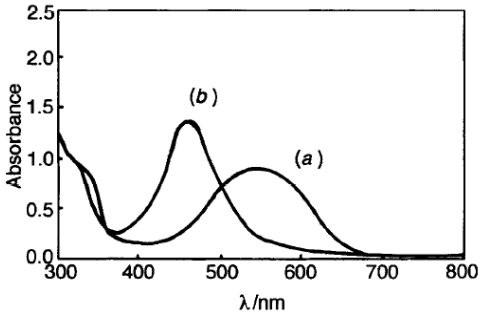
pyrazine
pK_a = 0.51

La réaction de substitution peut être suivie par voltammétrie : (a) de [Ru(Hedta)(H_2O)] avant mélange ; (b) 2 minutes après mélange de [Ru(Hedta)(H_2O)] et pyrazine ; (c) 1 heure après mélange.



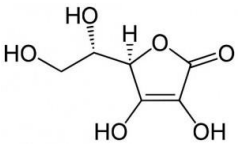
a. Ecrire l'équation de substitution. Relever les potentiels d'oxydo-réduction des complexes et donner la formule des complexes réduits.

On note par ailleurs que le complexe réduit de [Ru(Hedta)(pyr)] est sensible au pH comme le montrent les spectres UV-visible d'une solution à 1.5 10^{-4} M à pH 6.0 (b) et pH 0 (a).



b. Dans chaque cas, indiquer le type de transition mis en jeu et conclure sur la couleur du produit.
c. Expliquer l'effet du pH sur cette transition. Ecrire l'équation chimique rendant compte de cet effet.

Lorsqu'on ajoute de l'acide ascorbique à une solution de [Ru(Hedta)(pyr)] à pH 6.0, on observe immédiatement un changement de couleur. Le spectre UV-visible de ce mélange est le même que le spectre (b) précédent. Une étude cinétique permet d'établir la constante de vitesse k_{12} = 90 $M^{-1}.s^{-1}$.



acide ascorbique

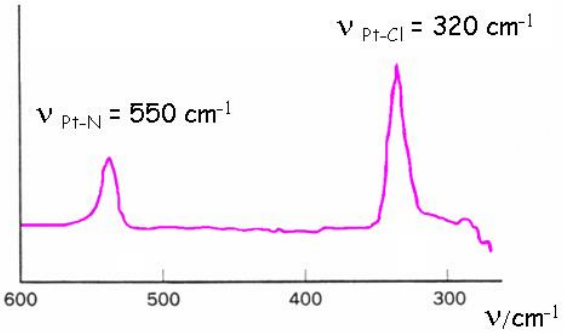
d. Expliquer l'action de l'acide ascorbique sur [Ru(Hedta)(pyr)]. Ecrire l'équation correspondante.

III. Complexes de platine utilisés comme anti-tumoraux

Le complexe neutre $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (**1**) existe sous deux formes isomères, **1a** et **1b**. Le complexe **1a** montre une action sur la croissance cellulaire mais pas le complexe **1b.**

Le complexe **1a** est mis en solution saline (tampon de NaCl) et injecté au patient par intraveineuse. Il est ensuite véhiculé dans le sang jusqu'à sa diffusion dans les cellules. Il est enfin converti dans sa forme active, $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, **2**. L'activation de **1a** consiste donc en son hydrolyse.

1. Représenter et nommer les deux isomères, **1a** et **1b**. Donner leur groupe de symétrie.
2. On donne le spectre IR du composé **1b** obtenu par voie chimique. De quel isomère s'agit-il ? Justifier votre réponse.



3. **1a** est synthétisé à partir de $[PtCl_4]^{2-}$ et de NH_4OH. Expliquer pourquoi on obtient un produit de stéréochimie unique.
4. L'hydrolyse du complexe **1a** en **2** est réalisée à pH 4.5 Le temps de demi-réaction est de 5.68 h et la constante de vitesse est de 0.122 h^{-1}.
   a. Ecrire le mécanisme, et indiquer l'ordre de la réaction d'hydrolyse. On écrira la loi de vitesse correspondante.
   b. L'étude cinétique de l'hydrolyse de **1a** en solution dans l'eau et dans des solutions salines de concentrations variables est reportée dans le tableau suivant :

	H_2O	4 mM NaCl	150 mM NaCl	500 mM NaCl
k_{obs} (h^{-1})	0.122	0.084	0.054	0.052
$t_{½}$ (h)	5.68	8.23	12.88	13.22

Commenter la cinétique de réaction en fonction de la concentration en NaCl.

5. Le complexe **2** présente deux pKa à 5.4 et 7.2.
   a. Ecrire les réactions des équilibres acido-basiques correspondants à ces deux pKa et conduisant aux complexes **3** et **4**.
   b. Les complexes **3** et **4** conduisent à des complexes binucléaires, à pH6 et pH9. Donner la formule développée de ces complexes binucléaires et nommer la réaction qui permet de les obtenir.
   c. Dans les deux cas, préciser (sans calcul) si la condensation peut se poursuivre. Expliquer.